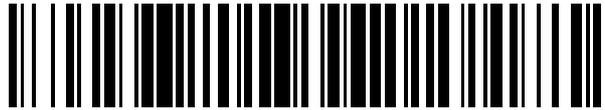


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 509**

51 Int. Cl.:

C09D 11/50 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2007 E 07733092 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2029678**

54 Título: **Marcado láser**

30 Prioridad:

08.06.2006 GB 0611325

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

19.02.2016

73 Titular/es:

**DATALASE LTD (100.0%)
UNIT 3, WHELDON ROAD
WIDNES CHESHIRE WA8 8FW, GB**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY NICHOLAS y
WALKER, MARTIN ROBERT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 560 509 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

Marcado láser

Campo de la invención

Esta invención se refiere al marcado láser.

5 Antecedentes de la invención

El documento WO02/01250 describe el uso de sales oximetálicas en marcado láser. El AOM (octamolibdato de amonio) es un ejemplo de un material que se puede marcar directamente con radiación láser de 10.600 nm. Sin embargo, el uso de un láser de NIR (infrarrojo cercano) ofrecería ventajas adicionales.

10 El documento WO05/068207 describe el uso de radiación láser de NIR (es decir, de 800 a 2.000 nm) para iniciar una reacción de cambio de color cuando se usa una sal metálica que absorbe NIR en combinación con una sustancia que normalmente sufre una reacción de cambio de color a longitud de onda mucho más larga (~10.600 nm), por ejemplo, AOM. Se describe una plétora de sales metálicas; las sales particularmente preferidas son de cobre, por ejemplo, CHP (hidroxifosfato de cobre).

15 El documento WO05/095516 describe que r-ITO (óxido de estaño e indio reducido), un compuesto no estequiométrico, se puede incorporar en termoplásticos que se calientan a continuación, usando lámparas de calentamiento de NIR no láser, por encima de sus temperaturas de transición vítreas para moldeo por soplado y estiramiento, por ejemplo, en la producción de botellas de bebidas de PET a partir de preformas moldeadas por inyección. El r-ITO es particularmente apropiado para este propósito ya que es principalmente transparente en la región visible.

20 El documento JP8127670 describe el uso de compuestos de óxido de titanio reducido para la incorporación en termoplásticos, para el marcado láser de productos moldeados.

El documento US5578120 describe el uso de una sustancia inorgánica que absorbe el haz láser y un colorante. Los ejemplos de colorantes que se pueden usar incluyen los mencionados en el documento JP-A-49-82340, por ejemplo, semiconductores de óxido de cinc y semiconductores de dióxido de titanio.

25 El documento US5911921 describe el uso de fosfato de iterbio no estequiométrico para producir tintas que absorben NIR, por ejemplo, para imprimir códigos de barra ocultos.

El documento US6602595 describe el uso de nanomateriales no estequiométricos para uso en tintas. El r-ITO se menciona como absorbente NIR.

Sumario de la invención

30 Esta invención está basada en el hallazgo de que un compuesto no estequiométrico reducido tal como r-ITO, por ejemplo, en la forma de un nanopolvo, puede funcionar como absorbente muy efectivo de radiación de infrarrojo cercano en la región de 900 a 2.500 nm, y da lugar a imágenes de contraste cuando se incorpora en, digamos, una formulación de tinta basada en AOM y se somete a radiación láser en la región de infrarrojo cercano del espectro electromagnético (de 780 a 2.500 nm). A 1.066 nm, el r-ITO dio imágenes más fuertes que el CHP a menores niveles de fluencia. A 1.550 nm, el r-ITO dio una imagen de contraste donde el CHP no dio imagen en absoluto.

35 La presente invención está basada más generalmente en el hecho de que el r-ITO es un compuesto no estequiométrico. Los compuestos no estequiométricos se definen como compuestos en los que los números de átomos de los elementos presentes no se pueden expresar como una relación de números enteros, en oposición a los compuestos estequiométricos que se pueden expresar de ese modo. Se puede encontrar una definición en http://en.wikipedia.org/wiki/Non-stoichiometric_compound. Se dan ejemplos en el documento US6602595.

40 La muestra de ITO no estequiométrico usado en los experimentos en los que está basada la invención estaba "reducida". La reducción retira oxígeno, dejando de este modo un exceso de metal. Sin desear estar limitados por la teoría, esto crea un electrón libre que está libre para migrar a través de la red del sólido. Este electrón libre confiere propiedades de conductividad eléctrica y, en el caso de r-ITO propiedades de absorción de NIR.

45 La invención utiliza una sal metálica como material desarrollador de color/absorbente de IR funcional que, al absorber radiación de una fuente láser, puede producir directamente una reacción formadora de color cuando está en combinación con un componente que de otro modo sufrirá la deseada reacción al irradiar a una longitud de onda más alta. Por ejemplo, se puede usar en combinación con un componente de anión oximetálico en un revestimiento aplicado, para generar una imagen coloreada perceptible. Alternativamente, se usa un componente de formación de imágenes, para generar una imagen perceptible.

50 Según esta invención, se puede hacer realidad el potencial de utilizar láseres de fibra, diodo, conjunto de diodos y de CO₂ para aplicaciones de formación de imágenes en, por ejemplo, envasado. Se ha mostrado que, por la

aplicación de tintas líquidas de formación de película sobre varias sustancias para producir revestimientos capaces de cambio de color perceptible, la exposición a fuentes de IR cercano produce buenos resultados dependiendo principalmente de la formulación de la tinta.

Descripción de realizaciones preferidas

- 5 El absorbente de IR usado en esta invención debe ser compatible con la química de cambio de color, no tener o tener mínima absorción en la región visible del espectro de absorción, y ser un absorbente eficiente de radiación a una longitud de onda de 780 a 2.500 nm. Preferentemente, el absorbente de IR es de naturaleza inorgánica. Debe tener estabilidad térmica por encima de 200°C y buena estabilidad a la luz y resistencia a la intemperie. Debe ser incoloro o impartir mínimo color en la formulación de revestimiento acabada. Las características preferidas
10 adicionales del absorbente de IR son que debe ser estable en agua, tener mínima solubilidad en agua, ser compatible con aglomerantes basados en agua/compatible con disolventes orgánicos comunes, respetuoso con el medio ambiente, fácilmente disponible y no tóxico.

15 Los compuestos inorgánicos preferidos son óxidos metálicos no estequiométricos reducidos y óxidos metálicos mixtos. Un óxido metálico mixto no estequiométrico inorgánico particularmente preferido es óxido de estaño e indio reducido.

20 Los compuestos inorgánicos usados en la presente invención pueden estar en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula medio D3.2 en el intervalo de 10 nm a 10 µm, preferentemente menos de 1 µm, y más preferentemente menos de 100 nm. Las partículas pueden comprender una disposición núcleo-envoltura estando compuesto el núcleo interno del material de cambio de color y comprendiendo la envoltura externa el compuesto que absorbe NIR.

25 Los compuestos inorgánicos usados en la presente invención se pueden aplicar también al sustrato que contiene el componente de marcado vía un procedimiento de deposición catódica. Se puede encontrar una definición de deposición catódica en <http://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering>. La deposición catódica da como resultado la formación de una película delgada de compuesto inorgánico no estequiométrico que absorbe NIR sobre la superficie del sustrato que contiene el material de cambio de color. La película de deposición catódica puede estar entre 10 nm y 10 µm, preferentemente ser menor de 2,5 µm, y más preferentemente menor de 1.000 nm de grosor. El material de cambio de color se puede depositar catódicamente también sobre un sustrato que contiene el compuesto inorgánico no estequiométrico.

30 Aparte del compuesto no estequiométrico, las composiciones de y para uso en la presente invención pueden comprender materiales del tipo descrito en las publicaciones identificadas anteriormente (todas las cuales se incorporan aquí como referencia). En una realización particular de la invención, cuando se usa una sal polimetálica en combinación con un componente de marcado adicional, se puede conseguir un color compuesto. El componente de marcado puede ser uno o más de una gama de materiales tales como, por ejemplo, precursor de colorante, desarrollador de color + precursor de colorante, sal oximetálica, sal oximetálica + precursor de colorante, complejo oximetálico, o complejo oximetálico + precursor de colorante. Otros componentes apropiados incluyen precursores de pigmentos. Cualquiera o todos de tales componentes puede ser polimérico o halogenado; se pueden usar también materiales celulósicos o azúcares. Los ejemplos de polímeros y azúcares carbonizables son poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, fructosa, glucosa, sacarosa y almidón.

40 Todos de tales materiales activos descritos anteriormente pueden estar soportados sobre materiales inertes tales como alúmina, óxido de titanio, óxido de cinc, caolín o mica.

45 Un componente preferido para uso en la invención es un compuesto que incluye un anión oximetálico. En combinación con una sal, este típicamente permite marcar con un láser de fibra, diodo, conjunto de diodos o de CO₂. Un componente de anión oximetálico apropiado puede ser uno o más de una gama de materiales, por ejemplo, octamolibdato de amonio, bis[2-(etilhexilamina)]molibdato o di(ciclohexilamina)molibdato. Una formulación de tinta apropiada comprende 10-50% peso/peso de este componente.

50 Se puede incluir un componente de formación de color. Tales materiales son bien conocidos por los de experiencia media en la técnica. Los ejemplos de formadores de color apropiados incluyen uno o más de una gama de materiales convencionales tales como materiales donadores de electrones, por ejemplo, ftalidas, fluoranos y leucocolorantes, por ejemplo, lactona violeta cristalina. Se pueden usar también ácidos de Lewis aceptores de electrones o generadores de ácidos; los ejemplos son hidroxibenzoato, bisfenol A, estearato de cinc y otros.

55 Las composiciones para uso en la invención se pueden producir en sistemas de aglomerante en disolvente, no disolvente y sin disolvente tales como tintas de tampoinpresión, tintas de curado UV, etc. Un aglomerante apropiado es un polímero soluble en agua, soluble en álcali o en emulsión, siendo sus ejemplos poli(alcohol vinílico) (como el disponible como Gohsenol GH-17), emulsión acrílica (como la disponible de Scott Bader como Texicryl 13-011), materiales disponibles como Elvacite de Ineos 2013, 2028, 2043 o 30, poli(vinilbutiral) (disponible como Pioloform) y nitrocelulosa, por ejemplo, en una cantidad de 10-50% peso/peso.

También se pueden usar pigmentos tales como sílice pirógena o estearato de cinc, por ejemplo, en una cantidad de

10-50% peso/peso. Otros materiales que se pueden usar incluyen uno cualquiera o más de antioxidantes, agentes reductores, agentes lubricantes, tensioactivos, pigmentos, sensibilizantes y desespumantes.

5 Cuando se formula como una tinta para uso en la invención, por ejemplo, en forma de una disolución, dispersión o suspensión, un vehículo líquido o disolvente apropiado puede ser acuoso u orgánico, y otros componentes se escogerán en consecuencia. Por ejemplo, el líquido puede ser o comprender agua o un disolvente orgánico tal como isopropanol, metiletilcetona, etanol o acetato de etilo, opcionalmente con amina y/o tensioactivo, por ejemplo, en una cantidad de 20-80% peso/peso. Las composiciones se pueden preparar por dispersión de componentes en disoluciones de aglomerante polimérico basadas en agua tales como poli(alcohol vinílico) y emulsiones de formación de película tales como acrílicos. Estas composiciones se pueden producir usando:

- 10 a) mezcla mecánica, por ejemplo, agitación con paleta de arrastre del borde anterior
- b) trituración y molienda con bolas cerámicas
- c) mezcla con silverson
- d) molienda mecánica con bolas de vidrio, por ejemplo, en un molino a motor Eiger Torrance
- e) homogeneizador Ultra Turrax
- 15 f) trituración en mortero

Por aplicación de tintas de formación de película líquida sobre varios sustratos, se pueden producir revestimientos capaces de cambio de color perceptible. La exposición a fuentes de IR cercano puede producir resultados marcadamente diferentes, dependiendo principalmente de la formulación de la tinta.

20 Debido a la efectividad de la invención para producir una imagen negra por la exposición a longitudes de onda de láser de fibra, diodo o conjunto de diodos, por ejemplo, cuando se incluye un compuesto no estequiométrico y un anión oximetálico, esto se puede explotar adicionalmente diferenciando entre fuentes de activación.

25 Una composición de o para uso en la invención se puede usar para producir un revestimiento sensible a IR que se puede aplicar por una gama de métodos tales como revestimiento por inundación, flexo/huecograbado etc. El revestimiento se puede aplicar a una gama de sustratos tales como papel, cartón, película de plástico flexible, cartón corrugado, etc.

Los medios adicionales que se pueden usar en la invención son tintas flexográficas curables con UV, tintas de offset curables con UV, tintas de offset convencionales, polímero extruible en fundido y revestimientos de polvo.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención

La dispersión acuosa al 25% de ITO reducido AdNano® se suministró por Degussa Advanced Nano Materials.

30 El nanopolvo de ITO reducido PureNano se suministró en NanoProducts Corp, Longmont, CO, USA. Tamaño medio de partícula = 30,9 nm.

El nanopolvo de r-ITO XMZL se suministró por Xiamen Zhongli Technology Co. Ltd. China. Tamaño medio de partícula = 40 nm.

El polvo de Hidroxifosfato de cobre (II) (CHP) se suministró por Sigma-Aldrich.

35 El óxido de estaño y antimonio reducido se suministró por Xiamen Zhongli Technology Co Ltd., China. Tamaño medio de partícula = 60 nm.

Ejemplo 1

Una tinta de base acuosa se formuló como sigue:

	UH-5000	28,9 g	Scott Bader, aglomerante de PU acrílico.
40	E1	4,0 g	Ciba, glasswax.
	Glascol LS-2	18,4 g	Ciba, emulsión acuosa acrílica modificada.
	Tyzor LA	2,5 g	DuPont, promotor de adhesión de titanato y ácido láctico.
	Dispelair CF-49	1,0 g	Blackburn Chemicals, desespumante.
	AOM	44,7 g	Climax Molybdenum, pigmento de cambio de color.

Estos datos muestran claramente que el r-ITO era más eficaz que el CHP por unidad de % aplicada.

Ejemplo 2

Se prepararon las siguientes formulaciones de tinta:

- 5 (i) polvo de r-ITO PureNano 5 g
- AOM 27,5 g
- UH-5000 66,5 g
- Octafoam E-235 (octel; un desespumante) 1,0 g
- (ii) CHP 5 g
- AOM 27,5 g
- 10 UH-5000 66,5 g
- Octafoam E-235 1,0 g
- (iii) CHP 10,6 g
- AOM 27,5 g
- UHM-5000 61 g
- 15 Octafoam E-235 1,0 g
- (iv) CHP 20 g
- AOM 27,5 g
- UH-5000 51,5 g
- Octafoam E-235 1,0 g

20 Las tintas se molieron usando un molino de bolas Eiger-Torrance, de 50 ml de capacidad, funcionando a 4.000 rpm durante 15 minutos. Las tintas se aplicaron sobre película de PET como se describe anteriormente, para dar un peso de revestimiento de $10 \pm 1,5 \text{ gm}^{-2}$.

Se obtuvieron los siguientes resultados de densidad óptica con una carga de 5%:

Fluencia	5% de CHP	5% de r-ITO
0	0	0,04
2,156	0,01	0,03
2,61	0,01	0,03
2,844	0,01	0,06
3,123	0,013	0,07
3,546	0,013	0,14
4,077	0,02	0,61
4,856	0,03	0,94

25

Estos datos claramente muestran la eficacia incrementada de r-ITO sobre CHP.

Los valores de densidad óptica se obtuvieron a una fluencia de $4,856 \text{ Jcm}^{-2}$ para CHP a 5, 10,6 y 20% de carga y r-ITO a 5%, y estos datos se usaron para calcular la absorbancia necesaria para conseguir una densidad óptica = 1 y a continuación la $\text{Abs OD}^{-1} (\% \text{ aplicado})^{-1}$.

ES 2 560 509 T3

	OD a 4,856 J/cm ²	Abs por OD	Abs por OD por %
0	0	0	0
5% ITO 7,5 g/m ²	1,1	0,35	0,07
5% ITO 9,5 g/m ²	1.06	0,35	0,07
5% CHP 5% 12,5 g/m ²	0,05	6,8	∞
10,6% CHP 9,5 g/m ²	0,78	0,38	0,035
20% CHP 11,5 g/m ²	1,15	0,51	0,025

El menor valor Abs por OD obtenido para r-ITO demuestra que el mecanismo va más allá de la absorción de NIR y se ha obtenido un sorprendente efecto adicional.

Ejemplo 3

5 Se preparó la siguiente formulación de tinta no acuosa:

	Etanol (Aldrich)	211,8 g
	Acetato de etilo (Aldrich)	70,5 g
	Pioloform BN-18 (Wacker)	32,7 g
	Nitrocelulosa DCX 3-5 (Norwell Enterprises)	9,3 g
10	Casothane (Thomas Swan & Co. Ltd)	11,4 g
	Sebacato de dibutilo (Aldrich)	4,8 g
	Vilosyn 339 (VIL Resins)	5,4 g
	Tyzor ZEC (DuPont)	7,8 g
	Crayvalla WS-4700 (Cray Valley)	8,7 g
15	AOM	142,5 g

La formulación se preparó usando un agitador mecánico de hélice funcionando a 2.000 rpm.

La anterior formulación de base no acuosa se molió con los compuestos inorgánicos usando el molino de bolas de 50 ml de capacidad Eiger-Torrance durante 15 minutos como sigue:

	(i) Formulación de base no acuosa	65 g
20	CHP	30 g
	(ii) Formulación de base no acuosa	65 g
	Polvo de r-ITO PureNano	30 g

Las tintas se imprimieron sobre película de PET como anteriormente:

Peso del revestimiento de CHP = 14,8 g/m²

25 Peso del revestimiento de r-ITO = 8,2 g/m²

Fluencia	CHP	r-ITO
0	0	0
0,711	0	0,02
0,8415	0	0,02
0,948	0	0,025
1,0425	0	0,1
1,182	0,01	0,27
1,359	0,01	0,56
1,5345	0,1	0,8
1,683	0,133	0,74
1,896	0,22	0,95
2,085	0,54	0,85
2,364	0,9	0,75
2,718	1,1	0,89
3,069	1,16	0,49

Por encima de una fluencia de 1,5345 Jcm⁻², las impresiones de r-ITO se carbonizaron.

- 5 Se determinó la Abs OD⁻¹ a una fluencia de 1,5345 Jcm⁻¹.

	g/m ²	Abs	OD	Abs por OD
CHP	14,8	0,9737	0,1	9,737
r-ITO	8,2	0,9941	0,8	1,242625

- 10 Este experimento muestra el efecto de r-ITO en una tinta no acuosa. El CHP tiene casi doble peso de revestimiento y aún no puede igualar la eficacia de r-ITO.

Ejemplo 4

- 15 Todas las aplicaciones preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 se irradiaron con un láser de diodo de 1.550 nm, con una potencia de 0,1 W. Este láser solo era capaz de producir una "raya/marca" sobre el substrato. No se observaron cambios para todas las formulaciones de tinta desprovistas de cualquier absorbente de NIR que contiene CHP. Para todas las formulaciones de tinta que contienen r-ITO, se podía ver una raya/marca visiblemente apreciable.

Ejemplo 5

- 20 Este ejemplo demuestra que es el ITO no estequiométrico/reducido el que se requiere para la absorción de NIR en la región de 780 a 2.500 nm, en lugar de ITO estequiométrico/normal (s-ITO). El ITO estequiométrico es amarillo brillante comparado con el color gris/azulado del ITO reducido.

- (i) Tinta que contiene ITO estequiométrico/normal
- | | |
|--------------------------|-------|
| Polvo de s-ITO (Aldrich) | 5,0 g |
| AOM | 29 g |
| Octafoam E-235 | 1,0 g |

ES 2 560 509 T3

- UH-5000 65 g
- (ii) Tinta que contiene ITO no estequiométrico/reducido
 - Polvo de r-ITO XMZL 5,0 g
 - AOM 29 g
- 5 Octafoam E-235 1,0 g
- UH-5000 65 g

Las tintas anteriores se molieron usando un molino de bolas Eiger-Torrance de 50 ml de capacidad, funcionando a 4.000 rpm durante 15 minutos. Las tintas se aplicaron a continuación sobre PET como se describe anteriormente a $10 \pm 1,5 \text{ gm}^{-2}$.

- 10 Las muestras se irradiaron con los láseres de 1.066 y 1.550 nm.

A 1.066 nm:

Fluencia Jcm^{-2}	5% de s-ITO	5% de r-ITO
0	0	0
2,156	0,01	0,01
2,61	0,01	0,02
2,844	0,01	0,06
3,123	0,01	0,21
3,546	0,01	0,4
4,077	0,02	0,73
4,856	0,02	1,03

A 1.550 nm:

s-ITO = no se observaron cambios.

- 15 r-ITO = se podía ver una raya/marca visiblemente apreciable.

Ejemplo 6

Se demostró la capacidad de r-ITO para funcionar como un absorbente de NIR en formulaciones de tinta termocrómica.

Se prepararon las siguientes formulaciones de tinta:

- 20 (i) Absorbente de NIR tradicional
 - CHP 10 g
 - UH-5000 90 g
- (ii) Absorbente de NIR no estequiométrico
 - Polvo de r-ITO PureNano 10 g
 - UH-5000 90 g
- 25 (iii) Desarrollador de color
 - Nipabenzyl BHB (Nipa Laboratories Ltd) 20 g
 - UH-5000 80 g

ES 2 560 509 T3

- (iv) Formador de color
- | | |
|------------------------------|------|
| Pergascript Red I6B (CibaSC) | 10 g |
| UH-5000 | 90 g |
- (v) Formador de color
- 5 Pergascript Blue I2RN (CibaSC) 10 g
- | | |
|---------|------|
| UH-5000 | 90 g |
|---------|------|
- (vi) Formador de color
- | | |
|-------------------------------|------|
| Pergascript Black IR (CibaSC) | 10 g |
| UH-5000 | 90 g |
- 10 Las tintas anteriores se molieron usando un molino de bolas Eiger-Torrance de 50 ml de capacidad, funcionando a 4.000 rpm durante 15 minutos. A continuación se mezclaron como sigue:
- a. CHP con cada tinta formadora de color con una relación 1:1.
 - b. r-ITO con cada tinta formadora de color con una relación 1:1.
 - c. CHP con el desarrollador de color y con cada tinta formadora de color con una relación 1:1:1
 - 15 d. r-ITO con el desarrollador de color y con cada tinta formadora de color con una relación 1:1:1

Cada formulación de tinta se aplicó a continuación sobre película de PET como se describe anteriormente. Se consiguieron pesos de revestimiento de $8,0 \pm 2,0 \text{ gm}^{-2}$.

- 20 Las impresiones se irradiaron con un láser de fibra de 1.066 nm funcionando a 4,8 W. Se obtuvo la densidad óptima media de tres imágenes de 1 cm^2 y se obtuvieron gráficos de la fluencia (Jcm^{-2}) frente a la densidad óptica. Los resultados se dan en las tablas a continuación:

Absorbente de NIR y formador de color a 1:1

Fluencia Jcm^{-2}	CHP; Red	CHP; Blue	CHP; Black	r-ITO; Red	r-ITO; Blue	r-ITO; Black
0	0	0	0	0	0	0
2,156	0,016	0,01	0,01	0,01	0,01	0,107
2,61	0,03	0,01	0,02	0,02	0,017	0,167
2,844	0,036	0,01	0,02	0,03	0,01	0,197
3,123	0,05	0,01	0,027	0,047	0,027	0,217
3,546	0,055	0,02	0,047	0,08	0,05	0,23
4,077	0,065	0,02	0,103	0,16	0,06	0,217
4,856	0,077	0,03	0,145	0,19	0,037	0,21

ES 2 560 509 T3

Absorbente de NIR, desarrollador de color y formador de color a 1:1:1

Fluencia Jcm ⁻²	CHP; Red	CHP; Blue	CHP; Black	r-ITO; Red	r-ITO; Blue	r-ITO; Black
0	0	0	0	0	0	0
2,156	0,01	0,01	0,01	0,057	0,01	0,04
2,61	0,01	0,01	0,023	0,07	0,02	0,077
2,844	0,017	0,01	0,01	0,09	0,027	0,1
3,123	0,02	0,01	0,027	0,11	0,027	0,16
3,546	0,053	0,01	0,03	0,127	0,027	0,14
4,077	0,09	0,02	0,03	0,17	0,037	0,24
4,856	0,107	0,02	0,03	0,19	0,503	0,31

5 La capacidad de r-ITO para funcionar como un absorbente de NIR con más eficacia que CHP en aplicaciones de tinta termocrómica se demuestra por los resultados anteriores.

Ejemplo 7

Se prepararon las siguientes formulaciones acuosas:

	(i)	r-ATO	5 g
		AOM	35 g
10		UH-5000	59 g
		Octafoam E235	1 g
	(ii)	r-ITO	5 g
		AOM	35 g
		UH-5000	59 g
15		Octafoam E235	1 g

Las tintas se molieron durante 15 minutos usando un molino de bolas de 50 ml Eiger-Torrance y a continuación se aplicaron sobre película de PET. Se formaron imágenes con las aplicaciones usando un láser de fibra de 1.550 nm con una potencia de 200 milivatios. Las aplicaciones basadas tanto en r-ATO como en r-ITO produjeron imágenes negras de contraste donde la radiación láser había entrado en contacto con la superficie aplicada.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación de tinta que comprende un componente de marcado y una sal metálica no estequiométrica, en la que la sal metálica no estequiométrica está en la forma reducida y absorbe radiación láser a 780-2.500 nm.
2. Una formulación según la reivindicación 1, en la que la sal metálica es un óxido, óxido mixto, nitruro o boruro.
3. Una formulación según la reivindicación 2, en la que la sal metálica es óxido de estaño y antimonio, óxido de estaño e indio, óxido de cinc y aluminio u óxido de cinc e indio.
- 10 4. Una formulación según la reivindicación 3, en la que la sal metálica es óxido de estaño e indio reducido.
5. Una formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que la sal metálica está presente en la forma de partículas con un tamaño medio de partícula D_{3,2} en el intervalo de 10 nm a 10 µm, preferentemente menos de 1 µm, y más preferentemente menos de 100 nm.
- 15 6. Una formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que el componente de marcado es un compuesto que incluye un anión oximetálico.
7. Una formulación según la reivindicación 6, en la que el componente de marcado es un molibdato, por ejemplo, octamolibdato de amonio.
8. Una formulación según cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente un compuesto de formación de color y/o un aglomerante.
- 20 9. Una formulación según cualquier reivindicación precedente, que está basada en agua.
10. Una formulación según cualquier reivindicación precedente, que comprende un disolvente orgánico.
11. Un substrato revestido con una formulación según cualquier reivindicación precedente.
12. Un substrato que tiene sobre él y/o dentro de él un componente de marcado, una sal metálica no estequiométrica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y, opcionalmente, un compuesto de formación de color y/o un aglomerante.
- 25 13. Un método para formar una imagen sobre un substrato, que comprende irradiar con un láser un substrato según la reivindicación 11 o la reivindicación 12.
14. Un método según la reivindicación 13, en el que el láser tiene una longitud de onda de funcionamiento en el intervalo de 780 a 2.500 nm.