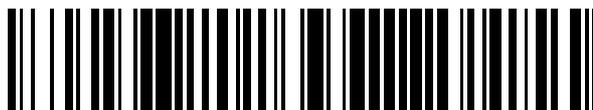


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 957**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/28** (2006.01)

**B41M 5/34** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

**B41J 2/44** (2006.01)

**G03F 7/025** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2012 E 12767083 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2734378**

54 Título: **Método de impresión sin tinta**

30 Prioridad:

**22.07.2011 GB 201112645**

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

**12.07.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CRIDLAND, JOHN**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 576 957 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**

**Método de impresión sin tinta**

5 La presente invención se refiere a un método de impresión sin tinta y a un aparato asociado. En particular, se refiere a un método donde se utiliza un haz de radiación visible de alta densidad de energía para conseguir un cambio de color.

10 La impresión sin tinta es una alternativa a las técnicas de impresión tradicionales, donde se aplica un pigmento directamente sobre un sustrato. Hablando en términos generales, estos métodos utilizan un sustrato cuyas propiedades físicas (en particular su color) se pueden modificar al ser irradiado con patrones de radiación. Normalmente, el sustrato se almacena y ve bajo condiciones normales de luz y temperatura ambiente y, por consiguiente, debe ser estable bajo condiciones de luz visible ambiente.

15 Los sistemas de impresión digital sin tinta conocidos en la técnica emplean habitualmente un sustrato con una capa base blanca y una capa de revestimiento cuyo color se puede modificar. El revestimiento puede comprender, por ejemplo, un material de diacetileno (DA). En un estado inactivo, este material es transparente a las longitudes de onda visibles y, por tanto, el revestimiento y el sustrato tienen el mismo color que la capa base, por ejemplo blanco. Para que el revestimiento sea sensible a la radiación IRC, de modo que se pueda calentar mediante radiación, a la formulación del revestimiento se le añade un material absorbente de infrarrojo cercano (IRC), que también es transparente en la región visible del espectro. El material absorbente de IRC absorbe la radiación IRC incidente, calienta y transfiere esta energía al material cromógeno de DA inactivo del revestimiento por conducción térmica, con lo que éste pasa a una forma activa. De este modo es posible crear un sustrato blanco que se puede activar y posteriormente transformar en múltiples colores.

25 Normalmente, el cambio de color del material cromógeno se consigue mediante una polimerización inicial seguida de un calentamiento del material cromógeno, dependiendo su color final de la temperatura a la que éste es calentado. La polimerización inicial es un proceso fotónico y, por ello, generalmente existe un umbral de longitud de onda: la radiación de una longitud de onda por debajo de este umbral puede provocar la polimerización, mientras que la radiación de una longitud de onda por encima de este umbral no puede hacerlo. Para los materiales de diacetileno se requiere una radiación ultravioleta de una longitud de onda por debajo de aproximadamente 380 nm, preferentemente por debajo de 300 nm.

30 Una forma de provocar un cambio del color del material cromógeno después de la polimerización puede ser irradiar éste con radiación electromagnética y, normalmente, los métodos del estado anterior de la técnica emplean radiación fuera de la región visible para cambiar el color del sustrato, ya que es deseable que los sustratos sean estables en presencia de luz visible ambiente. Por ejemplo, se puede emplear radiación emitida desde cualquiera de los dos lados de la región visible, en concreto radiación infrarroja, infrarroja cercana y ultravioleta.

35 Aunque se puede utilizar radiación ultravioleta para conseguir el cambio de color final, para los diacetilenos esto es bastante ineficaz. Ciertos colores requieren temperaturas tan altas que sería inviable utilizar sólo radiación ultravioleta. Por ello, en particular debido a que el sustrato normalmente tiene un material absorbente de IR o IRC en contacto térmico con el diacetileno, habitualmente se utiliza IR y/o IRC para un cambio de color adicional de los diacetilenos después de la polimerización.

Sin embargo, con algunos materiales cromógenos (por ejemplo diacetilenos), el proceso de calentamiento de la capa de revestimiento utilizando radiación IRC para conseguir un cambio de color también puede activar

pequeñas cantidades residuales de material cromógeno inactivo, pasando éstas al estado activo, lo que puede tener un efecto perjudicial en su fotoestabilidad a largo plazo.

5 Además, determinados materiales cromógenos requieren una temperatura más alta para formar algunos colores (por ejemplo amarillo) que la necesaria para otros colores (como el rojo). Estas altas temperaturas pueden conducir a un deterioro o descomposición del sustrato y de los aglutinantes del revestimiento. Esto ocurre en particular cuando se utiliza radiación IRC para el proceso de transformación de color. El material absorbente de IRC absorbe la radiación IRC del láser y transfiere esta energía en forma de calor no sólo al material coloreado de diacetileno, sino también al material circundante, tal como los aglutinantes y el sustrato, junto con cualquier material cromógeno inactivo.

10 Si la radiación incidente transformadora del color tiene una distribución de intensidad no uniforme, diferentes regiones del material cromógeno recibirán diferentes cantidades de energía, ya que las regiones recibirán energía en proporción a la distribución de la intensidad. Por ejemplo, si la radiación incidente transformadora del color tiene una distribución de Gauss, la región del sustrato correspondiente a la región central de la distribución de la intensidad recibirá más energía que la región exterior. En consecuencia, la región central  
15 alcanzará una temperatura más alta que la región exterior. Al intentar un cambio de color de un primer color a otro color, el color objetivo, los diferentes colores objetivo tienen diferentes umbrales de densidad de energía y temperatura. Por tanto, el suministro de diferentes cantidades de energía a diferentes regiones de material de cambio de color, como en el caso de un haz con una distribución de intensidad de Gauss, puede resultar en la formación de un punto individual que comprende múltiples colores diferentes. Un modo de superar este  
20 problema puede ser emplear un haz de radiación de cambio de color con una distribución de la intensidad uniforme cuadrada.

Por ello, un objeto de la presente invención es proporcionar una solución que evite o mitigue al menos en parte los problemas arriba descritos.

25 La US 5.149.617 A describe éteres de diacetileno imprimibles que se pueden aplicar como un revestimiento sobre una película. El revestimiento puede cambiar después de incoloro a magenta por exposición a la radiación UV. Después, áreas discretas del revestimiento se exponen a un láser de vapor de cobre de una longitud de onda de 560 nm, cambiando las áreas expuestas a un color amarillo vivo permanente.

La WO 2010/001172 A1 describe un método para producir filtros de color consistente en aplicar sobre un sustrato al menos un diacetileno activable capaz de experimentar una reacción de cambio de color foto-  
30 activada y en exponer después el sustrato a la luz, provocando así un cambio de color de las regiones del sustrato expuestas.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para marcar un sustrato que comprende un material cromógeno, comprendiendo dicho método los pasos de: activar una región del sustrato, implicando dicha activación calentar el sustrato por encima de una temperatura de  
35 activación para transformarlo de un estado inactivo, poco reactivo, a un estado activo, muy reactivo; irradiar al menos una parte de la región activada con una radiación de cambio de color inicial para conseguir un cambio de color inicial a un primer color; e irradiar al menos una parte del sustrato que ha sido cambiado al primer color con un haz de radiación electromagnética visible de alta densidad de potencia para conseguir otro cambio de color de la región irradiada a un segundo color.

40 Tal método posibilita una impresión sin tinta sobre un sustrato y permite un nivel de control sobre el proceso de marcado.

Es sorprendente que pueda emplearse radiación visible para efectuar un cambio de color, dado que el sustrato debe ser estable bajo condiciones de luz ambiente. Sin embargo, utilizando un haz de radiación visible con una densidad de potencia suficientemente alta se puede lograr un cambio de color del material

cromógeno manteniendo al mismo tiempo la estabilidad del sustrato a largo plazo. Además, tal como se expondrá con mayor detalle más abajo, el uso de luz visible tiene importantes ventajas en relación con la luz ultravioleta y/o la luz infrarroja.

5 Preferentemente, la densidad de potencia del haz de radiación electromagnética visible es de al menos  $10 \text{ Wcm}^{-2}$  y de forma especialmente preferente es de al menos  $100 \text{ Wcm}^{-2}$ . Preferentemente, la densidad de energía del haz de radiación electromagnética visible es de al menos  $0,1 \text{ Jcm}^{-2}$  y de forma especialmente preferente es de al menos  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$ .

10 Preferentemente, cuando el sustrato está en el estado inactivo, es esencialmente transparente a la radiación de cambio de color; es decir, es esencialmente transparente a la radiación de cambio de color inicial y a la radiación visible. Ventajosamente, con este método se puede lograr el cambio de color del sustrato de un modo que reduce significativamente la activación accidental de regiones inactivas del sustrato durante el proceso de transformación de color. Esta es una ventaja adicional de proporcionar una disposición que reduce la dispersión de colores que se obtiene cuando la distribución de la intensidad de la radiación de cambio de color no es uniforme. Por ejemplo, con una distribución de intensidad de Gauss sería de esperar que la cantidad de material convertido a un color específico fuera mayor en la región central y menor en las regiones exteriores. Sin embargo, el uso de una radiación visible de transformación de color que sólo es absorbida por el material coloreado tiene la ventaja de que hay menos material (con menor masa térmica) a calentar y, por tanto, la menor intensidad suministrada en la región exterior puede ser suficiente para conseguir el mismo cambio de color que el de la región central, o al menos un cambio de color similar a éste.

20 El material de cambio de color puede comprender un material de diacetileno.

La radiación de cambio de color inicial puede producir una polimerización del material cromógeno. La polimerización puede ser un proceso fotónico. La radiación de cambio de color inicial puede tener una longitud de onda en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El primer color puede ser azul.

La activación del sustrato puede ser permanente o reversible.

25 El paso de activación por calentamiento puede incluir el calentamiento directo del sustrato o la irradiación de la región a activar con una radiación adecuada.

30 El sustrato puede comprender un material de absorción que absorbe la radiación que incide sobre él. Con estas realizaciones, el paso de activación del sustrato puede comprender el paso de irradiar la región del sustrato con una radiación de activación que es absorbida por el material de absorción. Preferentemente, el material de absorción está en contacto térmico con el material cromógeno. Con esta disposición, cuando el material de absorción absorbe radiación y se calienta puede transmitir al menos parte de esta energía térmica al material cromógeno para calentarlo. Preferentemente, la radiación de activación tiene una longitud de onda en la región infrarroja o en la región infrarroja cercana del espectro electromagnético.

35 Preferentemente, el material cromógeno absorbe directamente la radiación de cambio de color. Preferentemente, esto incluye tanto la radiación de cambio de color inicial como la radiación visible. Ventajosamente, a diferencia de las disposiciones donde la radiación de cambio de color es absorbida por un material absorbente específico que transmite la energía al material cromógeno, con este método el cambio de color del sustrato se puede lograr de un modo que reduce considerablemente el deterioro del sustrato cuando éste se calienta a temperaturas más altas para obtener determinados colores.

40 El método puede tener una finalización automática. La finalización automática puede significar que, una vez alcanzada la temperatura objetivo, el sustrato se vuelve esencialmente transparente a la radiación visible. Esto significa que la exposición posterior a la radiación no provocará ningún aumento adicional de temperatura o cambio de color.

Ventajosamente, esta disposición reduce al menos parcialmente la dispersión de colores obtenida cuando la radiación visible tiene una distribución de la intensidad no uniforme. Por ejemplo, con una distribución de intensidad de Gauss sería de esperar que la cantidad de material convertido a un color específico fuera mayor en la región central y menor en las regiones exteriores. Sin embargo, mediante el uso de una radiación visible de una longitud de onda adecuada de tal modo que, una vez obtenido el color deseado, el sustrato se vuelve esencialmente transparente a la radiación visible, cuando la región central ha adquirido el color deseado, la exposición posterior para que la región exterior adquiriera el mismo color deseado no producirá ningún cambio de color adicional en la región central. Por ello, aunque diferentes regiones del material de cambio de color pueden adquirir el color deseado en diferentes momentos, mediante una irradiación durante un tiempo de exposición suficiente se puede obtener un color uniforme con una distribución no uniforme de la intensidad del haz.

La finalización automática se puede lograr adaptando el patrón de radiación en base al espectro de absorción del material cromógeno. El espectro de absorción del material cromógeno puede depender de la temperatura. Por ejemplo, la longitud de onda de absorción máxima se puede reducir a una mayor temperatura, como ocurre en el caso de un diacetileno. En una realización de este tipo, el método se puede adaptar para que finalice automáticamente ajustando la longitud de onda de la radiación visible de modo que ésta corresponda a la longitud de onda máxima que justo produzca la segunda transición de color permanente. Una disposición de este tipo limitaría cualquier calentamiento adicional y, por tanto, reduciría al mínimo la aportación de energía al diacetileno o al material cromógeno y al material circundante. Para un material de diacetileno, la longitud de onda preferente para el cambio de color de azul a rojo con finalización automática sería del orden de 600 nm. Si se requiere un tercer color, se puede utilizar una sola longitud de onda más corta (por ejemplo verde, amarillo, azul o violeta) o una combinación de una fuente del orden de 600 nm con otra fuente de longitudes de onda más cortas. La segunda longitud de onda más corta se puede elegir de modo que también se produzca una finalización automática.

En una realización preferente, el sustrato comprende un diacetileno y un material absorbente de infrarrojo (IR) o de infrarrojo cercano (IRC). El diacetileno y el material absorbente están en contacto térmico. El diacetileno y el material absorbente pueden estar dispuestos en una sola capa mixta o, alternativamente, pueden estar dispuestos como capas separadas. En estas realizaciones, la activación se puede lograr irradiando la región con radiación IR o IRC; la radiación IR o IRC es absorbida por el material absorbente, el material absorbente se calienta y transfiere esta energía a la parte del material cromógeno de diacetileno inactivo situado cerca del mismo por conducción térmica, haciendo que así pase a la forma activa.

Debido a la presencia del material absorbente de IR o IRC, la radiación IR o IRC se podría utilizar para un cambio de color en algunos diacetilenos. No obstante, mediante el uso de una radiación de cambio de color frente a la que el sustrato inactivo es esencialmente transparente, como en la presente invención, se evita la activación accidental de regiones adyacentes del sustrato.

Para realizaciones donde el sustrato comprende un diacetileno y un material absorbente IR o IRC, la radiación de cambio de color inicial preferentemente tiene una longitud de onda en la región ultravioleta, de modo que la radiación de cambio de color comprende radiación UV y radiación visible. Al menos parte de la región activada del sustrato se puede irradiar con radiación UV para un cambio de color del diacetileno al primer color, que preferiblemente es el azul. Una vez que el diacetileno ha sido activado e iluminado con UV para formar el primer color, el material absorbe naturalmente la luz visible, ya que está coloreado. Por tanto, al menos parte del diacetileno que ha cambiado al primer color se puede irradiar a continuación con un haz de alta densidad de energía de radiación electromagnética visible para un cambio de color del diacetileno a un segundo color (por ejemplo rojo) o a un tercer color (por ejemplo amarillo), según se desee o requiera.

El uso de una radiación de cambio de color que es absorbida directamente por el material cromógeno en lugar de, por ejemplo, una radiación IR o IRC que es absorbida por el material absorbente tiene una serie de

5 ventajas. Por ejemplo, el proceso es más eficiente, ya que para un cambio de color dado se requiere una menor densidad de energía (fluencia), ya que la energía es absorbida directamente por el material de cambio de color. Además, la absorción directa permite que la temperatura del material cromógeno aumente a un mayor nivel sin deteriorar el sustrato o los materiales circundantes. Por otro lado, una disposición de este tipo puede reducir, al menos en parte, la dispersión de colores que se produce si la distribución de la intensidad de la radiación de cambio de color no es uniforme.

El uso de determinadas longitudes de onda de luz visible ofrece diversas ventajas, tal como se describirá más abajo

10 El espectro de absorción de la forma azul del DA alcanza valores máximos a aproximadamente 650 nm, en la región roja del espectro electromagnético, donde prácticamente toda la luz roja incidente es absorbida por el material de DA coloreado de azul. Por tanto, ésta es posiblemente la opción obvia de la radiación a utilizar para el cambio de color del primer color al segundo y el tercer color. Por ello, resulta sorprendente que el uso de esta longitud de onda para transformar el sustrato del primer color (azul) al segundo color (rojo) o el tercer color (amarillo) sea muy ineficaz, incluso con densidades de potencia suficientemente altas. Normalmente, los niveles de fluencia requeridos para un cambio de color de este tipo con luz roja son del orden de 10 Jcm<sup>-2</sup>. Sorprendentemente, otras longitudes de onda visibles, en concreto en la región de 400-560 nm y en particular 15 500-550 nm, son significativamente más eficientes y pueden convertir el primer color (azul) en el segundo color (rojo) o el tercer color (amarillo) con niveles de fluencia mucho más bajos (normalmente < 1 Jcm<sup>-2</sup>). El espectro de absorción de los materiales de diacetileno depende de la temperatura y el valor máximo del espectro de absorción se desplaza a longitudes de onda más bajas cuando aumenta la temperatura del diacetileno. Se considera que esto explica, al menos en parte, la eficiencia ventajosa asociada a los intervalos de longitud de onda arriba indicados. 20

25 La luz visible puede incluir múltiples longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda diferentes. Las diferentes longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda pueden irradiar el sustrato esencialmente de forma simultánea o secuencial, según se requiera.

30 La luz visible puede comprender una combinación de luz roja y otra longitud de onda más corta, por ejemplo una longitud de onda dentro de uno de los intervalos arriba indicados. Por ejemplo, la luz visible puede comprender cualquiera de las siguientes combinaciones o todas ellas: roja y violeta; luz roja y verde; roja y amarilla; o roja y azul; que pueden ofrecer ventajas significativas en comparación con las alternativas con una sola longitud de onda. Esta configuración ofrece la posibilidad de utilizar un láser rojo de muy bajo coste para suministrar una parte significativa de la energía para calentar el sustrato y utilizar un nivel de potencia más bajo de la longitud de onda más corta (por ejemplo verde) para suministrar la energía restante. Las dos longitudes de onda se pueden combinar en un solo emisor de fibras o acoplar mediante los mismos componentes ópticos para producir puntos de enfoque coincidentes sobre el sustrato.

35 Aunque es preferible que la radiación de cambio de color no incluya la(s) longitud(es) de onda de activación, para los expertos en la técnica será evidente que la radiación de cambio de color puede comprender una cantidad relativamente pequeña de la(s) longitud(es) de onda de activación conservando al mismo tiempo al menos algunas de las ventajas de la presente invención.

40 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato marcador de sustratos adecuado para marcar un sustrato que incluye un material que puede cambiar de color con la irradiación, aparato que comprende: un medio de activación para transformar regiones seleccionadas de un sustrato, donde la activación implica el calentamiento del sustrato por encima de la temperatura de activación de un estado inactivo no reactivo a un estado activo reactivo; una fuente de radiación que puede emitir un haz de radiación electromagnética visible de alta densidad de potencia con una longitud de onda en la región de 45 500-550 nm; y un medio para controlar la emisión de la radiación procedente de la fuente de radiación para

irradiar de forma controlable áreas seleccionadas del sustrato con el fin de marcar el sustrato de un modo deseado.

5 El aparato del segundo aspecto de la presente invención puede comprender una de las características de los métodos del primer o el segundo aspecto de la presente invención, o todas ellas, según se desee o se requiera.

Este aparato permite poner en práctica los métodos del primer aspecto de la presente invención.

10 Preferentemente, la fuente de radiación puede emitir un haz de radiación electromagnética visible con una densidad de energía de al menos  $0,1 \text{ Jcm}^{-2}$  y de forma especialmente preferente al menos  $0,5 \text{ Jcm}^{-2}$ . Preferentemente, la fuente de radiación puede emitir un haz de radiación electromagnética visible con una densidad de potencia de al menos  $10 \text{ Wcm}^{-2}$  y de forma especialmente preferente al menos  $100 \text{ Wcm}^{-2}$ .

El medio de activación puede comprender una fuente de radiación que puede emitir un haz de radiación de activación. Preferentemente, la radiación de activación está en la región infrarroja o infrarroja cercana del espectro electromagnético.

15 El aparato marcador de sustratos puede emitir además radiación en otras regiones del espectro electromagnético. Por ejemplo, el aparato marcador de sustratos puede emitir radiación UV.

El sustrato puede comprender un diacetileno.

20 El haz de radiación electromagnética visible puede comprender múltiples longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda diferentes. El aparato marcador de sustratos puede irradiar el sustrato con las diferentes longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda esencialmente de forma simultánea o secuencial, según se requiera. Las múltiples longitudes de onda se pueden combinar en un solo emisor de fibra o acoplar mediante los mismos componentes ópticos para producir puntos de enfoque coincidentes sobre el sustrato.

25 Preferentemente, la radiación visible comprende radiación en la región de 400-560 nm. De forma especialmente preferente, la radiación visible comprende radiación en la región de 500-550 nm. Ventajosamente, estos intervalos de radiación son particularmente eficientes para conseguir cambios de color en diacetilenos. En particular pueden convertir la forma azul de diacetileno en rojo y/o amarillo con niveles de fluencia mucho más bajos que otras longitudes de onda.

La radiación visible puede comprender radiación en la región roja del espectro electromagnético. Ventajosamente existen láseres rojos disponibles a bajo coste.

30 Preferentemente, la radiación visible comprende una combinación de luz roja y otra longitud de onda más corta. Por ejemplo, la luz visible puede comprender cualquiera de las siguientes combinaciones o todas ellas: roja y violeta; luz roja y verde; roja y amarilla; o roja y azul. Esta configuración ofrece la posibilidad de utilizar un láser rojo de muy bajo coste para suministrar una parte significativa de la energía para calentar el sustrato y utilizar un nivel menor de energía de la longitud de onda más corta (por ejemplo verde) para suministrar la energía restante.

35 Para que la presente invención se entienda más claramente, a continuación se describen ejemplos de realización de la misma, únicamente a modo de ejemplo y con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

Figura 1a: muestra una primera realización de un aparato marcador de sustratos de acuerdo con la presente invención;

40 Figura 1b: muestra una segunda realización de un aparato marcador de sustratos de acuerdo con la presente invención; y

Figura 2: muestra una tercera realización de un aparato marcador de sustratos de acuerdo con la presente invención.

Volviendo ahora a la Figura 1a, se muestra un aparato marcador de sustratos 100 que es adecuado para poner en práctica el método de la presente invención. El aparato 100 es adecuado para marcar un sustrato 101 que incluye un material que puede cambiar de color al ser irradiado con el fin de formar una imagen.

El sustrato 101 comprende una capa base sobre la que está dispuesta una capa cromógena que contiene un material de diacetileno. La capa cromógena también puede incorporar un material absorbente de IR/IRC o puede estar dispuesta sobre una capa de material absorbente de IR/IRC. Evidentemente, los especialistas entenderán que también es posible utilizar sustratos provistos de otros materiales que pueden cambiar de color al ser irradiados.

En las WO2006018640, WO2009093028 y US6524000 se dan a conocer ejemplos de diacetilenos del estado actual de la técnica que son particularmente adecuados para su uso con un aparato de acuerdo con la presente invención. Son particularmente preferentes aquellos que se pueden activar de modo reversible entre formas inactivas y activas utilizando un estímulo, como radiación, o que se pueden activar de modo irreversible utilizando por ejemplo una recristalización por fusión de una forma inactiva en una forma activa.

El aparato 100 comprende tres cabezales de impresión 111, 112, 113, siendo cada cabezal de impresión 111, 112, 113 una fuente de radiación. El cabezal de impresión 111 comprende una disposición de emisores de IR/IRC; el cabezal de impresión 112 comprende una disposición de emisores de UV o una fuente de iluminación de UV por inundación; y el cabezal de impresión 113 comprende una disposición de emisores de radiación visible de alta densidad de energía (400 - 700 nm). En particular, el cabezal de impresión 111 puede comprender cabezales de impresión por contacto térmico, como calentadores por resistencia o por inducción. Los diversos emisores individuales de cada cabezal de impresión 111, 112, 113 se pueden direccionar individualmente y controlar individualmente mediante un microprocesador 115 mediante amplificadores de control 114.

El microprocesador 115 puede convertir un archivo de imagen digital en un grupo de instrucciones de emisión para cada cabezal de impresión 111, 112, 113. Normalmente, esto implica el mapeo de un pixel particular del archivo de imagen para un punto o área particular del sustrato; y la determinación de la irradiación (duración y/o intensidad) requerida de los emisores individuales de cada cabezal de impresión 111, 112, 113 para activar y cambiar el color de cada punto o área del sustrato a un color requerido por cada pixel de imagen.

Los emisores individuales de cada disposición de cabezal de impresión están provistos de un medio de dirección de radiación dedicado. El medio de dirección dirige cada emisor individual a un punto sobre la superficie del sustrato 101 de modo que, cuando cada emisor está emitiendo, se forma un patrón continuo (o discontinuo) específico de puntos irradiados. El medio de dirección de radiación dedicado comprende una o más lentes y/o una o más guías de luz, según sea apropiado para cada emisor. Normalmente, cada cabezal de impresión 111, 112, 113 está adaptado para que la disposición de emisores, en combinación con el medio de dirección de radiación dedicado, forme un patrón de puntos irradiados sobre el sustrato 101. Por consiguiente, los píxeles de un archivo de imagen se pueden mapear para uno o más puntos irradiados.

El microprocesador 115 puede además controlar el movimiento del sustrato 101 con respecto a los cabezales de impresión 111, 112, 113. Este movimiento puede tener lugar en una sola dirección, tal como indica la flecha 102 de la Figura 1, o en múltiples direcciones. Normalmente, el movimiento se logra mediante el movimiento del sustrato por pasos indexados en la dirección indicada por la flecha 102, de modo que el área de patrón de puntos irradiada por el cabezal de impresión 111 se mueve a continuación a una posición donde puede ser irradiada correspondientemente por el patrón de puntos del cabezal de impresión 112, y después se mueve a una posición donde puede ser irradiada correspondientemente por el patrón de puntos del

cabezal de impresión 113. En realizaciones alternativas, los cabezales de impresión 111, 112, 113 se pueden mover de modo adicional al movimiento del sustrato 101, o en lugar de éste. Por ejemplo, además del movimiento del sustrato por pasos indexados en la dirección de la flecha 102, los cabezales de impresión 111, 112, 113 se pueden mover en una dirección esencialmente perpendicular a la flecha 102. La anchura de los cabezales de impresión 111, 112, 113 se puede extender o no a todo lo ancho del sustrato. Preferentemente, si la anchura de los cabezales de impresión 111, 112, 113 es menor que la anchura del sustrato, los cabezales de impresión 111, 112, 113 se pueden mover en una dirección esencialmente perpendicular a la flecha 102, tal como se describe más arriba. Adicional o alternativamente, el sustrato se puede mover en una dirección perpendicular a la dirección 102 y los cabezales se pueden mover en la dirección indicada por 102.

Así, en uso, el sustrato 101 es expuesto secuencialmente a la radiación emitida por cada cabezal de impresión 111, 112, 113 de forma sucesiva, estando determinada la irradiación de cada área por la radiación emitida por emisores correspondientes de cada cabezal de impresión 111, 112, 113. En la presente realización, la radiación IRC/IR emitida por el cabezal de impresión 111 activa regiones irradiadas del sustrato 101 correspondientes al patrón de puntos del cabezal 111. La radiación IRC/IR es absorbida por el material absorbente de IRC/IR y el aumento de temperatura consiguiente activa el material de diacetileno de un estado de baja reactividad a un estado de alta reactividad. A continuación, la exposición a la irradiación con luz UV del cabezal de impresión 112 implica la polimerización inicial y el cambio de color inicial del material de diacetileno. La naturaleza del cambio de color depende de la exposición de irradiación. Después, otra irradiación con radiación visible emitida por el cabezal de impresión 113 produce un cambio de conformación en el material de diacetileno. Esto puede incluir otro cambio de color correspondiente a esta otra exposición a la irradiación. De este modo se puede formar una gama de diversos colores diferentes por irradiación de áreas del sustrato 101 con una secuencia apropiada de radiación térmica, UV y radiación visible.

Dado que únicamente las áreas del sustrato que deben ser marcadas son expuestas a la radiación IRC/IR, solamente esas áreas del material de diacetileno se activan de un estado de baja reactividad a un estado de alta reactividad. Así, la fotoestabilidad de otras regiones del sustrato que no han sido activadas será considerablemente mejor en relación con técnicas anteriores, que no utilizan este paso de activación. En particular, ya existe una mejora con respecto a las técnicas anteriores simplemente por utilizar una fuente de radiación UV. De este modo, el sustrato será menos propenso a decolorarse con el paso del tiempo debido a la luz de fondo/ambiente.

El uso de la radiación visible de alta densidad de energía emitida por el cabezal de impresión 113 tiene varias ventajas con respecto al uso exclusivo de combinaciones de radiación IR, IRC y UV, tal como se expone más abajo.

Una vez formado el primer color (normalmente azul), el material cromógeno de DA absorbe longitudes de onda visibles. Dado que el DA absorbe directamente esta radiación visible, el proceso de calentamiento del material coloreado a una temperatura que produzca un segundo o un tercer cambio de color es más eficaz. Además, dado que la absorción en la longitud de onda apropiada tiene lugar directamente en el DA, es posible aumentar la temperatura del DA a un mayor nivel sin deteriorar el sustrato o los materiales aglutinantes circundantes.

Por ejemplo, para conseguir el mismo cambio de color que una radiación con una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de  $0,68 \text{ Jcm}^{-2}$ , si se utiliza IRC se requeriría una fluencia de  $1,2 \text{ Jcm}^{-2}$  y, si se utiliza una radiación con una longitud de onda de 660 nm, se requeriría una fluencia mayor de  $5 \text{ Jcm}^{-2}$ .

El desplazamiento de la longitud de onda de absorción máxima a una longitud de onda más corta cuando aumenta la temperatura del material cromógeno puede resultar en un proceso de finalización automática. Si se emplea una longitud de onda fija de radiación visible, dado que su espectro de absorción depende de la

temperatura, el material se volverá esencialmente transparente a la radiación incidente a una temperatura particular. Esto ofrece la posibilidad de ajustar la longitud de onda visible de modo que corresponda a la longitud de onda más larga que justo producirá la segunda transición de color permanente. Una disposición de este tipo limitaría todo calentamiento adicional y, en consecuencia, reduciría al mínimo la aportación de energía al diacetileno o al material cromógeno y al material circundante. La longitud de onda preferente para el cambio de color de azul a rojo con limitación automática sería del orden de 600 nm. Si se requiere el tercer color, se puede utilizar una sola fuente de una longitud de onda más corta (por ejemplo verde, amarillo, azul o violeta) o una combinación de la primera longitud de onda con una fuente de una segunda longitud de onda más corta. De nuevo, la segunda longitud de onda más corta se debería elegir de modo que también sea aplicable el calentamiento con limitación automática.

Las longitudes de onda preferentes para su uso por el cabezal de impresión 113 incluyen 380-450 nm (violeta), 530-540 nm (verde), 580-590 nm (amarillo) y 630-650 nm (rojo). Es posible utilizar cualquier combinación de éstas. El uso de una fuente violeta con una longitud de onda de alrededor de 405 nm puede ser particularmente conveniente, ya que, ventajosamente, las fuentes de láser de 405 nm están más fácilmente disponibles y a un menor coste que las fuentes de láser verde y amarillo.

Una ventaja adicional de la radiación visible es que, si se utiliza un dispositivo óptico-acústico para el barrido del haz, la potencia de RF necesaria es considerablemente menor. La potencia de RF en estos dispositivos es proporcional al cuadrado de la longitud de onda y, por consiguiente, la operación a 532 nm requerirá ~ 1/9 de la potencia de RF necesaria en comparación con la operación a 1.550 nm. Es decir, se puede lograr un ahorro de potencia de un orden de magnitud. El uso de una fuente de láser violeta de 405 nm puede proporcionar un ahorro de potencia adicional en realizaciones que emplean uno o más dispositivos óptico-acústicos para el barrido del haz visible.

Otra ventaja de las longitudes de onda visibles es que se pueden emplear otras tecnologías de deflexión o modulación de la luz que no son adecuadas para longitudes de onda IRC, como cristal líquido.

En los dispositivos de barrido electro-ópticos, el coeficiente electro-óptico necesario para una resolución particular es proporcional a la longitud de onda y, por tanto, el coeficiente electro-óptico o el tamaño del cristal se pueden reducir en un factor equivalente a la relación entre la longitud de onda visible y la longitud de onda IRC. En el caso de las longitudes de onda de 532 nm y 1.550 nm, esta relación corresponde a una reducción de ~ 1/3. El uso de una fuente de láser violeta de 405 nm puede resultar en una reducción adicional del coeficiente electro-óptico en realizaciones que emplean uno o más dispositivos electro-ópticos para el barrido del haz visible.

También puede haber ventajas en el patrón de colores que se puede crear dentro de cada pixel mediante múltiples longitudes de onda visibles.

Como los emisores de cada cabezal de impresión 111, 112, 113 se pueden controlar individualmente, la secuencia de irradiación específica experimentada por cada área del sustrato se puede variar de forma controlable, lo que permite formar una imagen en color.

En otra realización mostrada en la Figura 1b, la disposición de emisores de luz visible 112 está conectada con una unidad 118 que combina dos o más fuentes 116, 117 con diferentes longitudes de onda en cada emisor. Por ejemplo, la fuente 116 puede comprender una serie de emisores que funcionan en un primer intervalo de longitudes de onda (normalmente rojo) en la región de 630-660 nm. Esto se puede combinar con fuentes 117 que funcionan en un segundo intervalo de longitudes de onda de 380-450 nm (violeta), 500-550 (verde) o 580-590 (amarillo). Las dos fuentes se combinan de modo que cada emisor de la disposición 113 está conectado con al menos una primera fuente emisora (roja) y una segunda fuente emisora (violeta, verde o amarilla).

5 Esto tiene la ventaja de posibilitar el uso de una fuente de un primer intervalo de longitudes de onda (rojo) con un coste esencialmente más bajo para calentar parcialmente el material cromógeno (diacetileno) hasta el estado coloreado intermedio, no permanente, y la fuente de un segundo intervalo de longitudes de onda (violeta, verde o amarillo) coincidente y esencialmente simultánea puede emplearse para calentar adicionalmente el material cromógeno hasta el estado permanente final.

El método empleado para combinar las dos o más longitudes de onda en cada emisor puede ser cualquiera de los siguientes métodos o todos ellos: espejos dicróicos, fibras empalmadas, dispositivos de redes de difracción y prismas.

10 Volviendo ahora a la Figura 2, se muestra otra realización alternativa de un aparato marcador de sustratos 200. En esta realización, una primera fuente de radiación 211 comprende un láser UV. Una segunda fuente de radiación 212 comprende un láser IR/IRC. Una tercera fuente de radiación 213 comprende un láser o LED que emite al menos una longitud de onda visible. Alternativamente, la tercera fuente de radiación 213 podría comprender dos o más emisores de diferentes longitudes de onda que se combinan mediante técnicas adecuadas. Cada fuente 211, 212, 213 puede funcionar de forma continua o por impulsos bajo el control de un microprocesador (no mostrado).

Todas las fuentes de radiación 211, 212, 213 proporcionan haces de radiación a un elemento combinador de radiación 214 que puede combinar las emisiones independientes en un solo haz. El elemento combinador de haces 214 puede ser cualquiera de los siguientes elementos o todos ellos: prismas, espejos dicróicos, fibras empalmadas o redes de difracción.

20 El haz combinado simple se puede dirigir a un punto sobre la superficie del sustrato 101 mediante un medio de dirección de radiación 215. El medio de dirección de radiación 215 se puede utilizar además para barrer el punto coincidente en la superficie del sustrato 101 bajo el control de un microprocesador (no mostrado). El medio de dirección de radiación 215 puede incluir cualquiera de los siguientes elementos o todos ellos: un espejo inclinado de galvanómetro, un dispositivo de barrido óptico-acústico o electro-óptico, un deflector de haz MEM, un escáner resonante o un polígono rotativo. El barrido del punto en la superficie del sustrato 101 se puede lograr mediante el movimiento del medio de dirección de radiación 215 y/o del sustrato 101. Por ejemplo, en realizaciones donde el medio de dirección de radiación 215 comprende un escáner resonante y/o un polígono rotativo, el sustrato 101 se puede mover con respecto al medio de dirección de radiación 215.

30 Como en las realizaciones anteriores, el microprocesador puede convertir un archivo de imagen digital en un grupo de instrucciones de emisión para cada fuente 211, 212, 213 y el medio de dirección 215. Normalmente, esto implica el mapeo de un pixel particular del archivo de imagen para un punto o área particular del sustrato; y la determinación de la irradiación (duración y/o intensidad) requerida de los emisores individuales 211, 212, 213 para cambiar el color de cada punto o área del sustrato a un color requerido por cada pixel de imagen. Mediante una secuenciación apropiada de las emisiones de cada fuente 211, 212, 213 que inciden sobre un punto particular de la superficie del sustrato 101 se puede controlar el color de dicho punto. A continuación, mediante el barrido del haz sobre el sustrato 101 utilizando el medio de dirección de radiación 215 se puede crear una imagen sobre todo el sustrato 101.

40 El aparato 200 se puede operar en cualquier secuencia adecuada. Por ejemplo, cada punto del sustrato se puede exponer simultáneamente a radiación de las dos fuentes 211, 212 y a continuación se puede exponer a la fuente 213 o secuencialmente a impulsos de radiación de cada fuente 211, 212 y 213. En particular, en una realización por impulsos, la secuencia de exposición puede consistir en radiación IR/IRC, radiación UV, radiación visible, de modo similar al descrito más arriba en la primera realización. En la exposición secuencial, la secuencia se puede aplicar punto a punto, de modo que un punto es expuesto a la secuencia completa antes de dirigir el haz al siguiente punto. Alternativamente, la secuencia se puede aplicar línea a línea o área a área, en cuyo caso cada paso de exposición de la secuencia se aplica por turnos a cada punto

de una línea o área de puntos barriendo el haz de un punto a otro antes de aplicar los siguientes pasos de exposición a cada punto de la línea o área.

- 5 Mientras que, obviamente, las tres realizaciones del aparato 100, 150, 200 se pueden utilizar para realizar una impresión sin tinta sobre un sustrato adecuado 101, cada aparato puede ser utilizado también para cualquier otra tarea adecuada, incluyendo, por ejemplo, la formación de elementos conductores dentro de un revestimiento o sustrato dieléctrico adecuado.

**Reivindicaciones**

1. Método para marcar un sustrato (101) que comprende un material cromógeno, comprendiendo dicho método los pasos de: activar una región del sustrato (101), implicando dicha activación el calentamiento del sustrato (101) por encima de una temperatura de activación para transformarlo de un estado inactivo, poco reactivo, a un estado activo, muy reactivo; irradiar al menos una parte de la región activada con una radiación de cambio de color inicial para conseguir un cambio de color inicial a un primer color; e irradiar al menos una parte del sustrato (101) que ha sido cambiado al primer color con un haz de radiación electromagnética visible de alta densidad de potencia para conseguir otro cambio de color de la región irradiada a un segundo color.
2. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, cuando el sustrato (101) está en estado inactivo, es esencialmente transparente a la radiación de cambio de color y es esencialmente transparente a la radiación visible.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material cromógeno comprende un material de diacetileno.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la radiación de cambio de color inicial está en la región ultravioleta del espectro electromagnético.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el paso de activación por calentamiento implica el calentamiento directo del sustrato (101) o la irradiación de la región a activar con radiación adecuada.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato (101) comprende un material de absorción que absorbe la radiación que incide sobre el mismo, y porque el paso de activación del sustrato (101) comprende el paso de irradiar la región del sustrato (101) con una radiación de activación que es absorbida por el material de absorción.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tanto la radiación de cambio de color inicial como la radiación visible son absorbidas directamente por el material cromógeno.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el método es un método con finalización automática, de forma que, cuando se alcanza una temperatura o un cambio de color previstos, el sustrato (101) se vuelve esencialmente transparente a la radiación visible.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque la finalización automática se logra adaptando el patrón de radiación en base al espectro de absorción del material cromógeno.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque la longitud de onda en el valor máximo del espectro de absorción disminuye a medida que aumenta la temperatura, y porque el método comprende el paso de ajustar la longitud de onda de la radiación visible de modo que corresponda a la longitud de onda máxima que justo produzca la segunda transición de color permanente.
11. Aparato marcador de sustratos (100) adecuado para marcar un sustrato (101) que incluye material que puede cambiar de color al ser irradiado, comprendiendo el aparato (100): un medio de activación para transformar regiones seleccionadas de un sustrato (101), incluyendo la activación el calentamiento del sustrato (101) por encima de una temperatura de activación de un estado inactivo no reactivo a un estado activo reactivo; una fuente de radiación (113, 213) que puede emitir un haz de radiación electromagnética visible de alta densidad de potencia con una longitud de onda en la

región de 500-550 nm; y un medio para controlar la emisión de la radiación procedente de la fuente de radiación (115, 215) para irradiar de forma controlable áreas seleccionadas del sustrato con el fin de marcar el sustrato de un modo deseado.

- 5      **12.**      Aparato marcador de sustratos (100) según la reivindicación 11, caracterizado porque el medio de activación comprende una segunda fuente de radiación (111, 211) que emite un haz de radiación de activación en la región infrarroja o infrarroja cercana del espectro electromagnético y una tercera fuente de radiación (112, 212) que emite radiación UV.
- 10      **13.**      Aparato marcador de sustratos (100) según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, caracterizado porque el haz de radiación electromagnética visible comprende múltiples longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda diferentes combinados en un solo emisor de fibras o acoplados a través de los mismos componentes ópticos para producir puntos de enfoque coincidentes sobre el sustrato (101).

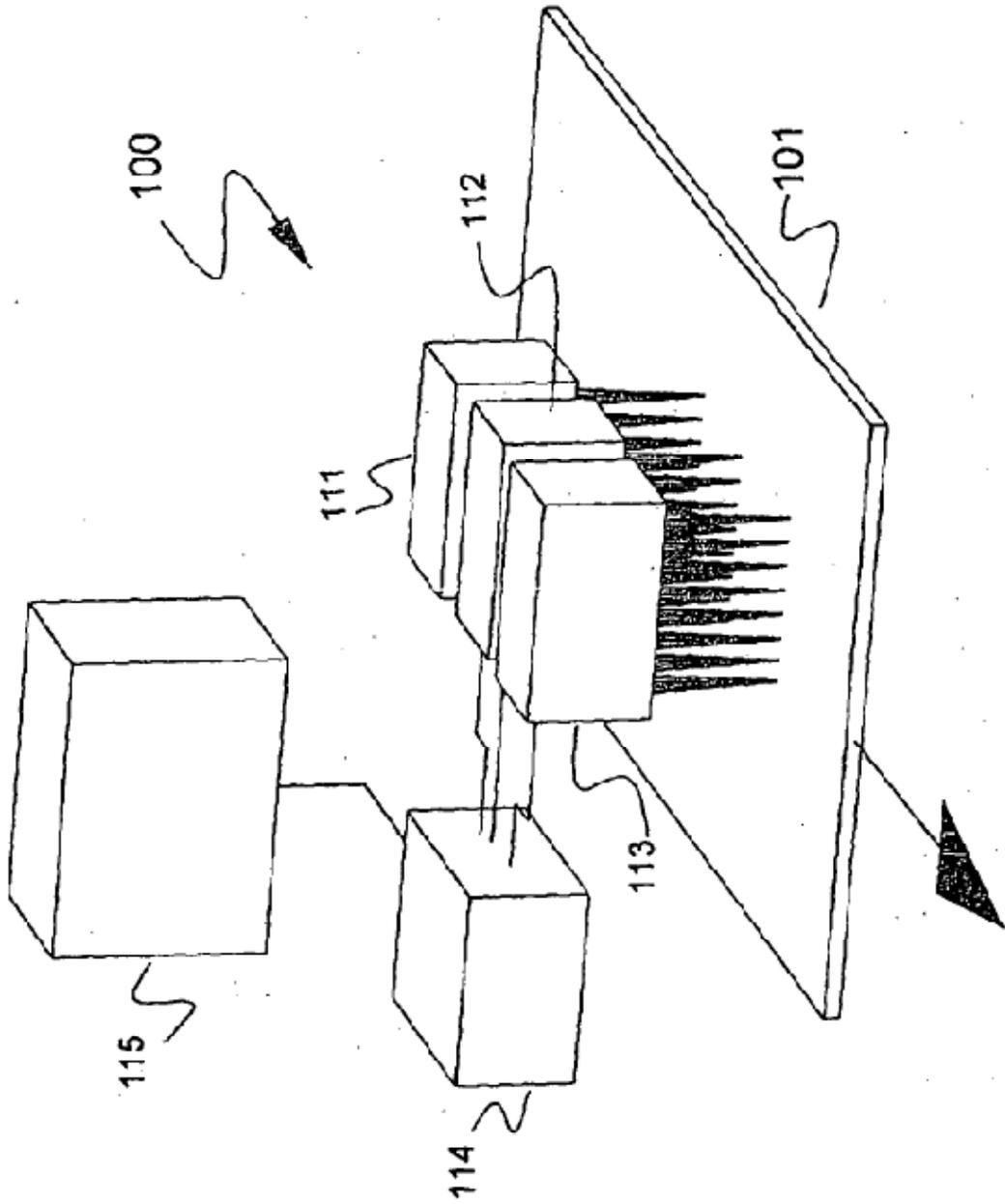


Figura 1a

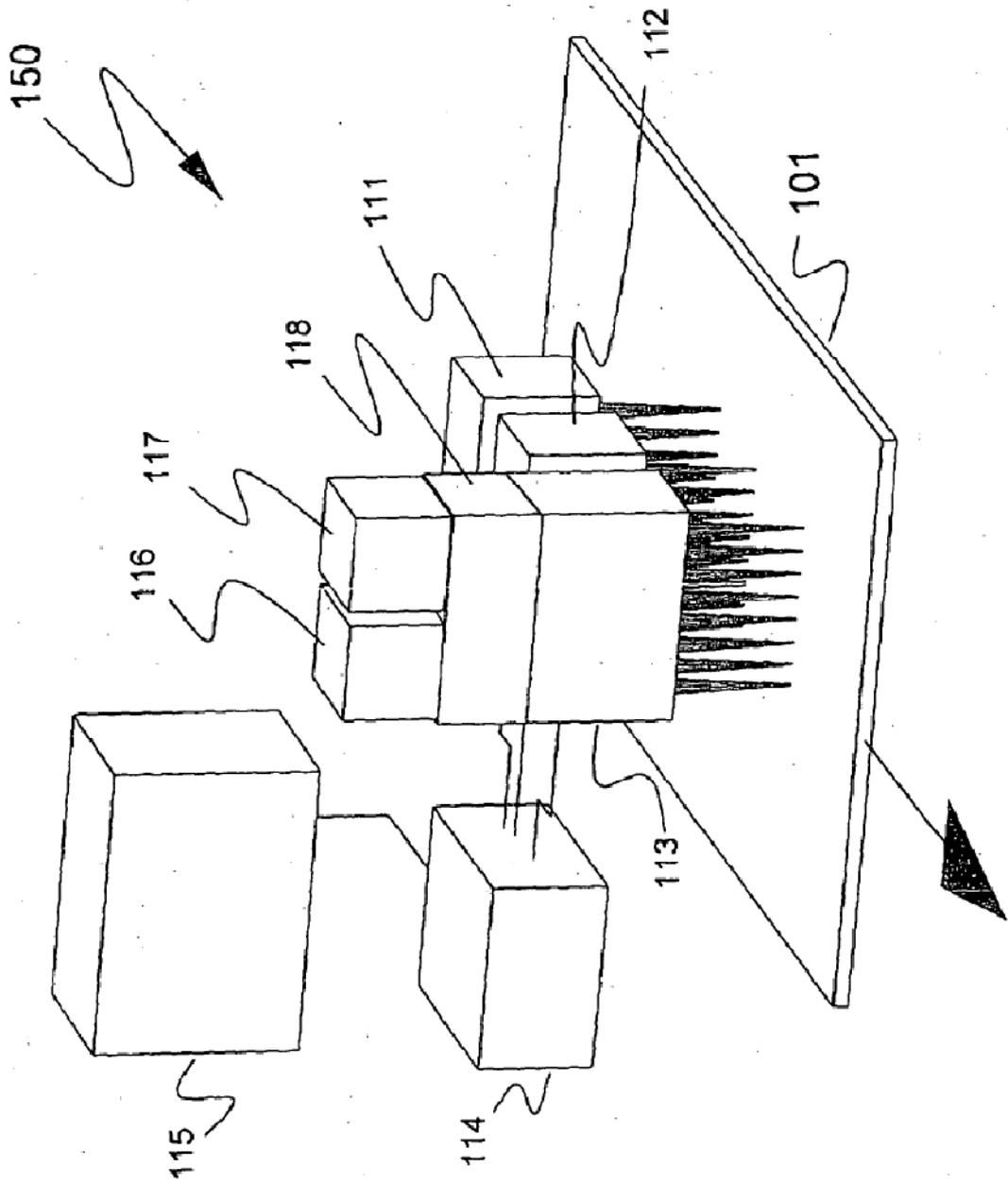


Figura 1b

102

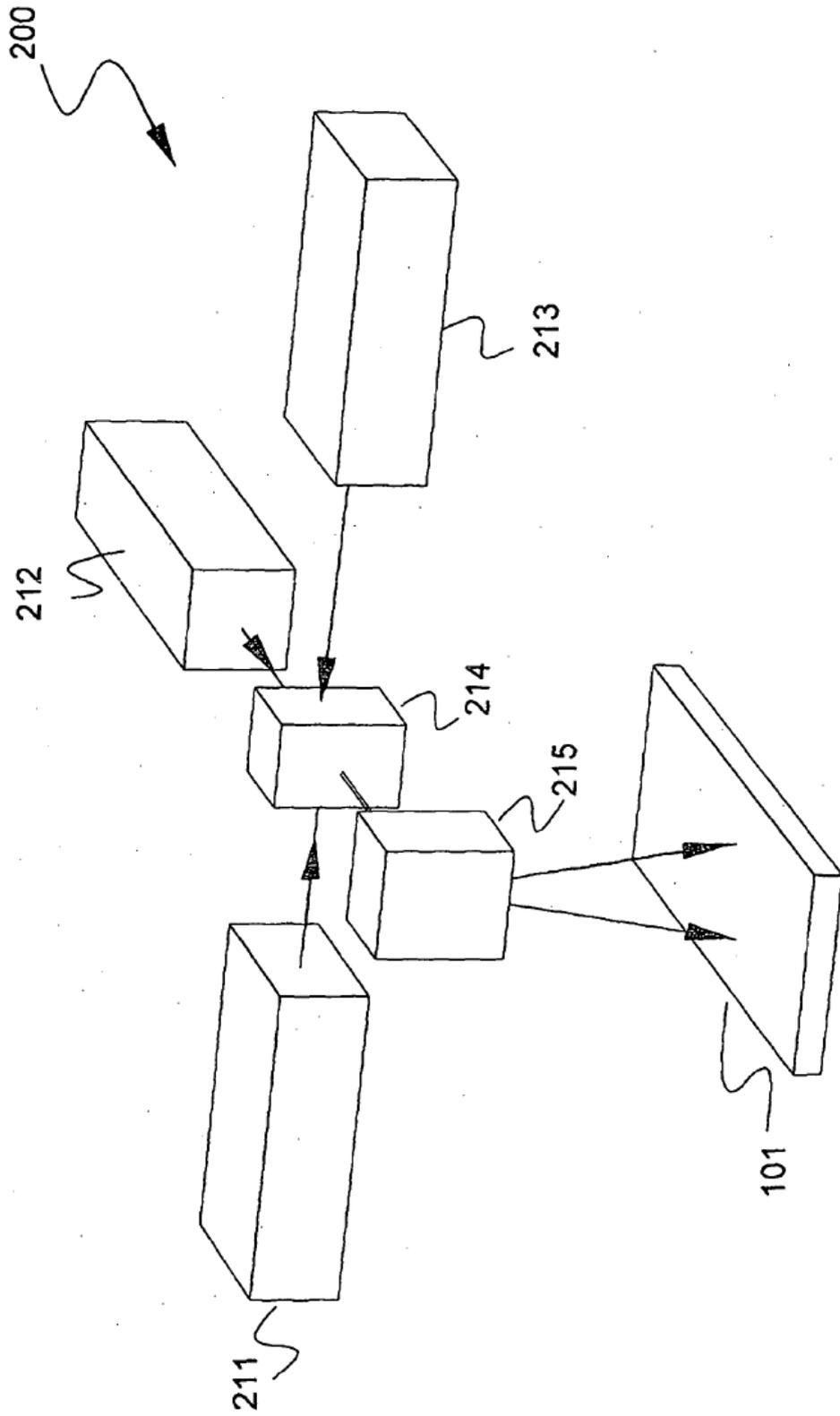


Figura 2