

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 706**

51 Int. Cl.:

D21H 17/03 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

D21H 21/40 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009** **PCT/GB2009/051066**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010** **WO10026408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009** **E 09785529 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2331751**

54 Título: **Papel para generar imágenes por láser**

30 Prioridad:

03.09.2008 GB 0815999

02.04.2009 GB 0905785

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 706 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

Papel para generar imágenes por láser

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a nuevos métodos para hacer un sustrato de papel que comprende un formador de color que es capaz de sufrir una reacción de cambio de color activada por luz, y a sustratos de papel que se pueden obtener por estos métodos.

Antecedentes de la invención

- 10 Los documentos WO02/074548, WO06/018640, WO07/045912 enseñan papel en el que la superficie se ha revestido con una tecnología de cambio de color activado por luz. La tecnología del cambio de color activado por luz se formula primeramente en una tinta líquida junto con un aglutinante y vehículo líquido compatible. Después, la tinta líquida se aplica como revestimiento sobre el papel usando una técnica de impresión tal como la flexografía. El secado del sustrato después elimina el vehículo para dejar la tecnología de cambio de color activado por luz unida a la superficie del papel por el aglutinante. Esta técnica tiene varios inconvenientes tales como el uso de una etapa de impresión antieconómica y que requiere tiempo.

- 15 El documento US6306493 enseña productos de papel y cartón que comprenden polímeros micronizados tales como poliésteres aromáticos lineales y/o poliarilenos lineales como el material absorbente y el material para la carbonización. Sin embargo, este método solo produce marcas de quemado marrón con escala de grises.

El documento WO98/07298 describe películas de grabación en las que se generan imágenes.

Resumen de la invención

- 20 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para hacer un sustrato de papel que comprende un formador de color que es capaz de sufrir una reacción de cambio de color activada por luz, en donde el formador de color se aplica al sustrato de papel durante la fabricación de dicho sustrato de papel, y el formador de color es un oxoanión de metal, un compuesto orgánico molecular o una combinación de los mismos, en donde el formador de color se aplica al sustrato de papel en la etapa de encolado de la fabricación, y/o en donde el formador de color se incorpora en el cuerpo del sustrato del papel.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sustrato de papel que se puede obtener por un método de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

- 30 Los autores de la invención han encontrado que determinados agentes de cambio de color activado por luz (en lo sucesivo denominados "formadores de color") se pueden incluir en el papel, es decir, sustratos hechos de pastas celulósicas, cuando se está haciendo el papel. El resultado son sustratos de papel en los que se pueden generar imágenes directamente usando luz, sin necesidad de una segunda aplicación de impresión. El hecho de que los formadores de color se puedan incorporar de esta forma es sorprendente puesto que la fabricación de papel implica etapas de procesamiento físico y químicos duros, que podrían potencialmente degradar los formadores de color cuando se aplican al papel. Los formadores de color usados en la presente invención también son ventajosos puesto que producen marcas multicolores y marcas negras en lugar de marcas de quemado marrones.

Descripción detallada de la invención

- 40 Los sustratos de papel de la presente invención son materiales hechos sustancialmente de pasta celulósica, que puede derivar principalmente de madera, productos textiles y determinadas hierbas tales como lino, y ser procesada en láminas flexibles o rollos por depósito de una suspensión acuosa. La expresión "sustratos de papel" abarca todos los sustratos de pasta celulósica de tipo "no tejido" tales como papel, cartón, cartulina y cartón ondulado.

- 45 Los sustratos de papel en general consisten en pasta celulósica obtenida por medio mecánico y/o químico y, si se desea, fibras sintéticas y auxiliares, tales como cargas, aglutinantes para el encolado, adyuvantes de retención, abrillantadores ópticos y colorantes. Los formadores de color usados en la presente invención se pueden incorporar en el cuerpo del papel de varias formas. Se pueden mezclar, por ejemplo, con la pasta química y/o mecánica en forma seca. Alternativamente, se pueden mezclar con pasta papelera fibrosa hecha a partir de pasta química y/o mecánica. Se logra igualmente una distribución homogénea de los formadores de color si se añaden a los componentes individuales de los auxiliares de fabricación del papel. Se prefiere en particular añadir los formadores de color al aglutinante necesario para el encolado del papel. Sin embargo, también se puede retrasar la adición de los formadores de color hasta que la pasta papelera fibrosa se mezcla con los auxiliares de fabricación del papel. La pasta papelera acabada después va a una máquina de fabricación de papel.

El papel sin refinar con los formadores de color, en general se reviste una o más veces en uno o ambos lados. Igualmente se pueden incorporar los formadores de color en el material de revestimiento. El material absorbente también se puede incorporar en el producto de papel o cartón mediante revestimiento del papel sin refinar sin material absorbente, usando una composición de revestimiento que incluye el formador de color. Esto se puede

hacer en la etapa de terminación del proceso de fabricación del papel rechazando de esta forma la necesidad de una etapa de impresión separada durante el procesamiento corriente abajo.

Los materiales fibrosos usados, aparte de la pasta mecánica y química, son pastas mecánicas particularmente modificadas, tales como pasta termomecánica y pasta químio-termomecánica y/o mezclas de estos tipos de pastas. Además, también es posible usar pasta química reciclada de papel usado. Las fibras mencionadas también pueden comprender una proporción de fibras artificiales, en particular, derivados de celulosa, éteres de celulosa, acetato de celulosa, fibras de viscosa y fibras de carbono, polietileno y polipropileno, poli(alcohol vinílico), (co)polímeros de acrilonitrilo y poliamidas, p. ej., fibras de aramida resistentes al calor.

Para mejorar la lisura, imprimibilidad y opacidad del papel, se añaden cargas, tales como CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , ZnS , SiO_2 , yeso, TiO_2 , arcillas y caolín, a los materiales de partida fibrosos. Estas cargas también se usan como pigmentos de revestimiento para mejorar la calidad de la superficie, en composiciones de revestimiento o revestimientos de alto brillo.

Otro constituyente importante de los auxiliares de fabricación de papel son los aglutinantes, tales como almidón, caseína, proteínas, dispersiones plásticas, aprestos de resina, etc., para el refuerzo de la estructura de fibra, unir cargas y pigmentos, aumentar la resistencia al agua y mejorar la capacidad de inscripción e impresión.

Se obtienen resultados de generación de imágenes particularmente buenas si el aglutinante se mezcla con los formadores de color y esta mezcla se mezcla con la pasta mecánica y/o química, en forma sólida o líquida.

Los aglutinantes que son particularmente adecuados son aprestos exentos de disolventes que también se usan en el revestimiento de papel, revestimiento e impregnación. Los aglutinantes preferidos son aprestos de resinas catiónicas, colofonia, ésteres de colofonia modificados, alquildicetenos y diacrilatos de alquilo sintéticos. Otros aglutinantes útiles son dispersiones plásticas basadas en acetato de vinilo y basadas en resinas de acrilato, y en particular, dispersiones solubles en agua de poli(alcohol vinílico), poli(éter de vinilo y metilo), sales y copolímeros de poli(ácido acrílico), polivinilpirrolidona y éteres de celulosa solubles en agua. En el caso de papel revestido, el papel sin refinar preferiblemente se reviste con aglutinantes de una amplia variedad de copolímeros de estireno y butadieno. Los aglutinantes mencionados antes se pueden usar también en el acabado del papel.

Los adyuvantes de retención usados durante la fabricación del papel para retener los finos y cargas son, en particular, sulfato de aluminio y compuestos catiónicos sintéticos, tales como polímeros de etilenimina.

Es aconsejable usar dispersantes puesto que los formadores de color deberían distribuirse de forma muy homogénea en el cuerpo del papel de modo que se pueda obtener la generación de imágenes uniformes y claras. Los ejemplos de dispersantes adecuados son Byk 410 (Byk-Chemie), Laponite RD/RDS (Laporte), Calgon neu (BK Ladenburg) y Polysalz SK (BASF).

Dependiendo de la calidad del papel en el cuerpo del papel, con frecuencia se añaden abrillantadores ópticos para aumentar la blancura.

Aparte de colorantes y pigmentos para la coloración del cuerpo del papel o para usar en composiciones de revestimiento, en una realización preferida para la coloración de la superficie, el papel también puede contener retardantes de llama.

Aparte de los auxiliares de fabricación del papel (que incluyen los descritos antes), también se pueden añadir otros aditivos no mencionados aquí a la pasta papelera.

El sustrato de papel que comprende formadores de color, se puede usar en cualquier sector donde el papel hasta ahora se haya impreso usando procedimientos convencionales de chorro de tinta o marcado por láser por ablación de tintas de impresión. Las inscripciones e imágenes distintivas se pueden hacer con ayuda de luz láser en, por ejemplo, etiquetas, cualquier tipo de papel de envasado para productos domésticos y bienes de consumo, papel de regalo, envasado de cigarrillo y cosméticos, incluso en posiciones que son difíciles de acceder.

Otro sector de aplicación importante para la inscripción por láser es en productos gráficos que tienen marcado permanente y a prueba de falsificaciones, a la vez que también cumplen las altas demandas estéticas para la impresión de envasado de alta calidad.

En los productos de diseño gráfico, el marcado por láser directo, codificados e inscripciones de producto de papel o cartón no es posible sin la impresión de campos adicionales (áreas de negro y blanco) para ver cualquier contraste. De acuerdo con la presente invención, los productos gráficos hechos de papel que contiene formadores de color se pueden marcar incluso en posiciones que son de difícil acceso.

Otra aplicación de esta invención es en papeles de títulos/valores y papeles financieros, por ejemplo: papeles de bancos para usar en moneda, billetes de banco, cheques y similares, facturas, tickets, etiquetas y documentos de seguridad tales como pasaportes, licencias y similares.

Los productos de papel y productos de cartón marcados se pueden además posteriormente imprimir y procesar más,

por ejemplo, por revestimiento de la superficie, laminación o sellado, sin ningún efecto adverso en su capacidad de marcado. De hecho, el sustrato de papel que comprende formadores de color se puede además imprimir encima con tintas tradicionales y aplicar encima formulaciones de revestimiento de la superficie usando técnicas tales como chorro de tinta y flexografía y similares.

- 5 Los productos de papel que comprenden los formadores de color de la presente invención también se pueden usar en construcciones de multicapas, tales como laminados. La luz puede pasar a través de muchos sustratos, permitiendo crear o insertar imágenes encubiertas o manifiestas en la estructura de multicapas. Los sustratos también pueden ser opacos en regiones distintas de la longitud de onda de la luz que se irradia.

10 Los formadores de color usados en la presente invención son oxoaniones de metales y compuestos orgánicos moleculares tales como los enseñados en los documentos WO06/129086, WO07/045912, WO02/068205, WO06/129078, WO04/043704, WO02/074548, WO06/018640, WO07/063339 y WO06/051309. Por "compuesto orgánico molecular" se entiende cualquier molécula orgánica que existe en forma de una molécula discreta, en contraposición a en forma de cadenas poliméricas con unidades que se repiten. Se pueden usar diacetilenos, como se detalla más adelante. El "compuesto orgánico molecular" se refiere a los monómeros usados para formar los

15 diacetilenos en su forma pre-polimerizada. Los oxoaniones de metales preferidos incluyen molibdatos y boratos. Se prefieren en particular octamolibdatos y metaboratos. Son todavía más preferidos en particular el octamolibdato de amonio y metaborato de sodio. Los compuestos orgánicos moleculares preferidos son diacetilenos, colorantes leuco y agentes de transferencia de carga. Se puede usar cualquier combinación de estos, o cualesquiera otros formadores de colores.

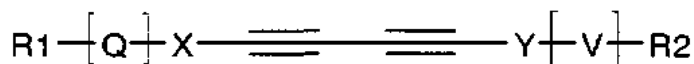
- 20 Se puede usar en la presente invención cualquier diacetileno o combinación de diacetileno y otras sustancias capaces de sufrir una reacción de cambio de color tras exposición a la luz.

Los compuestos de diacetileno son sustancias que incluyen al menos un grupo diacetileno, es decir, $-C\equiv C-C\equiv C-$. Son particularmente preferidos los compuestos de diacetileno que presentan una reacción de cambio de color policrómico. Estos compuestos típicamente son inicialmente incoloros pero cuando se exponen a la luz adecuada,

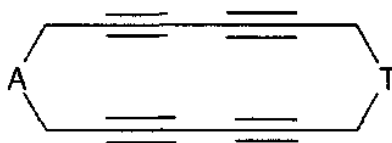
25 tal como una luz ultravioleta, experimentan una reacción de cambio de color para producir un color azul. Algunos diacetilenos en su forma azul se pueden exponer a estímulos adicionales tales como calor o luz del infrarrojo cercano, que convierte la forma azul en una forma magenta, roja, amarilla y verde.

Los ejemplos específicos de compuestos de diacetileno que se pueden usar en la presente invención se dan en las solicitudes de patente publicadas número WO2006/018640, WO2009/081385 y WO2009/093028.

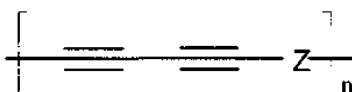
- 30 Los ejemplos adicionales incluyen los representados por las siguientes estructuras generales:



o

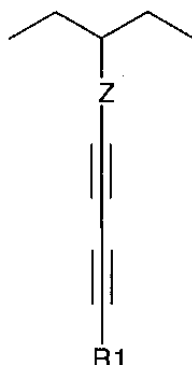


o



o

35



en donde,

X e Y son grupos de tipo alquileo de cadena lineal o ramificada, divalentes $(-\text{CH}_2-)_n$ en donde $n = 0$ a 24, o un grupo de tipo fenileno divalente $(-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ en donde $n = 0$ a 1 o una combinación de ambos tipos;

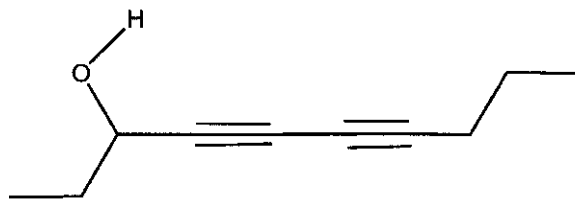
- 5 Q y V, si están presentes, son grupos puente divalentes tales como grupos $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{NHR}'$ (en donde R' es hidrógeno o alquilo), amida, éster o tioéster, carbonilo o carbamato;

R1 y R2 son H o alquilo;

A y T son grupos divalentes que pueden ser un tipo alquileo o fenileno tales como X o Y, o un tipo puente tales como Q o V, o una combinación de ambos tipos, X o Y que además comprende un grupo Q o V;

- 10 Z es un grupo divalente tal como X o Q o una combinación de ambos, X que además comprende un grupo Q, o Z puede no estar presente, y n es de 2 a 20.000.000.

Los grupos X e Y están opcionalmente sustituidos, preferiblemente en la posición α , β o γ con respecto al grupo diacetileno. Por ejemplo, puede haber un grupo α -hidroxi, como se muestra en la siguiente fórmula:



- 15 El diacetileno puede ser simétrico o no simétrico.

Q y V están opcionalmente sustituidos con grupos tales como amina, alcohol, tiol o ácido carboxílico. Pueden estar presentes tanto Q como V, o alternativamente, solo Q.

- 20 Cuando R1 y R2 en los compuestos anteriores son alquilo, pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden comprender además otros grupos funcionales conocidos en química orgánica tales como alcohol, amina, ácido carboxílico, sistemas de anillos aromáticos y grupos insaturados tales como alquenos y alquinos.

Los grupos R1, R2, Q, V, X e Y pueden comprender grupos iónicos, que pueden ser aniónicos o catiónicos. Los ejemplos incluyen grupos sulfato $(-\text{SO}_3^-)$ y grupos amonio. Los grupos iónicos pueden tener cualquier contraión adecuado. El diacetileno puede ser aniónico, catiónico, no iónico o de ion híbrido.

- 25 Los ejemplos de compuestos de diacetileno adicionales son ácidos diacetileno-carboxílicos y sus derivados. Compuestos ácidos diacetileno-carboxílicos particularmente preferidos son el ácido 10,12-pentacosadiinoico y ácido 10,12-docosadiinoico y sus derivados. Ejemplos adicionales incluyen: ácido 5,7-dodecadiinoico, ácido 4,6-dodecadiinoico, ácido 5,7-icosadiinoico, ácido 6,8-henicosadiinoico, ácido 8,10-henicosadiinoico, ácido 10,12-henicosadiinoico, ácido 10,12-heptacosadiinoico, ácido 12,14-heptacosadiinoico, ácido 2,4-heptadecadiinoico, ácido 4,6-heptadecadiinoico, ácido 5,7-hexadecadiinoico, ácido 6,8-nonadecadiinoico, ácido 5,7-octadecadiinoico, ácido 10,12-octadecadiinoico, ácido 12,14-pentacosadiinoico, ácido 2,4-pentadecadiinoico, ácido 5,7-tetradecadiinoico, ácido 10,12-tricosadiinoico, ácido 2,4-tricosadiinoico, y sus derivados. También se prefieren los compuestos dioles y alcoholes de diacetileno y sus derivados, los ejemplos incluyen: 5,7-dodecadiin-1,12-diol, 5,7-icosadiin-1-ol, 2,4-heptadecadiin-1-ol, 2,4-hexadiin-1,6-diol, 3,5-octadiin-1,8-diol, 4,6-decadiin-1,10-diol, 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol, ácido 14-hidroxi-10,12-tetradecadiinoico. Otros incluyen 1,6-difenoxi-2,4-hexadiino, 1,4-difenilbutadiino, 1,3-heptadiino, 1,3-hexadiino y 2,4-hexadiino.
- 30
- 35

Se puede usar una combinación de diferentes diacetilenos. Una combinación particularmente preferida es la de ácido 10,12-pentacosadiinoico o ácido 10,12-docosadiinodioico y sus derivados y 2,4-hexadiin-1,6-diol. El ácido 10,12-pentacosadiinoico puede producir azul, rojo y amarillo. El 2,4-hexadiin-1,6-diol puede producir color cian. La activación del ácido 10,12-pentacosadiinoico a amarillo y el 2,4-hexadiin-1,6-diol a cian simultáneamente da lugar a verde.

Un compuesto diacetileno que es "activable", es decir, tiene una primera forma sólida que es relativamente no reactiva frente a la luz, pero tras la "activación" se transforma en una segunda forma que es relativamente reactiva frente a la luz, y por lo tanto es capaz de sufrir una reacción de cambio de color para crear una imagen visible, tiene utilidad particular en la presente invención. Sin estar limitado por la teoría, la activación podría ser una

recristalización, modificación de forma cristalina, combinación de cocrisales o un proceso de fusión/resolidificación.

Los diacetilenos activables de forma reversible que pueden cambiar entre las formas inactivada y activada en respuesta a un estímulo o a la eliminación de un estímulo también forman parte de la presente invención.

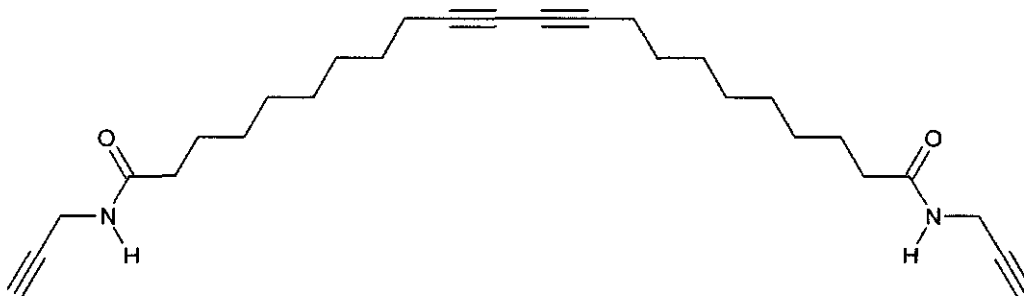
Los diacetilenos particularmente preferidos son aquellos que después de activación inicial por fusión y resolidificación son incoloros, pero se vuelven azules cuando se exponen a la luz, en particular a la luz UV. Los compuestos de diacetileno más preferidos son ácidos carboxílicos y derivados de los mismos donde:



bien R y/o R' comprenden un grupo COX,

donde X es: -NHY, -OY, -SY, donde Y es H o cualquier grupo que comprende al menos un átomo de carbono.

Son también particularmente preferidos los derivados en los que el grupo ácido carboxílico se ha funcionalizado en una amida, éster o tioéster, siendo las amidas particularmente preferidas. Estos se pueden hacer fácilmente haciendo reaccionar un ácido diacetileno-carboxílico con un agente de cloración tal como cloruro de oxalilo y después haciendo reaccionar el cloruro de ácido diacetilénico con un compuesto nucleófilo tal como una amina, alcohol o tiol. Un compuesto ácido diacetileno-carboxílico particularmente preferido es el ácido 10,12-docosadiinodioico y sus derivados tales como amidas, ésteres, tioésteres y similares. Los derivados del ácido 10,12-docosadiinodioico particularmente preferidos en especial son amidas. Un derivado de amida del ácido 10,12-docosadiinodioico todavía particularmente preferido es la propargilamida en la que al menos uno, preferiblemente ambos grupos ácido carboxílico se han transformado en la propargilamida, como se muestra a continuación:



Las propargilamidas se hacen haciendo reaccionar ácidos carboxílicos con propargilamina. Otras aminas preferidas que se pueden usar para crear amidas adecuadas incluyen: dipropargilamina y 1,1-dimetilpropargilamina.

El diacetileno activable en general se usa junto con un agente que absorbe luz del NIR, que es un compuesto que absorbe luz en el intervalo de longitud de onda de 700 a 2500 nm.

Una fuente de luz del NIR, tal como un láser de fibra de NIR, se usa para calentar el diacetileno solo en zonas donde se requiere la imagen. Después se usa una fuente de luz UV, tal como una lámpara germicida, para inundar el sustrato de papel con luz UV. Sin embargo, el compuesto de diacetileno solo sufre una reacción de cambio de color para crear una imagen en las zonas que se expusieron inicialmente a la luz del NIR. Las zonas del revestimiento no expuestas a la luz del NIR sufren una reacción de cambio de color insignificante, permanecen esencialmente incoloras, y son estables frente a la radiación de fondo. Se puede usar un cabezal de impresión térmico para iniciar la etapa de preactivación basada en calor.

Los ejemplos específicos de agentes que absorben luz en el NIR incluyen:

- i. Agentes orgánicos que absorben en el NIR
- ii. Polímeros "conductores" que absorben en el NIR
- iii. Agentes inorgánicos que absorben en el NIR

iv. Agentes de absorción inorgánicos no estequiométricos.

Los agentes que absorben en el NIR particularmente preferidos son aquellos que no tienen esencialmente absorción en la región visible del espectro (de 400 a 700 nm) y por lo tanto dan lugar a revestimientos que aparecen visiblemente incoloros.

- 5 Los agentes orgánicos que absorben en el NIR se conocen como colorantes/pigmentos de NIR. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a: familias de metaloporfirinas, metalotiofenos y politiofenos, metaloftalocianinas, variantes de aza de estos, variantes anilladas de estos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimionios, cianinas e indolenino-cianinas.

- 10 Los ejemplos de compuestos orgánicos que se pueden usar en la presente invención se enseñan en el documento US6911262, y se dan en "Developments in the Chemistry and Technology of Organic dyes", J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984, y "Infrared Absorbing Dyes", M Matsuoka (ed), New York: Plenum Press, 1990. Se pueden encontrar ejemplos adicionales de los colorantes o pigmentos de NIR de la presente invención en la serie Epolight[™] suministrada por Epolin, Newark, NJ, EE.UU.; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, EE.UU.; la serie Lumogen[™] suministrada por BASF, Alemania, en particular Lumogen[™] IR765 y IR788; y la serie Pro-Jet[™] de colorantes suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, Reino Unido, en particular Pro-Jet[™] 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Se enseñan ejemplos adicionales en WO08/050153.

Los ejemplos de polímeros "conductores" que absorben en el NIR incluyen PEDOT tales como el producto Baytron[®] P suministrado por HC Starck. Se enseñan ejemplos adicionales en el documento WO05/12442.

- 20 Los ejemplos de agentes inorgánicos que absorben en el NIR incluyen sales de cobre (II). Se prefiere en particular el hidroxil-fosfato de cobre (II) (CHP). Se enseñan ejemplos adicionales en el documento WO05/068207. El CHP se prefiere en particular en combinación con un láser de fibra de NIR que trabaja con una longitud de onda de aproximadamente 1 micrómetro.

- 25 Los ejemplos de agentes de absorción inorgánicos no estequiométricos incluyen óxido de indio y estaño reducido, óxido de antimonio y estaño reducido, nitrato de titanio reducido y óxido de cinc reducido. Se enseñan ejemplos adicionales en el documento WO05/095516. Se prefiere en particular el óxido de indio y estaño reducido en combinación con un láser de 1550 nm a 2500 nm.

Se prefiere en particular si el perfil de absorción del agente que absorbe en el NIR se corresponde aproximadamente con la o las longitudes de onda de emisión de la fuente de luz de NIR usada.

- 30 Otros agentes que absorben luz que se pueden usar, en lugar del agente que absorbe en el NIR, incluyen agentes que absorben luz UV (120 a 400 nm), visible (400 a 700 nm) y del infrarrojo medio (~10,6 micrómetros). Los ejemplos incluyen colorantes/pigmentos, absorbentes de UV y agentes de tipo Iridin.

- 35 Se pueden usar agentes de transferencia de carga junto con un diacetileno en la presente invención. Estos son sustancias que inicialmente son incoloras pero reaccionan con protones (H⁺) para producir una forma coloreada. Los agentes de transferencia de carga que forman parte de la presente invención, incluyen compuestos conocidos como carbazoles y se describen ejemplos adecuados en el documento WO2006/051309. También se pueden usar agentes de transferencia de carga conocidos por los expertos en la técnica, tales como colorantes leuco. Los agentes de transferencia de carga normalmente se usan en combinación con otras sustancias tales como agentes que absorben luz que pueden ser de longitud de onda específica, agentes que generan calor, agentes que generan ácido y similares.

Una combinación particularmente preferida para usar en esta invención es un diacetileno tal como el ácido 10,12-pentacosadiinoico o ácido 10,12-docosadiinodioico (o un derivado de los mismos), para dar azul y rojo, con un agente de transferencia de carga que genera verde.

- 45 Los colorantes leuco pueden ser cualquier serie de colorantes que presenten cambio o formación de color tras exposición a determinados tipos de radiación. Los ejemplos no limitantes de colorantes leuco adecuados incluyen fluoranos, ftalidas, amino-triarilmetanos, aminoxantenos, aminotioxantenos, amino-9,10-dihidro-acridinas, aminofenoxazinas, aminofenotiazinas, aminodihidro-fenazinas, aminodifenilmetanos, ácidos aminohidrocinnámico (cianoetanos, leuco-metinas) y los correspondientes ésteres, 2-(p-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazoles, indanonas, leuco-indaminas, hidrozinas, colorantes leuco-indigoides, amino-2,3-dihidroantraquinonas, tetrahalogeno-p,p'-bifenoles, 2-(p-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazoles, fenetilaminas, precursores de ftalocianinas (tales como los disponibles en Sitaram Chemicals, India), y mezclas de los mismos. El ensayo experimental ha mostrado que los colorantes basados en fluorano son una clase de colorantes leuco que presentan propiedades deseables. Además, las ftalidas y los aminotriarilmetanos también pueden ser deseables para usar en determinadas aplicaciones. Se describen colorantes leuco adecuados en "Dyestuffs and Chemicals for Carbonless Copy Paper" presentado en Coating Conference (1983, San Francisco, CA pág. 157-165) por Dyestuffs and Chemicals Division de Ciba-Geigy Corp Greenboro, NC. Se entiende que algunos colorantes leuco presentan halocromía y son incoloros en medio neutro o alcalino, pero se convierten en coloreados cuando reaccionan con una sustancia ácida, donadora de

- protones o aceptora de electrones. Los ejemplos adecuados incluyen compuestos tales como compuestos de trifenilmetanoftalida, compuestos de azaftalida, compuestos de isoindolida-ftalida, compuestos de vinilftalida, compuestos de espiropirano, compuestos de lactama de rodamina, compuestos de lactona y dilactona, azul de benzoil-leuco-metileno (BLMB), derivados de bis-(p-di-alkilaminoaril)metano, xantenos, indolilos, auraminas, compuestos de cromenindol, compuestos de pirolo-pirrol, compuestos de fluoreno, y compuestos de fluorano y bisfluorano, siendo preferidos los compuestos de fluorano. Los productos colorantes leuco comerciales particularmente preferidos incluyen la variedad Pergascript hecha por Ciba Speciality Chemicals, Basel, Suiza, los de Yamada Chemical Co. Ltd, Kyoto, Japón, los comercializados por Nippon Soda y los suministrados por BF Goodrich Corp., Cincinnati, OH.
- 5 Se enseñan ejemplos adicionales de sistemas formadores de color de tipo colorante leuco adecuados en los documentos EP1827859, WO2006052843 y WO2007114829.
- Se pueden usar agentes carbonizables en la presente invención. Estos son agentes que se carbonizarán o sufrirán una reacción de caramelización para dar una marca de contraste. Los ejemplos incluyen hidratos de carbono, polisacáridos, azúcares, gomas, almidones y similares. Ejemplos adicionales incluyen: glucosa, sacarosa, polidextrosa, maltodextrina (de cualquier DE), goma de algarrobilla, goma guar, almidón, hidratos de carbono reductores y alginatos y similares. Se prefiere si el agente carbonizable se usa en combinación con una base tal como bicarbonato sódico. Se prefiere en particular si se usa metaborato sódico en combinación con un agente carbonizable.
- 15 Otros componentes que se pueden añadir incluyen compuestos que comprenden grupos nucleófilos tales como aminas. Los ejemplos incluyen etanolamina y aminoácidos y aminocarbhidratos tales como glicina y D-glucosamina. También se pueden añadir sales de amonio tales como sulfato amónico y fosfato amónico dibásico. Se enseñan ejemplos adicionales en los documentos WO2008083912 y WO2008107345.
- 20 Se enseñan otros procesos químicos de cambio de color para usar en la presente invención en los documentos WO2009/003976, WO2002/006058, US6903153, WO2007/114829, WO2006/063165, US20070098900, WO2007/088104, EP2085437, WO2009/024497, WO2009/010405, WO2009/010393, WO2008107345, WO2008083912, WO2007088104, WO2007031454 y WO2007012578.
- 25 El sustrato también puede comprender un agente de generación térmica o fotogeneración de ácido o base. Un agente de fotogeneración de ácido es una sustancia que por exposición a la luz genera un entorno ácido, normalmente liberando protones. Un agente de generación térmica de ácido es una sustancia que por exposición al calor genera un entorno ácido, normalmente liberando protones. Los ejemplos de generadores de ácido preferidos incluyen compuestos de tipo "onio" tales como sales de sulfonio o yodonio, y triflatos. Los ejemplos incluyen los productos de Cyacure suministrados por Dow. Se prefiere en particular incluir un generador de ácido cuando se usan colorantes leuco halocrómicos o agentes de transferencia de carga.
- 30 A la inversa, un agente de fotogeneración de base es una sustancia que por exposición a la luz genera un entorno básico, normalmente mediante la depuración de protones. Un agente de generación térmica de base es una sustancia que por exposición al calor genera un entorno básico, normalmente por depuración de protones.
- 35 La luz usada para generar imágenes en los sustratos de la presente invención, puede tener una longitud de onda de emisión en la región de 120 nm a 20 micrómetros. Puede ser monocromática o de banda ancha. Puede ser radiación láser o no coherente. La radiación láser puede ser de onda continua o pulsada. El láser puede ser láser de UV, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo medio. El láser puede ser un láser de CO₂, un láser de fibra, un láser de Nd:YAG, un láser de estado sólido, un láser de excímeros, un láser de diodos o una matriz de diodos.
- 40 Se prefiere en particular la radiación láser ya que los láseres se pueden controlar por ordenador con el programa informático adecuado para producir impresión digital. La imagen producida puede ser texto legible por seres humanos, dibujos o dispositivos, o códigos legibles mediante máquinas tales como códigos de barras y similares.
- 45 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se hicieron usando tanto pasta química como pasta termomecánica.

Ejemplo 1

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

- 50 Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

Octamolibdato amónico 5% (antes Climax Molybdenum)

Se generó la imagen en el papel usando un láser de CO₂ de 30 W Videojet 3320 para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina.

Ejemplo 2

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

- 5 Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

Metaborato sódico tetrahidrato 10% (antes Aldrich)

Se generó la imagen en el papel usando un láser de CO₂ de 30 W Videojet 3320 para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina.

10 Ejemplo 3

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

- 15 Octamolibdato amónico 5% (antes Climax Molybdenum) e hidróxido-fosfato de cobre (II) 5% (Fabulase 322, antes Budenheim).

Se generó la imagen en el papel usando un láser de fibra de 30W, 1070 nm, para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina.

Ejemplo 4

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

- 20 Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

Ácido 10,12-pentacosadiinoico 2% (antes GFS Chemicals).

Se generó la imagen en el papel usando un láser de UV de 5 W 266 nm, para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina en múltiples colores.

25 Ejemplo 5

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

- 30 Propargilamida del ácido 10,12-pentacosadiinoico 2% (hecho en el laboratorio haciendo reaccionar el ácido 10,12-pentacosadiinoico a través de su cloruro de ácido, con propargilamina).

Se generó la imagen en el papel usando un láser de UV de 5 W 266 nm, para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina en múltiples colores.

Ejemplo 6

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m⁻² y que comprende:

- 35 Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

Butilamida del ácido bis-10,12-pentacosadiinoico 2% (hecho en el laboratorio haciendo reaccionar el ácido 10,12-pentacosadiinoico a través de su cloruro de ácido, con 1,4-diaminobutano).

- 40 Se generó la imagen en el papel usando un láser de UV de 5 W 266 nm, para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina en múltiples colores.

Ejemplo 7

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m^{-2} y que comprende:

Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

- 5 Colorante leuco Yamada ETAC 2,5% y fotogenerador de ácido fotoiniciador UVI Cyracure UVI-6992 5% (antes Dow).

Se generó la imagen en el papel usando un láser de UV de 5 W 355 nm, para producir texto legible por el ser humano y códigos de barras legibles por máquina en múltiples colores.

Ejemplo 8

Papel base que tiene un peso por unidad de área de aproximadamente 70 g.m^{-2} y que comprende:

- 10 Fibra: 100% de pasta batida a aproximadamente 30° SR.

Apresto 0,5%

Pergascript Blue SRB-P 1% (antes Ciba), Yamada Yellow Y-726 2% (antes Yamada), fotoiniciador UVI Cyracure UVI-6992 4% (antes Dow) y ácido 10,12-Pentacosadiinoico 2,5% (antes GFS Chemicals).

- 15 Se produjeron imágenes en rojo y azul usando un láser de UV a 266 nm, e imagen verde producida usando un láser de UV a 355 nm. Estas imágenes se produjeron independientemente unas de otras.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un sustrato de papel que comprende un formador de color que es capaz de sufrir una reacción de cambio de color activada por luz, en donde el formador de color se aplica al sustrato de papel durante la fabricación de dicho sustrato de papel, y el formador de color es un oxoanión de metal, un compuesto orgánico molecular o combinación de los mismos, en donde el formador de color se aplica al sustrato de papel en la etapa de encolado de la fabricación, y/o en donde el formador de color se incorpora en el cuerpo del sustrato de papel.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el sustrato de papel es papel, cartón, cartulina, cartón ondulado o un laminado.
3. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el oxoanión de metal es un molibdato, preferiblemente octamolibdato o un borato, preferiblemente metaborato, tal como metaborato sódico.
4. Un método según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto orgánico molecular es un diacetileno, colorante leuco o agente de transferencia de carga.
5. Un método según la reivindicación 4, en donde el diacetileno es el ácido 10,12-pentacosadiinoico o ácido 10,12-docosadiinodioico o uno de sus derivados.
6. Un método según cualquier reivindicación precedente, que además comprende aplicar un agente de generación de ácido o base al sustrato de papel.
7. Un método según cualquier reivindicación precedente, que además comprende aplicar un agente que absorbe energía al sustrato de papel, preferiblemente un agente que absorbe en el infrarrojo cercano.
8. Un método según la reivindicación 7, en donde el agente que absorbe en el infrarrojo cercano es hidróxido-fosfato de cobre (II), un óxido metálico o metálico mixto reducido, un polímero conductor o un colorante/pigmento de NIR orgánico.
9. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el formador de color es capaz de producir imágenes multicolor.
10. Un sustrato de papel que se puede obtener por un método según cualquier reivindicación precedente.
11. Un artículo hecho de un sustrato de papel según la reivindicación 10.
12. Un método de generación de imágenes en un sustrato de papel según la reivindicación 10, que comprende dirigir radiación de luz al sustrato de papel, preferiblemente en donde la radiación de luz tiene una longitud de onda de emisión en la región de 120 nm a 20 micrómetros.
13. Un método según la reivindicación 12, en donde la radiación de luz se proporciona mediante un láser.
14. Un sustrato de papel con imagen generada que se puede obtener por el método de la reivindicación 12 o 13.