

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 003**

51 Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)
C07C 233/05 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 29/06 (2006.01)
B32B 15/12 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
B32B 15/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2012 PCT/GB2012/050424**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12114121**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2012 E 12708378 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2678742**

54 Título: **Diacetilenos reversiblemente activables y su uso como formadores de color**

30 Prioridad:

24.02.2011 GB 201103178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY N;
 WYRES, CHRISTOPHER ANTHONY;
 MULCHIN, BENJAMIN y
 O'ROURKE, ADAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 698 003 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

Diacetilenos reversiblemente activables y su uso como formadores de color

Campo de la invención

5 La invención se refiere a métodos de formación de un color sobre un sustrato usando diacetilenos reversiblemente activables.

Antecedentes de la invención

10 Las comidas y bebidas empaquetadas, así como otros productos, generalmente tienen una vida en almacenamiento limitada desde la fecha de relleno y sellado del envase de embalaje hasta la fecha de apertura del envase de embalaje y/o uso de los contenidos. La vida en almacenamiento puede variar dependiendo del producto *per se* así como de las condiciones de almacenamiento recomendadas del envase relleno y sellado.

15 Ejemplos de envases de embalaje son los envases (cartones) de leche o zumo desechables vendidos por Tetra Pak. Estos envases se fabrican a partir de una red o pliegos individuales de un laminado de embalaje que está generalmente basado en papel. El laminado de embalaje normalmente tiene revestimientos exteriores extruidos finos de polietileno. Las máquinas de relleno de alta velocidad forman, rellenan y sellan envases de embalaje a partir del laminado de embalaje.

20 Desde la perspectiva de seguridad del consumidor, es importante proporcionar el envase de embalaje con información sobre la vida en almacenamiento. Esto generalmente está indicado sobre el envase de embalaje, por ejemplo, a modo de una fecha de relleno, una fecha "de caducidad", o "consumir preferentemente antes de" la fecha. Por lo tanto los paquetes de hoy en día generalmente tienen una fecha visible impresa en un color que se distingue de otra impresión (decoración) sobre el paquete. La marca de la fecha se puede aplicar sobre el paquete en cualquier fase entre el relleno y el ser colocado sobre el estante en un pequeño comercio, pero el modo más seguro de marcar los paquetes es en el momento de relleno en la máquina de relleno. La marca generalmente se hace imprimiendo sobre las superficies más exteriores de los envases de embalaje. La marca se puede complementar con otra información deseada, por ejemplo, información de trazabilidad en relación con el producto relleno o el envase de embalaje, como se discute en el documento WO2010/042001.

30 Hay un riesgo que la marca sobre los envases de embalaje se pueda alterar o erradicar, o bien intencionadamente o no intencionadamente. Por ejemplo, las marcas impresas sobre la superficie más exterior de un envase de embalaje se pueden dañar por deslizamiento frente a las superficies exteriores de los envases de embalaje adyacentes durante el transporte y la manipulación desde el sitio de relleno al sitio de venta al por menor. Tales marcas también se pueden dañar por la humedad.

El documento WO2010/042001 discute la marcación por láser del material de embalaje (en forma de una red o envase de embalaje) que porta una tinta o revestimiento activable (sensible al láser). El material de embalaje se marca con información de trazabilidad. El documento WO2011/035909 también discute la marcación por láser de material de embalaje.

35 Actualmente se ha apreciado que los revestimientos exteriores extruidos finos de laminados de embalaje dan lugar a una dificultad particular cuando se aplican sobre una tinta activable o revestimiento. Las capas se someten a extrusión a temperaturas de hasta 325 °C. Esto puede causar activación prematura de la tinta o el revestimiento, conduciendo a coloración prematura o escasa estabilidad a la luz.

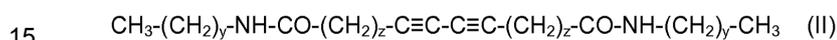
40 Ciertos diacetilenos son conocidos por ser capaces de formar color al exponerse a la luz. El ácido 10,12-pentacosadiinoico es un ejemplo de tal diacetileno. Este compuesto es incoloro en su estado no reaccionado, pero al exponerse a luz UV se somete a reacción de polimerización topoquímica para generar un polidiacetileno de color azul, el cual, a continuación, se puede transformar en una forma de color rojo mediante perturbaciones térmicas.

45 El documento WO2006/018640 describe la aplicación de diacetilenos, tales como el ácido 10,12-pentacosadiinoico, en aplicaciones de impresión multicolor en combinación con una especie generadora de fotoácido o fotobase. Los diacetilenos formadores de color, tales como el ácido 10,12-pentacosadiinoico, generalmente son muy reactivos, y se pueden someter a la reacción de polimerización al exponerse a luz UV en valores de fluencia tan bajos como 50 mJ.cm⁻². La consecuencia de esta alta reactividad es escasa estabilidad a la radiación ambiente. Los diacetilenos sensibles a la luz se polimerizarán gradualmente y se volverán azules en almacenamiento, a veces incluso si se almacenan en oscuridad. Para generar revestimientos incoloros con estos compuestos, es normalmente necesario purificarlos, por recristalización, antes de usar, lo cual requiere mucho tiempo y es antieconómico. También, algunos revestimientos hechos usando estos diacetilenos gradualmente se volverán azules al exponerse a radiación ambiente. Esto limita gravemente el rango de aplicaciones para tales revestimientos.

Compendio de la invención

Se ha observado que ciertos diacetilenos son capaces de someterse a reacción de polimerización topoquímica para dar diacetilenos coloreados solamente cuando se exponen simultáneamente a un estímulo activador adicional. Tales diacetilenos se pueden “activar reversiblemente”. Se ha encontrado que, en los compuestos que son reversiblemente activables, la cadena de alquilo entre el grupo diacetileno y el grupo terminal tiene un número impar de átomos de carbono, y preferiblemente es un grupo propilo. La activación reversible es particularmente ventajosa ya que los compuestos tienen alta estabilidad ambiental en revestimientos o en partes plásticas. Por “no reactivo” se quiere decir “no reactivo a polimerización”.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención. Un método de formación de un sustrato coloreado, que comprende aplicar a o incorporar en el sustrato un compuesto de diacetileno, y exponer el sustrato a (i) un primer estímulo activador que convierte el compuesto de diacetileno desde una forma no reactiva a una reactiva, y (ii) un segundo estímulo que causa que la forma reactiva del compuesto de diacetileno se polimerice y forme el sustrato coloreado, en donde el compuesto de diacetileno revierte a su forma no reactiva al eliminar el estímulo activador y es de fórmula II:



en donde cada y es 9, 11, 13, 15 o 17 y cada z es 3 o 5.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, un sustrato coloreado es obtenible usando el método según el primer aspecto de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista transversal esquemática de un laminado de embalaje según una realización preferida de la invención.

La Figura 2 es una vista esquemática de un método para la fabricación del laminado de embalaje de la Figura 1.

La Figura 3 es una vista en perspectiva de un envase de embalaje formado a partir del laminado de embalaje de la Figura 1.

Descripción de las realizaciones preferidas*Diacetilenos*

Los diacetilenos reversiblemente activables usados en esta invención se sintetizan inicialmente en una forma que es no reactiva a luz UV y, por lo tanto, son básicamente incapaces de someterse a reacciones de polimerización topoquímica inducidas por luz para producir un polidiacetileno coloreado. Sin embargo, cuando tal diacetileno se expone a un estímulo adicional, por ejemplo, calentando por encima de una cierta temperatura umbral, se transforma en una forma que es altamente reactiva y se someterá a reacción de polimerización topoquímica inducida por luz UV para producir un polidiacetileno coloreado. Tal diacetileno, cuando se deja enfriar a por debajo de su temperatura de activación, se convierte de nuevo en una forma que es no reactiva a la luz UV y no se someterá más a la reacción de polimerización topoquímica inducida por luz para producir un polidiacetileno coloreado. Por consiguiente, la reactividad a luz UV se puede encender y apagar simplemente mediante la aplicación y eliminación del estímulo adicional al diacetileno o sustrato que lo comprende.

Aunque Y puede ser una cadena lineal, ramificada o grupo anillo de, por ejemplo, 1 a 20 átomos de carbono, es preferido que Y sea $-(\text{CH}_2)_m-\text{T}^1-\text{Q}^1-\text{Z}^1$ en donde m es 0 a 20 y T^1 , Q^1 y Z^1 son respectivamente independientemente seleccionados de los mismos grupos que T, Q y Z. Los compuestos preferidos de la fórmula I son simétricos, es decir, Y es $-(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{Q}-\text{Z}$.

La naturaleza de Z (y Z^1) no es crítica. Puede ser una cadena lineal o grupo ramificado, o comprender anillos, y tener 1 a 20 átomos de carbono, y está opcionalmente sustituido. Por “opcionalmente sustituido” significa que los grupos Z y Z^1 pueden comprender otros grupos funcionales conocidos en la química orgánica tales como grupos éter (-O-) o grupos hidroxilo (OH).

Z es preferiblemente un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 18 átomos de C. n generalmente está en el intervalo de 1 a 21 y es preferiblemente 3.

Igualmente, la naturaleza de E (si está presente) no es crítica. Si es alquilo, puede incluir insaturación.

Preferiblemente, en los compuestos de la invención, $\text{T}=\text{CO}$. Q es preferiblemente NH. Los diacetilenos reversiblemente activables preferidos usados en esta invención son ácidos carboxílicos de diacetileno; particularmente preferidos son aquellos que se han derivatizado además en amidas usando aminas primarias que comprenden una cadena alquilo de hidrocarburo de una longitud particular. Los diacetilenos más preferidos son bis-

alquilamidas simétricas basadas en ácido 5,7-dodecadiinedioico, ácido 7,9-hexadecadiinedioico, ácido 3,5-octadiinedioico, ácido 9,11-eicosadiinedioico y ácido 11,13-tetracosadiinedioico. Tales aminas son de fórmula II, es decir, bis(decilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico, bis(dodecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico, bis(tetradecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico, bis(hexadecilamida) de ácido 5,7-hexadecadiinedioico, bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico, bis(decilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico, bis(dodecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico, bis(tetradecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico, bis(hexadecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico y bis(octadecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico.

En una realización preferida, T=CO, Q=NH y Z=un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 18 átomos de C. Lo más preferiblemente, en una estructura simétrica, x=3, T'=CO, Q'=NH y Z' es un grupo alquilo de cadena lineal de 12 a 18 átomos de C.

Otros diacetilenos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 3,5-octadecadiinoico, ácido 5,7-eicosadiinoico, ácido 7,9-docosadiinoico, ácido 9,11-tetracosadiinoico, ácido 11,13-hexacosadiinoico, ácido 5,7-dodecadiinoico, 5,7-eicosadiin-1-ol, ácido 5,7-hexadecadiinoico, ácido 5,7-octadecadiinoico y ácido 5,7-tetradecadiinoico y derivados de los mismos. Derivados particularmente preferidos son las amidas.

Cuando el compuesto de diacetileno reversiblemente activable es un ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, puede ser o bien simétrico o asimétrico. Cuando el ácido dicarboxílico de diacetileno es asimétrico, puede ser con respecto al número de unidades CH₂ entre el grupo de diacetileno y el grupo de ácido carboxílico y/o con respecto a la derivatización o el grupo de ácido carboxílico.

Los derivados de ácido carboxílico más preferidos son amidas, éster y tioésteres. Estos fácilmente se pueden producir haciendo reaccionar un ácido carboxílico de diacetileno con un agente de cloración tal como cloruro de oxalilo y, a continuación, haciendo reaccionar el cloruro de ácido diacetileno con un compuesto nucleófilo tal como una amina, alcohol o tiol. Las amidas (-CONR-) son particularmente preferidas aún, en donde R=H o grupo alquilo.

Una serie particularmente preferida de amidas son aquellas derivadas de aminas primarias para dar el grupo amida -CONH-. Una amina primaria es un compuesto que tiene la fórmula R-NH₂, en donde R es H o cualquier grupo conocido en la química orgánica que comprende al menos un átomo de carbono.

Amidas del tipo -CONHR se pueden producir fácilmente haciendo reaccionar un ácido carboxílico de diacetileno con un agente de cloración tal como cloruro de oxalilo y, a continuación, haciendo reaccionar el cloruro de ácido de diacetileno con una amina primaria en presencia de una base. Particularmente, amina primaria preferida, son aquellas que comprenden cadenas de hidrocarburo alifático saturado, representadas por la fórmula C_mH_{2m+1} en donde m es un número entero ≤50, más preferiblemente aún ≤20.

Los grupos de hidrocarburo alifático saturado pueden ser o bien de cadena lineal, ramificados o anillos. Las cadenas lineales son particularmente preferidas. Ejemplos de aminas primarias de cadena lineal de hidrocarburo alifático saturado que comprenden 1 a 20 átomos de carbono incluyen metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, nonadecilamina y eicosamina.

Ejemplos de aminas primarias alifáticas ramificadas preferidas incluyen 2-etilhexilamina e isopentilamina. El grupo R en la amina primaria también puede comprender otros grupos funcionales conocidos en la química orgánica tales como éter (-O-) o grupos hidroxilo (OH).

Cuando el compuesto de ácido carboxílico de diacetileno reversiblemente activable comprende más de un grupo ácido carboxílico, algún número de ellos se puede derivatizar en una alquilamida. Otras aminas saturadas que se pueden usar para crear amidas de ácido carboxílico de diacetileno reversiblemente activable que forman parte de la presente invención también incluyen aminas de alcohol tales como etanolamina, propanolamina, butanolamina, pentanolamina, hexanolamina, heptanolamina, octanolamina, nonanolamina, decanolamina, undecanolamina y dodecanolamina. El compuesto de amina de alcohol puede comprender más de un grupo OH, tal como 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol y bis-homotris. También se incluyen aminas etoxiladas tales como amino-PEG y 2,2'-(etilenodioxo)bis(etilamina).

Otra serie de aminas primarias particularmente preferidas que se pueden usar para crear los diacetilenos activables de la presente invención son ácidos aminocarboxílicos. Estos son compuestos que comprenden tanto un grupo amina como un grupo ácido carboxílico. Ejemplos incluyen alfa aminoácidos encontrados en la naturaleza, tales como glicina, prolina, cisteína, selenocisteína, alanina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, triptófano, valina, serina, treonina, asparagina, glutamina, glutamida, ácido glutámico, ácido aspártico, lisina, histidina y arginina. Otros compuestos de ácido aminocarboxílico son ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 6-aminohexanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 8-aminooctanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico. También se incluyen derivados de los compuestos de aminoácidos y ácido aminocarboxílico anteriormente enumerados.

Estos compuestos de diacetileno reversiblemente activable se pueden producir haciendo reaccionar un compuesto de ácido carboxílico de diacetileno con un compuesto de aminoácido o ácido aminocarboxílico como se describió anteriormente y, a continuación, derivatizar el grupo ácido carboxílico que era originalmente parte del compuesto de aminoácido o ácido aminocarboxílico. Sin embargo, el modo preferido de producir estos compuestos es tomar el compuesto de aminoácido o ácido aminocarboxílico, proteger su grupo amina, usando cualquier grupo protector conocido en la química orgánica, derivatizar los grupos ácido carboxílico, desproteger el grupo amina usando cualquier sistema conocido en la química orgánica y, a continuación, hacer reaccionar la amina con el compuesto de ácido carboxílico de diacetileno para producir el producto final.

El tipo más preferido de poli-inas activables son las amidas de diacetileno y las bis-amidas de diacetileno producidas haciendo reaccionar un compuesto de ácido mono o dicarboxílico de diacetileno con una amina de hidrocarburo alifático primaria, particularmente preferidas son las aminas de hidrocarburo alifático primarias de cadena lineal.

Estímulos de activación

Los estímulos de activación que causan que el diacetileno se convierta desde su forma inactiva a su forma activa incluyen cambios de calor, luz, presión, compuestos químicos, disolventes, pH, entidades biológicas y descarga eléctrica. En realidad, el estímulo puede ser cualquiera que permita que el diacetileno se mueva entre las formas activas e inactivas.

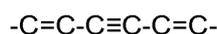
El estímulo más preferido es el calor. El calor se puede proporcionar por una fuente de aire caliente, contacto térmico directo o radiación NIR en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 2.500 nm. Si la radiación NIR se usa como la fuente de calor, es preferido que el sistema también comprenda un absorbente de NIR que absorbe la luz de NIR y la convierta en calor conductivo. Preferiblemente, el absorbente de NIR tiene un perfil de absorbancia que corresponde a la longitud de onda del láser.

La luz puede ser de cualquier longitud de onda en el intervalo de 100 nm a 20.000 nm. La luz puede ser luz no coherente, coherente, de banda ancha o monocromática. Un tipo particularmente preferido de fuente de luz es la proporcionada por un láser. El láser puede ser un láser tipo UV, visible, NIR o CO₂ infrarrojo medio.

El uso de calor permite que la temperatura de la muestra suba a su nivel umbral de activación o por encima. Al exponer esta forma caliente a luz UV la convierte en su forma de polidiacetileno coloreada. Al dejar que el sistema se enfríe a por debajo de su temperatura umbral de activación vuelve inactiva cualquier poli-ina que no se había polimerizado en su forma coloreada.

Otros efectos

Sin estar obligado por la teoría, el mecanismo formador de color de un diacetileno es una polimerización topoquímica para producir un polidiacetileno que comprende una cadena de enlaces dobles y triples alternos conjugados:



También se sabe que los polidiacetilenos tienen propiedades de conductividad eléctrica. Los diacetilenos activables y reversiblemente activables usados en la presente invención también se pueden usar para crear componentes electrónicos imprimibles por luz. Es especialmente preferido que los diacetilenos se apliquen sobre sustratos flexibles finos. Tal sustrato se podría usar en la fabricación de placas de circuitos, visualizadores electrónicos, componentes fotovoltaicos, sensores impresos, embalaje inteligente y telas

Revestimientos

El diacetileno reversiblemente activable y el agente absorbente de NIR (si está presente) generalmente se aplican a un sustrato por una formulación de tinta. La formulación de tinta puede ser acuosa o no acuosa. Esta puede ser una formulación de tinta que comprende tanto el compuesto formador de color como el agente absorbente de NIR (si está presente). Alternativamente, se pueden aplicar separadamente, una primera capa de revestimiento que comprende una de las dos especies debajo de una capa superior que comprende la otra. La(s) formulación(es) de tinta también puede(n) comprender otro(s) aditivo(s) conocido(s) en la técnica de impresión, tal como aglutinantes que generalmente son polímeros e incluyen polímeros acrílicos, polímeros de estireno y productos hidrogenados de los mismos, polímeros de vinilo y derivados de los mismos, poliolefinas y productos hidrogenados y epoxidados de los mismos, polímeros de aldehído, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros basados en sulfona y polímeros naturales y derivados de los mismos tales como aglutinantes basados en celulosa. El aglutinante también puede ser una mezcla de aglutinantes poliméricos y un sistema núcleo-coraza ("core-shell"). También puede ser una mezcla de monómeros líquidos y un fotoiniciador adecuado que forma uno de los anteriores aglutinantes poliméricos bajo irradiación de UV después del revestimiento. Ejemplos de sistemas de aglutinante adecuados incluyen los productos Glascol y Joncryl suministrados por BASF, los productos Paranol suministrados por ParaChem, los productos Witcobond suministrados por Baxenden Chemicals, los productos Texicryl suministrados por Scott-Bader y los productos Neo suministrados por DSM NeoResins+. Otros componentes de la(s) formulación(es) de tinta pueden incluir disolventes, tensioactivos, estabilizadores, espesantes, ceras, agentes

opacificantes, agentes blanqueantes tales como TiO_2 , agentes antiespuma, bases, biocidas, colorantes, modificadores de la reología, absorbentes de la luz, antioxidantes, agentes estabilizadores de la luz, humectantes, colorantes, supresores del humo y marcadores ("taggants").

- 5 También es posible que se apliquen el compuesto de cambio de color reactivo a luz activable y el agente absorbente de NIR (si está presente) a un sustrato sin el uso de un revestimiento. Se pueden incrustar/incorporar directamente en el sustrato, y generalmente se añaden al sustrato durante su fabricación. También es posible que uno de los componentes sea incrustado/incorporado en el sustrato pero el otro sea aplicado por un revestimiento.

Agente absorbente de luz NIR

- 10 Agentes absorbentes de luz NIR son compuestos que absorben la luz en el intervalo de longitud de onda de 700 a 2.500 nm. Ejemplos específicos del tipo de compuesto que se puede usar en la presente invención incluyen:

- i. Agentes absorbentes de NIR orgánicos
- ii. Polímeros "conductivos" absorbentes de NIR
- iii. Agentes absorbentes de NIR inorgánicos
- iv. Agentes absorbentes inorgánicos no estequiométricos.

- 15 Agentes absorbentes de NIR particularmente preferidos son aquellos que tienen básicamente no absorbancia en la región del visible del espectro (400 a 700 nm) y, por tanto, dan lugar a revestimientos que parecen visiblemente incoloros.

- 20 Agentes absorbentes de NIR orgánicos son conocidos como tintes/pigmentos de NIR. Ejemplos incluyen metaloporfirinas, metalotiofenos y politiofenos, metaloftalocianinas, variantes aza de estas, variantes sometidas a anelación de estas, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimionios, cianinas y cianinas de indolenina.

- 25 Ejemplos de compuestos orgánicos que se pueden usar en la presente invención se describen 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), Nueva York: Plenum Press, 1990. Ejemplos adicionales de los tintes o pigmentos de NIR de la presente invención se pueden encontrar en la serie Epolight™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, USA; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canada; la serie SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, USA; la serie Lumogen™ suministrada por BASF, Alemania, particularmente Lumogen™ IR765, IR788 y IR1050; y la serie Pro-Jet™ de tintes suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, UK, particularmente Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Ejemplos adicionales se pueden encontrar en los productos vendidos por HW Sands y Few Chemicals GmbH. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO2008/050153.
- 30

Ejemplos de polímeros "conductivos" absorbentes de NIR incluyen PEDOT tales como, los productos Clevios suministrados por HC Stark, y los productos Orgacon suministrados por Agfa. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO2005/12442.

- 35 Ejemplos de agentes absorbentes de NIR inorgánicos incluyen sales de cobre (II). El hidroxil fosfato de cobre (II) (CHP) es particularmente preferido. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO2005/068207.

Ejemplos de agentes absorbentes inorgánicos no estequiométricos incluyen óxido de indio y estaño reducido, óxido de antimonio y estaño reducido, nitrato de titanio reducido y óxido de zinc reducido. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO2005/095516. El óxido de indio y estaño reducido es particularmente preferido en combinación con un láser de 1.400 nm a 2.500 nm.

- 40 Es particularmente preferido que el perfil de absorción del agente absorbente de NIR corresponda aproximadamente a la longitud de onda de emisión de la fuente de luz de NIR empleada.

- 45 Los agentes absorbentes de NIR son preferidos; sin embargo, la invención no se limita a estos. Otros agentes absorbentes de luz que se pueden usar incluyen agentes absorbentes de luz UV (200 a 400 nm), visible (400 a 700 nm) e infrarroja media (aproximadamente 10,6 micras). Ejemplos incluyen tintes/pigmentos, absorbentes de UV y agentes tipo Iriodin.

Otros compuestos químicos de cambio de color

- 50 Los revestimientos y los sustratos de la presente invención también pueden comprender otros compuestos químicos de cambio de color "no activables" que son directamente sensibles a la luz, en particular luz láser. Ejemplos incluyen oxianiones de metal, particularmente molibdatos y boratos, más particularmente octamolibdatos y metaboratos con octamolibdato de amonio y metaborato de sodio que es lo más preferido.

Los revestimientos y sustratos también pueden comprender agentes carbonizables tales como polisacáridos, carbohidratos y azúcares, incluyendo celulosa y derivados de la misma, glucosa, sacarosa, maltodextrina, lactosa, almidón, dextrosa, polidextrosa y gomas.

Los revestimientos y sustratos también pueden comprender sales de metal tales como agentes generadores de base tales como bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

5 Los revestimientos y sustratos también pueden comprender agentes formadores de color tales como leuco tintes y agentes de transferencia de carga. Estos se pueden usar en combinación con agentes generadores de foto o térmico ácido o base. Particularmente preferidos los agentes generadores de fotoácido incluyen "tipos onio" tales como sales de sulfonio o de iodonio. Ejemplos adicionales de agentes generadores de fotoácido incluyen aductos de amina de ácidos sulfónicos aromáticos tales como aductos de amina de ácido dinonilnaftalenodisulfónico y tosilatos. Otros compuestos "onio" generadores de ácido incluyen compuestos amonio, aminas, sulfato, fosfatos, fosfatos de hidrógeno, fosfatos de dihidrógeno y boratos.

10 Ejemplos adicionales de los compuestos químicos que se pueden usar en combinación con la presente invención se describen en los documentos WO2006/129086, WO2007/045912, WO2002/068205, WO2006/129078, WO2004/043704, WO2002/074548, WO2007/063339, WO2006/051309 y WO2009/010393.

Sustratos

15 El sustrato puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica de impresión. Ejemplos incluyen papel, cartón, cartulina, corrugado, vidrio, telas incluyendo tejidos a punto y no tejidos ("non-woven"), hilos, fibras, alfombras, metal, papeles de aluminio, madera, cuero, películas de plástico, partes de plástico estriado, películas de celulosa, productos alimenticios y preparaciones farmacéuticas. Si se usa papel, puede estar revestido con arcilla y laminado. El sustrato puede ser un portador de datos tal como un CD o un DVD. El diacetileno activable se puede aplicar al sustrato usando una formulación de tinta o revestimiento de superficie, o se puede incrustar directamente en el sustrato tal como papel o cartón añadiéndose durante la fase de encolado, o extruido en una película de plástico. El sustrato se puede laminar o mantener no laminado.

25 El sustrato que comprende los diacetilenos reversiblemente activables de la presente invención se pueden usar en la fabricación de los artículos impresos, ejemplos incluyen embalaje primario y secundario, periódicos, revistas, folletos, panfletos y libros, posters, etiquetas en combinación con un refuerzo adhesivo, documentos de seguridad tales como billetes de banco, cheques, moneda, billetes, pasaportes y licencias. Se puede usar en aplicaciones de impresión de sobremesa/doméstica y de impresión a gran escala comercial. El sustrato que comprende los diacetilenos reversiblemente activables también se pueden usar para producir envases adecuados para su uso en aplicaciones de embalaje de alimento esterilizado. El sustrato también puede ser cualquiera usado en aplicaciones de componentes electrónicos impresos tales como una fabricación de placa de circuitos. El sustrato se puede usar para mostrar información legible por humano y/o legible por máquina, tal como texto, gráficos o códigos de barras.

Coloración de plásticos

35 Las poli-inas reversiblemente activables de la presente invención también son particularmente adecuadas para su uso en la coloración de plásticos. Se pueden usar para coloración en masa, o para imprimir imágenes, patrones, dispositivos, códigos legibles por máquina y texto directamente sobre la parte plástica usando o bien un sistema de escaneo por láser, un sistema de matriz o una disposición lámpara/máscara. La poli-ina activable se puede administrar a los plásticos por un sistema de mezcla madre sólida o líquida. Ejemplos de plásticos adecuados incluyen acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrílico (PMMA), celuloide, acetato de celulosa, copolímero de cicloolefina (COC), etileno-vinilo acetato (EVA), etileno-vinilo alcohol (EVOH), fluoroplásticos (PTFE, y también FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), ionómeros, Kydex (una marca comercial de aleación de acrílico/PVC), polímero de cristal líquido (LCP), poliacetal (POM o acetal), poliacrilatos (acrílico), poliacrilonitrilo (PAN o acrilonitrilo), poliamida (PA o nailon), poliamida-imida (PAI), poliaril éter cetona (PAEK o cetona), polibutadieno (PBD), polibutileno (PB), tereftalato de polibutileno (PBT), policaprolactona (PCL), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), tereftalato de polietileno (PET), policiclohexileno dimetileno tereftalato (PCT), policarbonato (PC), polihidroxialcanoatos (PHA), policetona (PK), poliéster, polietileno (PE) de baja y alta densidad, poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona (PEKK), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), polisulfona, clorinatos de polietileno (PEC), poliimida (PI), ácido poliláctico (PLA), polimetilpenteno (PMP), óxido de polifenileno (PPO), sulfuro de polifenileno (PPS), poliftalamida (PPA), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), acetato de polivinilo (PVA), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC) y estireno-acrilonitrilo (SAN). Los plásticos también pueden comprender otros aditivos conocidos en la industria del procesamiento de plásticos tales como colorantes, clarificadores, agentes espumantes, agentes nucleantes, tóneres, barreras de luz, agentes opacificantes tales como TiO₂, ayudantes del proceso, agentes de deslizamiento, eliminadores de oxígeno, barreras tales como barreras de CO₂ y O₂, agentes de recalentamiento, agentes antiacetaldehído, absorbentes de UV, HALS y agentes de estabilización de la luz.

50 Un plástico que comprende el compuesto de poli-ina activable o reversiblemente activable se puede usar para producir cualquier parte plástica, incluyendo los ejemplos embalaje de plásticos estriados tales como preformas, envases, botellas y cierres, o fibras hiladas por fusión que se usan en la fabricación de, por ejemplo, tejidos no tejidos para su uso en compresas, pañales y productos de higiene femenina.

Los diacetilenos reversiblemente activables se pueden aplicar a los plásticos como un polvo neto, o por una mezcla madre sólida o líquida. Ejemplos adecuados de productos de mezcla madre sólida y líquida y sistemas de dosificación se suministran por Americhem, Colormatrix y Polyone, todos de OH, USA.

Fuentes de luz

- 5 Si la activación reversible inicial es para ser causada por una fuente de luz, que es preferiblemente una que se puede usar para calentar la poli-ina inicialmente no reactiva a o por encima de su temperatura umbral de activación. Puede ser luz en el intervalo de longitud de onda de 200 nm a 25 μm . Más preferiblemente, es luz de infrarrojo cercano en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 2.500 nm, e incluso más preferiblemente aproximadamente corresponde con el perfil de absorbancia del agente de absorción de luz NIR usado. La luz puede ser radiación de banda ancha o monocromática, no coherente o láser. Preferiblemente la luz es radiación láser de NIR. El láser puede ser un láser pulsado u de onda continua, un láser de fibra o un láser de diodo, o una matriz de diodos. Un láser de CO₂ que funciona con una longitud de onda aproximada de 10,6 μm es preferido.

- 15 La luz usada para iniciar la reacción de cambio de color del compuesto formador de color previamente activado puede estar en el intervalo de longitud de onda de 200 nm a 25 μm . Más preferiblemente, es luz UV en el intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm, o luz visible de longitud de onda corta en el intervalo de 400 a 450 nm. La luz puede ser radiación de banda ancha o monocromática, no coherente o láser. La luz puede ser luz no coherente como la suministrada por una lámpara y se usa simplemente para inundar toda la superficie del sustrato con luz. Ejemplos de fuentes de luz UV que se pueden usar incluyen lámparas germicidas y lámparas de arco de mercurio. Alternativamente, se puede usar una fuente de luz de láser de UV o diodo de UV, particularmente cuando se requiera colocación más precisa de la luz. Una disposición lámpara/máscara se puede usar alternativamente. Un láser de CO₂ que funciona con una longitud de onda aproximada de 10,6 μm es preferido, particularmente si los compuestos químicos sensibles a luz laser de CO₂ están también presentes.

- 20 Cuando se emplea un sistema láser, puede ser un laser pulsado o de onda continua. El haz de luz se puede dirigir usando un sistema tipo galvanómetro basado en espejo o emitir a partir de una matriz de fuentes de luz. La reacción de cambio de color se puede inducir alternativamente por calor, el cual puede ser calor de contacto o no contacto.

25 La presente invención también incluye el uso de generadores de fotoácido, tales como los descritos en el documento WO2006/018640, para sensibilizar la alquilamida de diacetileno a la luz de longitud de onda mayor que su absorción intrínseca, una vez que se ha activado.

- 30 Las poli-inas reversiblemente activadas de la presente invención se pueden colorear mediante la aplicación secuencial de calor para subir la temperatura de la poli-ina a mayor que su temperatura umbral de activación, seguido de exposición a luz UV para inducir la reacción de polimerización topoquímica para producir la forma de color. Sin embargo, el calor y la luz UV también se pueden aplicar simultáneamente. Esto se puede hacer a través de un láser de NIR en combinación con una fuente de luz UV tal como diodos de UV, un láser de UV o una lámpara de UV.

35 *Laminado de embalaje*

- Un laminado de embalaje típico tiene una capa base o sustrato, que puede ser una capa de papel o cartón o una capa de un plástico. Preferiblemente, dicha capa base es una capa de cartón que es renovable y, por lo tanto, ecológica y que proporciona la fuerza mecánica requerida al envase de embalaje para resistir las tensiones externas durante el transporte y la manipulación normal del envase. En una realización preferida, la capa base es un cartón revestido con arcilla. El revestimiento de arcilla mejora la capacidad de impresión del laminado de embalaje. El revestimiento de arcilla puede tener lugar sobre un lado (el lado que estará de cara a la parte exterior del envase de embalaje) solamente o en ambos lados.

- 45 Para proteger la capa base de la penetración de líquido y la humedad, lo cual por otra parte dejaría la capa empapada e inadecuada para formar envases, el laminado de embalaje normalmente comprende capas a prueba de filtración exteriores de plásticos sobre cada lado de la capa de papel o cartón como se mencionó anteriormente. Ejemplos preferidos de tales capas exteriores son películas o revestimientos de poliolefinas (especialmente polietileno, polipropileno) y poliéster. Lo más preferiblemente, dichas películas exteriores o revestimientos son revestimientos de polietileno de baja densidad (LDPE, del inglés "Low Density Polyethylene"). Las capas exteriores son preferiblemente incoloras y transparentes. El revestimiento exterior que estará de cara a la parte interior del envase de embalaje puede comprender mLLDPE (del inglés "Linear Low Density Polyethylene"; polietileno lineal de baja densidad producido usando un catalizador de metaloceno).

- 55 Cuando el envase de embalaje está destinado a ser relleno con un producto sensible a oxígeno (tal como zumo, vino o aceite comestible), el laminado de embalaje generalmente está complementado con al menos una capa adicional que tiene propiedades barrera deseadas frente a gases, en particular oxígeno. Una barrera de gas preferida para su uso en tal laminado de embalaje es un papel de aluminio o una película metalizada. Otras capas de barrera de gas útiles son capas de película de polímeros barrera, tales como copolímero de etileno vinil alcohol (EVOH) y poliamida (PA), que se pueden usar separadamente o en combinación con un papel de aluminio o película metalizada. Preferiblemente, la capa barrera es un papel de aluminio que posibilita un sellado por calor eficaz de alta

velocidad a través de calentamiento inductivo del laminado durante la producción de envases de embalaje. La capa barrera de oxígeno, cuando está presente, se aplica entre la capa base y una de dichas capas a prueba de filtración exteriores. Preferiblemente, se aplica sobre el lado de la capa base que estará de cara a la parte interior del envase de embalaje.

- 5 Un laminado de embalaje de la invención incluye un compuesto de diacetileno de fórmula general (I) como se describió anteriormente, preferiblemente en forma de una tinta. El compuesto de diacetileno está colocado preferiblemente entre la capa base y la capa exterior que estará de cara a la parte exterior del envase de embalaje. De este modo, la marca coloreada formada a partir del compuesto de diacetileno está protegida por la capa exterior pero es visible al consumidor. Como alternativa, sin embargo, el compuesto de diacetileno se puede incluir en la
- 10 capa exterior u otra capa, o puede estar colocado entre la capa base y la capa exterior que estará de cara a la parte interior del envase de embalaje.

El compuesto de diacetileno puede cubrir parte o todas las áreas del laminado de embalaje, pero preferiblemente cubre solamente parte del área del laminado de embalaje, adecuadamente en forma de uno o más parches.

- 15 Preferiblemente, el compuesto de diacetileno es incoloro/blanco y transparente de manera que es al menos básicamente invisible. Esto significa que se puede aplicar sin la necesidad de tener en cuenta la decoración del paquete. Si el compuesto de diacetileno no es incoloro y transparente, se puede usar una área vacía sobre el laminado de embalaje para evitar la interferencia con la decoración del paquete. Preferiblemente, la decoración del paquete no se superpone con áreas en donde se ha de activar el compuesto de diacetileno.

Envase de embalaje

- 20 Un envase de embalaje es preferiblemente para comida o bebida, por ejemplo leche, otros productos lácteos líquidos, y zumos. Puede ser en forma de brick. El envase de embalaje preferiblemente se rellena y se sella.

- El envase de embalaje se proporciona con una marca coloreada que es visible desde la parte exterior del envase. "Coloreado" significa que hay un contraste visible entre la marca y el compuesto de diacetileno no expuesto. La
- 25 marca puede ser monocroma (por ejemplo, negra o azul oscuro-magenta) o de múltiples colores. La marca está preferiblemente en la forma de un patrón deseado, y en particular preferiblemente se usa para mostrar información legible por humano tal como fechas de relleno, "fechas de caducidad" y "consumir preferentemente antes de" la fecha. Otra información de trazabilidad o información dirigida al consumidor como se describe en el documento WO2010/042001 también se puede mostrar en la marca coloreada (por ejemplo, en pequeñas series de lote la información de producto se puede mostrar de este modo para proporcionar flexibilidad). La marca se puede basar en
- 30 la información no visible llevada en el laminado de embalaje, por ejemplo, por marcas magnéticas del tipo discutido en el documento WO2010/042001.

Método de producción de laminado

Un laminado de embalaje es preferiblemente producido en forma de una red, pero puede ser en forma de láminas. Cuando es en forma de una red, comúnmente se usa tecnología de formar-rellenar-sellar.

- 35 El compuesto de diacetileno, adecuadamente en forma de una tinta, preferiblemente se aplica a la capa base. Esto preferiblemente se hace imprimiendo, por ejemplo, usando una técnica de impresión rotatoria. Preferiblemente, la decoración del embalaje se imprime en la misma etapa. Alternativamente, el compuesto de diacetileno se puede aplicar usando una formulación de revestimiento superficial, o se puede incrustar directamente en la capa base añadiéndose durante la fase de encolado. Como alternativa adicional, el compuesto de diacetileno se podría aplicar
- 40 a la capa exterior u otra capa, o, como se mencionó anteriormente, se podría incluir en una de las propias capas.

- Opcionalmente, la capa base se proporciona con un diseño apropiado de líneas debilitantes (denominadas líneas de hendido) para facilitar el plegamiento del laminado de embalaje en la máquina de relleno. La operación de hendido se puede realizar en la misma estación que la operación de impresión. Convencionalmente, la operación de hendido se realiza tan cerca como sea posible de la operación de impresión para conseguir el mejor alineamiento posible
- 45 entre la impresión (decoración y compuesto de diacetileno) y el patrón de líneas de hendido.

Opcionalmente, un papel de aluminio barrera de gas o película como se describió anteriormente se laminó a la capa base, preferiblemente sobre el lado no impreso de la capa base. La capa barrera de gas se puede adherir a las capas laminadas por medio de capas adhesivas o de unión intermedias si es necesario.

- 50 Los revestimientos o películas a prueba de filtración exteriores se aplican a cada lado del laminado, por ejemplo, mediante revestimiento o laminación.

El laminado generalmente se expone a una operación de acabado mecánico (corte y desbarbado) y se enrolla sobre un rodillo.

Método de producción de envase de embalaje

El envase de embalaje se puede producir a partir de una red de laminado de embalaje o pliegos individuales.

5 A partir de una red, la máquina de rellenado primero forma un tubo uniendo permanentemente los bordes longitudinales de la red unos a otros en una junta superpuesta. El tubo se rellena con su alimento relevante, por ejemplo zumo, y repetidamente se sella transversalmente comprimiendo y sellando por calor el tubo por debajo del nivel de producto para formar unidades de paquete individuales continuas que se separan unas de otras a través de corte. El sellado por calor puede depender de calentamiento inductivo de una capa de papel de aluminio como se mencionó anteriormente, o se puede usar luz UV o calor. Después de una operación de plegamiento y sellado final, los envases de embalaje están preparados para transporte y manipulación adicional.

10 La formación de la marca coloreada a partir del compuesto de diacetileno se consigue usando el primero y segundo estímulo como se describe a más detalle en otra parte en esta memoria. Estos estímulos se aplican preferiblemente en la máquina de relleno, y más preferiblemente durante o cerca de (por ejemplo, inmediatamente después) la fase de relleno. Los estímulos adecuados incluyen fuentes de luz tales como láseres, y pistolas de calor.

15 Preferiblemente, el primer estímulo es radiación NIR. Los láseres de NIR adecuados se describen en el documento WO2010/042001. Láseres YAG y de diodo son preferidos debido a su pequeño tamaño que los hace adecuados para su uso en las máquinas de relleno. Los láseres de CO₂ pueden ser menos preferidos debido a que son mayores. Un intervalo de fluencia preferido es de 2,5 a 3,5 J/cm², por ejemplo, aproximadamente 3 J/cm² o aproximadamente 4 J/cm². Normalmente la presencia de un revestimiento exterior sobre el compuesto de diacetileno causa requerimientos de fluencia para incrementar, ya que el revestimiento exterior actúa como un disipador térmico y saca el calor fuera de la reacción de cambio de calor.

20 Preferiblemente, el segundo estímulo es luz UV. Se puede aplicar usando una lámpara de UV. Una fluencia preferida es de aproximadamente 0,5 J/cm².

Preferiblemente, al menos uno de los estímulos primero y segundo se aplica selectivamente, es decir, no al área completa del compuesto de diacetileno. Esta exposición selectiva se usa para formar la marca coloreada deseada. En una realización preferida, el primer estímulo se aplica selectivamente y el segundo estímulo se aplica en general.

25 La forma de la marca coloreada se puede controlar, por ejemplo, por medio de una imagen proyectada (por ejemplo, por una colocación de lámpara/máscara) o mediante la dirección de un haz de luz, como se discute a más detalle en los documentos WO2010/042001 y WO2011/035909 y en alguna otra parte en esta memoria.

A continuación, el aspecto del laminado de embalaje de la invención se describirá a más detalle con referencia a los dibujos acompañantes.

30 La Figura 1 muestra un laminado de embalaje 10 que comprende una capa base o sustrato 11 de cartón que tiene sobre su superficie superior un revestimiento de arcilla 12. El laminado de embalaje 10 se proporciona con una capa a prueba de filtración de LDPE exterior 13 (superficie superior) y una capa a prueba de filtración de mLLDPE exterior 14 (superficie inferior). Estas capas son transparentes e incoloras.

35 El laminado de embalaje 10 también incluye una capa barrera de gas de oxígeno 15 entre la capa base 11 y la película exterior 14. La capa barrera de gas 15 está adherida a las capas de laminado 11 y 14 por medio de capas de adhesivo de unión intermedias 16 y 17, respectivamente.

La capa base 11 tiene una marca 18 invisible (transparente e incolora) inactivada pero activable (mostrada como áreas sombreadas) aplicada directamente en la superficie revestida con arcilla 12 de la capa base 11. La marca 18 está hecha de una tinta que contiene compuesto de diacetileno tal como la del Ejemplo 2 (más adelante).

40 Para formar el laminado de embalaje, una red 20 del cartón revestido con arcilla (correspondiente a la capa base 11 y el revestimiento de arcilla 12 del laminado de embalaje 10 de la Fig. 1) se desenrolla de un rodillo 21 y se pasa a través de una estación de impresión en A (Fig. 2). En esta estación, se proporciona a la red 20 en algunas áreas la marca 18 a través de una técnica de impresión rotatoria. En la misma estación de impresión A, se proporciona a la red una decoración deseada que se aplica sobre la misma superficie, pero sobre áreas no ocupadas por marca invisible 18.

45 A la red 20 impresa también se proporciona líneas de hendido en la estación A. A la red 20 impresa y hendida se proporciona papel de aluminio como una capa barrera de gas 24 en una estación de laminación C. A continuación, a la red 20 se proporciona sobre cada lado revestimientos a prueba de filtración exteriores revestidos por extrusión 22 y 23 de LDPE en una estación de revestimiento B (que contiene dos extrusoras). Finalmente, la red 20 se expone a una operación de acabado mecánico (corte y desbarbado) y se enrolla sobre un rodillo 25. Las marcas 18 se mantienen invisibles en esta fase.

La red 20 (sustrato) se introduce a una máquina de relleno de alta velocidad en donde una operación de formar-rellenar-sellar tiene lugar para producir envases de embalaje rellenos 30 (Fig. 3). Después de las fases de relleno y sellado, las marcas invisibles 18 se tratan con los estímulos primero y segundo como sigue.

55 En primer lugar, las marcas invisibles 18 se calientan selectivamente usando un láser de NIR (primer estímulo activador) en un patrón correspondiente a la marca 32 coloreada deseada según las señales de una unidad de

procesamiento. La unidad de procesamiento asegura el alineamiento correcto en la máquina de relleno, que funciona a alta velocidad con tolerancias pequeñas. Esto causa que las marcas lleguen a ser activadas reversiblemente. En segundo lugar, la luz UV (segundo estímulo) se aplica generalmente usando una lámpara de UV.

- 5 De este modo, las marcas invisibles 18 se colorean selectivamente para producir una marca coloreada deseada 32. La marca generalmente representa una o más de las fechas de relleno, fecha de caducidad y fecha de consumir preferentemente antes de (información legible por humano).

Esta realización preferida de la invención tiene diversas ventajas:

- 10 - Las marcas invisibles 18 y la marca coloreada final 32 están colocadas bajo la capa exterior transparente e incolora 13. Esto significa que son resistentes a manipulación y daño, pero la marca coloreada final puede ser vista por los consumidores. Cualquier manipulación es probable que sea evidente. Las marcas también están protegidas de la humedad.
- 15 - Como se describió anteriormente a más detalle, las marcas invisibles 18 necesitan someterse a un primer estímulo activador y un segundo estímulo para ser coloreadas permanentemente. Esto significa que la activación prematura (coloración o escasa estabilidad a la luz) de las marcas invisibles 18 (por ejemplo, cuando se someten a calor durante la laminación de extrusión de las películas exteriores) es poco probable que ocurra.
- 20 - La formación de la marca coloreada final 32 se consigue por aplicación selectiva de luz láser de NIR. No es necesario contacto entre la fuente de luz y el paquete, al contrario que una impresora que es probable que se someta a mucho más desgaste.
- Se cree que la tinta usada es adecuada para su uso en aplicaciones de embalaje de alimento indirectas.
- La tinta usada es estable y compatible con el proceso de impresión usado para la decoración del paquete.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico

- 25 El ácido 5-hexinoico era Glazer-Eglinton-Hay acoplado en presencia de bromuro de cobre (I) y oxígeno, en ácido 5,7-dodecadiindioico. El ácido 5,7-dodecadiindioico se convirtió en su cloruro de ácido mediante tratamiento con cloruro de oxalilo en exceso y una cantidad catalítica de dimetilformamida. El cloruro de ácido 5,7-dodecadiindioico que se formó, a continuación, se hizo reaccionar con octadecilamina en exceso en presencia de una cantidad equivalente de trietilamina (un eliminador de protón de base terciario).
- 30 La bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico resultante se encontró que tenía un punto de fusión de 180 °C. Parecía que se sometía a una primera transición de fase a alrededor de 135 a 140 °C.

Ejemplo 2

Una formulación de tinta se preparó a partir de:

Materia prima	porcentaje en peso
Joncryl LMV7085 - aglutinante acrílico de estireno acuoso	37,5
Agua	10
Dispelair CF49 - antiespuma de aceite mineral	0,5
Agitan 350 – tensioactivo no iónico	0,5
Dispex A40 – polímero acrílico acuoso	0,5
r-ITO – absorbente de NIR	2,5
Bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico	5,0
Joncryl 8052 – aglutinante acrílico acuoso	37,5
Tyzor LA – complejo de titanio acuoso	1,0
Dietilenglicol – retardante	5,0

- 35 La formulación se molió usando un molino de bolas Eiger-Torrance de 50 ml hasta que se hubo conseguido un tamaño de partícula de <5 µm.

A continuación, la tinta se revistió sobre sustrato de películas OPP y PET de 50 µm tanto claras como blancas a un peso de revestimiento de 10 g/m². La tinta también se revistió sobre papel normal de etiqueta blanco a 10 g/m².

Los sustratos preparados se colorearon como sigue:

1. Usando un sistema láser de longitud de onda dual que emitía a tanto 1.550 nm como 266 nm.
2. Una pistola de aire caliente (produciendo calor >300 °C) en combinación con una lámpara germicida de UV.

Cada muestra impresa se expuso a calor y luz como sigue:

- a. No calor, solamente luz UV
- b. Calentamiento seguido de exposición inmediata a luz UV.
- c. Calentamiento, a continuación, dejar enfriar la muestra de vuelta a temperatura ambiente (30 minutos en oscuridad), a continuación, exposición a luz UV.
- d. Calentamiento simultáneo y luz UV.

Se ve que solamente el calentamiento simultáneo y la exposición a luz UB produjeron colores profundos. Los otros tres sistemas produjeron básicamente no color.

Ejemplo 3

- 15 Se añadió polvo de bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico a gránulos (“pellets”) de PP y LDPE a 0,25 %. Se añadieron unas pocas gotas de aceite de colza para ayudar a la dispersión y mezcla. A continuación, se prepararon los cierres usando una máquina de moldeado por inyección.

La activación se realizó usando una pistola de aire caliente (produciendo calor >300 °C) en combinación con una lámpara germicida de UV.

- 20 Cada parte plástica se expuso a calor y luz como sigue:

- a. No calor, solamente luz UV.
- b. Calentamiento, a continuación, dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente, a continuación, exposición a luz UV.
- c. Calentamiento simultáneo y luz UV.

- 25 Se ve que solamente el calentamiento simultáneo y la exposición a luz UV produjeron colores profundos. Los otros dos sistemas produjeron básicamente no color.

Ejemplo 4

Se preparó la siguiente formulación de tinta. r-ITO (óxido de indio y estaño reducido) es un absorbente de NIR.

Materia prima	porcentaje en peso
Joncryl LMV7085 - aglutinante acrílico de estireno acuoso	10,0
Agua	32,5
Dispelair CF49 - antiespuma de aceite mineral	0,2
Agitan 350 – tensioactivo no iónico	0,2
Dispex A40 – polímero acrílico acuoso	0,4
r-ITO – absorbente de NIR	2,0
Bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico	15,0
Joncryl 8052 – aglutinante acrílico acuoso	25,0
Joncryl HPE 2175 – aglutinante acrílico acuoso	7,5
Tyzor LA – complejo de titanio acuoso	1,0
Isopropanol - retardante	2,5
Tinuvin 1130 – absorbente de UV	2,5
Tinuvin 292 – estabilizador de luz de amina impedida	1,2

5 La formulación de tinta se aplicó a un sustrato de papel revestido con arcilla usando una técnica de impresión flexográfica a diversos pesos de revestimiento incluyendo 10 cm³/m² de Anilox. La blancura y la transparencia del revestimiento de tinta era buena ($\Delta E < 1$). Se revisó el rendimiento de la formación de imagen por láser antes de la laminación y se encontró que era razonable (densidad óptica negro [ODB, del inglés "Optical Density Blackness"] de 0,25 a fluencia de 4,04 J/cm²; ODB > 1 es deseable).

Posteriormente, el sustrato revestido se sometió a laminación por extrusión por fusión a una velocidad de 500 m/min con polietileno (12 g/m²) a 325 °C. Se valoró el efecto de laminación sobre la blancura y transparencia de fondo del revestimiento. La blancura y transparencia del revestimiento de tinta permaneció buena ($\Delta E < 1$). La activación durante la laminación era insignificante.

10 Posteriormente, un láser de fibra de 1.550 nm, de 20W, ajustado con un cabezal de formación de imagen basado en espejo galvo, unido a un PC, se usó para exponer el sustrato revestido/laminado a fluencia de 4,04 J/cm². Esto fue seguido por exposición a luz UV a fluencia de 0,5 J/cm². Se pudo conseguir una ODB de 0,28. La ODM (del inglés "Optical Density Magenta"; densidad óptica magenta) era significativamente mayor, hasta 0,65. El color activado es rosa.

15 Además, se usó un ensayo de tinta roja para determinar la presencia de daño por perforación de laminado causado por la formación de imagen por láser. Por tanto, la tinta roja se aplicó mediante una pipeta al sustrato laminado posteriormente a la formación de imagen. La aplicación no dio como resultado penetración visible de la tinta roja en el cartón.

20 Por tanto, se puede concluir que los sustratos revestidos con una formulación de tinta de la invención se pueden cubrir con una capa de polímero termoplástico sin descoloramiento del sustrato. Además, la formulación de tinta revestida se puede marcar sin alteración de la capa de polímero protectora más exterior.

La blancura y la transparencia se midieron usando un espectrofotómetro Gretag MacBeth SpectroEye 5000 (D65,

2°) según el espacio 1976 CIE (L^* , a^* , b^*), en donde $\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ $\Delta E < 1$ es generalmente no evidente al observador estándar hipotético.

25 Ejemplos 5 y 6

El ácido 7,9-hexadecadiinedioico (ej. GFS Chemicals, 13,9 g, 0,05 mol) se disolvió en tetrahidrofurano seco anhidro (250 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno a 20 °C. La solución se filtró bajo vacío para separar cualquier material insoluble. El cloruro de oxalilo (25,4 g, 0,2 mol) se añadió seguido de 5 gotas de dimetilformamida. A continuación, la mezcla de reacción se estuvo agitando a la izquierda a 20 °C durante 3 horas. El THF y el cloruro de oxalilo en exceso, a continuación, se separaron por evaporación rotatoria. El compuesto de cloruro de ácido graso que se había formado se disolvió de nuevo en THF anhidro seco fresco (200 ml). A la solución de THF se añadió o bien:

1. Dodecilamina (ej. Sigma-Aldrich) (20,4 g, 0,11 mol) y *N*-metilmorfolina (ej. Sigma Aldrich) (12,9 g, 0,11 mol), disueltas en THF anhidro seco (100 ml); o
2. Octadecilamina (ej. Sigma-Aldrich) (29,6 g, 0,11 mol) y *N*-metilmorfolina (ej. Sigma Aldrich) (12,9 g, 0,11 mol), disueltas en THF anhidro seco (100 ml).

A continuación, las mezclas de reacción se estuvieron agitando a la izquierda a 20 °C durante 3 horas. Después de este tiempo el precipitado resultante se recogió por filtración en vacío, se lavó en THF (100 ml) y se secó en desecador en vacío a 25 °C.

Ejemplo 5. Bis(dodecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico;

40 Rendimiento = 25 g, aproximadamente 80 %.

Ejemplo 6. Bis(dodecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico;

Rendimiento = 27,5 g, aproximadamente 70 %.

Ejemplo 7

Se preparó la siguiente formulación de tinta

Materia prima	porcentaje en peso
Joncryl LMV7085 - aglutinante acrílico de estireno acuoso	10,0
Agua	32,5
Dispelair CF49 - antiespuma de aceite mineral	0,2

Agitan 350 – tensioactivo no iónico	0,2
Dispex A40 – polímero acrílico acuoso	0,4
r-ITO – absorbente de NIR	2,0
Bis(octadecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico	15,0
Joncryl 8052 – aglutinante acrílico acuoso	25,0
Joncryl HPE 2175 – aglutinante acrílico acuoso	7,5
Tyzor LA – complejo de titanio acuoso	1,0
Isopropanol - retardante	2,5
Tinuvin 1130 – absorbente de UV	2,5
Tinuvin 292 – estabilizador de luz de amina impedida	1,2

Ejemplo 8

Se preparó la siguiente formulación de tinta

Materia prima	porcentaje en peso
Joncryl LMV7085 - aglutinante acrílico de estireno acuoso	10,0
Agua	32,5
Dispelair CF49 - antiespuma de aceite mineral	0,2
Agitan 350 – tensioactivo no iónico	0,2
Dispex A40 – polímero acrílico acuoso	0,4
r-ITO – absorbente de NIR	2,0
Bis(dodecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico	15,0
Joncryl 8052 – aglutinante acrílico acuoso	25,0
Joncryl HPE 2175 – aglutinante acrílico acuoso	7,5
Tyzor LA – complejo de titanio acuoso	1,0
Isopropanol – retardante	2,5
Tinuvin 1130 – absorbente de UV	2,5
Tinuvin 292 – estabilizador de luz de amina impedida	1,2

- 5 Las formulaciones de tinta preparadas en los Ejemplos 7 y 8 se aplicaron a un sustrato de papel revestido con arcilla usando una técnica de impresión flexográfica a diversos pesos de revestimiento incluyendo 10 cm³/m² de Anilox. La blancura y transparencia del revestimiento de tinta era buena ($\Delta E < 1$). En los sustratos revestidos se formó la imagen como se describe en el Ejemplo 4. El rendimiento de la formación de imagen por láser se encontró que era:

Ejemplo 7: ODB Prelaminación=0,64; ODB Postlaminación=0,80

Ejemplo 8: ODB Prelaminación=0,37; ODB Postlaminación=0,6

- 10 La densidad óptica magenta (ODM) de las imágenes después de la laminación también se determinó:

Ejemplo 7: ODM Postlaminación=1,4

Ejemplo 8: ODM Postlaminación=1,1

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un sustrato coloreado, que comprende aplicar a o incorporar dentro del sustrato un compuesto de diacetileno, y exponer el sustrato a (i) un primer estímulo activador que convierte el compuesto de diacetileno desde una forma no reactiva a la luz UV a una reactiva, y (ii) un segundo estímulo que causa que la forma reactiva del compuesto de diacetileno se polimerice y forme el sustrato coloreado, en donde el compuesto de diacetileno revierte a su forma no reactiva al eliminar el estímulo activador y es de fórmula II:



(Fórmula II)

en donde:

- 10 cada y es 9, 11, 13, 15 o 17; y
cada z es 3 o 5;
opcionalmente en donde el segundo estímulo es luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 25 μm , opcionalmente en donde el estímulo activador se selecciona del calor, la luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de 100 nm a 20.000 nm, campos eléctricos o magnéticos, agentes químicos y agentes biológicos y
- 15 opcionalmente en donde el estímulo activador y el segundo estímulo se proporcionan por la misma fuente de luz.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el sustrato comprende un agente absorbente del infrarrojo cercano que absorbe luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de 700 nm a 2.500 nm, opcionalmente en donde el agente absorbente de infrarrojo cercano se selecciona de tintes/pigmentos orgánicos, polímeros conductivos, sales de cobre (II) inorgánicas y compuestos inorgánicos no estoiquiométricos y opcionalmente en donde el compuesto de diacetileno y el agente absorbente de infrarrojo cercano se aplican al sustrato en el mismo revestimiento, en revestimientos separados, o se incrustan en el sustrato.
- 20 3. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el sustrato o un revestimiento sobre el mismo comprende un agente de cambio de color adicional, preferiblemente un compuesto de oxianión de metal, agente carbonizable, leuco tinte o agente de transferencia de carga, en donde el agente de cambio de color adicional es octamolibdato de amonio o metaborato de sodio o un polisacárido carbonizable, en donde el polisacárido es opcionalmente usado en combinación con una sal de metal.
- 25 4. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el sustrato es un material plástico.
5. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde el sustrato es embalaje primario o secundario, opcionalmente en donde el sustrato es del tipo usado para producir envases de embalaje de alimento esterilizados, opcionalmente en donde el sustrato incluye papel, cartón y/o cartulina, opcionalmente en donde el sustrato es laminado, opcionalmente en donde el sustrato es papel revestido con arcilla laminado y opcionalmente en donde el sustrato muestra información legible por humano y/o legible por máquina.
- 30 6. Un sustrato coloreado obtenible por un método según cualquier reivindicación precedente.
7. Un compuesto de fórmula II:



en donde:

- 35 cada y es 9, 11, 13, 15 o 17; y
cada z es 3 o 5;
opcionalmente en donde el compuesto es bis(octadecilamida) de ácido 5,7-dodecadiinedioico, bis(dodecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico o bis(octadecilamida) de ácido 7,9-hexadecadiinedioico.
- 40

Figura 1

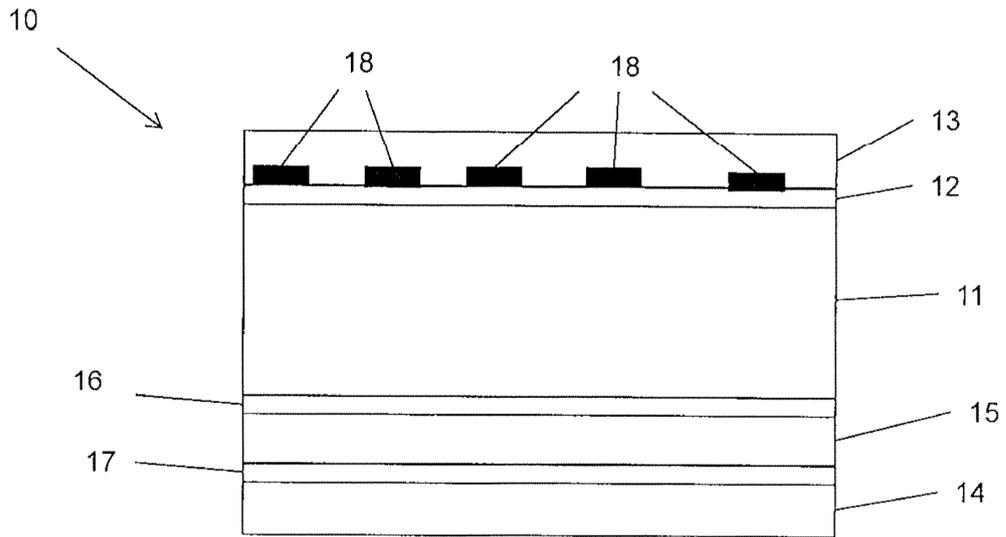
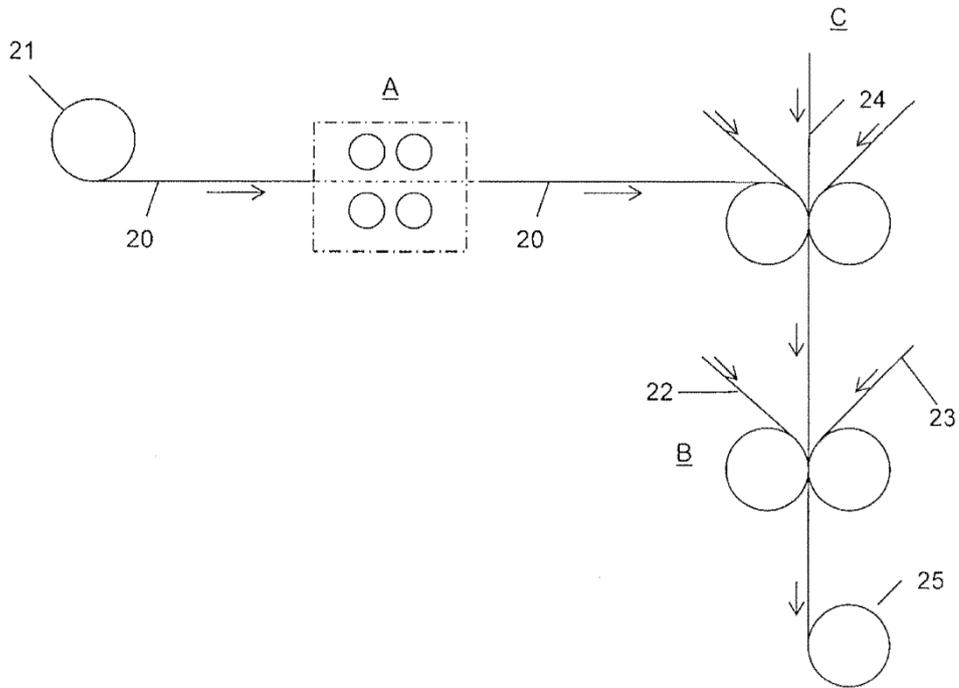


Figura 2



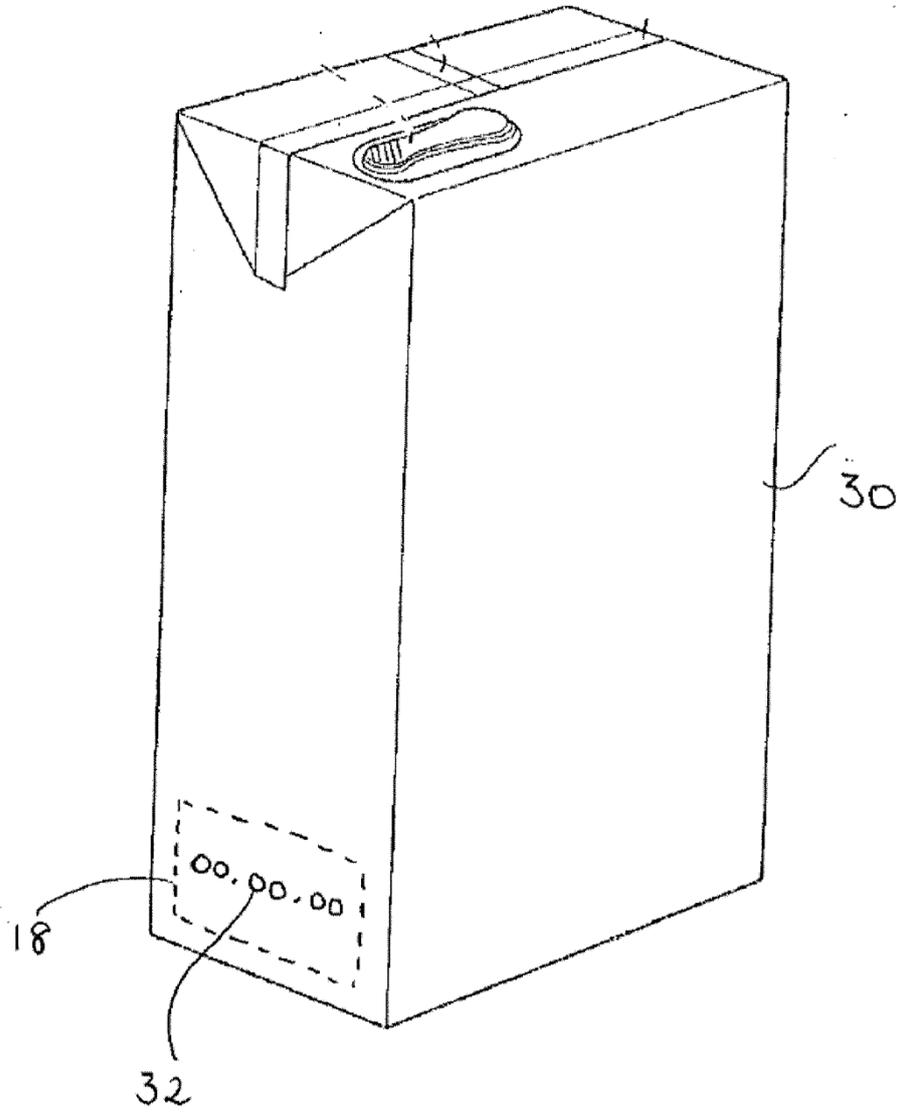


Fig 3