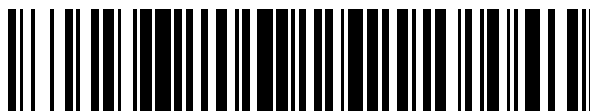


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 016**

51 Int. Cl.:

B41M 5/34	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)
B41M 5/28	(2006.01)		
G03C 1/73	(2006.01)		
B32B 7/06	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 27/10	(2006.01)		
C09D 11/50	(2014.01)		
C09J 7/02	(2006.01)		
B32B 27/12	(2006.01)		
B32B 27/32	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012 E 12788247 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2776250**

54 Título: **Método de formar una imagen sobre un sustrato**

30 Prioridad:

10.11.2011 GB 201119410
29.05.2012 GB 201209466

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JARVIS, ANTHONY N;
WYRES, CHRISTOPHER ANTHONY;
GREEN, WILLIAM y
WALKER, MARTIN ROBERT

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 016 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 formar una imagen sobre un sustrato

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método de formar una imagen sobre un sustrato.

5 Antecedentes de la invención

Diacetilenos son compuestos que se pueden representar mediante la fórmula $R-C\equiv C-C\equiv C-R$. Se conoce la capacidad de los diacetilenos de dar origen a polidiacetilenos coloreados visibles. Los polidiacetilenos a menudo muestran policromismo, es decir, pueden exhibir más de un color distintivo visible. Típicamente, cuando se exponen a luz ultravioleta, un diacetileno inicialmente da origen a un polidiacetileno de color azul. El calentamiento del polidiacetileno azul induce perturbaciones termales en la cadena de polidiacetileno que lo convierte en una forma de color rojo. Más calentamiento del polidiacetileno rojo a menudo produce un polidiacetileno amarillo, pero esta especie normalmente es transitoria y volverá a la forma roja tras enfriarse. Incluso aunque se pueden usar diacetilenos en aplicaciones de imágenes multicolor, normalmente no tienen la capacidad de producir tonos amarillos y consecuentemente naranjas y en particular verdes, y por lo tanto no es posible una imagen real llena de color.

La patente de EEUU A1-2011/104459 muestra un método de formar una imagen sobre un sustrato sobre el que hay dos capas superpuestas que comprenden dos agentes de cambio de color diferentes. El primer agente de cambio de color es capaz de dar origen al menos dos colores diferentes, y el segundo agente de cambio de color es capaz de dar origen a un color diferente a cualquiera que se logra por el primer agente de cambio de color. El método comprende aplicar energía al sustrato de modo que se genere una imagen.

Compendio de la invención

Un aspecto de la presente invención es un método de formar una imagen sobre un sustrato mediante la aplicación de energía, en el que hay en o sobre el sustrato al menos dos agentes diferentes de cambio de color, es decir,

a. un primer agente de cambio de color que es un diacetileno activable capaz de dar origen a al menos dos colores diferentes; y

b. un segundo agente de cambio de color que comprende un generador ácido termal y un tinte leuco y que es capaz de dar origen a al menos un color diferente al que se logra con el primer agente de cambio de color;

y que comprende aplicar energía al sustrato de modo que se genere una imagen; preferentemente en el que los dos colores diferentes son azul y rojo.

En otro aspecto de la invención, un sustrato adecuado para imagen multicolor comprende al menos dos capas de recubrimiento que forman color, en el que la primera capa que forma color es capaz de dar origen a colores azul y rojo, y la segunda capa que forma color es capaz de dar origen a colores visibles distintos de azul y rojo, tal como amarillo, turquesa, magenta, negro y/o verde.

En una realización particular, hay un tercer agente formador de color, capaz de dar origen a un color visible distinto del que aparece del primer y segundo agente, p. ej. distinto de azul, rojo o amarillo, tal como turquesa. Esto se puede proporcionar en una tercera capa.

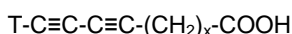
Sorprendentemente se ha encontrado que cuando la primera capa formadora de color azul y rojo comprende un compuesto diacetileno y la otra capa formadora de color comprende un generador ácido termal específico (TAG) en combinación con un tinte leuco amarillo, se pueden producir imágenes llenas de color, p. ej. magenta, turquesa y amarillo o, preferentemente, azul, rojo y verde. También sorprendentemente se ha encontrado que el compuesto diacetileno formador de color azul y rojo se puede activar independientemente de la capa de tinte amarillo TAG/leuco y también que los colores obtenidos son estables. Esto puede ser debido a que la formación de color amarillo de intensidad relativamente alta causa desactivación del compuesto diacetileno, o bien químicamente o bien físicamente.

Aún en otro aspecto de la invención, una lámina multicapa comprende, en orden, una primera capa que comprende un primer agente de cambio de color, una segunda capa de un plástico u otro material de barrera, y una tercera capa que comprende un segundo agente de cambio de color, en la que el primer y segundo agentes son según se definió anteriormente.

En uso de tal lámina de multicapa, se puede aplicar energía a la primera y tercera capa independientemente, formando de ese modo la misma o diferentes imágenes sobre lados opuestos de la lámina.

Descripción de la invención

El primer agente de cambio de color usado en la invención es un compuesto diacetileno activable, es decir, un compuesto que comprende un grupo diacetileno y se puede representar como $R-C\equiv C-C\equiv C-R$. Diacetilenos preferentes se pueden someter a reacciones de polimerización topoquímicas para dar polidiacetilenos que son de color visible. Compuestos de diacetileno activables son los que existen en más de una forma en relación con su capacidad de polimerizarse. Particularmente preferentes son los que pueden existir tanto en una forma sin reaccionar a luz UV y en una forma que reacciona a luz UV. Típicamente, la transformación entre estas formas se puede hacer calentando el compuesto por encima de cierto punto de activación. Esta transformación puede ser o bien irreversible o reversible. Más preferentemente diacetilenos activables dan origen a al menos dos polidiacetilenos distintos visibles, tal como una forma azul tras exposición a luz UV y después una forma roja tras calentamiento. Después los compuestos diacetilenos preferentes se desactivan, es decir, se vuelven incapaces de someterse a una reacción de cambio de color, o bien químicamente o bien físicamente, a los niveles de energía requeridos para causar el segundo y ningún tercer agente de cambio de color para cambiar de color. Los diacetilenos más preferentes derivan de ácidos de diacetileno mono y di carboxílico que se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:

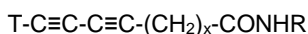


$x = 1$ a 20 ,

$T = H$, una cadena alquilo de hidratos de carbono saturada, o $-(CH_2)_y-COOH$, donde $y = 1$ a 20 .

Particularmente preferentes son derivados del ácido 10, 12-pentacosadinedioico y 10, 12-docosadinedioico.

Ejemplos de derivados adecuados incluyen mono y bis-amidas y ésteres. Los derivados más preferentes son amidas. Ejemplos de derivados de amidas preferentes se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



$x = 1$ a 20 ; y

$T = H$, una cadena alquilo de hidratos de carbono saturada, o $-(CH_2)_y-CONHR'$, donde $y = 1$ a 20 ;

R y R' son H , o una cadena alquilo que puede ser insaturada o saturada, según se representa en la fórmula C_nH_{2n+1} , donde n es de 1 a 30 .

Las cadenas insaturadas o saturadas pueden ser lineales o ramificadas o un sistema de anillo. Las cadenas también pueden comprender sustituyentes o grupos conocidos en química orgánica como $-OH$, y también heteroátomos.

Ejemplos preferentes de cadenas de alquilo lineales son los que comprenden de 6 a 22 átomos de carbono, y más preferentemente son los que están en este intervalo que tiene un número par de átomos de carbono, tales como cadenas hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo. También son preferentes cadenas insaturadas tales como cadenas propargil y oleil. Un sistema de anillo preferente es un grupo ciclopropil.

Los compuestos diacetileno de la invención son amidas. Es posible que el grupo amida se pueda sustituir por otro grupo de enlace tal como éster, tioéster, éter, tioéter, carbonilo, uretano, urea, tiourea, amina, etc. Puede haber más de uno de tales grupos.

Como se indicó anteriormente, los agentes de cambio de color se pueden aplicar sobre un sustrato en capas separadas. Si una primera capa comprende un diacetileno, otra capa puede comprender cualquier sistema conocido que genera color. Si la capa de diacetileno comprende un diacetileno que da origen a azul o rojo, es preferente que la otra capa comprenda un sistema que genere o bien amarillo, turquesa, magenta, negra o verde. Si el sistema comprende tres capas que generan color, la primera capa comprende un diacetileno que da origen a azul y rojo, y la segunda capa comprende un sistema que genera color amarillo, es preferente que la tercera capa comprenda un sistema que genere turquesa, ya que la activación de amarillo y turquesa simultáneamente dará origen a colores verdes.

Químicos adecuados para la(s) otra(s) capa(s) incluyen otros diacetilenos, particularmente diacetilenos activables que solo dan origen a colores amarillo, turquesa o verde; carbonizables; los oxianiones de metales de transición tales como molibdatos; y complejos que transfieren cargas. Particularmente preferentes son tintes leuco, que incluyen los tipos fotocromico y halocromico. Ejemplos de tintes halocromicos incluyen ftálicos, fluoranos, triarilmetanos, benzoxaminas, quinazolinas, espiropiranos, quinonas, tiazinas y oxazinas.

Si el tinte leuco es halocromico, preferentemente se usa en combinación con un agente que genera ácido o base. Son preferentes los agentes que generan ácidos, en particular agentes que generan ácidos termales (TAGs). Estos son especies que liberan ácido cuando se calientan. En la presente invención se puede usar cualquier TAG, pero es preferente usar un TAG que requiera significativamente más energía para experimentar una reacción de cambio de

color que se necesita para activar el compuesto diacetileno, y por lo tanto permite que la segunda reacción de cambio de color tenga lugar mientras causa que el compuesto diacetilo se inactive y sea incapaz de experimentar reacciones de cambio de color. Ejemplos preferentes de TAGs adecuados se describen en las patentes WO2006/108745, WO2007/088104, WO2008/110487, WO2009/010393, y WO2010/049281. Más ejemplos preferentes son los TAGs con base de complejos de sales aminas de organoboro y organosilicio según se describe en WO2006/108745. Ejemplos de tales TAGs incluyen tri-n-butilamonio borodibencilato y tri-n-butilamonio borodisalicilato.

Las capas se pueden aplicar a cualquier sustrato adecuado. Ejemplos incluyen papel, cartón corrugado, cartón, películas de polímero, tales como PET, PE y PP, particularmente películas BOPP, películas de celulosa, artículos de plástico 3D rígido, metales y papel de metales, textiles, preparaciones alimentaciones y farmacéuticas.

Cada capa se puede aplicar usando una formulación de tinta que puede ser un líquido y con base de, p. ej. agua o disolventes orgánicos o una mezcla de los dos. La tinta se puede aplicar usando cualquier técnica de cobertura adecuada. La tinta preferentemente también comprende un aglutinante. El aglutinante puede ser cualquier aglutinante adecuado. Preferentemente, el aglutinante es un aglutinante polimérico. Ejemplos de aglutinantes poliméricos adecuados incluyen polímeros acrílicos, polímeros de estireno y sus productos hidrogenados, polímeros de vinilo, poliolefinas y sus productos hidrogenados o epoxidados, polímeros de aldehído, polímeros epóxidos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros con base de sulfona y polímeros naturales y sus derivados. El aglutinante polimérico también puede ser una mezcla de aglutinantes poliméricos.

Otros componentes posibles en la formulación de tinta incluyen polímeros, agentes que absorben luz/energía, absorbentes de UV tales como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, surfactantes, agentes humectantes, promotores de secado, colorantes tales como tintes y pigmentos tradicionales, agentes de teñir, agentes fluorescentes, plastificantes, abrillantadores ópticos, agentes oxidantes o reductores, estabilizantes, agentes estabilizantes de luz, tal como aminas impedidas, modificantes reológicos tales como agentes espesantes o diluyentes, humectantes, disolventes, promotores de adhesión, agentes secuestrantes de ácido o base o retardadores.

La capa que contiene diacetileno puede ser la capa superior o inferior, o la capa del medio de un sistema de tres capas. Sin embargo, también es posible que dos o más de los químicos de cambio de color estén en la misma capa recubierta. Además, es posible para al menos uno de los químicos de cambio de color estar embebido directamente en el sustrato mejor que recubierto sobre la superficie.

El sustrato adicionalmente también puede comprender al menos una capa que no forma color. Tal capa puede comprender otros aditivos tales como agentes que absorben energía o solo aglutinante. Una capa que no forma color, si está, puede estar encima, debajo o tipo sándwich entre las capas de imagen. La capa que no forma color se puede aplicar como una tinta líquida o sistema de barniz o como una capa de película laminada o barrera.

En una multicapa laminada de la invención, la capa barrera típicamente es de un material plástico, particularmente un material de película de plástico flexible tal como PP, PET o PE. La capa de barrera puede ser transparente u opaca a todas las longitudes de onda de la luz, o solo a particulares longitudes de onda de la luz tales como UV, visible e infrarroja tal como IR cercano o medio. La capa de película de plástico/barrera flexible puede ser de un espesor en el intervalo de 1 µm a 500 µm, preferentemente de 10 µm a 100 µm, y aún más preferentemente de 20 µm a 60 µm. La capa de película de plástico/barrera flexible también puede comprender adhesivo y opcionalmente acto seguido una capa de liberación. Esta capa barrera proporciona varias características ventajosas.

Por ejemplo, las capas respectivas pueden ser de diacetileno que genera azul/rojo, una barrera, un tinte leuco amarillo (YLD) y, si se desea, un sustrato debajo de la capa YLD. Irradiación a través de la barrera causa coloración del YLD; bajo nivel de activación da un amarillo pálido, mientras que nivel más alto de activación da un amarillo oscuro y, por transferencia de calor, causa que el diacetileno cambie de color. En un ejemplo específico, amarillo y azul tipo turquesa proporcionan verde.

La activación/escaneo se puede llevar a cabo usando cualquier sistema adecuado que pueda aplicar energía al sustrato. La energía puede ser calor directo según se aplica por un cabezal de impresión termal, o radiación tal como luz. La radiación puede ser de banda ancha o monocromática, coherente o no coherente. La radiación puede estar en un intervalo de longitud de onda de 100 nm a 32 µm. Se puede proporcionar por un diodo que emite luz o una lámpara que emite radiación UV, visible o IR, o mediante un láser tal como un láser UV, visible o IR. El láser IR puede ser un láser IR CO₂ medio o un IR Nd:YAG cercano o láser fibra que funciona con una emisión de longitud de onda en el intervalo de 700 nm a 2500 nm. La fuente de luz puede ser una fuente sencilla tal como un sistema de haz dirigido o una variedad de fuentes.

Las formulaciones del sustrato y/o la tinta también pueden comprender al menos un absorbente NIR. Tal material es preferente en el sistema de escaneo que comprende un láser NIR con una emisión de longitud de onda en el intervalo 700 nm a 2500 nm. Se puede usar cualquier absorbente NIR adecuado. Es preferente que el perfil de absorbancia o I_{max} del absorbente NIR coincida aproximadamente con la longitud de onda de emisión del láser. Más preferente los absorbentes NIR tienen impacto insignificante sobre el color de fondo del sustrato. Los absorbentes NIR más preferentes incluyen: sales de cobre inorgánicas tal como hidroxifosfato de cobre (II); tintes y

5 pigmentos NIR orgánicos, tal como N, N, N, 'N'-tetrakis(4-dibutilaminofenil)-p-benzoquinona bis-hexafluor antimonio de iminio; compuestos inorgánicos no estequiométricos, tal como óxido de indio estaño reducido, o óxidos de metal dopados tal como AZO y FTO; y polímeros conductores tal como PEDOT. Las formulaciones de sustrato y/o de tinta también pueden comprender más de un absorbente NIR cada una con un perfil de absorbancia distinto, de modo que de una activación/escaneado usando láseres NIR de longitudes de onda diferentes.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1. Doble capa azul/rojo encima y amarillo debajo.

1. Tinta que genera diacetileno activable azul y rojo.

Se fabricó una formulación de tinta que comprende:

- Joncryl® LMV7085 (aglutinante)	150 g
- Agua	150 g
- Dispelair® CF49 (desespumante)	2,0 g
- Agitan® 350 (desespumante)	2,0 g
- Dispex® A40 (agente dispersante)	4,0 g
- r-ITO (absorbente NIR)	25 g
- 10, 12-DDA bis(tetradecilamida) (agente de cambio de color activable azul y rojo)	100 g
- Joncryl® 8052 (aglutinante)	345 g
- Joncryl® 8064 (aglutinante)	150 g
- Tyzor® LA (promotor de adhesión)	10 g
- Tinuvin® 1130 (agente estabilizante de luz)	25 g
- Tinuvin® 292 (agente estabilizante de luz)	12 g
- Isopropanol (retardante)	25 g

10 La tinta se preparó mediante molino de perlas.

2. Tinta que genera tinte TAG/leuco amarillo.

Se fabricó una formulación de tinta que comprende:

- Agua	79 g
- Joncryl® LMV7085 (aglutinante)	150 g
- Dispex® A40 (agente dispersante)	2 g
- Dispelair® CF49 (desespumante)	10 g
- Dietilén glicol	20 g
- BYK®-348 (surfactante)	4,0 g
- r-ITO (absorbente NIR)	25 g
- Tinte amarillo leuco	170 g
- Tri-n-butylamonio borodisalilato (TAG)	240 g
- Joncryl® 8064 (aglutinante)	200 g

La tinta se preparó mediante molino de perlas.

15 Después la tinta que forma color amarillo se aplicó a un sustrato con base de papel blanco usando un proceso de inflexión flexográfico y secando, para dar una capa con un peso de recubrimiento de aproximadamente 4-5 g.m². Después la tinta de diacetileno que forma color azul/rojo se aplicó encima de la capa amarilla, usando también un

proceso de inflexión flexográfico, y secando para dar una capa con un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 6-10 g.m⁻².

5 Después se usó un láser de CO₂ (longitud de onda 10,6 μm) a baja presión (aproximadamente <1 J.cm⁻²) para activar la capa de diacetileno. La exposición del sustrato a luz UV de 266 nm produjo una imagen azul, pero sólo en la región anteriormente expuesta a la radiación de CO₂. Exposición posterior de la imagen azul a CO₂ a baja presión (aproximadamente 1 J.cm⁻²) produjo una imagen magenta. Después la imagen magenta se transformó en una imagen roja por más exposición a radiación láser de CO₂ (aproximadamente 1 J.cm⁻²). La exposición de sustrato inactivado a CO₂ de presión alta (aproximadamente 3 J.cm⁻²). Produjo una imagen amarilla. Se obtuvo un color verde por microescaneado de puntos o líneas azules y amarillos de lado a lado, y se obtuvo una imagen naranja por activación de amarillo sobre rojo.

10 Las imágenes amarillas creadas anteriormente se expusieron a luz UV de longitud de banda 254 nm, no coherente y produjo un cambio de color insignificante, que indicaba que la alta fluencia se había desactivado o eliminado esencialmente de la mayoría de los formadores de color de diacetileno.

15 Después las imágenes anteriores se realizaron usando un láser de fibra de 1.550 nm en lugar del láser de CO₂, y se obtuvo un resultado similar.

Ejemplo 2. Triple capa – arriba azul/rojo, en medio amarillo y debajo turquesa.

Se prepararon tres formulaciones de tinta, cada una mediante molino de perlas.

1. Tinta leuco tinte/TAG que forma color turquesa:

- Joncryl® ECO 675N amonio neutralizado (ej. BASF, 320 g aglutinante)
- Texicril® S02N amonio neutralizado (ej. Scott-Bader) 300 g
- Agua 120 g
- Dispelair® CF49 10 g
- Pergascript® Blue I-2RN (ej. BASF, tinte leuco turquesa) 50 g
- Tri-n-butilamonio borodisalicilato (TAG) 200 g

2. Tinta leuco tinte/TAG que forma color amarillo:

- Joncryl® ECO 675N amonio neutralizado (ej. BASF, 320 g aglutinante)
- Texicril® S02N amonio neutralizado (ej. Scott-Bader) 300 g
- Agua 120 g
- Dispelair® CF49 10 g
- Pergascript® Yellow I-3R (ej. BASF, tinte leuco amarillo) 50 g
- Tri-n-butilamonio borodisalicilato (TAG) 200 g

20 3. Tinta de diacetileno que forma color azul y rojo:

- Joncryl® LMV 7085 150 g
- Agua 85 g
- Dispelair® CF49 1,0 g
- Agitan® 350 1,0 g
- Dispex® A40 3,5 g
- r-ITO 25 g
- ácido bis(propargilamida) 10, 12-docosadinedioico 150 g
- Paranol T-6320 215 g

ES 2 577 016 T3

- Agua	64,5 g
- Joncryl® 8052	215 g
- Isopropanol	40 g
- Tinuvin® 1130	30 g
- Tinuvin® 292	20 g

5 La tinta que forma color turquesa se aplicó a un sustrato con base de papel blanco usando un proceso de impresión flexográfica y secando, para lograr un peso de recubrimiento de aproximadamente 4-5 g.m⁻². Después la tinta que forma color amarillo se aplicó encima de la cama que forma color turquesa, usando también un proceso de impresión flexográfica, y secando para lograr un peso de recubrimiento de aproximadamente 4-5 g.m⁻². Después se aplicó la tinta de diacetileno que forma color azul/rojo encima de la capa amarilla, usando también un proceso de impresión flexográfica, y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento de aproximadamente 6-10 g.m⁻².

10 Después se llevó a cabo un escaneo a todo color usando láseres UV y NIR con emisión de longitudes de onda de 266 nm y 1.550 nm, como sigue. La capa de diacetileno se activó usando luz de 1.550 nm a aproximadamente 1 J.cm⁻². Después se usó luz de láser de 266 nm para convertir las áreas previamente activadas en imágenes azules. Después se usó la luz de láser de 1.550 nm para convertir las imágenes azules en imágenes magenta y rojo usando valores de fluencia en la región de 1-2 J.cm⁻². Después se crearon imágenes amarillas en regiones sin escaneo del sustrato usando la luz de 1.550 nm a aproximadamente 5 J.cm⁻². Después se produjeron imágenes verdes activando el turquesa y exponiendo el amarillo o regiones inactivadas a luz de 1.550 nm con una fluencia de aproximadamente 15 10 J.cm⁻².

Se obtuvieron cuadros coloreados con el siguiente coordinado CIELAB (D65, 10°)

	L*	a*	b*
Rosa	66,64	33,32	6,67
Rojo	50,91	57,48	32,41
Naranja	67,99	38,81	40,59
Amarillo	84,60	-4,16	59,22
Verde 1	75,31	-1,75	91,18
Verde 2	65,73	-6,08	79,12
Verde 3	63,48	-7,58	83,16
Azul 1	76,28	-13,96	-1,48
Azul 2	46,75	-7,85	-26,94
Púrpura	13,05	30,32	-35,38

Ejemplo 3. Triple capa – arriba azul/rojo, en medio amarillo y debajo turquesa con capa barrera de película de sándwich transparente entre las capas azul rojo y amarillo.

20 Las tintas preparadas en el ejemplo 2 se aplicaron a un sustrato. Más particularmente, la tinta que forma color turquesa se aplicó a un sustrato con base de papel blanco usando un proceso de impresión flexográfica y secando para lograr una capa con un peso de recubrimiento de 4-5 g.m⁻². Después la tinta que forma color amarillo se aplicó encima de la capa que forma color turquesa, también usando un proceso de impresión flexográfica, y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento seco de 4-5 g.m⁻².

25 Después se echó encima de la capa amarilla una capa de película de poliéster (PET) transparente autoadhesiva, de aproximadamente 36 µm de espesor. Después la tinta de diacetileno que forma color azul/rojo se aplicó encima de la capa de película de poliéster, usando también un proceso de impresión flexográfica, y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento de 6-10 g.m⁻².

30 Después se llevó a cabo un escaneo a todo color usando láser de luz de 266 nm, 405 nm y 1.550 nm, como sigue: la capa de diacetileno se activó usando luz de 1.550 nm a aproximadamente 1 J.cm⁻². Después se usó un láser de luz de 266 nm para convertir las áreas previamente activadas en imágenes azules. Después se usó la luz de 1.550 nm para convertir las imágenes azules en imágenes magenta y rojo, usando valores de fluencia en la región de 1-2 J.cm⁻². Después se crearon imágenes amarillas en regiones sin escaneo del sustrato usando la luz de 405 nm a

aproximadamente 5 J.cm^{-2} . Después se produjeron imágenes verdes exponiendo el amarillo o regiones inactivadas a luz de 405 nm con una fluencia de aproximadamente 10 J.cm^{-2} .

Ejemplo 4 – capa doble – azul/rojo con turquesa encima, y amarillo debajo.

Se creó la siguiente tinta de diacetileno azul/rojo y tinta leuco turquesa tinte/TAG:

- Joncryn® LMV 7085	150 g
- Agua	155 g
- Dispelair® CF49	1,0 g
- r-ITO	20 g
- ácido bis(propargilamida) 10, 12-docosadinedioico	110 g
- Pergascript® Blue I2RN	133 g
- SABoTBA	53,3 g
- Paranol T-6320	203 g
- Joncryn® 8052	200 g
- Isopropanol	40 g
- Tinuvin® 1130	30 g
- Tinuvin® 292	20 g

5 La tinta se preparó mediante molino de perlas.

La tinta leuco amarilla tinte/TAG según se preparó en el ejemplo 2 se aplicaron a un sustrato con base de papel blanco usando un proceso de impresión flexográfico y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento de $4\text{-}5 \text{ g.m}^{-2}$. Después la tinta azul/rojo y turquesa se aplicó encima de la capa que forma amarillo usando un proceso de impresión flexográfico y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento seco de $6\text{-}10 \text{ g.m}^{-2}$.

10 Después se llevó a cabo un escaneo a todo color usando láseres de luz de 266 nm y 1.550 nm, como sigue. La capa de diacetileno se activó usando luz de 1.550 nm a aproximadamente 1 J.cm^{-2} . Después se usó luz de láser de 266 nm para convertir las áreas previamente activadas en imágenes azules. Después se usó la luz de láser de 1.550 nm para convertir las imágenes azules en imágenes magenta y rojo usando valores de fluencia en la región de $1\text{-}2 \text{ J.cm}^{-2}$. Después se crearon imágenes amarillas en regiones sin escaneo del sustrato usando la luz de 1.550 nm a aproximadamente 5 J.m^{-2} . Después se produjeron imágenes verdes exponiendo el amarillo o regiones inactivadas a luz de 1.550 nm con una fluencia de aproximadamente 10 J.cm^{-2} .

Ejemplo 5 - Doble capa – arriba azul/rojo con turquesa, y amarillo debajo con capa barrera de película de sándwich transparente entre las capas azul/rojo con turquesa y amarillo.

20 La tinta que forma el color amarillo según se preparó en el ejemplo 2 se aplicó a un sustrato con base de papel blanco usando un proceso de impresión flexográfico y secando, para lograr una capa con un peso de recubrimiento de $4\text{-}5 \text{ g.m}^{-2}$. Después se echó encima de la capa amarilla una capa de película de poliéster (PET) transparente autoadhesiva, de aproximadamente $36 \mu\text{m}$ de espesor. Después la tinta azul/rojo con turquesa según se preparó en el ejemplo 4 se aplicó encima de la capa de película de poliéster y se secó para lograr una capa con un peso de recubrimiento de $6\text{-}10 \text{ g.m}^{-2}$.

25 Después se llevó a cabo un escaneo a todo color usando láser de luz de 266 nm, 405 nm y 1.550 nm, como sigue: la capa de diacetileno se activó usando luz de 1.550 nm a aproximadamente 1 J.cm^{-2} . Después se usó un láser de luz de 266 nm para convertir las áreas previamente activadas en imágenes azules. Después se usó la luz de 1.550 nm para convertir las imágenes azules en imágenes magenta y rojo, usando valores de fluencia en la región de $1\text{-}2 \text{ J.cm}^{-2}$. Después se crearon imágenes amarillas en regiones sin escaneo del sustrato usando la luz de 405 nm a aproximadamente 5 J.cm^{-2} . Después se produjeron imágenes verdes activando la capa turquesa sobre la imagen amarilla usando luz de 405 nm a aproximadamente 10 J.cm^{-2} .

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una imagen sobre un sustrato en o sobre el que hay al menos dos agentes de cambios de color diferentes, es decir
 5 un primer agente de cambio de color que es un diacetileno activable capaz de dar origen a al menos dos colores diferentes; y
 un segundo agente de cambio de color que comprende un generador de ácido termal y un tinte leuco que es capaz de dar origen a al menos un color diferente que se logra con el primer agente de cambio de color; y que comprende aplicar energía al sustrato de modo que se genere una imagen; preferentemente en el que los dos colores diferentes son azul y rojo.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que el primer y segundo agentes de cambio de color pueden generar color cada uno independientemente.
3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones preferentes, en el que el segundo agente de cambio de color es capaz de dar origen a colores amarillo, turquesa, magenta, negro, y/o verde.
- 15 4. Un método según cualquier reivindicación preferente, en el que el generador de ácido termal es una sal amina o un complejo de órganoboro o órganosilicio.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones preferentes, en el que la energía que se requiere para activar el primer agente de cambio de color no causa o significativamente no causa reacción de cambio de color en el segundo agente de cambio de color.
- 20 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la energía que se requiere para causar que el segundo agente de cambio de color cambie de color, y causa que el primer agente de cambio de color se vuelva esencialmente permanentemente desactivado con respecto a cualquier otra reacción de cambio de color.
- 25 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que también se incluye un agente que absorbe energía en o sobre el sustrato, preferentemente en el que el aditivo que absorbe radiación tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 410 nm o de 700 nm a 2.500 nm.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer y segundo agentes de cambio de color están en diferentes capas del sustrato.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que hay en o sobre el sustrato un tercer agente de cambio de color que es capaz de formar un color diferente a partir del primer y segundo agente.
 30
10. Un método según la reivindicación 9, en el que el tercer agente es una tercera capa, preferentemente en el que hay una capa que comprende un agente que forma color azul y rojo, una capa que comprende un agente que forma color amarillo y una capa que comprende un agente que forma color turquesa.
- 35 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la energía comprende radiación que tiene una longitud de onda en el intervalo de 100 nm a 32 μ m, preferentemente en el que la radiación se suministra mediante una lámpara, láser o diodo, o una variedad de ellos.
12. Un sustrato sobre o en el que hay un primer agente de cambio de color según se definió en la reivindicación 1 y un segundo agente de cambio de color según se definió en cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4.
- 40 13. Un sustrato según la reivindicación 12, en el que el primer y segundo agentes de cambio de color están en capas diferentes del sustrato.
14. Un sustrato según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, que también comprende un aditivo absorbente de energía preferentemente en el que el aditivo absorbe radiación que tiene una longitud de onda en el intervalo de 700 nm a 2.500 nm.
- 45 15. Una lámina multicapa que comprende, en orden, una primera capa que comprende un primer agente de cambio de color, una segunda capa de un plástico u otro material de barrera, y una tercera capa que comprende un segundo agente de cambio de color, en la que el primer y segundo agentes son según se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, preferentemente que adicionalmente comprende, en cualquiera o en ambas de sus caras, adhesivo y, opcionalmente, una capa de liberación.
16. Un laminado según la reivindicación 15, en la forma de una cinta, parche o variedad de etiquetas.

17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el sustrato está en la forma de un laminado multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, y en el que la energía se aplica a la primer y tercera capa independientemente, formando así la misma o diferentes imágenes en lados opuestos del laminado.