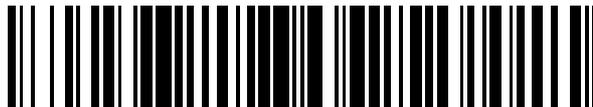


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 964**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/00** (2006.01)

**C09D 11/02** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2012 PCT/EP2012/059574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12160084**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2012 E 12722741 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2714413**

54 Título: **Absorbedores de infrarrojo cercano mejorados**

30 Prioridad:

**25.05.2011 SE 1100419**

**30.12.2011 SE 1151297**

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

**26.03.2018**

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE SA**

**(100.0%)**

**70, Avenue Général-Guisan**

**1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY;**

**WALKER, MARTIN y**

**WYRES, CHRIS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 660 964 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

Absorbedores de infrarrojo cercano mejorados

**Campo de la Invención**

5 La presente invención se refiere a formulaciones de tinta que comprenden óxido de indio y estaño reducido y un componente de marcaje para uso en aplicaciones de marcaje, p. ej., formación de imágenes de sustratos. Además, se refiere al uso de óxido de indio y estaño reducido en aplicaciones de marcaje y a un método para marcar sustratos, tales como materiales de envasado.

**Antecedentes**

10 Se han realizado diversas propuestas para lograr un marcaje efectivo del sustrato, al provocar un cambio de color en o sobre el sustrato sobre el que debe aparecer el marcaje. Además, como se indica más adelante, se han propuesto diversos componentes de marcaje termocrómicos, es decir, pigmentos activables, que se pueden utilizar para marcar un sustrato tras la aplicación de energía, típicamente energía láser, es decir, calor.

15 El documento WO 02/01250 describe el uso de sales oximetálicas, tales como octamolibdato de amonio (AOM), como componente de marcaje en el marcaje con láser. AOM es un ejemplo de un componente de marcaje que se puede marcar directamente con una radiación láser de 10.600 nm. La radiación láser que tiene una longitud de onda de aproximadamente 10  $\mu$ m puede obtenerse, por ejemplo, mediante el uso de láseres de CO<sub>2</sub> de IR medio con una longitud de onda de emisión en el intervalo de 10.000 nm a 12.000 nm. Sin embargo, los láseres de CO<sub>2</sub> de IR medio son menos adecuados para su instalación en líneas de producción existentes debido a su gran tamaño físico.

20 Los colorantes Leuco son componentes de marcaje que son incoloros en una forma, pero que pueden cambiar a una forma coloreada cuando se exponen a un estímulo particular. La mayoría de los colorantes leuco responden a cambios en el pH, típicamente son incoloros en condiciones alcalinas, pero se colorean en un entorno ácido. Los colorantes Leuco que responden a los cambios en el pH, es decir, colorantes leuco halocrómicos, se utilizan típicamente en combinación con un generador de ácido térmico (TAG). Tras la aplicación de calor, el TAG libera protones, con ello el pH se reduce y el colorante leuco halocrómico se convierte en su forma coloreada para proporcionar una marca. Un TAG bien conocido es hidroxibenzoato de bencilo. Otros ejemplos de TAG:s son ácidos sulfónicos alquil-aromáticos neutralizados con aminas, véase el documento WO 2010/029331, y sales de amina de compuestos orgánicos de silicio o boro, véase el documento WO 2006/108745. De manera similar a AOM, también sustratos revestidos con TAG/colorantes Leuco se pueden marcar directamente con radiación láser de 10.600 nm.

30 Un láser de fibra NIR puede tener un cabezal de impresión pequeño instalado en la línea de producción, conectado al láser, a varios metros de distancia, a través de un cordón umbilical. Por lo tanto, la desventaja de láseres de CO<sub>2</sub> de IR medio, al ser menos adecuados para la instalación en líneas de producción existentes debido a su gran tamaño físico, se puede superar mediante el uso de un láser de NIR (infrarrojo cercano) y por adición de un absorbedor de NIR a la formulación de tinta. El absorbedor de NIR absorberá la radiación láser infrarroja cercana y la convertirá en calor conductivo. Por lo tanto, formulaciones de tinta que comprenden un componente de marcaje, p. ej., AOM o un colorante Leuco y un TAG, y un absorbedor de NIR pueden marcarse mediante el uso de un láser de NIR en lugar de un láser de IR medio. Un ejemplo común de un láser de NIR es el láser Nd:YAG.

35 Se conocen diversos tipos de absorbedores de NIR dentro de la técnica y ejemplos de absorbedores de NIR en la técnica comprenden:

40 - *Tipos de colorantes/pigmentos orgánicos.* Ejemplos de tales absorbedores de NIR se describen, por ejemplo, en los documentos US 6.911.262 y WO 2008/050153;

- *Tipos de pigmentos inorgánicos estequiométricos,* tales como sales de cobre, p. ej., hidroxilfosfato de cobre(II). Ejemplos de este tipo de absorbedores de NIR se describen en el documento WO 2005/068207; y

45 - *Polímeros conductores.* Los polímeros conductores son materiales que, en el estado polimerizado, comprenden monómeros unidos (típicamente anillos) que están conjugados y que, por lo tanto, pueden permitir la deslocalización/conducción de la carga positiva o negativa. Ejemplos de este tipo de absorbedores de NIR se describen en el documento WO 2005/012442.

Se describen ejemplos adicionales de absorbedores de NIR en los documentos WO 2005/012442, WO 2005/068207, WO 2007/141522 y WO 2008/050153.

50 Un tipo preferido de absorbedor de NIR se describe en el documento WO 2007/141522. En dicha publicación, se describen diversos tipos de tipos de pigmentos inorgánicos no estequiométricos. No estequiométricos se refiere al hecho de que la relación de elementos en el compuesto puede no estar representada por números enteros. Un ejemplo preferido de absorbente de NIR inorgánico no estequiométrico es óxido de indio y estaño reducido (r-ITO).

El documento WO2010/029276 describe un método de formar una información invisible sobre un artículo que comprende una capa opaca externa y una capa que puede representarse en imágenes por láser interna, que comprende irradiar el artículo con un láser, con lo que la radiación láser atraviesa la capa opaca y provoca que la capa que puede representarse en imágenes por láser cambie de color.

- 5 De acuerdo con el documento WO 2007/141522, r-ITO, p. ej., en forma de un nano-polvo, puede actuar como un absorbedor altamente eficaz de radiación de infrarrojo cercano en la región de 900 a 2500 nm. Por lo tanto, se puede incorporar en una formulación de tinta que comprende componentes de marcaje, tal como AOM o un colorante Leuco y un TAG, que, tras la exposición a radiación en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético (780 a 2500 nm), proporciona un marcaje de color tal como un marcaje de color negro.
- 10 Sin embargo, todavía hay una necesidad en la técnica de mejorar adicionalmente la capacidad de impresión de formulaciones de tinta que comprenden absorbedores de NIR.

### Sumario

15 Por consiguiente, la presente invención busca mitigar, aliviar, eliminar o eludir una o más de las deficiencias arriba identificadas en la técnica y las desventajas individualmente o en cualquier combinación, al proporcionar una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50. Mediante el uso de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) con una luminosidad (L\*) de este tipo en formulaciones de tinta, se ha encontrado que se pueden obtener sustratos revestidos con una imprimibilidad mejorada.

20

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un sustrato recubierto con una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50.

25 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un material de envasado de alimentos líquidos que comprende una capa termoplástica más interna, a estar en contacto con el alimento líquido, un sustrato recubierto con una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO). r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50, y un material de barrera, dispuesto entre la capa termoplástica más interna y el sustrato. Además, el sustrato está cubierto por una capa polimérica termoplástica de una manera tal que la formulación de tinta está situada entre el sustrato y la capa polimérica termoplástica y/o en la capa polimérica termoplástica. La capa polimérica termoplástica del sustrato es la capa más externa del material de envasado de alimentos líquidos.

30

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un envase de alimentos líquidos que comprende un material de envasado de alimentos líquidos tal como se describe en esta memoria.

35

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método para marcar un sustrato recubierto con una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50. En dicho método, aquellas partes del sustrato recubierto en donde se pretende marcar se irradian con el fin de generar una marca.

40

Un aspecto aún más adicional de la invención se refiere al uso de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50, en aplicaciones de marcaje por láser.

45

Características ventajosas adicionales de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes. Además, características ventajosas de la invención se elaboran en realizaciones descritas en esta memoria.

### Sumario detallado de realizaciones preferidas

50 Los autores de la presente invención han encontrado que la luminosidad de óxido de indio y estaño reducido es importante para las propiedades de marcaje, es decir, la capacidad de marcaje o la capacidad de formación de imágenes, de formulaciones de tinta que comprenden óxido de indio y estaño reducido y un componente de marcaje. Las propiedades de marcaje o capacidad de marcaje se pueden considerar como la densidad óptica para una marca o imagen que se puede obtener con una determinada cantidad de la formulación de tinta en una determinada fluencia. El uso de formulaciones de tinta que comprenden un componente de marcaje y óxido de indio y estaño

reducido, que en forma de polvo tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50 para sustrato de recubrimiento, se ha encontrado que proporciona un sustrato recubierto con buenas propiedades de marcaje. Además, se ha demostrado que el uso de óxido de indio y estaño reducido, que en forma de polvo no tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y que exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50, en formulaciones de tinta, proporciona formulaciones de tinta con propiedades de marcaje inferiores.

En el marcaje de sustratos, el color del sustrato sobre el que se recubre la formulación de tinta es típicamente claro con el fin de que el marcaje, que aparece típicamente como marcaje con color oscuro, contraste y sea claramente visible. Para el sustrato oscuro, se puede incluir un pigmento claro en la formulación de la tinta. El sustrato puede ser transparente. Ejemplos de sustratos transparentes incluyen películas plásticas y sustratos de vidrio. Además, el sustrato puede tener una baja transparencia o incluso ser esencialmente no transparente. Ejemplos típicos de sustratos que tienen baja transparencia o incluso que son esencialmente no transparentes son sustratos de papel o sustratos que comprenden papel, tales como laminados de envasado. Dado que la marca tendrá típicamente un color oscuro, la luminosidad ( $L^*$ ) del sustrato debe ser preferentemente alta con el fin de que la marca contraste con el fondo y, con ello, sea claramente visible. Una marca negruzca, de color parduzco oscuro o grisáceo oscuro será claramente visible en un sustrato blanco o gris claro que contraste, tal como un sustrato de papel sin color o con recubrimiento de arcilla.

Por consiguiente, una realización se refiere a una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje y óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50. Preferiblemente, el r-ITO en forma de polvo exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de al menos 20.

El espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 es un modelo de color adoptado en 1976 por CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*; o en inglés *The International Commission on Illumination*). Es un sistema de color oponente basado en un sistema anterior de Richard Hunter, que se denominó L, a, b. La oposición del color se correlaciona con los descubrimientos a mediados de la década de 1960, lo que indica que en algún lugar entre el nervio óptico y el cerebro, los estímulos de color de la retina se traducen en distinciones entre claro y oscuro, rojo y verde, y azul y amarillo. En el modelo de color espacial CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, esto se indica mediante los valores en tres ejes:  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . El eje vertical central representa la luminosidad (significada como  $L^*$ ) y va desde 0 (negro) a 100 (blanco). Los ejes de color se basan en el hecho de que un color no puede ser rojo y verde, ni azul y amarillo, porque estos colores se oponen entre sí. En cada uno de los ejes, los valores van de positivo a negativo, y en el eje a, los valores positivos indican cantidades de rojo, mientras que los valores negativos indican cantidades de verde. En el eje b, los valores positivos indican cantidades de amarillo, mientras que los valores negativos indican cantidades de azul. Para ambos ejes, cero es gris neutro. Dado que el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 es independiente del dispositivo, se ha vuelto muy importante y se utiliza para la gestión del color. Como un ejemplo, el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 se utiliza como un modelo independiente del dispositivo del ICC (International Color Consortium).

r-ITO es típicamente azul y, por lo tanto, típicamente muestra valores a negativos. Cuando se utiliza en aplicaciones de marcaje, debe tener preferiblemente una luminosidad ( $L^*$ ) de no más de 50, tal como se indicó arriba. Preferiblemente, r-ITO para uso en aplicaciones de marcaje tal como se describe en esta memoria debería ser oscuro, tal como azul oscuro.

La luminosidad ( $L^*$ ) de una muestra de r-ITO puede determinarse por colometría. Como ejemplo, puede utilizarse un espectrofotómetro/densitómetro SpectroEye de GretagMacbeth. Para determinar la luminosidad ( $L^*$ ) de una muestra de r-ITO, se puede utilizar una celda de polvo. Además, se pueden utilizar las siguientes configuraciones: tipo de Iluminación: D65, D50 y TL84; Observador Estándar: 2° o 10°. Preferibles son el tipo de iluminación D65 y el observador estándar 2°.

Sin embargo, tal como se indicó arriba, el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 es un modelo de color independiente del dispositivo, por lo que también se pueden utilizar otros espectrofotómetros para determinar el color de una muestra de r-ITO.

El óxido de indio y estaño reducido es un compuesto no estequiométrico, que comprende óxido de indio impurificado con óxido de estaño, óxido de indio impurificado que ha sido reducido. La reducción del óxido de indio y estaño separa el oxígeno, dejando así un exceso de indio y/o estaño en el estado de oxidación cero, es decir, indio metálico y/o estaño. Sin estar ligados a teoría alguna, se piensa crear un electrón libre que puede migrar libremente a través del entramado sólido. Este electrón libre otorga propiedades de conductividad eléctrica y, en el caso de r-ITO, propiedades de absorción de NIR.

De acuerdo con una realización, más de 0% molar, tal como al menos 25% molar o al menos 50% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) está en el estado de oxidación cero. Además, menos del 100% molar,

tal como no más del 75% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser estaño en el estado de oxidación cero. Además, más de 0% molar, tal como al menos 5% molar, pero no más de 25% molar, o al menos 5% molar, pero no más de 15% molar, del indio en dicho óxido de indio y estaño reducido ( r-ITO) puede ser indio en el estado de oxidación cero.

5 Si bien la luminosidad de r-ITO en forma de polvo puede estar relacionada con el grado de reducción, también otros parámetros, p. ej., estequiometría, tamaño de partícula, contaminaciones, etc., pueden afectar la luminosidad de r-ITO. Tal como se ha explicado arriba, los autores de la presente invención han descubierto que la luminosidad de r-ITO en forma de polvo es un parámetro que es indicativo de la capacidad de impresión de formulaciones de tinta que comprenden absorbedores de NIR.

10 El óxido de indio y estaño reducido está presente típicamente en forma de partículas, es decir, como un polvo. Las partículas de óxido de indio y estaño reducido pueden tener un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m. Además, las partículas pueden ser nanopartículas y, por consiguiente, el tamaño mediano de partícula puede ser inferior a 1  $\mu$ m, tal como inferior a 250 nm. Las nanopartículas pueden tener un tamaño mediano de partícula de al menos 10 nm. Disminuir el tamaño de partícula mejorará las propiedades de absorción de NIR.

15 De acuerdo con una realización, el tamaño mediano de partícula se determina de acuerdo con la Norma ISO 9276-2 o 9276-5. Además, las partículas pueden tener un tamaño de partícula basado en el volumen de 10 nm a 10  $\mu$ m, tal como menor que 1  $\mu$ m o incluso menor que 250 nm. El tamaño de partícula basado en el volumen puede ser de al menos 10 nm.

20 Además, la relación de In/Sn en óxido de indio y estaño reducido es importante para la capacidad de impresión de formulaciones de tinta que comprenden óxido de indio y estaño reducido. El óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) tiene una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1. Preferiblemente, la relación ponderal de In:Sn puede ser de 6:1 a 12 :1, tal como de 7:1 a 11:1, o incluso 8:1 a 10:1.

25 El componente de marcaje de la formulación de tinta es típicamente activable y sufre un cambio de color después de la activación. Con esto se quiere dar a entender que el componente de marcaje se colorea y/o cambia de color una vez activado. La activación se logra típicamente calentando. El calentamiento puede activar directamente el componente de marcaje, o puede activar un activador, tal como un generador de ácidos térmico, que a su vez activa el componente de marcaje. Dado que la formulación de tinta comprende r-ITO, irradiación absorbente a longitudes de onda por debajo de 2500 nm, se pueden utilizar láseres NIR para activar componentes de marcaje que normalmente experimentan un cambio de color en respuesta a irradiación a longitudes de onda superiores a 2500 nm, tal como calor.

30 De acuerdo con una realización, el componente de marcaje en la formulación de tinta es un compuesto que normalmente experimenta un cambio de color en respuesta a la irradiación a longitudes de onda superiores a 2500 nm, tal como a longitudes de onda de aproximadamente 10,6  $\mu$ m. Además, el componente de marcaje puede ser típicamente un compuesto que, en ausencia de r-ITO, no experimenta, o experimenta en un grado insignificante un cambio de color en respuesta a la irradiación a longitudes de onda inferiores a 2500 nm, tales como longitudes de onda entre 780 y 2500 nm. Hay diversos ejemplos de componentes de marcaje de este tipo dentro de la técnica. También debe señalarse que la formulación de tinta puede comprender más de un tipo de componente de marcaje.

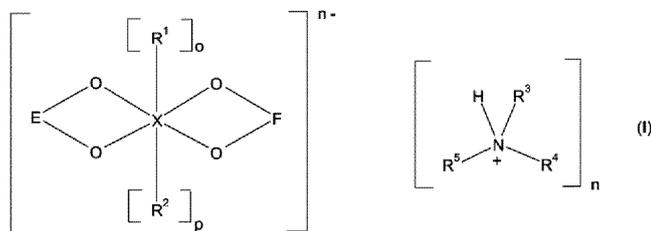
35 De acuerdo con una realización, el componente de marcaje en la formulación de tinta comprende un anión oximetal. El documento WO 02/01250 describe el uso de sales oximetálicas, tales como octamolibdato de amonio (AOM), en el marcaje con láser. Como un ejemplo, el anión oximetal puede ser un molibdato, preferiblemente un octamolibdato. Un ejemplo preferido de un componente de marcaje que comprende un anión oximetal es el octamolibdato de amonio.

40 De acuerdo con una realización, el componente de marcaje en la formulación de tinta es un colorante leuco. Un colorante leuco puede ser un compuesto que experimenta un cambio de color, típicamente de incoloro a coloreado, en condiciones ácidas de exposición. Al incluir un generador de ácido térmico (TAG) en la formulación de tinta, los colorantes leuco, que experimentan un cambio de color en condiciones ácidas de exposición, es decir, colorante leuco halocrómico, pueden utilizarse como componente de marcaje en formulaciones de tinta que comprenden r-ITO.

45 Diversos TAG:s son conocidos dentro de la técnica. Ejemplos de TAG:s incluyen compuesto de hidroxilo aromáticos tales como bis-fenol-A, y compuestos de tipo parabeno tales como 4-hidroxibenzoato de bencilo; otros ejemplos incluyen derivados de urea tales como N-p-tolilsulfonil-N'-3-(p-tolilsulfonilo)fenilurea, conocidos comercialmente como Pergafast 201 (ex BASF).

50 Otros ejemplos de TAG:s incluyen: sales de amina del compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicona tales como los descritos en el documento WO 2006/108745; otros ejemplos de TAG:s incluyen los enseñados en los documentos WO 2007/063339, WO 2010/049281, WO 2009/010393, WO 2008/110487, WO 2006/067073, WO 2010/029331, y TAGs tosilito tales como los que se enseñan en el documento WO 2007/088104.

De acuerdo con una realización, el generador de ácido termoactivo activado (TAG) es una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicona de acuerdo con la fórmula (I). Dichas sales se han descrito en el documento WO 2006/108745. Ejemplos preferidos de sales de amina de compuestos de metal orgánicos que comprenden boro o silicona son sales de acuerdo con la fórmula (I)



5

en donde

X es silicio o boro;

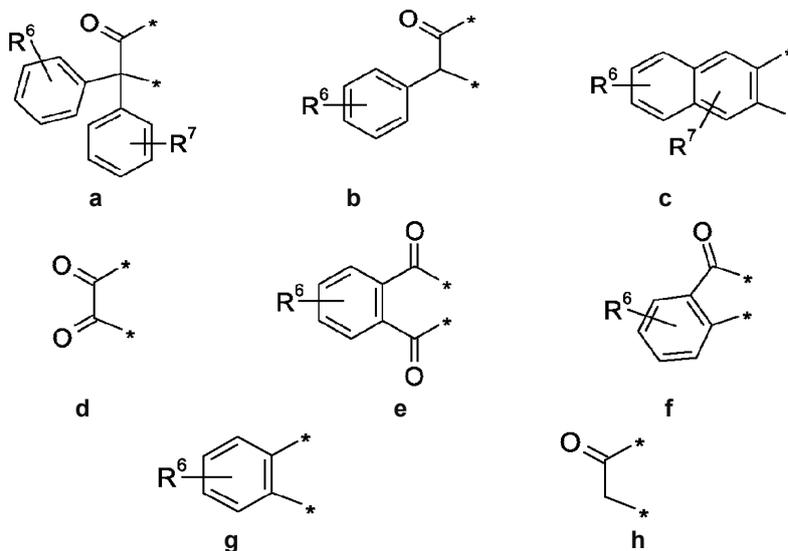
"n" es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 o 2;

"o" es un número entero que es 0 (cero) o 1;

10

"p" es un número entero que es 0 (cero) o 1;

E y F individualmente se seleccionan del grupo que consiste en



15

en donde cada uno de  $R^6$  y  $R^7$  se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-4}$ , halógeno, amino y carboxi; preferiblemente,  $R^6$  y  $R^7$  son hidrógeno;

20

siempre que X = silicio, entonces o = 1, p = 0, y R1 es arilo, aralquilo o alquilo  $C_{1-4}$ , u o = 1, p = 1, y  $R^1$  y  $R^2$  juntos forman un residuo seleccionado del grupo que consiste en a, b, c, d, e, f, g y h;

siempre que X = boro, entonces o = 0 y p = 0; y

$R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-12}$ , hidroxialquilo  $C_{1-6}$ , alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo  $C_{1-4}$ ; o

25

$R^3$  y  $R^4$ , junto con el nitrógeno al que están unidos, forman un anillo morfolino o piperidino, y  $R^5$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-12}$ , hidroxialquilo  $C_{1-6}$ , alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en los cuales aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo  $C_{1-4}$ .

30

De acuerdo con una realización, alquilo, tal como se utiliza en esta memoria, pretende dar a entender un radical hidrocarburo saturado lineal o ramificado. Además, de acuerdo con una realización, alcoxi pretende dar a entender un grupo -O-alquilo. Aralquilo, de acuerdo con una realización, pretende dar a entender alcandilarilo. Adicionalmente, arilsulfonilo, de acuerdo con una realización, pretende dar a entender un grupo -SO<sub>2</sub>arilo. Arilo, tal como se utiliza en esta memoria, pretende dar a entender un anillo carbocíclico (todo carbonos) o dos o más anillos carbocíclicos condensados (anillos que comparten dos átomos de carbono adyacentes) que tienen un sistema de electrones pi completamente deslocalizado. De acuerdo con una realización, carboxi, tal como se utiliza en esta memoria, pretende dar a entender un grupo -COOH o -COO<sup>-</sup>. De acuerdo con una realización, amino, tal como se

35

utiliza en esta memoria, pretende dar a entender un grupo -NH<sub>2</sub>. En algunas realizaciones, amino puede incluir, además, -NHalquilo C<sub>1-4</sub>, así como -N(alquilo C<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub>.

5 Tal como se utiliza en esta memoria, los números enteros "x1" y "x2" en "C<sub>x1-x2</sub>" se refieren al número de átomos de carbono en el grupo relevante. Es decir, el grupo contiene de "x1" a "x2" átomos de carbono. Por ejemplo, un grupo "alquilo C<sub>1-4</sub>" se refiere a todos los grupos alquilo que tienen de 1 a 4 carbonos, es decir, CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- y (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-.

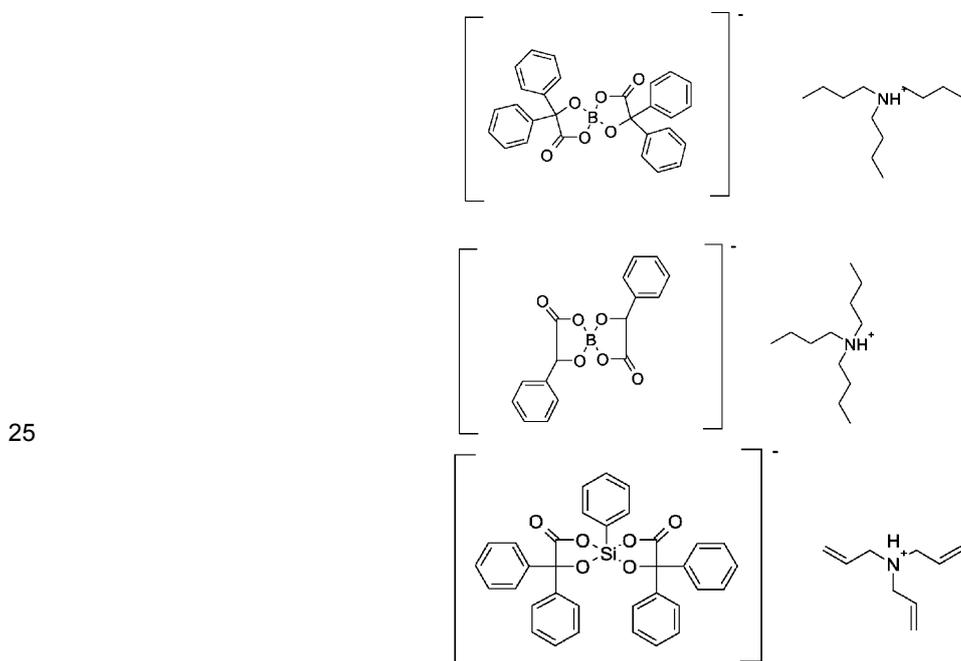
10 Ejemplos de alquilo C<sub>1-4</sub> son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec.-butilo, isobutilo y terc.-butilo; ejemplos de alcoxi C<sub>1-4</sub> son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec.-butoxi, isobutoxi y terc.-butoxi; ejemplos de halógeno son cloro, bromo, flúor y yodo; ejemplos de arilo son fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo y piridilo; ejemplos de aralquilo son bencilo y 2-feniletilo; ejemplos de alquilo C<sub>1-12</sub> son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec.-butilo, isobutilo y terc.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo; ejemplos de hidroxialquilo C<sub>1-6</sub> son hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 5-hidroxipentilo y 6-hidroxihexilo; y ejemplos de arilsulfonilo son fenilsulfonilo y tosilo.

15 Preferiblemente, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub> y alilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, junto con el nitrógeno al que están unidos, forman un anillo morfolino o piperidino, y R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub> y alilo. Ejemplos preferidos de sales de amina del compuesto de metal orgánico que comprende boro son sales de acuerdo con la fórmula (I), en donde E y F individualmente se seleccionan del grupo que consiste en a, b, f, g y h, tales como a, b y g. Ejemplos preferidos de sales de amina del compuesto de metal orgánico que comprende silicio son sales de acuerdo con la fórmula (I), en donde E y F individualmente se seleccionan del grupo que consiste en a, b, c, d y e, tal como de a, b y c. Siempre que X = silicio, o = 1 y p = 0, entonces se prefiere que R<sup>1</sup> sea fenilo.

20

Como ejemplo de grupos de E y F, a puede ser un residuo de ácido bencílico, b puede ser un residuo de ácido mandélico y c puede ser un residuo de naftaleno-2,3-diol. Además, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> pueden ser hidrógeno.

Ejemplos típicos de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) son los siguientes:



Ejemplos de colorantes leuco que experimentan un cambio de color tras la exposición a condiciones ácidas son ftalidas, fluoranos, triarilmetanos, benzoxazinas, quinazolininas, espiropiranos, quinonas, tiazinas, oxazinas y mezclas de los mismos.

30 Entre diversos ejemplos existentes de ftalidas se pueden mencionar cristal violeta lactona (3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetil-aminoftalida), 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida, 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (vendida, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Red I 6 B), 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-indol-3-il)- ftalida, 7-(N-etil-N-isopentilamino)-3-metil-1-feniespiro[4H-cromeno-  
 35 [2,3-c]pirazol-4(1H)-3'-ftalida, 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-

tetrabromoftalida, 3,3-bis-[2-(p-dimetilamino-fenil)-2-(p-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3,3-bis[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etileno-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-piridinofenil)etileno-2-il]-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxi-fenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida y 3-(4-ciclohexiletilamino-2-metoxi-fenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida.

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

Entre los diversos ejemplos existentes de fluoranos se pueden mencionar 3-di(etil)amino-6-metil-7-(terc.-butoxicarbonil)anilino fluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietil-10 amino-6-metil-7-(dibencilamino)fluorano, 3-dietilamino-6-metilfluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-7-terc.-butilfluorano, 3-dietilamino-7-(etoxicarbonil)-fluorano (tal como se vende, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Orange IG), 3-dietilamino-7-metilfluorano, 3-dietilamino-6,8-dimetilfluorano, 3-dietilamino-7-clorofluorano, 3-dibutilamino-6-metilfluorano, S-ciclohexilamino-[teta]-clorofluorano, 3-dietilamino-benzo[a]fluorano, 3-dietilamino-benzo[c]fluorano, 3-dimetilamino-6-15 metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino)-fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(p-octilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(p-octilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(p-metil-anilino)fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metil-anilino)fluorano, 3-dietil-amino-7-(3-20 trifluorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (tal como se vende, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Black I-2R), 3-dibutilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(3-trifluorometil-anilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-25 anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-metil-anilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-(4-2-cloroanilino)fluorano, 3-dipentol-amino-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-7-(4-cloroanilino)fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-30 anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-hexilamino)-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)-amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)amino-7-metilfluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-7-(2-cloroanilino)-fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-fluorano, anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfuril-amino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-butil-N-isoamilamino)-6-35 metil-7-anilino fluorano, 3-(N-isopropil-N-3-pentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)amino-anilino fluorano, 2-dietilamino-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-bencil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dibutilaminofenil)aminoanilino fluorano y 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]fluorano. Los fluoranos se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, 3-dietilamino-7-di-bencilaminofluorano, 3-dietilamino-7-terc.-butilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, y se pueden preparar tal como se describe en el documento US 5.166.350 A, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metil-anilino)fluorano se puede preparar tal como se describe en el documento EP 0 546 577 A1, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano se puede preparar tal como se describe en el documento DE 2130845, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano se pueden preparar tal como se describe en el documento US 3.959.571 A, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano se puede preparar tal como se describe en el documento GB 2 002 801 A y 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano se puede preparar tal como se describe en el documento GB 2.154.597 A.

50 Entre los diversos ejemplos existentes de benzoxazinas se puede mencionar 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina, que se puede preparar tal como se describe en el documento EP 0 187 329 A1, y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina. Un ejemplo de una quinazolina es 4,4-[1-metiletilideno]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolindii)bis[N,N-dietilbencenoamina]. Un ejemplo de un triarilmetano es bis(N-metildi-fenilamina)-4-il-(N-butilcarbazol)-3-il-metano, que se puede preparar tal como se describe en el documento GB 1.548.059.

Entre los diversos ejemplos existentes de espiropiranos se pueden mencionar, 1',3',3'-trimetilespiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolina], 1,3,3-tri-metilespiro[indolina-2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina] y 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1-benzotiopiran-2,2'-indolina]. Un ejemplo de una quinona es hematoxilina y un ejemplo de una oxazina es 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenoxazina. Un ejemplo de una tiazina es 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina.

60 El colorante leuco que experimenta un cambio de color tras exposición en condiciones ácidas puede ser una ftalida o un fluorano o mezclas de los mismos. Adicionalmente, el colorante leuco que experimenta un cambio de color tras

exposición en condiciones ácidas puede ser 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (vendido, por ejemplo, con el nombre comercial Ciba® Pergascript® Red I 6 B), 3-di-etilamino-7-(etoxicarbonil)-fluorano (tal como se vende, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Orange IG) o 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (tal como se vende, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Black I-2R). Otro colorante leuco es 2'-anilino-6'-[etil(p-tolil)amino]-3'-metilespiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanteno]-3-ona, conocido comercialmente como ETAC (ex., Yamada Chemical Co. Ltd).

De acuerdo con una realización, el componente de marcaje en la formulación de tinta es un compuesto que se puede carbonizar, que también se puede denominar compuesto formador de carbón. Compuestos formadores de carbón son aquellos que al calentarse forman un carbón de color, típicamente de parduzco a negro. Ejemplos preferidos comprenden compuestos polihidroxílicos seleccionados del grupo que consiste en hidratos de carbono tales como monosacáridos, disacáridos y polisacáridos, y sus derivados, en donde el grupo carbonilo se ha reducido a un grupo hidroxilo, los denominados alcoholes de azúcar.

Ejemplos de monosacáridos son los azúcares: glucosa, manosa, galactosa, arabinosa, fructosa, ribosa, eritrosa y xilosa; ejemplos de disacáridos son los azúcares: maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa; ejemplos de polisacáridos son celulosa, almidón, goma arábiga, dextrina y ciclodextrina; y ejemplos de alcoholes de azúcar son meso-eritritol, sorbitol, manitol y pentaeritritol.

Compuestos polihidroxilados más preferidos son disacáridos, polisacáridos y alcoholes de azúcar. Compuestos polihidroxilados más preferidos son sacarosa, goma arábiga y meso-eritritol.

Cuando un compuesto polihidroxilado puede existir como el D-enantiómero, el L-enantiómero o el racemato, están comprendidas todas estas tres formas. Opcionalmente se puede añadir una sal para ayudar a la formación de carbón. Ejemplos de sales que ayudan a la formación de carbón incluyen borato de sodio, sulfato de amonio, fosfatos de amonio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Ejemplos adicionales de agentes formadores de carbón se enseñan en los documentos WO 2010/026407, WO 2010/049282, WO 2008/083912, WO 2007/031454 y WO 2007/012578.

De acuerdo con una realización, el componente de marcaje en la formulación de tinta es un di-acetileno, que se activa, por ejemplo, por exposición al calor y di-acetileno activado que puede experimentar un cambio de color tras la exposición a la luz UV, pero di-acetileno que no experimenta un cambio de color al exponerse a la luz UV si no se activa. Di-acetilenos de este tipo se describen en el documento WO 10/112940 y ejemplos de dichos di-acetilenos comprenden ácido 10,12-pentacosadiinoico, ácido 10,12-docosadiindioico y sus derivados. Se enseñan ejemplos adicionales de compuestos adecuados en los documentos WO 2009/093028 y WO 2010/001171.

Un experto en la técnica apreciará que es posible incorporar aditivos de diversas clases en la formulación de tinta, y que podría ser beneficioso en determinadas circunstancias. Dichos aditivos incluyen, por ejemplo, aglutinantes poliméricos, agentes reductores suaves para fomentar el rendimiento de la impresora térmica, colorantes tales como tintes o pigmentos, agentes estabilizadores de la luz tales como absorbentes de UV y estabilizadores de la luz de aminas impedidas (HALS), antioxidantes y otros estabilizadores conocidos, tampones de pH, depuradores de ácidos y bases, materiales anti-bloqueantes tales como talco o sílices seleccionadas, y materiales adsorbentes o reactivos con cualquier producto de termólisis para la formación de imágenes por láser, tensioactivos, promotores de la adhesión, adyuvantes dispersantes, modificadores del flujo/reología de tintas, humectantes, disolventes de secado lento, disolventes de secado rápido, biocidas y similares.

De acuerdo con una realización, la formulación de tinta también comprende un aglutinante. El aglutinante puede ser uno o más de una gama de polímeros en emulsión acuosa solubles en agua o estabilizados con aminas, adecuados para uso en revestimientos a base de agua o formulaciones de tinta. Como ejemplo, se pueden utilizar polímeros acrílicos. Además, la formulación de tinta puede comprender pigmentos tales como aditivos inorgánicos u orgánicos dispersables en agua tales como carbonato de calcio, etc. La formulación de tinta puede comprender, además, uno o más de una gama de aditivos, que incluyen tensioactivos o lubricantes tales como estearato de zinc, etc., así como también agentes de reticulación, tales como ZnO, que pueden agregarse para reducir la difusión de la imagen. Además, la formulación de tinta puede comprender agentes antiespumantes tales como un agente antiespumante a base de aceite mineral. La formulación de tinta también puede comprender agentes de dispersión y/o modificador de formación de película.

Además, la formulación de tinta puede comprender agentes estabilizadores de la luz, tales como absorbentes de UV y aminas impedidas, modificadores de flujo/reología de la tinta, modificadores de velocidad de secado tales como disolventes lentos, p. ej., dietilenglicol, y plastificantes, y/o promotores de la adhesión tales como compuestos de titanato.

De acuerdo con una realización, la formulación de tinta está basada en agua, es decir, la formulación de tinta comprende agua. Como un ejemplo, la composición puede comprender de 5 a 95% en peso, tal como 40 a 80% en peso de un disolvente de base acuosa, 5 a 50% en peso, tal como 20 a 40% en peso del componente de marcaje y 0,1 a 10% en peso, tal como 0,25 a 5% en peso de r-ITO. El disolvente de base acuosa puede comprender al menos

10% en peso de agua, preferiblemente al menos 50% en peso, tal como al menos 75% en peso, o al menos 95% en peso de agua. De acuerdo con una realización, la formulación de tinta a base de agua comprende 10 a 30% en peso de un aglutinante, tal como un polímero acrílico.

5 De acuerdo con una realización, la formulación de tinta está basada en agua, es decir, la formulación de tinta comprende un disolvente orgánico. Como ejemplo, la composición puede comprender de 5 a 95% en peso, tal como 40 a 80% en peso de disolvente orgánico, 5 a 50% en peso, tal como 20 a 40% en peso del componente de marcaje, y 0,1 a 10% en peso, tal como 0,25 a 5% en peso de r-ITO. El disolvente orgánico puede ser un disolvente miscible en agua. Además, el disolvente puede ser una mezcla de disolventes. Ejemplos de disolventes incluyen disolventes orgánicos miscibles en agua tales como alcanoles C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>2-4</sub>, cetonas C<sub>3-6</sub>, éteres C<sub>4-6</sub>, nitrilos C<sub>2-3</sub>, nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metil-pirrolidona y sulfolano, en donde alcanoles C<sub>1-4</sub> y polioles C<sub>2-4</sub> pueden estar sustituidos con grupos alcoxi C<sub>1-4</sub> y acetato de etilo. De acuerdo con una realización, la formulación de tinta comprende 10 a 30% en peso de un aglutinante tal como un polímero acrílico.

15 Las formulaciones basadas en agua tienen la ventaja de ser menos saludables que las formulaciones que comprenden disolventes volátiles. Una formulación de tinta de base acuosa puede comprender, además, disolventes orgánicos miscibles con agua tales como alcanoles C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>2-4</sub>, cetonas C<sub>3-6</sub>, éteres C<sub>4-6</sub>, nitrilos C<sub>2-3</sub>, nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metil-pirrolidona y sulfolano, en donde alcanoles C<sub>1-4</sub> y polioles C<sub>2-4</sub> pueden estar sustituidos con grupos alcoxi C<sub>1-4</sub>.

20 Ejemplos de alcanoles C<sub>1-4</sub> son metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, isobutanol, sec.-butanol y terc.-butanol. Ejemplos de derivados de alcoxi C<sub>1-4</sub> de los mismos son 2-etoxietanol y 1-metoxi-2-propanol. Ejemplos de polioles C<sub>2-4</sub> son glicol y glicerol. Ejemplos de cetonas C<sub>3-6</sub> son acetona y metiletilcetona. Ejemplos de éteres C<sub>4-6</sub> son dimetoxietano, diisopropiletilo y tetrahidrofurano. Un ejemplo de un nitrilo C<sub>2-3</sub> es acetonitrilo. Preferiblemente, el disolvente orgánico miscible en agua se selecciona del grupo que consiste en alcanoles C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>2-4</sub>, cetonas C<sub>3-6</sub>, dimetilformamida y dimetilacetamida, con lo que los alcanoles C<sub>1-4</sub> y los polioles C<sub>2-4</sub> pueden estar sustituidos con grupos alcoxi C<sub>1-4</sub>.

25 La formulación de tinta descrita en esta memoria puede revestirse típicamente sobre un sustrato tal como material de envasado. Como un ejemplo, la formulación de tinta puede aplicarse mediante cualquier proceso de impresión o recubrimiento conocido, adecuado para tintas de base acuosa tales como recubrimiento por inundación, flexografía, grabado, etc. El peso del revestimiento seco puede estar en el intervalo de 0,1 a 20 g/m<sup>2</sup>, tal como 0,5 a 10 g/m<sup>2</sup> o 1 a 5 g/m<sup>2</sup>. Dado que la formulación de tinta se puede aplicar al sustrato mediante un proceso de impresión, el recubrimiento del sustrato puede designarse, en algunas realizaciones, como impresión. En dichas realizaciones, la etapa de marcaje se denomina típicamente formación de imágenes.

35 Al irradiar un sustrato revestido con un láser NIR se puede obtener una marca. Diversos tipos de sustratos pueden recubrirse con la formulación de tinta. Ejemplos de este tipo de sustratos incluyen papel, cartón, cartulina ondulada, películas de plástico tales como películas de poliolefina, tales como PE y PP, películas a base de celulosa, materiales textiles, madera, metal, vidrio, cuero, piezas de plástico estriado, productos alimenticios y composiciones farmacéuticas sólidas.

40 La formulación de tinta puede aplicarse a la totalidad del sustrato, lo que hace que el sustrato sea adecuado para uso en la personalización en masa, o puede aplicarse como un parche en una porción relativamente pequeña del sustrato. El parche puede luego irradiarse para proporcionar, por ejemplo, información legible por los seres humanos y códigos de lotes y códigos legibles por máquina tales como códigos de barras 1-D y códigos de matriz de datos 2-D y códigos de barras de alta capacidad de datos.

45 Además, el sustrato, sobre el que se recubre la formulación de tinta también puede comprender cualquier sustancia que en la fabricación de sustratos se sabe que es adecuada para su uso en aplicaciones de impresión, marcaje o envasado. Estas sustancias pueden existir dentro del sustrato o sobre la superficie del sustrato. Ejemplos incluyen una capa de recubrimiento de arcilla sobre la superficie del sustrato y capas de barrera hechas de, p. ej., PE o aluminio y similares.

50 Además, la formulación de tinta revestida sobre un sustrato puede estar cubierta por una capa de polímero termoplástico, de manera que la formulación de tinta está protegida por la capa polimérica termoplástica. En una realización de este tipo, la formulación de tinta está situada entre el sustrato y la capa polimérica termoplástica y/en la capa polimérica termoplástica. Un sustrato recubierto con la formulación de tinta, en donde la formulación de tinta se ha cubierto con una capa polimérica termoplástica, se puede designar sobrelaminado. La sobrelaminación puede proteger el recubrimiento marcable y/o impartir otras propiedades al sustrato, tal como la impermeabilidad. El proceso de sobrelaminación se puede realizar como un acabado de revestimiento o extruyendo un polímero fundido o laminando una película polimérica prefabricada sobre la superficie recubierta con la composición descrita en esta memoria. El sustrato puede estar sobrelaminado por una poliolefina, tal como polietileno (p. ej., polietileno de baja densidad (LDPE)) o polipropileno.

En un ejemplo con un laminado de material de envasado, el sustrato se selecciona de papel o cartulina. Además, se prefiere que la formulación de tinta esté cubierta por una capa polimérica termoplástica, cuando se usa en laminado de material de envasado.

5 De acuerdo con una realización, el sustrato revestido se selecciona de papel, cartón, cartulina ondulada, cartulina, el componente de marcaje es octamolibdato de amonio o un colorante leuco, la formulación de tinta puede comprender, además, un generador de ácido térmico si el componente de marcaje es un colorante leuco, y la formulación de tinta recubierta sobre el sustrato está cubierta por una capa polimérica, en donde el polímero es una poliolefina.

10 Además de aplicarse a un sustrato como un recubrimiento, las formulaciones de tinta descritas en esta memoria también pueden incorporarse directamente en un sustrato. Se pueden co-extrudir, por ejemplo, en películas poliméricas o co-moldear en artículos de plástico, o se pueden añadir directamente en papel o tarjeta, por ejemplo, se pueden añadir a la pasta de papel en la etapa de encolado.

15 Como un ejemplo específico, el sustrato puede ser parte de un material de envasado tal como un material de envasado de alimentos líquidos. De acuerdo con una realización, dicho material de envasado comprende una capa más interna (que opcionalmente es una película multicapa) de una poliolefina destinada a estar en contacto con el producto, tal como un alimento líquido. Entre el sustrato y la capa más interna se dispone un material de barrera. La capa polimérica termoplástica del sustrato es la capa más externa del material de envasado de alimentos líquidos y, por lo tanto, no está destinada a estar en contacto con el producto. El material de barrera puede ser una barrera de gas tal como una barrera de oxígeno; una barrera de vapor de agua; barrera de la luz o barrera del olor. Un ejemplo  
20 de un material de barrera es una hoja de aluminio o una película que contiene una capa depositada de vapor de metal. Otros materiales de barrera son copolímero de etileno y alcohol vinílico (EvOH) y poliamida (PA). Opcionalmente, se utiliza una capa adhesiva con el fin de fomentar la adhesión entre, por ejemplo, la capa de barrera y la capa más interna. El sustrato se selecciona de papel, cartón, cartulina ondulada, cartulina, película de plástico, tal como una película multicapa, piezas de plástico estriado, materiales textiles, madera, metal, vidrio o  
25 cuero. Opcionalmente, una capa de unión está dispuesta entre el sustrato y el material de barrera. El sustrato tiene normalmente una impresión y está cubierto por una capa polimérica termoplástica externa, p. ej., LDPE o mezclas de los mismos.

30 La capa más interna puede ser un polietileno de baja densidad seleccionado de LDPE, LLDPE, mLLDPE y VLDPE o mezclas de los mismos. La capa más interna es posible para el sellado por calor. Independientemente una de otra, la capa adhesiva y la capa de unión pueden ser un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA), un copolímero de etileno y ácido metacrílico o un LDPE.

35 Una realización adicional se refiere a un envase de alimentos líquidos que comprende un material de envasado de alimentos arriba descrito en esta memoria. El envase de alimentos líquidos puede obtenerse mediante un sistema alimentado por rodillos en el que el material de envasado es alimentado a la máquina de llenado. La Fig. 4 ilustra esquemáticamente una máquina de llenado alimentada por rodillos en la que el material de envasado es esterilizado, plegado en un tubo (61) y sellado longitudinalmente (63). El tubo sellado longitudinalmente se llena con el producto (64) antes de ser sellado transversalmente (65) (tecnología de formación-llenado-sellado). El sellado puede realizarse mediante sellado por inducción o sellado ultrasónico. El paquete sellado se corta a continuación y finalmente se dobla en un paquete (66). Alternativamente, el material de envasado puede pre-cortarse antes de ser  
40 utilizado en la máquina de llenado. Al material de envasado pre-cortado se le alude normalmente como piezas en bruto y se ha utilizado, por ejemplo, en la fabricación de paquetes de tipo tapa superior.

45 En relación con el llenado del paquete de alimentos líquidos con un alimento líquido y el sellado del paquete, se puede imprimir información sobre el sustrato a través de la activación de la formulación de tinta. La esterilización del material de envasado se realiza convencionalmente mediante peróxido de hidrógeno y/o por radiación, tal como radiación UV o EB. A medida que la formulación de tinta es cubierta por una capa polimérica termoplástica, está protegida durante los pasos en la máquina de llenado en donde la tinta podría verse comprometida, por ejemplo, por decoloración.

De acuerdo con una realización, la formulación de tinta está revestida sobre un sustrato que tiene una superficie más externa de papel, opcionalmente recubierta con arcilla.

50 De acuerdo con otra realización, la formulación de tinta está revestida sobre un sustrato que tiene una superficie de plástico más externa, tal como un sustrato que forma parte de una pieza de plástico estriada, siendo un sustrato una película de plástico, o el sustrato es un laminado, en donde la capa más externa es una capa de plástico.

55 Una realización adicional se refiere a un método para marcar un sustrato. Se han descrito en esta memoria ejemplos de sustratos. En dicho método, el sustrato se recubre con la formulación de tinta que comprende r-ITO, r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 µm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50, y un componente de marcaje. Preferiblemente, el r-ITO en forma de polvo exhibe una luminosidad (L\*),

de acuerdo con el espacio 1976 CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), de al menos 20. Posteriormente al recubrimiento de la superficie, aquellas partes del sustrato recubierto en donde se pretende realizar un marcaje, puede irradiarse, típicamente con un láser. Antes de ser irradiada, la formulación de tinta puede estar cubierta opcionalmente por una capa polimérica.

5 De acuerdo con una realización, solo se irradian partes del recubrimiento, por lo que se puede obtener una marca con un patrón definido. Típicamente, aunque no es necesario, al menos parte del sustrato está provisto de un revestimiento plano en dicha realización. Tras irradiar un revestimiento plano de este tipo, aparecerá una marca donde se irradia el recubrimiento. Al irradiar solo partes del recubrimiento plano, se puede obtener una marca con un patrón definido. Hablando figurativamente, esto puede verse como escritura o grabado con un haz láser en el recubrimiento.

10 De acuerdo con otra realización, la formulación de tinta está recubierta en un patrón definido. Al marcar un sustrato recubierto de este tipo, el recubrimiento completo, o al menos parte del patrón definido, es irradiado para generar una marca. Figurativamente hablando, esto puede verse como el desarrollo de un patrón recubierto con el fin de obtener una marca.

15 Preferiblemente, el láser tiene una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm, ya que dicha radiación NIR será absorbida por r-ITO, dando como resultado el calentamiento de las partes irradiadas y posteriormente el marcaje del sustrato. Como un ejemplo, los láseres Nd:YAG o los láseres de fibra NIR se pueden utilizar para irradiar la superficie recubierta. El láser puede ser un haz único o un sistema de matriz de haces múltiples. Los láseres normalmente aplican luz al sustrato utilizando un sistema de viga dirigida. Sin embargo, también se puede usar una disposición de máscara.

20 Además de los láseres, también se pueden utilizar diodos, sistemas de matriz de diodos acoplados a fibra o sistemas de matriz de diodos que funcionan en el intervalo de longitudes de onda de 700 a 2500 nm para suministrar luz para generar una marca. Los sistemas de matriz de diodos, que pueden emitir luz tanto coherente como no coherente, son particularmente adecuados para su uso en la formación de imágenes de alta velocidad continuas o 'sobre la marcha'.

25 Otra realización se refiere a un sustrato marcado. Un sustrato marcado de este tipo se puede obtener como se acaba de describir.

30 Dado que se ha encontrado que óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y que exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50 proporciona formulaciones de tinta, que comprenden un componente de marcaje, con propiedades de marcaje mejoradas, una realización adicional se refiere a un uso de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), que exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50, en aplicaciones de marcaje por láser.

35 Preferiblemente, el r-ITO exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio 1976 CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), de al menos 20. El color de una muestra de r-ITO puede determinarse por colometría. Como un ejemplo, se puede utilizar un espectrofotómetro SpectroEye/densitómetro de GretagMacbeth. Para determinar el color de una muestra de r-ITO, se puede utilizar una celda de polvo. Además, se pueden utilizar las siguientes configuraciones: Tipo de iluminación: D65, D50 y TL84; Observador Estándar: 2° o 10°. Se prefieren el tipo de iluminación D65 y el observador estándar 2°.

40 Además, el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) comprende indio y/o estaño en el estado de oxidación cero, es decir, indio y/o estaño metálico. Por lo tanto, más de 0% molar, tal como al menos 25% molar o al menos 50% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser estaño en el estado de oxidación cero. Además, menos del 100% molar, tal como no más del 75% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser estaño en el estado de oxidación cero. Además, más de 0% molar, tal como al menos 5% molar pero no más de 25% molar, o al menos 5% molar, pero no más de 15% molar, del indio en dicho óxido reducido de  
45 indio y estaño (r-ITO), puede ser indio en el estado de oxidación cero.

El óxido de indio y estaño reducido está presente típicamente en forma de partículas. Estas partículas pueden tener un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m. Además, las partículas pueden ser nanopartículas y, por consiguiente, el tamaño de partícula medio puede ser inferior a 1  $\mu$ m, tal como inferior a 250 nm. Se cree que la disminución de la partícula potencia la propiedad de absorción del NIR.

50 De acuerdo con una realización, el tamaño mediano de partícula se determina de acuerdo con la Norma ISO 9276-2 o 9276-5. Además, las partículas pueden tener un tamaño de partícula basado en el volumen de 10 nm a 10  $\mu$ m, tal como menos de 1  $\mu$ m o incluso menos que 250 nm.

55 Además, el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) tiene una relación ponderal de In:Sn de menos de 12:1. Preferiblemente, la relación ponderal de In:Sn puede ser de 6:1 a 12:1, tal como de 7:1 a 11:1, o incluso de 8:1 a 10:1. Como ejemplo, la relación ponderal de In:Sn puede ser de aproximadamente 8,7:1.

5 Sin una elaboración adicional, se cree que un experto en la materia puede, utilizando la descripción anterior, utilizar la presente invención en su máxima medida. Las realizaciones específicas preferidas descritas en esta memoria, por lo tanto, deben interpretarse como meramente ilustrativas y no limitativas del resto de la descripción de modo alguno. Además, aunque la presente invención se ha descrito arriba con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que esté limitada a la forma específica recogida en esta memoria. Más bien, la invención está limitada sólo por las reivindicaciones adjuntas y otras realizaciones además de las específicas anteriores son igualmente posibles dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, p. ej., diferentes de las descritas anteriormente.

10 En las reivindicaciones, el término "comprende/comprendiendo" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Adicionalmente, aunque las características individuales pueden incluirse en diferentes reivindicaciones, éstas pueden posiblemente combinarse ventajosamente, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que una combinación de características no sea factible y/o ventajosa.

Además, las referencias en singular no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "una", "primero", "segundo", etc. no excluyen una pluralidad.

### Parte Experimental

#### 15 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1, 2 y 3, respectivamente, representan las propiedades de marcaje de formulaciones de tinta que comprenden r-ITO y un componente de marcaje (AOM).

La Fig. 4 representa una máquina de llenado alimentada.

20 Los siguientes ejemplos son meros ejemplos y no deben interpretarse de modo alguno para limitar el alcance de la invención. Más bien, la invención está limitada solo por las reivindicaciones adjuntas.

#### Ejemplo 1

Se obtuvieron cuatro muestras de nanopulvo de r-ITO, cada una de diferentes proveedores:

1. Con una relación molar de In:Sn de 89:11
2. Con una relación molar de In:Sn de 92,7:7,5
- 25 3. Con una relación molar de In:Sn de 89:11
4. Con una relación molar de In:Sn de 89:11

Muestras de r-ITO nº 1, 3 y 4 eran todos polvos azul oscuro, mientras que la muestra nº 2 era un polvo azul claro.

#### Otros materiales:

- 30 Elvacite 2028 (ex. Lucite International, un aglutinante copolimérico de metacrilato de bajo peso molecular).  
 Polvo de octamolibdato de amonio (AOM) (ex. DataLase Ltd, componente de marcaje).  
 Aerosil 200 (ex. Evonik, sílice pirógena, agente anti sedimentación).  
 Acetato de etilo (disolvente).  
 Etanol desnaturalizado B100 (DEB 100, disolvente).

35 Se preparó una formulación de tinta que comprendía r-ITO mezclando el siguiente componente para obtener cuatro formulaciones (nº 1 a 4, en donde la nº 1 comprende r-ITO designado 1 arriba, etc.) en total.

muestra r-ITO	2,5% en peso
AOM	25% en peso
Elvacite 2028	20% en peso
Aerosil 200	0,5% en peso
40 Acetato de etilo	15% en peso
DEB 100	37% en peso

45 Cada una de las formulaciones de tinta se mezcló previamente utilizando un mezclador Silveron. La tinta premezclada se molió luego utilizando un molino de bolas Eiger-Torrance de 50 ml de capacidad durante 10 minutos para lograr una dispersión con un tamaño de partícula de menos de 5 micras medido utilizando un calibre Hegmann. Posteriormente, la viscosidad de cada una de las formulaciones de tinta se ajustó a 30 segundos, copa Zahn 2, utilizando 3:1 DEB 100: acetato de etilo.

A continuación, cada una de las tintas se extendió sobre una película de PET blanca, de 50 micras, utilizando una varilla K2 ajustada a una máquina de recubrimiento RK K-Control modelo 202. En cada caso se obtuvo un peso de la capa de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>.

5 Luego, cada una de las extracciones se representó con un láser de fibra de 5W y 1550 nm, equipado con un cabezal de formación imágenes basado en un espejo galvo, conectado a un PC. La formación de imágenes se realizó a lo largo de dos intervalos de fluencia: 0 a 5 J/cm<sup>2</sup> (velocidad del 100%) y 0 a 3,7 J/cm<sup>2</sup> (velocidad del 150%). Los resultados se presentan en las Figs. 1 y 2.

10 Además, la absorbancia tanto del polvo de r-ITO como de las extracciones se obtuvo a 550 nm y 1550 nm. Esto se realizó utilizando un Espectrofotómetro Varian-Cary enlazado a un PC. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Formulación	550nm		1550nm	
	Polvo	DD* ~5g/m <sup>2</sup>	Polvo	DD* ~5g/m <sup>2</sup>
1	1,261503	0	1,80953	0,6984
2	0,733131	0	2,30873	0,382
3	1,089755	0	1,79216	0,6612
4	1,18905	0	1,96642	0,6872

\*DD = reducción (película de PET recubierta)

15 Como se ve en los escaneos de polvo en la tabla 1, parecería que la muestra del proveedor 2 sería el absorbente de NIR más eficiente, que tiene la absorbancia más baja en la zona visible y la absorbancia más alta en la zona infrarroja cercana. Sin embargo, como también se ve en la Tabla 1, otra tendencia emerge de los resultados obtenidos con formulaciones de tinta recubiertas. Para las formulaciones recubiertas se descubrió sorprendentemente que la absorbancia para la formulación que comprende r-ITO del proveedor 2, que tiene un menor contenido de Sn y que es más luminosa (es decir, menos oscura), tiene una absorbancia inferior a 1550 nm en comparación con las otras formulaciones. Además, como se ve en las Figs. 1 y 2, esta tendencia se confirma cuando la formulación 2, que comprende r-ITO del proveedor 2, exhibía una ODB inferior (negro de densidad óptica) a la misma fluencia del láser, en comparación con las otras muestras.

Ejemplo 2

25 En total, se evaluaron 14 muestras de nanopulvo de r-ITO con un tamaño de partícula primario menor que 250 nm, obtenido de diversos proveedores. La luminosidad de cada una de las muestras de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976 se determinó utilizando un Gretag-Macbeth Spectroeye (Tipo de iluminación: D65 y Observador Estándar: 2°) en combinación con una celda en polvo.

La luminosidad, tal como se determinó, y la relación ponderal de In:Sn según lo indicado por el proveedor, para cada una de las muestras se proporcióna a continuación en la Tabla 2.

30 Además, se indica el ODB resultante de la formación de imágenes a 1550 nm (fluencia de 3,5 J/cm<sup>2</sup>). Para las mediciones de ODB, se preparó una formulación de tinta que comprendía r-ITO mezclando el siguiente componente para obtener formulaciones de tinta.

- Muestra de r-ITO 2,5% en peso
- Octamolibdato de amonio (componente de marcaje) 30% en peso
- Elvacite 2028 (aglutinante de resina acrílica) 15% en peso
- 35 - Etanol desnaturalizado B 100:Acetato de etilo (3:1) 52,5% en peso

Cada una de las formulaciones de tinta se molió utilizando un molino de perlas Eiger-Torrance de 50 ml de capacidad durante 10 minutos para lograr una dispersión con un tamaño de partícula de menos de 5 micras medido utilizando un calibre Hegmann. Posteriormente, la viscosidad de cada una de las formulaciones de tinta se ajustó a 30 segundos, copa Zahn 2, utilizando 3:1 DEB 100:acetato de etilo.

40 A continuación, cada una de las tintas se extendió sobre una película de PET blanca de 50 micras, utilizando una varilla K2 ajustada a una máquina de recubrimiento RK K-Control modelo 202. En cada caso se obtuvo un peso de la capa de aproximadamente 7,5 g/m<sup>2</sup>. Luego, cada una de las extracciones se representó en imágenes con un láser de fibra de 5W y 1550 nm equipado con un cabezal de imagen basado en un espejo galvo, conectado a un PC. La formación de imágenes se realizó a lo largo de dos intervalos de fluencia: 0 a 5 J/cm<sup>2</sup> (velocidad del 100%) y 0 a 3,7 J/cm<sup>2</sup> (velocidad del 150%).

Tabla 2

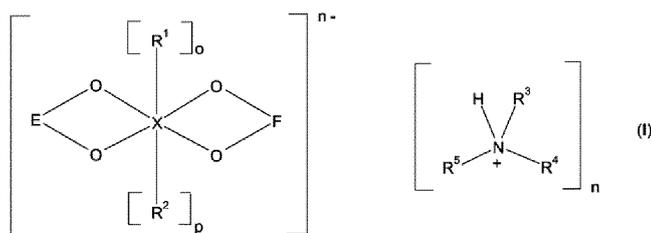
Muestra N°	Luminosidad (L*)	[In]	[Sn]	ODB* a 3.5J/cm2
2:1	23,25	90	10	1,23
2:2	29,42	80	20	1,12
2:3	29,91	90	10	0,87
2:4	35,16	93	7	1,01
2:5	38,27	90	10	0,95
2:6	39,74	90	10	0,93
2:7	41,36	80	20	1,13
2:8	44,95	75	25	1,2
2:9	46,54	95	5	0,96
2:10	50,33	93	7	0,09
2:11	60,73	98	2	0
2:12	61,11	93	7	0
2:13	61,86	98	2	0,22
2:14	66,56	85	15	0,25

\* Negro de densidad óptica medido por un densitómetro

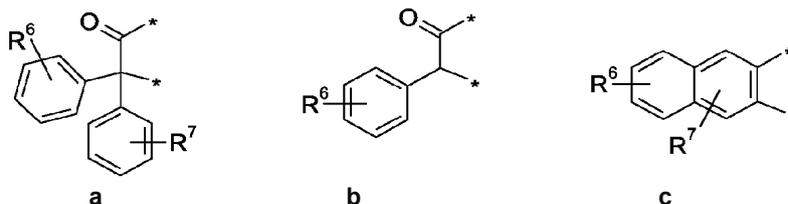
5 Como se ve a partir de la Tabla 2 y la Fig. 3, en donde el ODB se representa frente al porcentaje en peso de In de las muestras en la Tabla 2, una disminución drástica en la capacidad de marcaje, es decir, el ODB resultante de la irradiación a 3,5 J/cm<sup>2</sup>, se observa para muestras de r-ITO que tienen una luminosidad de más de 50.

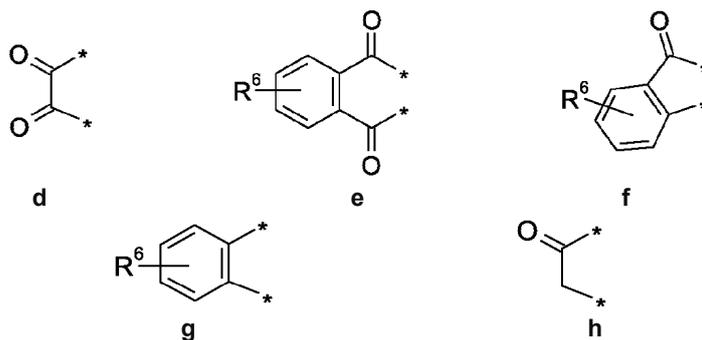
REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación de tinta que comprende un componente de marcaje de óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 μm, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de no más de 50.
2. La formulación de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho r-ITO en forma de polvo exhibe una luminosidad (L\*), de acuerdo con el espacio CIE (L\*, a\*, b\*) de 1976, de al menos 20.
- 10 3. La formulación de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde más de 0 (cero)% molar del estaño en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero, o más de 25% molar del estaño en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero, y/o no más de 75% molar del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero.
4. La formulación de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho óxido de indio y estaño reducido está presente en forma de partículas con un tamaño mediano de partícula menor que 1 μm, tal como menor que 250 nm.
- 15 5. La formulación de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la relación ponderal de In:Sn en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) está entre 6:1 y 12:1.
6. La formulación de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente de marcaje comprende un molibdato tal como un octamolibdato y octamolibdato de amonio, o el componente de marcaje es un colorante leuco, un agente formador de carbón o diacetileno, que se puede activar por exposición al calor y di-acetileno activado que puede experimentar un cambio de color tras la exposición a la luz UV, pero di-acetileno que no experimenta un cambio de color al exponerse a la luz UV si no se activa.
- 20 7. La formulación de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho colorante leuco experimenta un cambio de color tras exposición a condiciones ácidas, y en donde dicha formulación de tinta comprende, además, un generador de ácido térmico.
- 25 8. La formulación de tinta de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho colorante leuco es un fluorano tal como 2'-anilino-6'-[etil(p-tolil)amino]-3'-metilespiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanteno]-3-ona, o el generador de ácido térmico es una sal de amina de un compuesto metálico orgánico que comprende boro o silicio.
9. La formulación de tinta de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicho generador de ácido térmico es de acuerdo con la fórmula (I)



- 30 en donde  
 X es silicio o boro;  
 "n" es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 o 2;  
 "o" es un número entero que es 0 (cero) o 1;  
 "p" es un número entero que es 0 (cero) o 1;  
 E y F individualmente se seleccionan del grupo que consiste en
- 35





5 en donde cada uno de  $R^6$  y  $R^7$  se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-4}$ , halógeno, amino y carboxi; preferiblemente,  $R^6$  y  $R^7$  son hidrógeno;

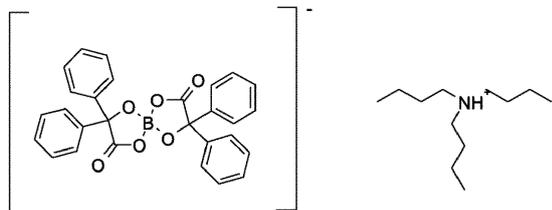
siempre que  $X = \text{silicio}$ , entonces  $o = 1$ ,  $p = 0$ , y  $R^1$  es arilo, aralquilo o alquilo  $C_{1-4}$ , u  $o = 1$ ,  $p = 1$ , y  $R^1$  y  $R^2$  juntos forman un residuo seleccionado del grupo que consiste en a, b, c, d, e, f, g y h;

siempre que  $X = \text{boro}$ , entonces  $o = 0$  y  $p = 0$ ; y

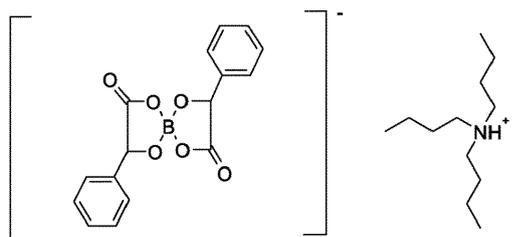
10  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-12}$ , hidroxialquilo  $C_{1-6}$ , alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo  $C_{1-4}$ ; o

$R^3$  y  $R^4$ , junto con el nitrógeno al que están unidos, forman un anillo morfolino o piperidino, y  $R^5$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-12}$ , hidroxialquilo  $C_{1-6}$ , alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en los cuales aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo  $C_{1-4}$ .

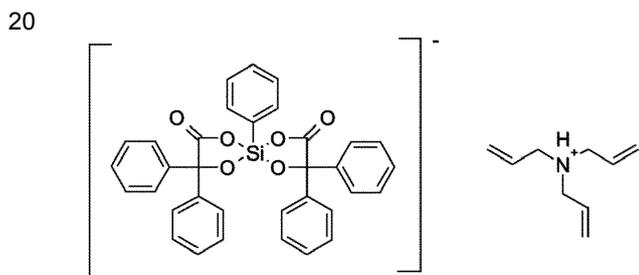
15 10. La formulación de tinta de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicho generador de ácido térmico es de acuerdo con la fórmula (I) y se selecciona del grupo que consiste en:



;



; y



11. Un sustrato recubierto con una formulación de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho sustrato es papel, cartón, cartulina ondulada, cartulina, película de plástico, piezas de plástico estriado, materiales textiles, madera, metal, vidrio, cuero, productos alimenticios o una composición farmacéutica sólida.

25

12. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha formulación de tinta está cubierta por una capa de polímero termoplástico, tal como una capa de poliolefina, p. ej., polietileno de baja densidad, de tal manera que la formulación de tinta está situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico.
- 5 13. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el sustrato se selecciona de papel y cartulina.
14. Un material de envasado de alimentos líquidos, que comprende una capa termoplástica más interna, tal como una poliolefina, p. ej., polietileno de baja densidad, a estar en contacto con el alimento líquido, un sustrato de acuerdo con la reivindicación 13, y un material de barrera, tal como una barrera de la luz, una barrera de oxígeno y/o una barrera de vapor de agua, dispuesto entre la capa termoplástica más interna y el sustrato; en donde la capa polimérica termoplástica del sustrato es la capa más externa del material de envasado de alimentos líquidos.
- 10
15. Un método para marcar un sustrato recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 en un material de envasado de alimentos líquidos de acuerdo con la reivindicación 14, método que comprende la etapa de:
- 15 - irradiar las partes del sustrato recubierto en las que se pretende el marcaje, con el fin de generar una marca.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el sustrato se irradia con un láser, un diodo, un sistema de matriz de diodos acoplados a fibra o un sistema de matriz de diodos.
17. Uso de un óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), r-ITO en forma de polvo que tiene un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 10 nm a 10  $\mu$ m, una relación ponderal de In:Sn menor que 12:1 y exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de no más de 50.
- 20
18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17, en donde dicho r-ITO en forma de polvo exhibe una luminosidad ( $L^*$ ), de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, de al menos 20.
19. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en donde más de 0 (cero)% molar del estaño en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero, o más de 25% molar del estaño en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero, y/o no más de 75% molar del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) es estaño en el estado de oxidación cero.
- 25

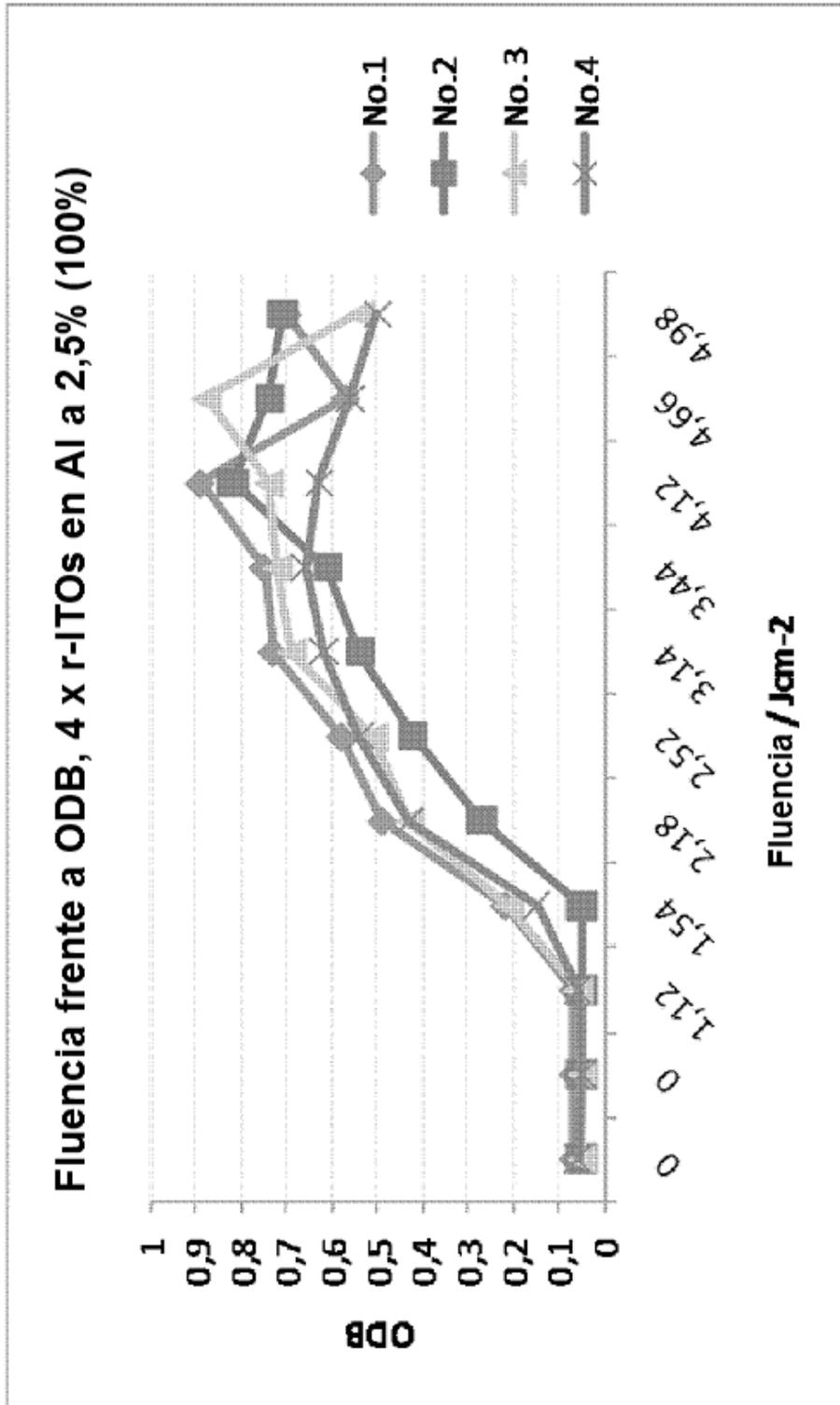


Fig.1

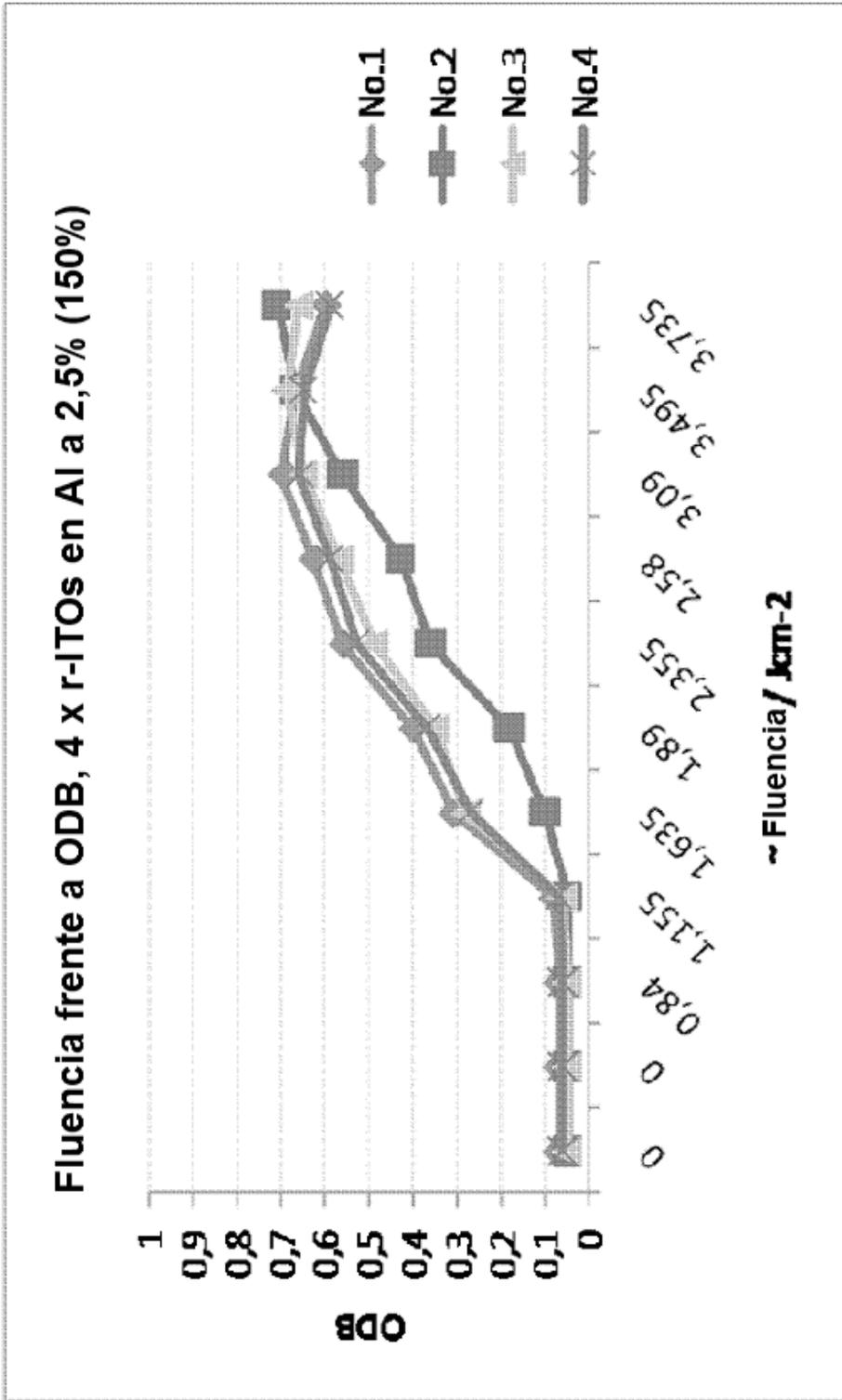


Fig.2

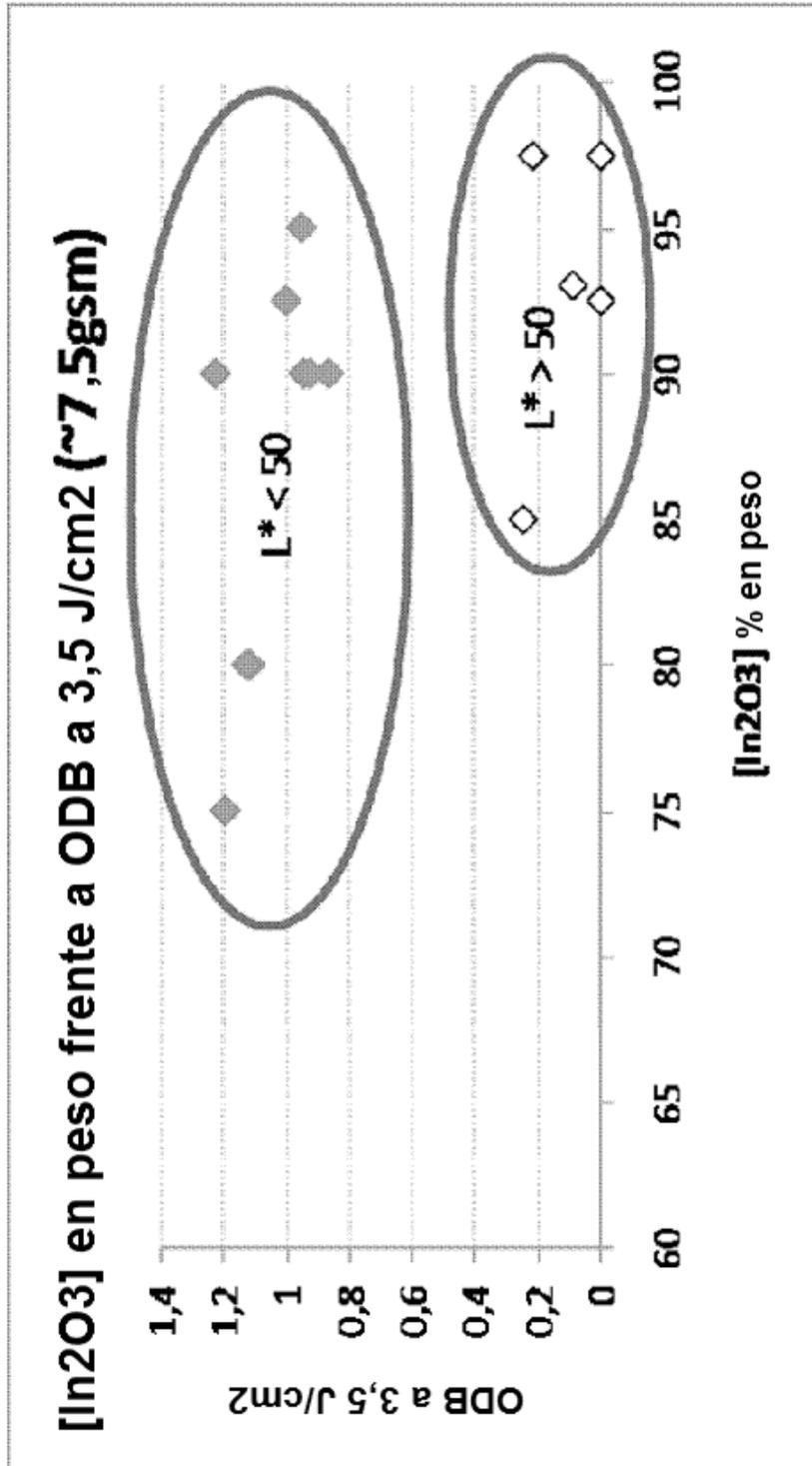


Fig. 3

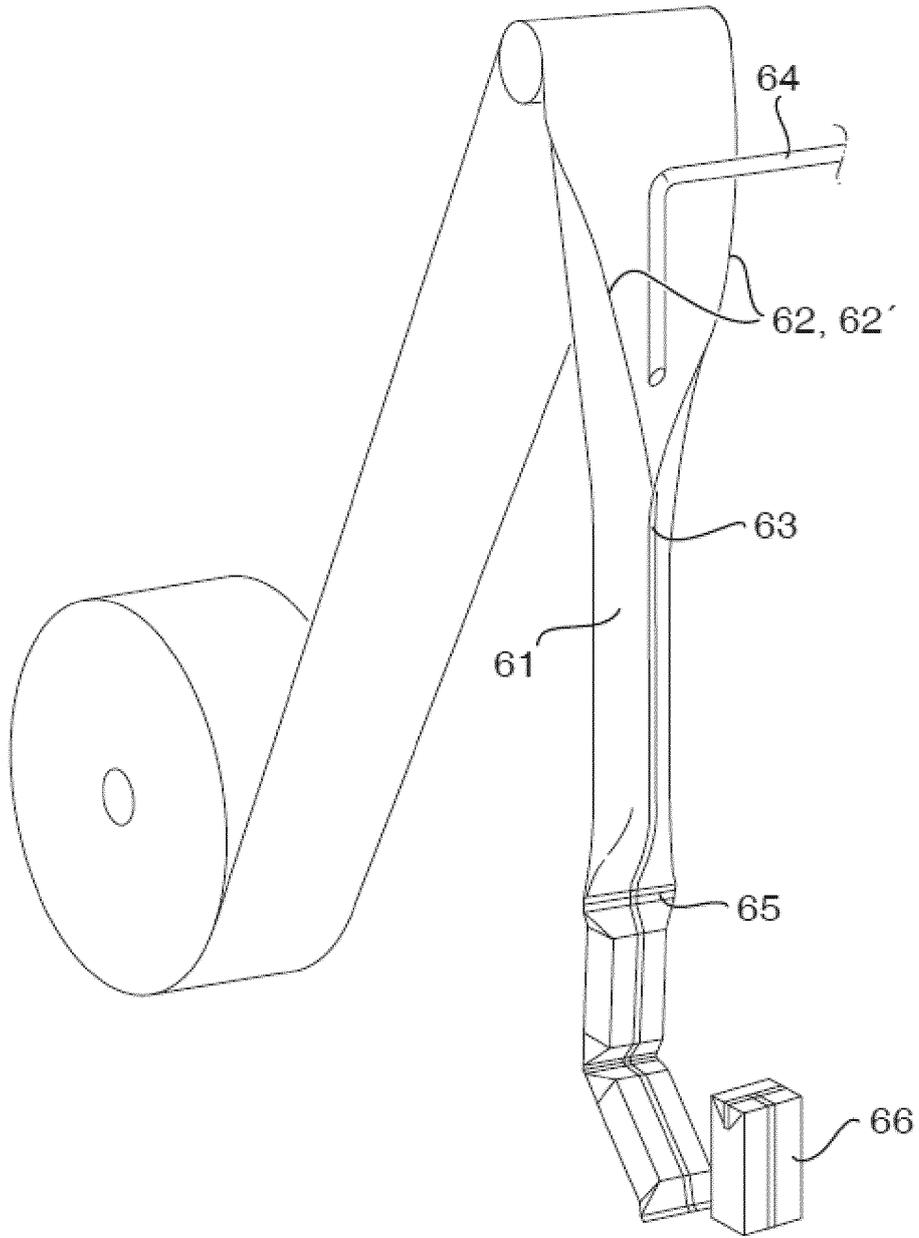


Fig. 4