

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 959**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/09** (2006.01)  
**C08K 5/098** (2006.01)  
**B41M 5/32** (2006.01)  
**B41M 5/26** (2006.01)  
**B41M 5/145** (2006.01)  
**B41M 5/30** (2006.01)  
**C09D 11/02** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2005 E 05819361 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1828296**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento para marcar sustratos**

30 Prioridad:

**24.12.2004 GB 0428299**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.08.2015**

73 Titular/es:

**DATALASE LTD (100.0%)  
Unit 3, Wheldon Road  
Widnes, Cheshire WA8 8FW, GB**

72 Inventor/es:

**O'DONOGHUE, KAREN y  
CAMPBELL, JONATHAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 543 959 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

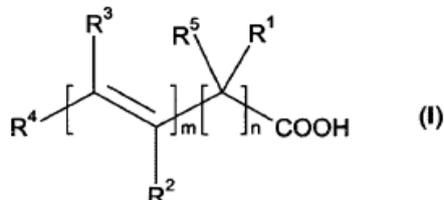
**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de recubrimiento para marcar sustratos

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento para marcar sustratos, a un procedimiento para la preparación de estas composiciones, a sustratos recubiertos con estas composiciones, a un procedimiento para la preparación de sustratos marcados utilizando estas composiciones y a los sustratos marcados.
- El embalaje generalmente necesita ser marcado con información visible, tal como logotipos, códigos de barras, fechas de caducidad o números de lote. Una forma de conseguir esto es mediante el recubrimiento del material de embalaje con una composición que comprende un formador de color y un desarrollador de color, los cuales después de tratamiento con energía tal como energía térmica reaccionan para formar un color visible.
- 10 El documento US 4.820.683 describe composiciones de recubrimiento, que son dispersiones que comprenden un formador de color, un carboxilato metálico, por ejemplo un bis(carboxilato) de zinc, un desarrollador adicional ácido del color tal como un compuesto fenólico, un estearato metálico, un aglutinante y agua como disolvente. Las composiciones formaron un recubrimiento sobre un sustrato, se secaron y se produjo una imagen en el tratamiento con calor.
- 15 El documento WO 02/074548 describe composiciones de recubrimiento que comprenden un oxianión de un metal multivalente, por ejemplo octamolibdato de amonio (AOM), un aglutinante, que es típicamente polimérico, y un disolvente tal como agua o etanol. Estas composiciones formaron un recubrimiento sobre un sustrato, por ejemplo cartón, se secaron y se expusieron a un láser IR para producir una imagen.
- 20 El documento WO 2004/043704 describe composiciones de recubrimiento que comprenden un compuesto de amina de molibdeno, wolframio o vanadio, un disolvente orgánico y opcionalmente un aglutinante polimérico. Un ejemplo de un "molibdato de amina" es octamolibdato de bis(2-etilhexil)amina. Las composiciones formaron un recubrimiento sobre sustratos tales como películas de tereftalato de polietileno, papel de aluminio o película de embalaje de polipropileno, se secaron y se expusieron a un láser IR o a una impresora térmica para producir una imagen.
- 25 Una desventaja de las composiciones de recubrimiento descritas en los documentos US 4.820.683 y WO 02/074548 es que sólo se pueden obtener recubrimientos opacos. Una desventaja de las composiciones de recubrimiento descritas en los documentos WO 02/074548 y WO 2004/043704 es que se utilizan compuestos de molibdeno caros. Una desventaja adicional de la composición de recubrimiento del documento WO 2004/043704 es que la preparación del "molibdato de amina" es muy incómoda, ya que implica la formación de un material bituminoso, parte del cual se adhiere a las paredes de los recipientes.
- 30 Es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de recubrimiento translúcido a transparente, que produzcan imágenes de alta intensidad y brillo. Al mismo tiempo, las composiciones de recubrimiento no necesitarán compuestos metálicos caros, que son incómodos de preparar, y no serán propensas a la coloración antes del tratamiento con energía.
- 35 Este objetivo se resuelve por la composición según la reivindicación 1, el sustrato según las reivindicaciones 6 y 9 y los procedimientos según las reivindicaciones 5, 7 y 8.
- Las composiciones de la presente invención comprenden un formador de color en una cantidad de 0,01 a 50 %, una sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de 0,01 a 50 %, un aglutinante en una cantidad de 1 a 80 % y un disolvente orgánico en una cantidad de 1 a 99 %, en donde cada cantidad está expresada en peso basado en el peso de la composición.
- 40 Preferiblemente, la composición comprende el formador de color en una cantidad de 0,1 a 30 %, la sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de 0,1 a 30 %, el aglutinante en una cantidad de 3 a 60 % y el disolvente orgánico en una cantidad de 20 a 95 %, en donde cada cantidad está expresada en peso basado en el peso de la composición.
- 45 Más preferiblemente, la composición comprende el formador de color en una cantidad de 1 a 20 %, la sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de 1 a 20 %, el aglutinante en una cantidad de 5 a 30 % y el disolvente orgánico en una cantidad de 50 a 90 %, en donde cada cantidad está expresada en peso basado en el peso de la composición.
- 50 Lo más preferiblemente, la composición comprende el formador de color en una cantidad de 1 a 10 %, la sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de 1 a 10 %, el aglutinante en una cantidad de 7 a 14 % y el disolvente orgánico en una cantidad de 75 a 85 %, en donde cada cantidad está expresada en peso basado en el peso de la composición.

Preferiblemente, la cantidad total de los cuatro componentes, formador de color, sal metálica de un ácido carboxílico, aglutinante y disolvente orgánico, es de 50 a 100 %, más preferiblemente de 80 a 100 %, aún más preferiblemente de 95 a 100 %, lo más preferiblemente 100 % en peso, basado en el peso de la composición.

El ácido carboxílico es un ácido carboxílico de la fórmula (I)



5

o una mezcla de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) en la que

n es un número entero de 0 a 8,

m es 0, 1 o 2,

R<sup>1</sup> es hidrógeno o hidroxilo,

10 R<sup>5</sup> es hidrógeno,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o acetamido,

R<sup>4</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, carboxi, carbamoilo, benzoilo, fenilo o 1-, 2- o 3-naftilo, en donde el fenilo puede estar sin sustituir o estar mono-, di- o trisustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>, fenilo, alcoxi C<sub>1-4</sub>, hidroxilo, di(alquilo C<sub>1-4</sub>)amino o halógeno; y en donde el naftilo puede estar sin sustituir o sustituido con hidroxilo.

15 El alcoxi C<sub>1-4</sub> puede ser metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

El alquilo C<sub>1-4</sub> puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. El alquilo C<sub>1-7</sub> puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo o heptilo.

El alquilo C<sub>1-6</sub> puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo o hexilo.

20 Ejemplos de ácidos carboxílicos más preferidos son ácido fenilacético, ácido *p*-tolilacético, ácido 4-bi-fenilacético, ácido mandélico, ácido *trans*-estirilacético, ácido sórbico, ácido  $\alpha$ -acetamidocinámico, ácido 4-metilcinámico, ácido 4-metoxifenilacético, ácido undecilénico, ácido succínico, ácido ferúlico, ácido mucónico, ácido láctico, ácido *trans*-2-pentenoico, ácido *trans*-3-hexenoico, ácido *trans*-2-octenoico, ácido *trans*-cinámico, ácido *trans*-3,4-dimetoxicinámico, ácido *trans*-3,4,5-tri-metoxicinámico, ácido hidrocínámico, ácido 3,4,5-trimetoxihidrocínámico, ácido 3,5-di-*terc*-butilsalicílico, ácido 4-(dimetilamino)benzoico, ácido 4-fenilbutírico, ácido *trans*-2-cloro-cinámico, ácido 3,4-dimetoxifenilacético, ácido 3-hidroxi-2-naftoico, ácido benzoico, ácido 1-hidroxi-2-naftoico, ácido 1-naftilacético, ácido 3-benzoilpropiónico y ácido 1-naftoico o mezclas de los mismos.

25

En los ácidos carboxílicos I aún más preferidos

n es un número entero de 0 a 8,

m es 0, 1 o 2, con la condición de que n y m no son 0 al mismo tiempo,

30 R<sup>1</sup> es hidrógeno o hidroxilo,

R<sup>5</sup> es hidrógeno,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o acetamido,

R<sup>4</sup> es hidrógeno, metilo, carboxi, carbamoilo o fenilo, en donde el fenilo puede estar sin sustituir o sustituido con metilo, fenilo, metoxi o hidroxilo.

35 Son ejemplos de ácidos carboxílicos aún más preferidos, ácido fenilacético, ácido *p*-tolilacético, ácido 4-bifenilacético, ácido mandélico, ácido *trans*-estirilacético, ácido sórbico, ácido  $\alpha$ -acetamidocinámico, ácido 4-metilcinámico, ácido 4-metoxifenilacético, ácido undecilénico, ácido succínico, ácido ferúlico, ácido mucónico y ácido láctico o mezclas de los mismos.

Los ácidos carboxílicos más preferidos son ácido fenilacético, ácido *p*-tolilacético, ácido 4-bifenil-acético, ácido mandélico, ácido *trans*-estirilacético, ácido sórbico, ácido  $\alpha$ -acetamidocinámico y ácido 4-metilcinámico o mezclas de los mismos.

5 El metal puede ser un metal alcalinotérreo, un metal de transición o un metal de los grupos principales III y IV. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en magnesio, calcio, estroncio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio y estaño. Más preferiblemente, se selecciona del grupo que consiste en calcio, manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio y estaño. Lo más preferiblemente, el metal es zinc.

10 La sal metálica del ácido carboxílico se puede formar haciendo reaccionar una sal metálica inorgánica tal como haluro o sulfato metálico con una sal de metal alcalino del ácido carboxílico en agua.

El formador de color puede ser cualquier formador de color adecuado tal como una ftalida, un fluorano, un triarilmetano, una benzoxazina, una quinazolina, un espiropirano, una quinona, una tiazina o una oxazina o mezclas de los mismos.

15 Son ejemplos de ftalidas el cristal violeta lactona (3,3-bis(*p*-dimetilaminofenil)-6-dimetil-aminoftalida), 3,3-bis(*p*-dimetilaminofenil)ftalida, 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 7-(*N*-etil-*N*-isopentilamino)-3-metil-1-fenil-espiro[4*H*-cromeno[2,3-*c*]pirazol-4(1*H*)-3'-ftalida, 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dietilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,3-bis-[2-(*p*-dimetilaminofenil)-2-(*p*-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[2-(*p*-dimetilaminofenil)-2-(*p*-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3,3-bis[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etilen-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-pirrolidinofenil)etilen-2-il]-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida y 3-(4-ciclo-hexiletilamino-2-metoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida.

25 Los ftalidas se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo el cristal violeta lactona se puede preparar como se describe en el documento GB 1.347.467, y la 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida se puede preparar como se describe en el documento GB 1.389.716.

30 Son ejemplos de fluoranos 3-di(etil)amino-6-metil-7-(*terc*-butoxicarbonil)anilino fluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietil-amino-6-metil-7-(dibencilamino)fluorano, 3-dietilamino-6-metilfluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-7-*terc*-butilfluorano, 3-dietilamino-7-carboxietilfluorano, 3-dietilamino-7-metilfluorano, 3-dietilamino-6,8-dimetilfluorano, 3-dietilamino-7-clorofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-fluorano, 3-ciclohexilamino-6-clorofluorano, 3-dietilamino-benzo[*a*]fluorano, 3-dietilamino-benzo[*c*]fluorano, 3-dimetilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino)-fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(*p*-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(*p*-octilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(*p*-octilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(*p*-metilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilanilino)fluorano, 3-dietil-amino-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dietil-amino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, 3-dibutil-amino-6-metil-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino)-fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(3-tri-fluorometilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-metilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-(4-2-cloroanilino)fluorano, 3-dipentil-amino-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-7-(4-cloroanilino)fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-metil-*N*-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-metil-*N*-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-hexilamino)-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*p*-toluidino)-amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*p*-toluidino)amino-7-metilfluorano, 3-(*N*-etil-*N*-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-isoamilamino)-7-(2-cloroanilino)-fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-isoamilamino)-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-butil-*N*-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-isopropil-*N*-3-pentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(*N*-etil-*N*-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-metil-6-*p*-(*p*-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-metoxi-6-*p*-(*p*-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-cloro-3-metil-6-*p*-(*p*-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-dietilamino-6-*p*-(*p*-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-fenil-6-metil-6-*p*-(*p*-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-bencil-6-*p*-(*p*-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-metil-6-*p*-(*p*-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-*p*-(*p*-dietilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-*p*-(*p*-dibutilaminofenil)aminoanilino fluorano y 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]fluorano.

- Los fluoranos se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo el 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, el 3-dietilamino-7-*terc*-butilfluorano, el 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y el 3-dietilamino 6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano se pueden preparar como se describe en el documento US 5.166.350 A, el 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metil-anilino)fluorano se puede preparar como se describe en el documento EP 0 546 577 A1, el 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano se puede preparar como se describe en el documento DE 2130845, el 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano y el 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano se pueden preparar como se describe en el documento US 3.959.571 A, el 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano se puede preparar como se describe en el documento GB 2 002 801 A, y el 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano se puede preparar como se describe en el documento GB 2 154 597 A.
- 5 Son ejemplos de benzoxazinas la 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina, que se puede preparar como se describe en el documento EP 0 187 329 A1, y la 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina.
- Un ejemplo de una quinazolina es 4,4'-[1-metiletiliden]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolidinil)]bis[N,N-dietilbencenoamina]. Un ejemplo de un triarilmetano es bis(N-metildifenilamina)-4-il-(N-butilcarbazol)-3-il-metano, que se puede preparar como se describe en el documento GB 1.548.059.
- 15 Son ejemplos de espiropiranos 1',3',3'-trimetilespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina], 1,3,3-trimetilespiro[indolina-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina] y 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1-benzotiopiran-2,2'-indolina].
- Un ejemplo de una quinona es la hematoxilina. Un ejemplo de una oxazina es 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenoxazina. Un ejemplo de una tiazina es 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina.
- 20 Preferiblemente, el formador de color es una ftalida o un fluorano o mezclas de los mismos.
- Más preferiblemente, el formador de color es la cristal violeta lactona o 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminofthalida comercializada por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript® Blue I-2RN de Ciba®, la 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida comercializada por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript® Red I-6B de Ciba® o el 3-dietilamino-7-(etoxicarbonil)-fluorano comercializado por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript® Orange IG de Ciba®.
- 25 El aglutinante puede ser cualquier aglutinante adecuado. Preferiblemente, el aglutinante es un aglutinante polimérico. Son ejemplos de aglutinantes poliméricos, polímeros acrílicos, polímeros de estireno y productos hidrogenados de los mismos, polímeros de vinilo, poliolefinas y productos hidrogenados o epoxidados de los mismos, polímeros de aldehído, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros a base de sulfona y polímeros naturales y derivados de los mismos. El aglutinante polimérico también puede ser una mezcla de aglutinantes poliméricos.
- 30 Los polímeros acrílicos son polímeros formados a partir de al menos un monómero acrílico o a partir de al menos un monómero acrílico y al menos un monómero de estireno, monómero de vinilo, monómero de olefina y/o monómero maleico.
- 35 Son ejemplos de monómeros acrílicos el ácido acrílico o sus sales, acrilamida, acrilonitrilo, acrilatos de alquilo C<sub>1-6</sub> tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo o acrilato de hexilo, acrilatos de di(alquil C<sub>1-4</sub>-amino)alquilo C<sub>1-6</sub> tales como acrilato de dimetilaminoetilo o acrilato de dietilaminoetilo y aductos de haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> de los mismos, tales como acrilato de dimetilaminoetilo cloruro de metilo, amidas formadas a partir de di(alquil C<sub>1-4</sub>-amino)alquilaminas C<sub>1-6</sub> y ácido acrílico y aductos de haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> de los mismos, ácido metacrílico o sus sales, metacrilamida, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo C<sub>1-6</sub> tales como metacrilato de metilo o metacrilato de etilo, metacrilatos de di(alquil C<sub>1-4</sub>-amino)alquilo C<sub>1-6</sub> y aductos de haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> de los mismos, amidas formadas a partir de di(alquil C<sub>1-4</sub>-amino)alquilaminas C<sub>1-6</sub> y ácido metacrílico y aductos de haluro de alquilo C<sub>1-4</sub> de las mismas y un agente de reticulación tal como N,N'-metilenbisacrilamida.
- 40 Ejemplos de monómeros de estireno son estireno, 4-metilestireno y 4-vinilbifenilo. Ejemplos de monómeros de vinilo son alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil isobutil éter y acetato de vinilo. Ejemplos de monómeros de olefinas son etileno, propileno, butadieno e isopreno y derivados clorados o fluorados de los mismos tal como tetrafluoroetileno. Ejemplos de monómeros maleicos son ácido maleico, anhídrido maleico y maleimida.
- 45 Ejemplos de polímeros acrílicos son poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo) y polímeros acrílicos de estireno.
- 50 Los polímeros de estireno son polímeros formados a partir de al menos un monómero de estireno y al menos un monómero de vinilo, monómero de olefina y/o monómero maleico. Ejemplos de monómeros de estireno, monómeros de vinilo, monómeros de olefina y monómeros maleicos se han dado anteriormente. Ejemplos de polímeros de estireno son los polímeros en bloque de butadieno estireno, polímeros en bloque de estireno etileno, polímeros en bloque de estireno etileno propileno estireno.

Los polímeros de vinilo son polímeros formados a partir de al menos un monómero de vinilo o a partir de al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero de olefina o monómero maleico. Ejemplos de monómeros de vinilo, monómeros de olefina y monómeros maleicos se han dado anteriormente. Ejemplos de polímeros de vinilo son el policloruro de vinilo y el poli(alcohol vinílico).

- 5 Las poliolefinas son polímeros formados a partir de al menos un monómero de olefina. Ejemplos de monómeros de olefinas se han dado anteriormente. Ejemplos de poliolefinas son polietileno, polipropileno y polibutadieno.

- 10 Los polímeros de aldehídos son polímeros formados a partir de al menos un monómero o polímero de aldehído y al menos un monómero o polímero de alcohol, monómero o polímero de amina y/o monómero o polímero de urea. Ejemplos de monómeros de aldehído son formaldehído, furfural y butiral. Los ejemplos de monómeros de alcohol son fenol, cresol, resorcinol y xilenol. Un ejemplo de polialcohol es poli(alcohol vinílico). Ejemplos de monómeros de amina son anilina y melamina. Ejemplos de monómeros de urea son urea, tiourea y dicianidamida. Un ejemplo de un polímero de aldehído es polivinil-butiral formado a partir de butiral y poli(alcohol vinílico).

- 15 Los polímeros epóxidos son polímeros formados a partir de al menos un monómero epoxídico y al menos un monómero de alcohol y/o un monómero de amina. Ejemplos de monómeros epoxídicos son epíclorhidrina y glicidol. Los ejemplos de monómeros de alcohol son fenol, cresol, resorcinol, xilenol, bisfenol A y glicol. Un ejemplo de polímero epóxido es una resina fenoxi, que se forma a partir de epíclorhidrina y bisfenol A.

- 20 Las poliamidas son polímeros formados a partir de al menos un monómero que tiene un grupo amida o un grupo amino así como un grupo carboxi o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos amino y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxi. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo amida es la caprolactama. Un ejemplo de una diamina es el 1,6-diaminohexano. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalenodicarboxílico. Ejemplos de poliamidas son polihexametileno-adipamida y policaprolactama.

- 25 Los polímeros poliésteres formados a partir de al menos un monómero que tiene un grupo hidroxilo, así como un grupo carboxi o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos hidroxilo y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxi o un grupo lactona. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo hidroxilo así como un grupo carboxi es el ácido adípico. Un ejemplo de un diol es el etilenglicol. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo lactona es la caprolactona. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalenodicarboxílico. Un ejemplo de poliésteres es el tereftalato de polietileno. Se considera también que las denominadas resinas alquídicas pertenecen a los polímeros poliésteres.

- 30 Los poliuretanos son polímeros formados a partir de al menos un monómero de diisocianato y al menos un monómero de polioliol y/o un monómero de poliamina. Ejemplos de monómeros de diisocianato son diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano.

Ejemplos de polímeros a base de sulfona son poliarilsulfona, polietersulfona, polifenilsulfona y polisulfona. La polisulfona es un polímero formado a partir de 4,4-diclorodifenil-sulfona y bisfenol A.

- 35 Los polímeros naturales puede ser una celulosa, caucho natural o gelatina. Ejemplos de derivados de celulosa son etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa y propionato de celulosa.

Los aglutinantes poliméricos son conocidos en la técnica y se pueden producir por métodos conocidos. El aglutinante polimérico se puede producir también *in situ* por radiación UV de una composición que comprende monómeros, capaces de polimerización de radicales, y un iniciador sensible a los rayos UV.

- 40 Los aglutinantes poliméricos preferidos son polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, polímeros de aldehídos, polímeros epóxidos, poliamidas, poliésteres y polímeros naturales y derivados de los mismos. Los aglutinantes poliméricos más preferidos son polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, polímeros naturales y derivados de los mismos.

- 45 Los aglutinantes poliméricos aún más preferidos son poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo), poli(alcohol vinílico) y celulosa.

El aglutinante polimérico más preferido es poli(metacrilato de metilo).

El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos adecuados. Preferiblemente, es un disolvente orgánico polar o una mezcla de disolventes orgánicos polares.

- 50 Ejemplos de disolventes orgánicos polares son alcanoles C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>1-4</sub>, alcanooatos C<sub>1-4</sub> de alquilo C<sub>1-4</sub>, cetonas C<sub>3-6</sub>, éteres C<sub>4-6</sub>, nitrilos C<sub>2-3</sub>, nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona y sulfolano, en donde los alcanoles C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>1-4</sub> y alcanooatos C<sub>1-4</sub> de alquilo C<sub>1-4</sub> pueden estar sustituidos con alcoxi C<sub>1-4</sub>.

- Ejemplos de alcoholes  $C_{1-4}$  son metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, isobutanol, *sec*-butanol y *terc*-butanol. Ejemplos de derivados alcoxi  $C_{1-4}$  de los mismos son 2-etoxietanol y 1-metoxi-2-propanol. Ejemplos de polioles  $C_{1-4}$  son glicol y glicerol. Ejemplos de alcanosatos  $C_{1-4}$  de alquilo  $C_{1-4}$  son acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo y butanoato de etilo. Ejemplos de derivados alcoxi  $C_{1-4}$  de los mismos son el acetato de 2-etoxietilo y el acetato de 2-metoxietilo. Ejemplos de cetonas  $C_{3-6}$  son acetona y metil etil cetona. Ejemplos de éteres  $C_{4-6}$  son dimetoxietano, diisopropiletilo y tetrahidrofurano. Un ejemplo de un nitrilo  $C_{2-3}$  es acetonitrilo.
- Más preferiblemente, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico polar o una mezcla de disolventes orgánicos polares seleccionados del grupo que consiste en alcoholes  $C_{1-4}$ , alcanosatos  $C_{1-4}$  de alquilo  $C_{1-4}$  y cetonas  $C_{3-6}$ . Lo más preferiblemente, el disolvente orgánico es una cetona  $C_{3-6}$  o una mezcla de cetonas  $C_{3-6}$ .
- La composición de la presente invención puede comprender también agua, pero preferiblemente, no hay agua presente.
- La composición de la presente invención puede comprender adicionalmente cualquier otro compuesto adecuado para mejorar el rendimiento, tal como absorbentes de IR, absorbentes de UV, antioxidantes, pigmentos, estabilizantes y marcadores. Los marcadores son diversas sustancias añadidas a un producto para indicar su fuente de fabricación. La cantidad total de estos compuestos puede ser de 0,01 a 30 % en peso basado en el peso de la composición. Preferiblemente, es de 0,1 a 10 %, y más preferiblemente, es de 1 a 5 % en peso basado en el peso de la composición.
- Un absorbente de IR puede ser cualquier compuesto, que convierta la luz IR en calor. Los absorbentes de IR preferidos tienen un máximo de absorción a 1064 nm o 10600 nm. Un ejemplo de un absorbente de UV es la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona.
- Se pueden añadir pigmentos para mejorar el contraste entre las zonas en que no se forma imagen y las zonas en que se forma imagen o como una característica de seguridad.
- Los ejemplos de pigmentos que se pueden añadir para mejorar el contraste entre la zona sin imagen y la zona con imagen son dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, hidróxido de aluminio, talco, óxido de zinc, sílice amorfa, sulfato de bario, resina de poliestireno, resina de urea-formaldehído, pigmento plástico hueco y mezclas de los mismos.
- Los ejemplos de pigmentos que se pueden añadir como una característica de seguridad son pigmentos fluorescentes o pigmentos magnéticos.
- La composición puede comprender también un desarrollador de color adicional, además de la sal metálica del ácido carboxílico. Preferiblemente, se utilizan desarrolladores de color adicionales que no producen coloración de la composición de recubrimiento antes del tratamiento con energía. Más preferiblemente, no se aplica ningún compuesto fenólico como desarrollador de color adicional. Ejemplos de compuestos fenólicos son 2,2-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, 4,4'-isopropilidendifenol (Bisfenol A) y bis(3-*alil*-4-hidroxifenil)sulfona y benzoato de *benzil-p*-hidroxi.
- La composición de la presente invención puede ser una solución o una dispersión tal como una emulsión o suspensión.
- Dependiendo de la aplicación deseada, la composición de la presente invención se puede utilizar para obtener recubrimientos transparentes u opacos. Preferiblemente, se obtienen recubrimientos transparentes.
- Los recubrimientos formados por las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden recubrir con una capa de laminado o barniz de sobreimpresión. Si el material de la capa de laminado o del barniz de sobreimpresión se selecciona de tal modo que no absorba en la longitud de onda del láser de formación de imágenes, entonces se pueden formar imágenes en el recubrimiento sensible al láser a través de la capa de laminado sin dañar ni marcar el laminado. También el laminado o el barniz de sobreimpresión se eligen idealmente de manera que no den lugar a la coloración del recubrimiento antes del tratamiento con energía.
- Ejemplos de composiciones de la presente invención que producen recubrimientos transparentes son composiciones que comprenden 3,1 % en peso de cristal violeta lactona, basado en el peso de la composición, como formador de color, 3,1 % en peso de cualquiera de fenilacetato de zinc, *p*-tolilacetato de zinc, 4-bifenilacetato de zinc, *trans*-estirilacetato de zinc, sorbato de zinc,  $\alpha$ -acetamidocinato de zinc, 4-metilcinamato de zinc o mandelato de zinc basado en el peso de la composición, como sal metálica de un ácido carboxílico, 10,6 % en peso de poli(metacrilato de metilo) basado en el peso de la composición, como aglutinante y 26,7 % en peso de acetona basado en el peso de la composición y 54,7 % en peso de metil etil cetona, basado en el peso de la composición, como mezcla de disolventes orgánicos.

También forma parte de la invención un procedimiento para preparar la composición de la presente invención que comprende la etapa de mezclar el carboxilato metálico, el desarrollador de color, el aglutinante y el disolvente orgánico. Preferiblemente, el procedimiento comprende las etapas de i) mezclar el carboxilato metálico y el disolvente orgánico y ii) añadir el formador de color, el aglutinante polimérico y los compuestos adicionales opcionales, tales como absorbentes de IR o UV, estabilizantes, etc. y iii) opcionalmente diluir la composición hasta la concentración deseada.

Otro aspecto de la invención es un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de la presente invención.

El sustrato puede ser una lámina o cualquier otro objeto tridimensional y puede ser transparente u opaco. El sustrato puede estar hecho de papel, cartón, metal, madera, textiles, vidrio, cerámica y/o polímeros. Ejemplos de polímeros son tereftalato de polietileno, polietileno de baja densidad, polipropileno, polipropileno orientado biaxialmente, poliéster sulfona, policloruro de vinilo, poliéster y poliestireno. Preferiblemente, el sustrato está hecho de papel, cartón o polímero. Más preferiblemente, el sustrato es una película de polímero flexible hecha de tereftalato de polietileno, polietileno de baja densidad, polipropileno, polipropileno orientado biaxialmente, poliéster sulfona o policloruro de vinilo.

El sustrato puede ser recubierto con la composición de la presente invención utilizando una aplicación de recubrimiento estándar, por ejemplo, tal como una aplicación mediante un recubridor de barra, aplicación por rotación, aplicación por pulverización, aplicación de cortina, aplicación por inmersión, aplicación por aire, aplicación con cuchillo, aplicación con paleta o aplicación con rodillo. La composición también se puede aplicar al sustrato por diversos métodos de impresión, tales como impresión de pantalla de seda, impresión en huecograbado, impresión offset e impresión flexográfica. Si el sustrato es papel, la composición también se puede aplicar en la prensa de encolado o en el extremo húmedo de la máquina de papel.

El espesor del recubrimiento que se elige normalmente está en el intervalo de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, está en el intervalo de 1 a 500  $\mu\text{m}$ . Más preferiblemente, está en el intervalo de 1 a 250  $\mu\text{m}$ . Incluso más preferiblemente, está en el intervalo de 1 a 150  $\mu\text{m}$ .

La composición de recubrimiento se puede secar, por ejemplo a temperatura ambiente o a temperatura elevada. La temperatura elevada se elige idealmente para evitar la formación prematura de color.

También es parte de la invención un procedimiento para preparar un sustrato marcado, que comprende las etapas de i) recubrir un sustrato con la composición de la presente invención, y ii) exponer aquellas partes del sustrato recubierto donde se pretende poner una marca, a una energía con el fin de generar una marca de color.

La energía puede ser calor o cualquier otra energía, que produzca una marca cuando se aplique al sustrato recubierto con la composición de la presente invención. Los ejemplos de tal energía son irradiación UV, IR, visible o de microondas.

La energía se puede aplicar al sustrato recubierto de cualquier modo adecuado, por ejemplo el calor se puede aplicar mediante el uso de una impresora térmica, y la irradiación UV e IR se pueden aplicar mediante el uso de un láser UV o IR. Ejemplos de los láseres IR son láseres de  $\text{CO}_2$ , láseres Nd:YAG y láseres semiconductores IR.

Preferiblemente, la energía es irradiación IR. Más preferiblemente, la energía es irradiación IR que tiene una longitud de onda en el intervalo de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, la energía es irradiación IR generada por un láser de  $\text{CO}_2$  o un láser Nd:YAG.

Típicamente la potencia exacta del láser IR y la velocidad en línea se determinan por medio de la aplicación y se eligen para que sean suficientes para generar la imagen, por ejemplo, cuando la longitud de onda del láser IR es 10600 nm y el diámetro del haz de láser es de 0,35 mm, la potencia es típicamente de 0,5 a 4 W, y la velocidad en línea es típicamente de 300 a 1000 mm/s.

Otro aspecto más de la invención es el sustrato marcado, que se obtiene por el procedimiento de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención tienen la ventaja de que pueden ser transparentes u opacas y que con ellas se obtienen imágenes de alta intensidad y brillo. Una ventaja adicional de las composiciones de recubrimiento de la presente invención es que no requieren compuestos metálicos caros, que, además, son fáciles de preparar y que no son propensas a la formación de color antes del tratamiento con la energía.

### Ejemplos

50 Ejemplo 1

Preparación de fenilacetato de zinc

5 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido fenilacético (6,8 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 6,5 g (78 %) de fenilacetato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1528, 1434 y 1388  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 2

## Preparación de mandelato de zinc

10 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido mandélico (7,6 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 5,6 g (61 %) de mandelato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1592, 1404 y 1361  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 3

## Preparación de 4-metilcinamato de zinc

15 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido 4-metilcinámico (8,1 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 7,7 g (80 %) de 4-metilcinamato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1530, 1509, 1425 y 1382  $\text{cm}^{-1}$ .

## 20 Ejemplo 4

## Preparación de sorbato de zinc

25 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido sórbico (5,6 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 5,5 g (76 %) de sorbato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1521 y 1418  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 5

Preparación de  $\alpha$ -acetamidocinamato de zinc

30 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido  $\alpha$ -acetamidocinámico (10,3 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 9,4 g (80 %) de  $\alpha$ -acetamidocinamato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1560, 1510, 1402 y 1353  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 6

35 Preparación de *trans*-estirilacetato de zinc

40 Se añade una solución de hidróxido de sodio al 47 % (p/p) (5,5 g) a una suspensión de ácido *trans*-estirilacético (8,1 g, 0,05 mol) en agua (100 ml) a 70 °C para dar una solución ligeramente alcalina límpida. Se añade una solución de cloruro de zinc (3,4 g, 0,025 mol) en agua (50 ml) y se forma un precipitado inmediatamente. Se agita la mezcla a 70 °C durante otras 2,5 horas. Se filtra entonces el precipitado y se seca para dar 7,5 g (77 %) de *trans*-estirilacetato de zinc como un polvo blanco fino. Bandas de absorción IR: 1526, 1436 y 1385  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 7

## Preparación de una composición de recubrimiento

45 Se agitó en acetona (8,6 g) bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 1. Se añaden a esta mezcla en el siguiente orden: cristal violeta lactona, comercializada por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript Blue I-2RN de Ciba®, (1,0 g), poli(metacrilato de metilo) (3,4 g), 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0,6 g) y metil etil cetona (17,6 g). La composición de recubrimiento se aplica entonces mediante una barra para recubrir sobre papel normal, papel recubierto o película de tereftalato de polietileno para formar una capa de recubrimiento translúcido de 120  $\mu\text{m}$ , se seca a temperatura ambiente y se forma la imagen utilizando un láser de  $\text{CO}_2$  (longitud de

onda: 10600 nm, potencia: 0,5 a 4 W, diámetro del rayo láser: 0,35 mm, velocidad en línea: 300 a 1000 mm/s) para producir una marca azul.

Ejemplo 8

Preparación de una composición de recubrimiento

- 5 Se prepara una composición de recubrimiento como se describe en el ejemplo 7, excepto que se utiliza un bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 9

Preparación de una composición de recubrimiento

- 10 Se prepara una composición de recubrimiento como se describe en el ejemplo 7, excepto que se utiliza un bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 3.

Ejemplo 10

Preparación de una composición de recubrimiento

Se prepara una composición de recubrimiento como se describe en el ejemplo 7, excepto que se utiliza un bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 4.

- 15 Ejemplo 11

Preparación de una composición de recubrimiento

Se prepara una composición de recubrimiento como se describe en el ejemplo 7, excepto que se utiliza un bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 5.

Ejemplo 12

- 20 Preparación de una composición de recubrimiento

Se prepara una composición de recubrimiento como se describe en el ejemplo 7, excepto que se utiliza un bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 6.

Ejemplo 13

Preparación de una composición de recubrimiento

- 25 Se agita en acetona (8,6 g) bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 2. Se añaden a esta mezcla en el siguiente orden: 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida, comercializada por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript® Red I-6B de Ciba®, (0,25 g), poli(metacrilato de metilo) (3,4 g), 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0,6 g) y metil-etil-cetona (17,6 g). La composición de recubrimiento se aplica entonces mediante una barra para recubrir sobre papel normal, papel recubierto o película de tereftalato de polietileno para formar una  
30 capa de recubrimiento translúcido de 120 µm, se seca a temperatura ambiente y se forma la imagen utilizando un láser de CO<sub>2</sub> (longitud de onda: 10600 nm, potencia: 0,5 a 4 W, diámetro del rayo láser: 0,35 mm, velocidad en línea: 300 a 1000 mm/s) para producir una marca roja.

Ejemplo 14

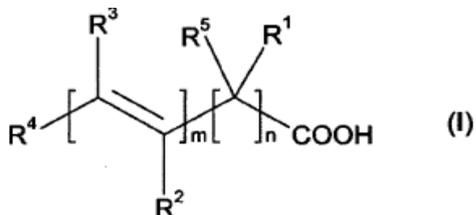
Preparación de una composición de recubrimiento

- 35 Se agita en acetona (8,6 g) bis(carboxilato) de zinc (1,0 g) preparado como se describe en el ejemplo 2. Se añaden a esta mezcla en el siguiente orden: 3-dietilamino-7-(etoxicarbonil)-fluorano, comercializado por ejemplo bajo el nombre comercial Pergascript® Orange IG de Ciba® (0,25 g), poli(metacrilato de metilo) (3,4 g), 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0,6 g) y metil-etil-cetona (17,6 g). La composición de recubrimiento se aplica entonces mediante una barra para recubrir sobre papel normal, papel recubierto o película de tereftalato de polietileno para formar una  
40 capa de recubrimiento translúcido de 120 µm, se seca a temperatura ambiente y se forma la imagen utilizando un láser de CO<sub>2</sub> (longitud de onda: 10600 nm, potencia: 0,5 a 4 W, diámetro del rayo láser: 0,35 mm, velocidad en línea: 300 a 1000 mm/s) para producir una marca naranja.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un formador de color en una cantidad de 0,01 a 50 %, una sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de 0,01 a 50 %, un aglutinante en una cantidad de 1 a 80 % y un disolvente orgánico en una cantidad de 1 a 99 %, en donde cada cantidad está en peso basado en el peso de la composición,

5 en donde el ácido carboxílico es un ácido carboxílico de la fórmula



o una mezcla de ácidos carboxílicos de la fórmula (I)

en la que

n es un número entero de 0 a 8,

10 m es 0, 1 o 2,

R<sup>1</sup> es hidrógeno o hidroxilo,

R<sup>5</sup> es hidrógeno,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o acetamido,

15 R<sup>4</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, carboxi, carbamoilo, benzoilo, fenilo o 1-, 2- o 3-naftilo, en donde el fenilo puede estar sin sustituir o estar mono-, di- o trisustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>, fenilo, alcoxi C<sub>1-4</sub>, hidroxilo, di(alquil C<sub>1-4</sub>)amino o halógeno; y en donde el naftilo puede estar sin sustituir o sustituido con hidroxilo.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el formador de color se selecciona del grupo que consiste en ftalidas, fluoranos, triarilmetanos, benzoxazinas, quinazolinas, espiropiranos, quinonas, tiazinas, oxazinas y mezclas de los mismos.

20 3. La composición de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde el aglutinante es un aglutinante polimérico.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente orgánico es un disolvente orgánico polar o una mezcla de disolventes orgánicos polares.

25 5. Un procedimiento para preparar la composición de la reivindicación 1, que comprende la etapa de mezclar el carboxilato metálico, el desarrollador de color, el aglutinante y el disolvente orgánico.

6. Un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Un procedimiento para preparar un sustrato marcado que comprende las etapas de i) recubrir un sustrato con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y ii) exponer aquellas partes del sustrato recubierto, donde se pretende poner una marca, a una energía con el fin de generar una marca de color.

30 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde la energía es irradiación IR.

9. Un sustrato marcado obtenido por un procedimiento de la reivindicación 7 o reivindicación 8.

10. El uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para recubrir un sustrato.

11. El uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para marcar un sustrato.

12. El uso de la reivindicación 11, en donde el marcado se obtiene utilizando irradiación IR.