

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 862**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/50** (2014.01)

**C09D 11/037** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/EP2012/075201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098076**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12799566 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2898029**

54 Título: **Composición de formación de color laminada**

30 Prioridad:

**30.12.2011 SE 1151298**

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

**25.07.2019**

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE SA  
(100.0%)  
70, Avenue Général-Guisan  
1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**HURDALEK, LADISLAV;  
REHBERGER, MARCUS;  
JARVIS, ANTHONY y  
WYRES, CHRIS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 720 862 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

Composición de formación de color laminada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un sustrato marcable recubierto con una formulación de tinta, estando la formulación de tinta cubierta por una capa de polímero termoplástico, de modo que la formulación de tinta está situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico, por lo que la formulación de la tinta está protegida. Además, la presente invención se refiere a un método para obtener un sustrato marcable de este tipo y a un método para marcar, p. ej., representar en imágenes el sustrato.

Antecedentes

10 Se han realizado diversas propuestas en la técnica para lograr un marcaje efectivo de sustratos, provocando un cambio de color en o sobre el sustrato sobre el que ha de aparecer el marcaje. En la técnica se describen diversos componentes de marcaje termocrómicos irreversibles, es decir, pigmentos activables. Sustratos recubiertos con componentes de marcaje termocrómicos irreversibles de este tipo pueden colorearse mediante la aplicación de calor, tal como, por ejemplo, mediante láseres; de este modo se puede marcar el sustrato revestido. El marcaje de  
15 un sustrato con un láser o alguna otra fuente de irradiación también se puede designar impresión o formación de imagen, ya que el láser y/o el sustrato se mueven normalmente durante el proceso de marcaje del sustrato.

Como un ejemplo, el documento WO 02/01250 describe el uso de sales de oximetales, tales como octamolibdato de amonio (AOM, por sus siglas en inglés), como componente de marcaje en el marcaje con láser. AOM es un ejemplo  
20 de un componente de marcaje que se puede marcar directamente con radiación láser de 10.600 nm. La radiación láser que tiene una longitud de onda de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  se puede obtener, 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 la instalación en líneas de producción existentes debido a su gran volumen físico.

Un láser de fibra NIR puede tener un pequeño cabezal de impresión instalado en la línea de producción, conectado  
25 al láser, a varios metros de distancia, a través de un cordón umbilical. Por lo tanto, la desventaja de los láseres de CO<sub>2</sub> de IR medio, que son menos adecuados para la instalación en líneas de producción existentes debido a su gran volumen físico, pueden superarse mediante el uso de un láser NIR (siglas inglesas de infrarrojo cercano) y mediante la adición de un absorbente de NIR a la formulación de tinta. El absorbente de NIR absorberá la radiación láser infrarroja cercana y la convertirá en calor conductor. Por lo tanto, las formulaciones de tinta que comprenden un  
30 componente de marcaje, p. ej., AOM, y un absorbente 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 de Nd:YAG.

Los colorantes leuco son componentes de marcaje que son incoloros en una forma, pero pueden cambiar a una forma de color al exponerse a un estímulo particular. La mayoría de los colorantes leuco son halocromáticos, es decir, responden a cambios en el pH, siendo típicamente incoloros en condiciones alcalinas, pero se colorean en un  
35 entorno ácido. El cambio de color del colorante leuco halocromático puede aparecer cuando el colorante leuco está protonado. Dicha protonación puede dar como resultado cambios en los sistemas conjugados del colorante leuco, por lo que puede formarse un sistema conjugado, que tiene la capacidad de absorber fotones de luz visible y, por lo tanto, aparecer coloreado.

Al combinar un colorante leuco halocromático y un generador de ácido térmico (TAG, por sus siglas en inglés) que liberan protones al calentarse, también se puede utilizar colorante leuco halocromático en el marcaje térmico, tal como  
40 en las imágenes láser. Un TAG bien conocido y efectivo es hidroxibenzoato de bencilo, que en combinación con diversos colorantes leuco halocromáticos, proporciona una formulación de tinta con una buena capacidad de marcaje.

En determinadas aplicaciones, existe la necesidad de cubrir el sustrato con una capa de polímero termoplástico. Al  
45 cubrir el sustrato de tinta con una capa de polímero termoplástico se mejoran determinadas propiedades del sustrato, tal como se mejora la impermeabilidad a los líquidos. Además, la capa de polímero termoplástico también protege la marca y la imagen. Para el material de embalaje, que es típicamente un laminado que incluye al menos una capa de papel, cartón, cartón corrugado o cartulina, la capa más externa o una de las capas externas que cubren el sustrato es típicamente polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) o polipropileno  
50 extrudido en masa fundida sobre el laminado. Para este tipo de poliolefinas se utiliza típicamente una temperatura de 200 a 340°C en la extrusión por fusión de las poliolefinas.

Como ya se ha descrito, los componentes de marcaje en la técnica son típicamente termoactivados. Típicamente, la decoloración se ve debido a la activación del componente de marcaje, si dichos componentes de marcaje están sobre-laminados por extrusión en masa fundida. Por consiguiente, los componentes de marcaje activados por calor están recubiertos así actualmente en la parte superior de la capa más externa del laminado de material de embalaje, ya que dicha capa es típicamente una capa de poliolefina extrudida en masa fundida, para evitar la decoloración antes del marcaje.

5

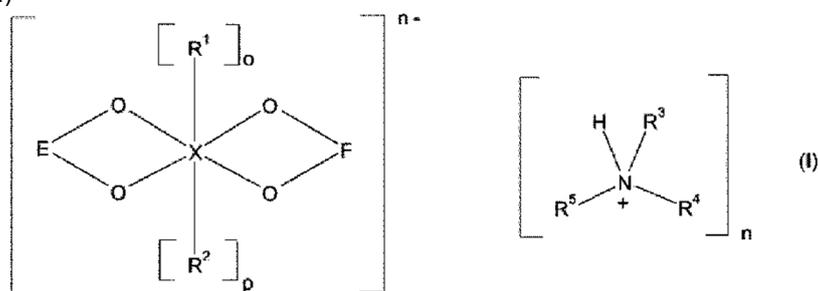
Con el fin de proteger la formulación de tinta, sería deseable tener una formulación de tinta marcateble menos propensa a la decoloración durante la sobre-laminación por extrusión en masa fundida.

Sumario

10 Por consiguiente, la presente invención busca mitigar, aliviar, eliminar o eludir una o más de las deficiencias arriba identificadas en la técnica y desventajas individualmente o en cualquier combinación al proporcionar un sustrato recubierto con una formulación de tinta, cuya formulación de tinta comprende un colorante leuco halocromático y un generador de ácido termoactivado (TAG) seleccionado del grupo que consiste en:

15

una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicona de acuerdo con la fórmula I)



en donde

X es silicio o boro;

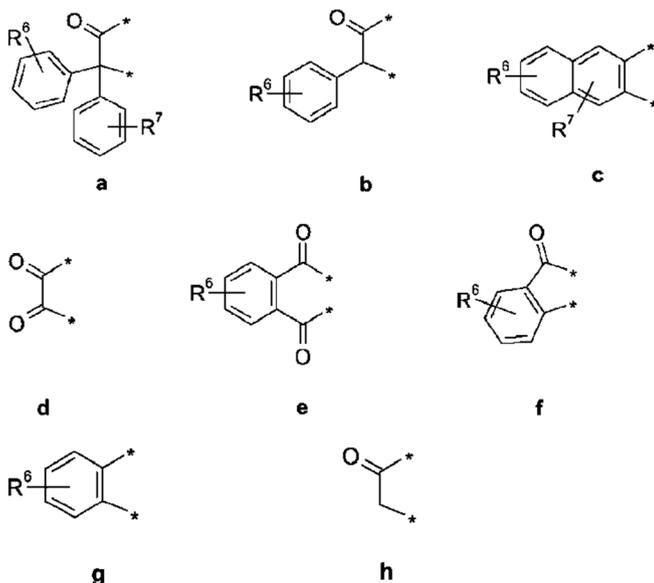
"n" es un número entero de 1 a 5;

"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 se seleccionan individualmente del grupo que consiste en

20



25

en donde cada uno de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, halógeno, amino y carboxi;

siempre que X = silicio, entonces o = 1, p = 0, y R1 es arilo, aralquilo o alquilo C<sub>1-4</sub>, u o = 1, p = 1, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> 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

5 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>, hidroxialquilo C<sub>1-6</sub>, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo pueden estar sustituidos con alquilo C<sub>1-4</sub>; o

R3 y R4, 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>, hidroxialquilo C<sub>1-6</sub>, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>; y

derivados del ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina;

10 en donde dicho sustrato está cubierto por una capa de polímero termoplástico, de 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.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un material de envasado de alimentos líquidos. El material de envasado de alimentos líquidos comprende una capa de poliolefina más interna para estar en contacto con el alimento líquido, un sustrato tal como se describe en esta memoria, y una capa de barrera, tal como una capa de barrera de oxígeno dispuesta entre la capa de poliolefina más interna y el sustrato. La capa de polímero termoplástico del sustrato es la capa más externa del material de envasado de alimentos líquidos. Un aspecto adicional, la invención se refiere a un envase de alimentos líquidos que comprende un material de envasado de alimentos líquidos de este tipo.

20 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método para obtener un sustrato de este tipo. Un método de este tipo comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato;

- recubrir dicho sustrato con una formulación de tinta tal como se describe anteriormente arriba; y

- cubrir dicho sustrato recubierto con una capa de polímero termoplástico, de modo que la formulación de tinta se sitúe entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico.

25 Un aspecto adicional de la invención se refiere al método para obtener un sustrato marcapable, estando dicho sustrato recubierto con una formulación de tinta que comprende un generador de ácido termoactivado (TAG) y un colorante leuco halocromático, estando dicho sustrato cubierto, además, por una capa de polímero termoplástico, de 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. En un método de este tipo se proporciona un sustrato. El sustrato está recubierto con una formulación de tinta que comprende un generador de ácido termoactivado (TAG) y un colorante leuco halocromático. Posteriormente, la formulación de tinta se cubre con una capa de polímero termoplástico. En método de este tipo, el generador de ácido termoactivado (TAG) y el colorante leuco halocromático se seleccionan de manera que la

30 diferencia de color, es decir,  $\Delta E'_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ , de acuerdo con el espacio de CIE (L\*,a\*,b\*) de 1976, resultante de la etapa de cubrir dicha formulación de tinta con una capa de polímero termoplástico, es menor que 4, y ese marcaje con un ODB de al menos 0,7 se puede lograr irradiando el sustrato con un láser que tenga una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un sustrato obtenible mediante un método descrito en esta memoria, cuyo sustrato puede marcarse para obtener una marca con un ODB de al menos 0,7 irradiando el sustrato con un láser que tenga una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm.

40 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método para marcar un sustrato de este tipo tal como se describe arriba en esta memoria. Un método de este tipo comprende las etapas de:

- irradiar aquellas partes del sustrato recubierto, donde se pretende marcar, con el fin de generar un marcaje.

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

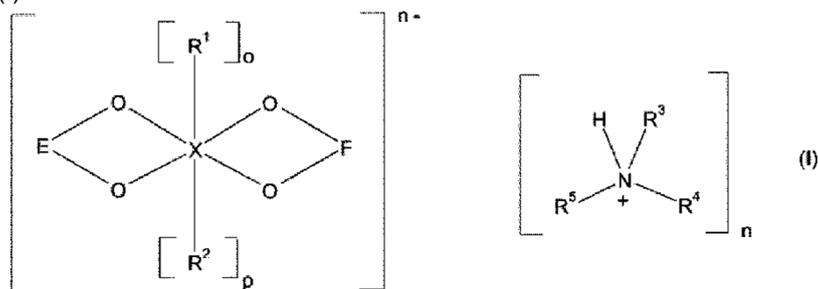
Sumario detallado de realizaciones preferidas

50 Se ha encontrado que determinados generadores de ácido térmico se pueden utilizar para obtener formulaciones de tinta, que comprenden un colorante leuco halocromático, que solo se decoloran en baja medida durante la cobertura por extrusión en masa fundida de una poliolefina, tal como polietileno de baja densidad (LDPE) a aproximadamente 300°C. Además, se ha encontrado, sorprendentemente, que formulaciones de tinta de este tipo de todos modos pueden activarse eficazmente para marcar el sustrato sin romper la capa de polímero termoplástico que recubre la formulación de tinta. La exposición a temperaturas superiores a 340°C normalmente degradaría el LDPE.

Formulaciones de tinta de este tipo son, por lo tanto, bien adecuadas para su uso en sustratos, tal como materiales de envasado.

Por lo tanto, una realización se refiere a un sustrato recubierto con una formulación de tinta que comprende un colorante leuco halocromático y un generador de ácido termoactivado (TAG) seleccionado del grupo que consiste en:

5 una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicona de acuerdo con la fórmula (I)



en donde

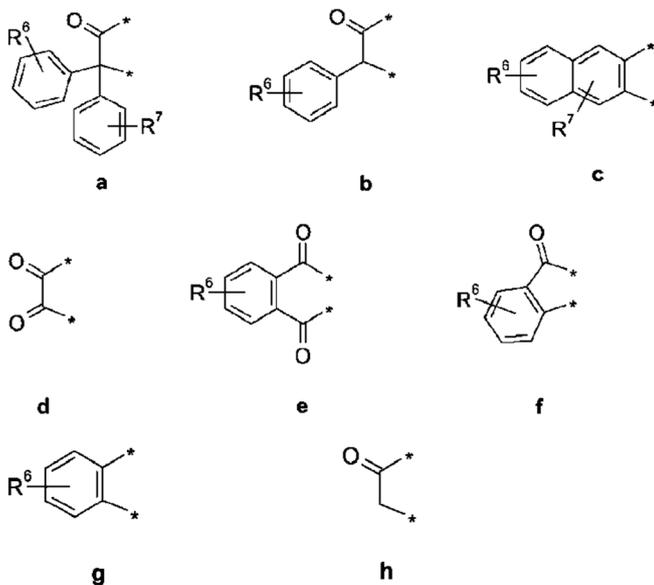
X es silicio o boro;

"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 se seleccionan individualmente del grupo que consiste en



en donde cada uno de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, halógeno, amino y carboxi; preferiblemente R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son hidrógeno;

siempre que X = silicio, entonces o = 1, p = 0, y R<sup>1</sup> es arilo, aralquilo o alquilo C<sub>1-4</sub>, u o = 1, p = 1, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> 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<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>, hidroxialquilo C<sub>1-6</sub>, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo pueden estar sustituidos con alquilo C<sub>1-4</sub>; 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>, hidroxialquilo C<sub>1-6</sub>, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>; y

derivados del ácido polialquinaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina;

en donde dicho sustrato está cubierto por una capa de polímero termoplástico, de 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.

De acuerdo con una realización, alquilo, tal como se utiliza en esta memoria, pretende significar un radical hidrocarburo saturado lineal o ramificado. Además, de acuerdo con una realización, alcoxi pretende significar un grupo -O-alquilo. Aralquilo, de acuerdo con una realización, pretende significar alcandiilarilo. Adicionalmente, arilsulfonilo, de acuerdo con una realización, pretende significar un grupo -SO<sub>2</sub>arilo. Arilo, tal como se utiliza en esta memoria, según una realización, pretende significar un anillo carbocíclico (todo carbono) o dos o más anillos carbocíclicos condensados (anillos que comparten dos átomos de carbono adyacentes) que tienen un sistema de electrones pi completamente deslocalizados. De acuerdo con una realización, carboxi, tal como se utiliza en esta memoria, pretende significar un grupo -COOH o un grupo -COO<sup>-</sup>. De acuerdo con una realización, amino, tal como se utiliza en esta memoria, pretende significar 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>. De acuerdo con una realización, haloalquilo, tal como se utiliza en esta memoria, pretende significar un radical hidrocarburo saturado lineal o ramificado, en el que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un halógeno, tal como flúoro.

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-.

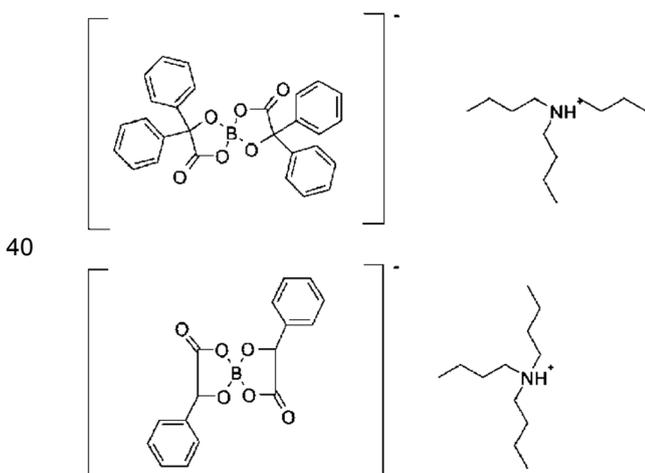
Ejemplos de alquilo C<sub>1-4</sub> son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec.-butilo, isobutilo y terc.-butilo; ejemplos de alcoxi C<sub>1-4</sub> son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec.-butoxi, isobutoxi y terc.-butoxi; ejemplos de halógeno son cloro, bromo, flúor y yodo; ejemplos 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 tosililo.

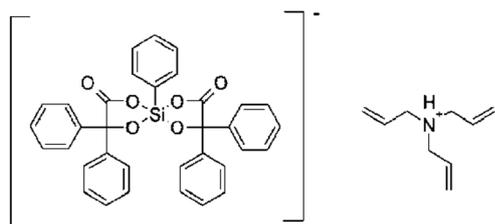
De acuerdo con una realización, el generador de ácido termoactivado (TAG) es una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicio de acuerdo con la fórmula (I). Sales de este tipo se han descrito en el documento WO 2006/108745.

Preferiblemente, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son hidrógeno. Además, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan preferiblemente y de forma individual 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 de un compuesto de metal orgánico que comprende boro son sales de acuerdo con la fórmula (I), en donde E y F se seleccionan individualmente del grupo que consiste en a, b, f, g y h, tal como de a, b y g. Ejemplos preferidos de sales de amina de compuesto de metal orgánico que comprenden silicio son sales de acuerdo con la fórmula (I), en donde E y F se seleccionan individualmente 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.

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 en estos ejemplos.

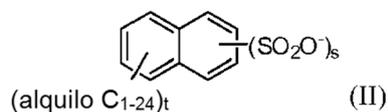
Ejemplos típicos de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) son los siguientes:





De acuerdo con una realización, el generador de ácido termoactivado (TAG) es un derivado de ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina. Ejemplos de derivados de este tipo se han descrito en el documento WO 10/029331. Además, dichos derivados, de acuerdo con el documento WO 10/029331, se han descrito en los documentos US 5.187.019 y US 4.251.665.

El ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico del derivado del ácido polialquilnaftaleno polisulfónico puede ser un ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico de acuerdo con la fórmula (II)



en donde  
 "t" es un número entero de 2 a 6, tal como 2;  
 "s" es un número entero de 2 a 6, tal como 2;  
 cada alquilo C<sub>1-24</sub> es el mismo tipo de alquilo o un alquilo diferente; y  
 cada alquilo C<sub>1-24</sub> y -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respectivamente, está conectado a cualquier átomo de carbono sustituible del naftaleno.

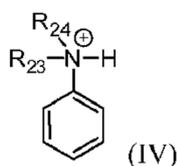
De acuerdo con una realización, la amina que neutraliza el ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico comprende típicamente un átomo de nitrógeno capaz de protonación. Ejemplos preferidos de este tipo de aminas incluyen sales de amonio, anilino, oxazolidina y oxazolidina bicíclica.

Compuestos de amonio útiles a este respecto pueden tener la siguiente fórmula general (III):



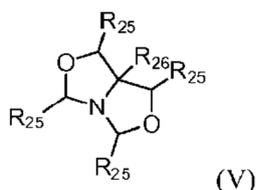
en donde R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, que puede ser ramificado o lineal, o hidroxialcanodiilo C<sub>1-10</sub>. Ejemplos preferidos de compuestos de amonio incluyen trietanolamonio y compuestos de N,N-dimetilhidroxietilamonio.

Compuestos anilino útiles en la presente invención pueden tener la siguiente fórmula general (IV):



en donde R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> cada uno se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub>, que puede ser ramificado o lineal, o hidroxialcanodiilo C<sub>1-10</sub>.

Oxazolidinas bicíclicas adecuadas pueden tener la fórmula general (V):



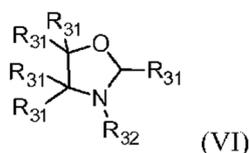
(V)  
en donde

cada uno de R<sub>25</sub> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub> e hidroxialcanodiilo C<sub>1-6</sub>; y

5 R<sub>26</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub> o hidroxialquileo C<sub>1-6</sub>.

Preferiblemente R<sub>25</sub> es hidrógeno y R<sub>26</sub> es alquilo C<sub>1-6</sub> o hidroximetileno (-CH<sub>2</sub>OH). La oxazolidina bicíclica más preferida es 1-aza-3,7-dioxa-5-etilbicyclo(3.3.0)octano.

Compuestos de oxazolidina adecuados incluyen compuestos de oxa-azaciclopentano que tienen la fórmula general (VI)



(VI)  
en donde

cada R<sub>31</sub> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, halógeno, haloalquilo C<sub>1-6</sub> o alcoxi C<sub>1-6</sub>; y

R<sub>32</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, halógeno, haloalquilo C<sub>1-6</sub> o alcoxi C<sub>1-6</sub>.

15 El oxa-azaciclopentano preferido es 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano.

El ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico y la amina neutralizante pueden formar aductos en relaciones molares variables que dependerán de los compuestos particulares empleados y de sus propiedades. Por ejemplo, la relación molar de los grupos sulfónicos del ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico a oxazolidinas u oxazaciclopentano bicíclicos puede oscilar entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,5. La relación molar más preferida es aproximadamente 1,0.

Se prefiere que el pH del ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina (en agua) sea mayor o igual a 6,5. Típicamente, el pH está en el intervalo de 6,5 a 8,0.

Ácidos polialquilnaftaleno-polisulfónicos neutralizados con amina adecuados para su uso en formulaciones de tinta descritos en esta memoria pueden obtenerse de King Industries, Inc. bajo el nombre de Nacure™.

25 Se pueden emplear diversos colorantes leuco halocromáticos en la formulación de tinta. En el documento WO 06/108745 se dan ejemplos de colorantes leuco. Ejemplos de colorantes leuco halocromáticos incluyen ftalidas, fluoranos, triarilmetanos, benzoxazinas, quinazolinas, espiropiranos, quinonas, tiazinas, oxazinas y mezclas de los mismos.

Entre diversos ejemplos de ftalidas existentes 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-metilindo-1-3-il)ftalida, 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (vendido, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Red I 6 B), 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-ftalida, 7-(N-etil-N-isopentilamino)-3-metil-1-fenilespiro[4H-cromeno-[2,3-c]pirazol-4(1H)-3'-ftalida, 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dietilamino)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)etenil-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-pirridinofenil)etilen-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. Las ftalidas se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, cristal violeta lactona se puede preparar según se describe en el documento GB 1.347.467 y 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida se puede preparar según se describe en el documento GB 1.389.716.

Entre diversos ejemplos de fluoranos existentes se pueden mencionar 3-di(etil)amino-6-metil-7-(terc.-butoxicarbonil)anilino fluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietilamino-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, 3-ciclohexilamino-[teta]-clorofluorano, 3-dietilamino-benzo[a]fluorano, 3-dietilamino-benzo[c]fluorano, 3-dimetilamino-6-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-metilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(3-trifluorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-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-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-metilanilino)-fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-fluoro-anilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-(4-2-cloroanilino)fluorano, 3-dipentilamino-7-(3-trifluorometilanilino)-fluorano, 3-dipentilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-7-(4-cloro-anilino)fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-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-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-isoamilanilino)-6-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)amino anilino fluorano, 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil)-aminoanilino fluorano, 2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-dietilamino-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-bencil-6-p-(p-fenilamino-fenil)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-metilanilino)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.

Entre diversos ejemplos de benzoxazinas existentes se pueden 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-quinazolinadiil)]bis[N,N-dietilbencenoamina]. Un ejemplo de un triarilmetano es bis(N-metildifenilamina)-4-il-(N-butilcarbazol)-3-il-metano, que se puede preparar tal como se describe en el documento GB 1.548.059.

Entre diversos ejemplos de espiropiranos existentes se pueden mencionar 1',3',3'-trimetilespiro[2H-1-benzopirano-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-benzotiopirano-2,2'-indolina]. Un ejemplo de una quinona es hematoxilina y un ejemplo de una oxazina es 3,7-bis(dimetil-amino)-10-benzoilfenoxazina. Un ejemplo de una tiazina es 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina.

El colorante leuco halocromático puede ser una ftalida, un fluorano o mezclas de los mismos. Además, el colorante leuco halocromático puede ser 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (vendida, por ejemplo, bajo el nombre comercial Ciba® Pergascript® Red I 6 B), 3-dietilamino-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 colorante leuco halocrómico es un fluorano, tal como 2'-anilino-6'-[etil(p-tolil)amino]-3'-metilespiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanteno]-3-ona.

5 Se pueden utilizar diversas cantidades de TAG y colorante Leuco, respectivamente. La formulación de tinta puede comprender 5 a 40% en peso, tal como 10 a 30% en peso, del colorante leuco. Además, la formulación de tinta puede comprender 5 a 50% en peso, tal como 10 a 40% en peso, del TAG. La relación ponderal de colorante leuco:TAG puede ser 1:1 a 1:5, tal como 1:2 a 1:5, o 1:1 a 1:3.

10 Como uso de láseres NIR para activar la formulación de tinta es ventajoso en determinadas aplicaciones, tales como la instalación en líneas de producción existentes, la formulación de tinta puede, de acuerdo con una realización, comprender además un absorbente de infrarrojo cercano. La formulación de tinta puede comprender 0,1 a 10% en peso, tal como 0,25 a 5% en peso de un absorbente de infrarrojo cercano.

Se conocen diversos tipos de absorbentes de NIR dentro de la técnica y ejemplos de los mismos comprenden:

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

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

- *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 carga positiva o negativa. Ejemplos de este tipo de absorbentes de NIR se describen en el documento WO 2005/012442.

20 Otros ejemplos de absorbentes de NIR se describen en los documentos WO 2005/012442, WO 2005/068207, WO 2007/141522 y WO 2008/050153.

25 Un tipo preferido de absorbente 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 estequiométrico 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, por sus siglas en inglés).

30 De acuerdo con una realización, la formulación de tinta comprende óxido de indio y estaño reducido, típicamente en forma de un nanopolvo. El óxido de indio y estaño reducido es un compuesto no estequiométrico, que comprende óxido de indio impurificado con óxido de estaño, óxido de estaño impurificado que ha sido reducido. La reducción del óxido de indio y estaño elimina el oxígeno, lo que deja un exceso de indio y/o estaño en el estado de oxidación cero, es decir, indio y/o estaño metálico. Sin estar ligado a teoría alguna, se cree que crea un electrón libre que es libre para migrar a través de la red sólida. Este electrón libre otorga propiedades de conductividad eléctrica y, en el caso de r-ITO NIR, propiedades de absorción.

35 De acuerdo con una realización, el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) en la formulación de tinta es r-ITO en forma de polvo que 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.

40 El espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 es un modelo de color adoptado en 1976 por CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*; o en inglés *The International Commission on Illumination*). Es un sistema de color opuesto basado en un sistema anterior de Richard Hunter, que se denominó L, a, b. La oposición de 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 luz y oscuridad, rojo y verde, y azul y amarillo. En el modelo de color del espacio 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 claridad (representada como  $L^*$ ) y se extiende desde 0 (negro) a 100 (blanco). Los ejes de color se basan en el hecho de que un color no puede ser tanto rojo como verde, o tanto azul como amarillo, ya que 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, el cero es gris neutro. Como el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 50 1976 es independiente del dispositivo, se ha vuelto muy importante y se utiliza para la gestión del color. Como

ejemplo, el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976 se utiliza como un modelo independiente del dispositivo del ICC (International Color Consortium).

5 r-ITO es típicamente azul y, por lo tanto, exhibe típicamente valores  $a$  negativos. Cuando se utiliza en aplicaciones de marcaje, debe, en forma de polvo, 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.

10 La luminosidad ( $L^*$ ) de una muestra de r-ITO se puede determinar mediante colometría. Como un ejemplo, se puede utilizar 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 los siguientes ajustes: Tipo de iluminación: D65, D50 y TL84; Observador estándar:  $2^\circ$  o  $10^\circ$ . Preferiblemente son el tipo de iluminación D65 y el observador estándar  $2^\circ$ .

Sin embargo, 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.

15 De acuerdo con una realización, más del 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, de 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.

20 Si bien la luminosidad puede estar relacionada con el grado de reducción, también otros parámetros, p. ej., la estequiometría, el tamaño de las partículas, las contaminaciones, etc., pueden afectar la luminosidad de r-ITO. Tal como se explicó arriba, los autores de la presente invención han encontrado que la luminosidad es un parámetro que es indicativo de la capacidad de marcaje de formulaciones de tinta que comprenden absorbentes de NIR.

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

30 De acuerdo con una realización, el tamaño de partícula mediano 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 de 250 nm. El tamaño de partícula basado en el volumen puede ser de al menos 10 nm.

35 Un experto en la técnica apreciará que es posible incorporar aditivos de diversos tipos en la formulación de tinta, y que podrían ser beneficiosos 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 a la luz de aminas impedidas (HALS, por sus siglas en inglés), antioxidantes y otros estabilizadores conocidos, tampones de pH, depuradores de ácidos y bases, materiales antibloqueo, tales como talco o sílices seleccionadas, y materiales adsorbentes o reactivos con cualquier producto de termólisis de formación de imágenes por láser, tensioactivos, promotores de adherencia, auxiliares de la dispersión, modificadores de flujo/reología de la tinta, humectantes, disolventes de secado lento, disolventes de secado rápido, biocidas y similares.

45 La formulación de tinta también puede comprender aditivos adicionales. Típicamente, la formulación de tinta comprenderá un aglutinante. El aglutinante puede ser uno o más de una gama de polímeros de emulsión acuosos solubles en agua o estabilizados con amina adecuados para uso en recubrimientos a base de agua o formulaciones de tinta. Como un ejemplo, se pueden utilizar polímeros acrílicos. Además, la formulación de tinta puede comprender pigmentos, tales como aditivos orgánicos o inorgánicos dispersables en agua, tal como carbonato de calcio, etc. La formulación de tinta también puede comprender uno o más de una gama de aditivos, incluyendo tensioactivos o lubricantes, tales como estearato de zinc, etc., así como agentes reticulantes, tal como ZnO, que pueden añadirse para reducir el emborronamiento de la imagen. Además, la formulación de tinta puede comprender agentes antiespumantes, tales como agentes antiespumantes a base de aceite mineral. La formulación de tinta también puede comprender agentes dispersantes y/o modificadores de la formación de película. Además, la formulación de

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

5 Especialmente, se prefiere la adición de un agente reticulante tal como ZnO, ya que se ha demostrado que dicha adición puede preservar la capacidad de marcaje de la formulación de tinta después de la sobrelaminación. De acuerdo con una realización, la formulación de tinta comprende así ZnO. Preferiblemente, la formulación de tinta comprende entre 2,5% en peso y 10% en peso, tal como aproximadamente 5% en peso, de una solución acuosa que comprende de 30 a 40% en peso de ZnO.

10 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 5 a 95% en peso, tal como 10 a 50% en peso, de un disolvente de base acuosa. 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.

15 Las formulaciones a base de agua tienen la ventaja de ser menos insanas que las formulaciones que comprenden disolventes volátiles. Una formulación de tinta de base acuosa puede comprender, además, disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como alcoholes 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, metilpirrolidona y sulfolano, con lo que alcoholes 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 alcoholes C<sub>1-4</sub> son metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, isobutanol, sec.-butanol y terc.-butanol. Ejemplos de uno de sus derivados alcoxi C<sub>1-4</sub> 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 metil-etil-cetona. 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 alcoholes C<sub>1-4</sub>, polioles C<sub>2-4</sub>, cetonas C<sub>3-6</sub>, dimetilformamida y dimetilacetamida, con lo que alcoholes C<sub>1-4</sub> y polioles C<sub>2-4</sub> pueden estar sustituidos con grupos alcoxi C<sub>1-4</sub>.

25 El polímero que cubre el sustrato es típicamente un polímero transparente y claro. Típicamente, el polímero es una poliolefina, tal como polietileno (p. ej., polietileno de baja densidad) (LDPE) o polipropileno. El grosor de la capa de polímero termoplástico puede ser de 10 a 60 µm, tal como de 12 a 50 µm, o de 15 a 40 µm. Como un ejemplo, la capa de polímero termoplástico se puede aplicar al sustrato mediante extrusión en masa fundida. Para las poliolefinas, la temperatura de la masa fundida de polímero en dicha extrusión en masa fundida puede estar entre 200 y 340°C, tal como entre 280 y 330°C. Aunque se puede preferir utilizar una temperatura más baja para la extrusión en estado fundido para reducir la decoloración resultante de la activación del TAG, la temperatura debería ser preferiblemente lo suficientemente alta como para proporcionar una buena adhesión de la capa de polímero termoplástico al sustrato. Por consiguiente, el uso de TAG/colorantes leuco descritos en esta memoria es ventajoso, ya que pueden cubrirse con una capa de polímero termoplástico a aproximadamente 300°C sin decoloración extensa para proporcionar una buena adhesión de la capa de polímero termoplástico al sustrato.

30 La cobertura del sustrato por parte del polímero también se puede lograr laminando una película de polímero prefabricada sobre la superficie cubierta con la formulación de tinta.

40 Aunque la formulación de tinta se puede mezclar en el polímero y coextrudir con el polímero, se prefiere extrudir en masa fundida el polímero sobre el sustrato posteriormente recubierto con la formulación de tinta. Aunque el polímero se extrude en masa fundida sobre la formulación de tinta, la formulación de tinta puede, al menos en cierta medida, terminar en la capa de polímero termoplástico, una vez que esta última se haya solidificado.

45 La formulación de tinta se puede recubrir sobre el sustrato mediante impresión flexográfica. Pueden aplicarse diversas cantidades de la formulación de tinta. El peso del revestimiento afectará a la capacidad de marcaje, así como a otros parámetros del sustrato, incluida la resistencia al desprendimiento de la capa de polímero termoplástico. De acuerdo con una realización, se puede emplear un peso de revestimiento en seco de 0,5 a 20 g/m<sup>2</sup>, tal como 1,0 a 10 g/m<sup>2</sup>, o 2 a 5 g/m<sup>2</sup>.

50 En una realización, la formulación de tinta está recubierta sobre una cara del sustrato solamente. En una realización, la cara que comprende la formulación de tinta estará en la cara exterior, cuando es parte de un material de envasado de alimentos líquidos, que no pretende estar en contacto con los alimentos líquidos.

El sustrato puede ser de diversos tipos. De acuerdo con una realización, el sustrato puede ser papel, cartón, cartón corrugado o cartulina, película de plástico, piezas de plástico acanaladas, textil, madera metal, vidrio o cuero.

Además, el sustrato puede ser un laminado que comprende capas de papel, cartón, cartulina, película de plástico y/o película de metal. Además, cuando la formulación de tinta está recubierta sobre papel, cartón o cartulina, el papel, el cartón o la cartulina puede estar recubierto con arcilla.

5 Como un ejemplo específico, el sustrato puede ser parte de un material de envasado, tal como material de envasado de alimentos líquidos. De acuerdo con una realización, un material de envasado de este tipo 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 de polímero termoplástico del sustrato es la capa más externa del material de envasado de alimentos líquidos y, por lo tanto, no pretende 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; una barrera de la luz o una barrera de olores. Un ejemplo de un material de barrera es una lámina de aluminio o una película que contiene una capa depositada por vapor metálica. Otros materiales de barrera son el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EvOH) y la poliamida (PA). Opcionalmente se utiliza una capa adhesiva con el fin de favorecer la adhesión. El sustrato se selecciona de papel, cartón, cartón corrugado, cartulina, película plástica, tal como una película multicapa, partes de plástico rígidas, textil, madera, metal, vidrio o cuero. Opcionalmente, se dispone una capa de unión entre el sustrato y el material de barrera. El sustrato tiene normalmente una impresión y está cubierto por una capa externa de polímero termoplástico, p. ej., LDPE.

20 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 de termosellar. Independientemente entre sí, 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.

25 Una realización adicional se refiere a un envase para alimentos líquidos que comprende un material de envasado de alimentos tal como se describe arriba en esta memoria. El envase para alimentos líquidos puede obtenerse mediante un sistema alimentado por rodillo, en el que el material de envasado es alimentado con la máquina de llenado. La Fig. 1 ilustra esquemáticamente una máquina de llenado alimentada por rodillo en la que el material de envasado se esteriliza, se pliega en un tubo (61) y se sella longitudinalmente (63). El tubo sellado longitudinalmente se llena con el producto (64) antes de ser sellado transversalmente (65). El sellado se puede realizar mediante sellado por inducción o sellado ultrasónico. El envase sellado se corta después y finalmente se dobla para formar un envase (66). Alternativamente, el material de envasado se puede precortar antes de usarlo en la máquina de llenado.

30 En relación con el llenado del envase para alimentos líquidos con un alimento líquido y el sellado del envase, la información puede imprimirse en el sustrato mediante la activación de la formulación de tinta. La esterilización del material de envasado se realiza convencionalmente mediante peróxido de hidrógeno y/o mediante radiación, tal como radiación UV o EB. Dado que la formulación de tinta está cubierta por una capa de polímero termoplástico, está protegida durante las etapas en la máquina de llenado en donde, de lo contrario, la tinta podría verse comprometida, por ejemplo, por decoloración.

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

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

45 Una realización adicional se refiere a un método para obtener un sustrato tal como se describe en esta memoria. En un método de este tipo, el sustrato se recubre con la formulación de tinta. Posteriormente, el sustrato recubierto se cubre con una capa de polímero termoplástico, de manera que la formulación de tinta se sitúa entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico. Aspectos del recubrimiento, así como el recubrimiento, se han proporcionado anteriormente en esta memoria.

50 Aunque, las sales de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicio de acuerdo con la fórmula (I) y derivados del ácido polialquilinaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina son un generador de ácido termoactivado preferido, también se pueden emplear otros generadores de ácido termoactivado (TAG) para obtener sustratos marcables. En realizaciones, en las que se han de emplear TAGs alternativos de este tipo, los componentes de la formulación de tinta, incluidos el TAG y el colorante leuco halocromático, deberían seleccionarse preferiblemente de modo que se pueda lograr un marcaje con un ODB de al menos 0,7 por irradiación del sustrato con un láser que tiene una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm. Además, los componentes de la formulación de tinta, incluidos el TAG y el colorante leuco halocromático, deberían seleccionarse de modo que

la formulación de tinta pueda cubrirse con una capa de polímero termoplástico, de manera que la formulación de tinta esté situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico, sin decolorar el sustrato. Utilizando el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, la diferencia de color, es decir,  $\Delta E$ , después de

5 la cobertura por la capa de polímero termoplástico puede expresarse como  $\Delta E_{ab}^* \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ , en donde  $L_1^*$ ,  $a_1^*$  y  $b_1^*$  se refieren al color, de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, del sustrato antes de ser cubierto por la capa de polímero termoplástico, y  $L_2^*$ ,  $a_2^*$  y  $b_2^*$  de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, se refieren al color del sustrato después de haber sido cubierto por la capa de polímero termoplástico. Una realización se refiere a un método para obtener un sustrato marcable, adecuado para uso en materiales de envasado. En un método de este tipo, el sustrato se recubre con una formulación de tinta que comprende un generador de ácido termoactivado (TAG) y un colorante leuco halocromático. Posteriormente, el sustrato se cubre con una capa de polímero termoplástico, de modo que la formulación de tinta se sitúa entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico. El generador de ácido termoactivado (TAG) y el colorante leuco halocromático se seleccionan de tal manera que la diferencia de color, es decir,  $\Delta E_{ab}^* \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ , de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, resultante de la etapa de  
10 cubrir dicha formulación de tinta con una capa de polímero termoplástico, es menor que 10, tal como menor que 4, o incluso menor que 2. Además, el generador de ácido termoactivado (TAG) y el colorante leuco halocromático, así como otros constituyentes de la formulación de tinta se seleccionan de modo que se pueda lograr un marcaje con un ODB de al menos 0,7 irradiando el sustrato con un láser que tenga una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm.

20 Una realización adicional se refiere a un sustrato obtenible mediante un método descrito en esta memoria, sustrato que puede marcarse para obtener una marca con un ODB de al menos 0,7 irradiando el sustrato con un láser que tenga una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm.

Una realización adicional se refiere a un método para marcar un sustrato de este tipo tal como se describe en esta memoria. En un método de este tipo, aquellas partes del sustrato recubierto cubiertas por una capa de polímero termoplástico, donde se pretende marcar, se irradian con el fin de generar una marca.  
25

De acuerdo con una realización, solo se irradian partes del recubrimiento en las que se pueda obtener una marca con un patrón definido. Típicamente, aunque no es necesariamente, al menos parte del sustrato está provisto de un recubrimiento plano en una realización de este tipo. Al irradiar dicho recubrimiento plano, 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 en sentido figurado, esto puede verse como escritura, o grabado, con un rayo láser en el recubrimiento.  
30

De acuerdo con otra realización, la formulación de tinta está recubierta en un patrón definido. Al marcar dicho sustrato recubierto, se irradia todo el recubrimiento, o al menos parte del patrón definido, con el fin de generar un marcaje. Hablando en sentido figurado, esto puede verse como desarrollar un patrón recubierto con el fin de obtener una marca.  
35

En el marcaje de sustratos, el color del sustrato sobre el cual está recubierta la formulación de tinta, es típicamente claro con el fin de que el marcaje, que aparece típicamente como marcaje con color oscuro, sea contrastante y claramente visible. Para un sustrato oscuro, se puede incluir un pigmento claro en la formulación de tinta. El sustrato puede ser transparente. Ejemplos de sustratos transparentes incluyen películas de plástico y sustratos de vidrio. Además, el sustrato puede tener poca transparencia o incluso ser esencialmente no transparente. Ejemplos típicos de sustratos que tienen poca transparencia o incluso que son esencialmente no transparentes son sustratos de papel o sustratos que comprenden papel, tales como laminados de envasado. Ya que las marcas tienen típicamente un color oscuro, la luminosidad ( $L^*$ ) del sustrato debe ser preferiblemente alta con el fin de que la marca contraste con el fondo y, por lo tanto, sea claramente visible. Una marca negruzca, parda oscura o grisácea oscura será claramente visible en un sustrato blanco o gris claro contrastante, tal como un sustrato de papel no coloreado o recubierto de arcilla.  
40  
45

Con el fin de permitir un marcaje rápido y preciso, el sustrato se irradia típicamente mediante un láser. Además de los láseres, también se pueden utilizar diodos, sistemas de matriz de diodos acoplados a fibra o sistemas de matriz de diodos para generar un marcaje. Como ejemplo, 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 en continuo o 'en vuelo'.  
50

Si bien pueden utilizarse también otras longitudes de onda, tales como longitudes de onda de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , se prefiere que la fuente de irradiación, p. ej., el láser o el sistema de matriz de diodos funcione en el intervalo

de longitudes de onda de 700 a 2500 nm. Ejemplos de láseres que tienen un funcionamiento en el intervalo de longitudes de onda de 700 a 2500 nm son los láseres Nd:YAG y los láseres de fibra NIR.

De acuerdo con una realización, en los casos en los que el sustrato es parte de un envase de alimentos líquidos, el sustrato está marcado en relación con el llenado del envase para alimentos líquidos con un alimento líquido.

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

Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica puede, utilizando la descripción precedente, utilizar la presente invención en toda su extensión. 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.

- 10 Además, aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a realizaciones específicas, no se pretende limitarla a la forma específica expuesta en esta memoria. Más bien, la invención está limitada solo por las reivindicaciones adjuntas y, otras realizaciones distintas de las específicas anteriores son igualmente posibles dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo, diferentes a las arriba descritas.

- 15 En las reivindicaciones, la expresión "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Adicionalmente, aunque las características individuales pueden incluirse en diferentes reivindicaciones, éstas pueden combinarse posiblemente de manera ventajosa, 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/a", "segundo/a", etc. no excluyen una pluralidad.

- 20 Parte Experimental

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra esquemáticamente una máquina de llenado alimentada por rodillo.

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 únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

- 25 Formulaciones de tinta

Se prepararon diversas formulaciones de tinta, tal como se indica a continuación, mezclando previamente los componentes indicados utilizando un mezclador Silverson. Los componentes premezclados se molieron luego utilizando un molino de bolas Eiger-Torreance hasta que se obtuvo un tamaño de partícula inferior a 5 micras, medido utilizando un calibre de molienda Hegmann. Las propiedades de marcaje de las diversas formulaciones de tinta fueron luego evaluadas.

30

El TAG empleado en las formulaciones 1 a 8 y 10, respectivamente, se obtuvo tal como se describe en el documento WO 2006/108745 (véanse los Ejemplos 3 y 5; en la preparación de borodisalicilato de tri-n-butilamonio, el procedimiento del ejemplo 7, excepto la sustitución de tri-pentilamina con tributilamina. El nanopolvo de r-ITO empleado tenía una luminosidad ( $L^*$ ) inferior a 50 y una relación ponderal In:Sn de 90:10.

- 35 Otros constituyentes en las diversas formulaciones de tinta se obtuvieron de proveedores comerciales tal como se indica a continuación.

- Joncryl LMV7085 (ex. BASF) - aglutinante de solución de estireno-resina acrílica
- Dispelair CF49 (ex. Blackburn Chemicals) - antiespumante de aceite mineral
- Dispex A40 (ex. BASF) - solución de una sal de amonio de un polímero acrílico en un agua - agente dispersante.
- BYK-348 - (ex. BYK) tensioactivo de silicona
- DEG - dietilenglicol - retardante
- ETAC (ex. Yamada) - formador de color de colorante leuco halocromático.

40

## ES 2 720 862 T3

- Ácido bencílico/Ácido bórico/Tributilamina (borodibencilato de tri-*n*-butilamonio – TA
- Nanopolvo de r-ITO (absorbente de NIR)
- Joncryl 8052 (ex. BASF) - aglutinante de emulsión acrílico formador de película
- Solución acuosa de óxido de zinc (30-40% en peso; ex. BASF) - agente reticulante
- 5 • Joncryl 90 (ex. BASF) - aglutinante de emulsión de copolímero de estireno-acrílico.
- Joncryl 1180 (ex. BASF) - aglutinante de emulsión de copolímero de estireno-acrílico.
- Elvacite 2669 (ex. Lucite International) - aglutinante de copolímero acrílico soluble en agua.
- Agitan 350 (ex. Munzing) - antiespumante sin aceite, sin siloxano.

### 10 Formulación comparativa 1

	Joncryl LMV7085	28% en peso
	Agua	21% en peso
	Dispex A40	0,5% en peso
	r-ITO	1% en peso
15	ETAC (colorante leuco halocromático)	16,5% en peso
	P-hidroxibenzoato de bencilo (TAG)	33% en peso

### Formulación comparativa 2

Misma composición que la formulación comparativa 1, excepto que ETAC fue reemplazado por Wincon 2

#### Formulación 1

	Joncryl LMV7085	15% en peso
	Agua	15% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
	BYK-348	0,4% en peso
25	DEG	0,4% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	17% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	34% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
	Joncryl 8052	10% en peso
30	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	5% en peso

#### Formulación 2

	Joncryl LMV7085	26% en peso
	Agua	17% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
35	Dispex A40	0,2% en peso
	DEG	0,8% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	20% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	28% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
40	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	5% en peso

#### Formulación 3

	Joncryl LMV7085	27% en peso
	Agua	10% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
45	Dispex A40	0,2% en peso
	DEG	0,8% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	15% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio <sup>1</sup> (TAG)	39% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
50	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	5% en peso

<sup>1</sup> que comprende 30% de agua

	Formulación 4	
	Joncryl LMV7085	31,8% en peso
	Agua	20% en peso
5	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	15% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	30% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
10	Formulación 5	
	Joncryl LMV7085	31,8% en peso
	Agua	20% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
15	ETAC (colorante leuco halocromático)	15% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	30% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
	Formulación 6	
	Joncryl LMV7085	20% en peso
20	Agua	16,8% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	15% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	30% en peso
25	r-ITO	2,5% en peso
	Joncryl 90	10% en peso
	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	5% en peso
	Formulación 7	
	Joncryl LMV7085	19% en peso
30	Agua	16,8% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
	Dietilenglicol	1% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	15% en peso
35	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	30% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
	Joncryl 1180	10% en peso
	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	5% en peso
40	Formulación 8	
	Joncryl LMV7085	27,5% en peso
	Agua	18% en peso
	Dispelair CF49	0,5% en peso
	Dispex A40	0,2% en peso
45	DEG	0,8% en peso
	ETAC (colorante leuco halocromático)	20% en peso
	borodibencilato de tri- <i>n</i> -butilamonio (TAG)	28% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
	Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso)	2,5% en peso
50	Formulación 9	

- 5 Nacure 155<sup>1</sup> (TAG) 30% en peso  
 Elvacite 2669 6% en peso  
 Sol de amoníaco al 25% 4% en peso  
 Agitan 350 0,5% en peso  
 propan-2-ol 5% en peso  
 Agua 37% en peso  
 ETAC (colorante leuco halocromático) 15% en peso  
 r-ITO 2,5% en peso  
<sup>1</sup> un derivado del ácido dinonilnaftaleno disulfónico
- 10 Formulación 10
- 15 Joncryl LMV7085 20,0% en peso  
 Agua 16,8% en peso  
 Dispex A40 0,2% en peso  
 Dispelair CF49 0,5% en peso  
 r-ITO 2,5% en peso  
 Wincon 2 15,0% en peso  
 borodibencilato de tri-*n*-butilamonio (TAG) 30,0% en peso  
 Joncryl 90 10,0% en peso  
 Solución acuosa de óxido de zinc (al 30-40% en peso) 5,0% en peso
- 20 Cada una de las diversas formulaciones de tinta se aplicó a cartulina recubierta con arcilla, utilizando una técnica de impresión flexográfica, en forma de tres aparatos de prueba flexográficos de mano Anilox diferentes con volúmenes celulares crecientes de 7.75, 10 y 18 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, respectivamente. El comportamiento de la formación de imágenes con láser, es decir, la capacidad de marcaje, de los sustratos recubiertos se determinó mediante la formación de imágenes con un láser de fibra de 5W, 1550 nm equipado con un cabezal formador de imágenes basado en espejo galvo, conectado a un PC. La formación de imágenes se realizó empleando un intervalo de fluencia de 0 a 5 J/cm<sup>2</sup> (100% de velocidad). El ODB máximo obtenido se proporciona en las Tablas 1 a 3.
- 25 Además, los sustratos recubiertos fueron sobrelaminados con LDPE (12 g/m<sup>2</sup>) a 325°C y una velocidad de laminación de 500 m/min.
- 30 La diferencia de color, es decir,  $\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ , de acuerdo con el espacio CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de 1976, entre el sustrato revestido y el sustrato virgen no revestido (blanco) al que se aplicó el recubrimiento se determinó utilizando un espectrofotómetro/densímetro SpectroEye de GretagMachbeth (tipo de iluminación: D65; Observador estándar: 2°). Cuanto menor sea el valor de  $\Delta E$ , más cerca del sustrato original no revestido estará el sustrato revestido y, por lo tanto, más blanco se verá. La diferencia de color obtenida con las diversas formulaciones de tinta se proporciona en las Tablas 1 a 3.
- 35 Además, la capacidad de marcaje de los sustratos sobrelaminados se determinó mediante la formación de imágenes utilizando un láser de fibra de 5W, 1550 nm equipado con un cabezal de formación de imágenes basado en espejo galvo, conectado a un PC. La formación de imágenes se realizó empleando un intervalo de fluencia de 0 a 5 J/cm<sup>2</sup> (100% de velocidad). La ODB (densidad óptica negra) máxima obtenida con los sustratos sobrelaminados se proporciona en las Tablas 1 a 3, en donde:
- 40 BHB = p-hidroxibenzoato de bencilo  
 BABoTBA = Ácido bencílico/ácido bórico/tributilamina  
 BASiPhTAA = Ácido bencílico/fenilsilano/trialilamina  
 SABoTBA = Ácido salicílico/ácido bórico/tributilamina
- 45 ETAC = 2'-anilino-6'-[etil(p-tolil)amino]-3'-metilespiro[isobenzofuran-1(3H),9\*-[9H] xanteno]-3-ona  
 Wincon 2 = 6'-(dibutilamino)-3'-metil-2'-(fenilamino)-3H-espiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona

Tabla 1 – 7,75 Anilox

Formulación	TAG	Colorante leuco	$\Delta E$	ODB	
				no laminado	laminado
Comp. 2	BHB	Wincon2	16,8	N.D.	N.D.
Comp. 1	BHB	ETAC	15,48	1,23	0,84
10	BABoTBA	Wincon2	7,73	0,53	0,4
4	BASiPhTAA	ETAC	0,49	0,69	0,21
5	BABoTBA	ETAC	0,88	0,75	0,35

ES 2 720 862 T3

6	BABoTBA	ETAC	1,69	0,6	0,38
7	SABoTBA	ETAC	2,09	0,65	0,37
1	BABoTBA	ETAC	1,83	0,66	0,34
2	BABoTBA	ETAC	1,69	0,79	0,56
8	BABoTBA	ETAC	1,32	0,94	0,52
9	Nacure 155	ETAC	1,09	0,54	0,23
3	SABoTBA	ETAC	2,11	0,73	0,68

Tabla 2 - 10 Anilox

Formulación	TAG	Colorante leuco	$\Delta E$	ODB	
				no laminado	laminado
Comp. 2	BHB	Wincon2	17,59	N.D.	N.D.
Comp. 1	BHB	ETAC	16,02	1,75	1,27
10	BABoTBA	Wincon2	10,36	0,74	0,51
4	BASiPhTAA	ETAC	0,81	0,73	0,31
5	BABoTBA	ETAC	1,08	1	0,45
6	BABoTBA	ETAC	2,02	0,66	0,47
7	SABoTBA	ETAC	2,52	1,05	0,51
1	BABoTBA	ETAC	2,27	0,84	0,59
2	BABoTBA	ETAC	2,78	0,95	0,8
8	BABoTBA	ETAC	2,12	1,33	0,66
9	Nacure 155	ETAC	1,21	0,65	0,31
3	SABoTBA	ETAC	2,22	0,86	0,52

Tabla 3 - 18 Anilox

Formulación	TAG	Colorante leuco	$\Delta E$	ODB	
				no laminado	laminado
Comp. 2	BHB	Wincon2	18,21	>1,8	>1,5
Comp. 1	BHB	ETAC	16,74	1,75	2,91
10	BABoTBA	Wincon2	11,76	1	0,65
4	BASiPhTAA	ETAC	0,98	0,9	0,35
5	BABoTBA	ETAC	1,54	1,2	0,55
6	BABoTBA	ETAC	2,11	0,9	0,55
7	SABoTBA	ETAC	2,99	1,3	0,6
1	BABoTBA	ETAC	2,53	1,15	0,9
2	BABoTBA	ETAC	2,56	1,1	1,05
8	BABoTBA	ETAC	2,48	1,5	0,6
9	Nacure 155	ETAC	1,68	0,75	0,4
3	SABoTBA	ETAC	3,89	1,15	1

5 Aunque las formulaciones de tinta que comprenden BHB proporcionaron sustratos con buena capacidad de marcaje, es decir, se podrían obtener marcas con valores de ODB altos, los sustratos recubiertos con formulaciones de tinta de este tipo son propensos a la decoloración durante la laminación, ya que la formulación de tinta se activa por calor (véase  $\Delta E$  en las Tablas 1 a 3).

10 Como se puede ver en las Tablas 1 a 3, la sustitución de BHB, siendo el TAG el típicamente utilizado en la técnica, con una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicio o derivado de ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina, proporciona a los sustratos menos susceptibles de decolorarse durante la laminación (véase  $\Delta E$  en las Tablas 1 a 3). Además, este tipo de sustratos mostraron de todos modos una buena capacidad de marcaje posteriormente. Por lo tanto, el sustrato recubierto con una  
15 formulación de tinta, que comprende una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicio o derivado de ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina, y un colorante leuco halocromático, son muy adecuados para la sobrelaminación mediante un polímero y marcaje posterior. p. ej., formación de imágenes.

20 Además, de las Tablas 1 a 3 se desprende que la presencia de ZnO proporciona a los sustratos una capacidad de marcaje mejorada posterior a la sobrelaminación (véanse las formulaciones 1, 2 y 8), ya que la ODB máxima obtenible después de la sobrelaminación se reduce menos si está presente ZnO.

La aplicación de tinta roja con una pipeta a los sustratos laminados después de la formación de imágenes no produjo penetración visible alguna de la tinta roja en la cartulina. La posible penetración se evaluó adicionalmente con un dispositivo PIAS II. La penetración no se observó en ninguno de los sustratos, lo que confirma que pueden marcarse sin interrumpir la capa de polímero protectora más externa.

- 5 Los sustratos laminados también pueden evaluarse de acuerdo con el método de ensayo estándar ASTM F1929 - 98 (2004) para detectar fugas de sellado en envases médicos porosos por penetración de colorante.

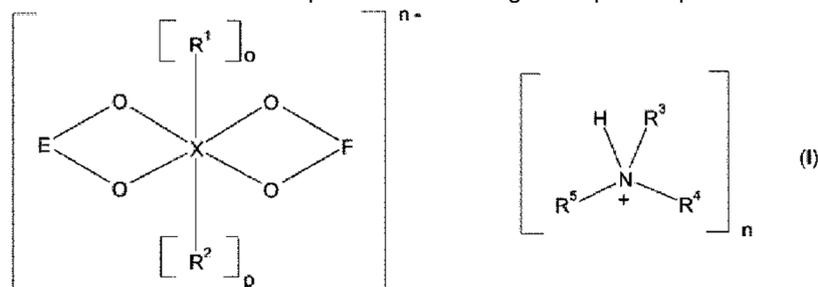
REIVINDICACIONES

1. Un método de obtener un sustrato con una formulación de tinta, que comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato;

- recubrir dicho sustrato con una formulación de tinta, comprendiendo dicha formulación de tinta un generador de ácido termoactivado (TAG) y un colorante leuco halocromático, seleccionándose dicho generador de ácido termoactivado del grupo que consiste en:

5 una sal de amina de un compuesto de metal orgánico que comprende boro o silicio de acuerdo con la fórmula I)



en donde

10 X es silicio o boro;

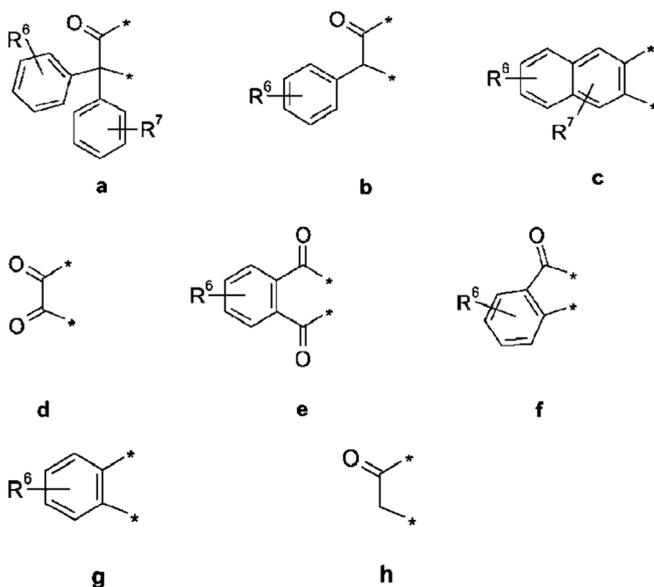
"n" es un número entero de 1 a 5;

"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 se seleccionan individualmente del grupo que consiste en

15



20

en donde cada uno de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se selecciona individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-4, alcoxi C1-4, halógeno, amino y carboxi;

siempre que X = silicio, entonces o = 1, p = 0, y R<sup>1</sup> es arilo, aralquilo o alquilo C1-4, u o = 1, p = 1, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> 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

25

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-12, hidroxialquilo C1-6, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo pueden estar sustituidos con alquilo C1-4; 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 C1-12, hidroxialquilo C1-6, alilo, aralquilo y arilsulfonilo, en que aralquilo o arilsulfonilo puede estar sustituido con alquilo C1-4; y

30

derivados del ácido polialquilnaftaleno-polisulfónico neutralizado con amina;

- cubrir dicho sustrato recubierto con una capa de polímero termoplástico, de manera que la formulación de tinta se sitúa entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico y/o en la capa de polímero termoplástico,

- en el que dicha etapa de cubrir dicha formulación de tinta con dicha capa de polímero termoplástico se realiza mediante extrusión en masa fundida: en donde dicho polímero es una poliolefina; en donde la temperatura de la masa fundida de polímero en dicha extrusión en masa fundida oscila entre 200 y 340°C.
- 5 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho colorante leuco halocrómico es un fluorano, tal como 2'-anilino-6'-[etil(p-tolil)amino]-3'-metilespro[isobenzofuran-1(3H),9\*-[9H]xanten]-3-ona.
  3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta comprende, además, un absorbente de infrarrojo cercano, tal como óxido de indio y estaño reducido.
  4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta comprende, además, un agente reticulante, tal como ZnO.
  - 10 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polímero es polietileno o polipropileno.
  6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el espesor de dicha capa de polímero termoplástico es de 10 a 60 µm, tal como de 12 a 50 µm, o de 15 a 40 µm.
  - 15 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho sustrato es papel, cartón, cartón corrugado, cartulina, película de plástico, piezas de plástico acanaladas, textiles, madera, metal, vidrio o cuero.
  8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta comprende, además, un aglutinante, un agente estabilizador de la luz, un modificador de flujo/reología de la tinta, un modificador de la velocidad de secado y/o un promotor de la adhesión.
  - 20 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta está basada en agua.
  10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la masa fundida de polímero en dicha extrusión en masa fundida está entre 280 y 330°C.
  - 25 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de recubrir del sustrato se realiza mediante impresión flexográfica.
  12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además:  
- irradiar aquellas partes del sustrato recubierto cubiertas por una capa de polímero termoplástico en donde se pretende marcar, con el fin de generar una marca.
  - 30 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que solo partes del recubrimiento se irradian para generar una marca.
  14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la formulación de tinta se recubre en un patrón definido y al menos parte del patrón definido se irradian con el fin de generar una marca.
  - 35 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el sustrato se irradia con una fuente de irradiación seleccionada del grupo que consiste en un láser, un diodo, un sistema de matriz de diodos acoplados a fibra o un sistema de matriz de diodos.
  16. El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la fuente de irradiación tiene una longitud de onda operativa en el intervalo de 780 a 2500 nm.
  17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la fuente de irradiación es un láser Nd:YAG o un láser de fibra NIR.
  - 40 18. Un material de envasado para alimentos líquidos que comprende una capa termoplástica más interna para estar en contacto con el alimento líquido, un sustrato obtenido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, y un material de barrera dispuesto entre la capa termoplástica más interna y el sustrato; en donde la capa de polímero termoplástico del sustrato es la capa más externa del material de envasado para alimentos líquidos.

19. El material de envasado para alimentos líquidos de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el material de barrera es una película de plástico o una lámina de plástico que comprende una capa depositada de metal de vapor o una lámina de aluminio.

5 20. Un envase para alimentos líquidos que comprende un material de envasado para alimentos líquidos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19.

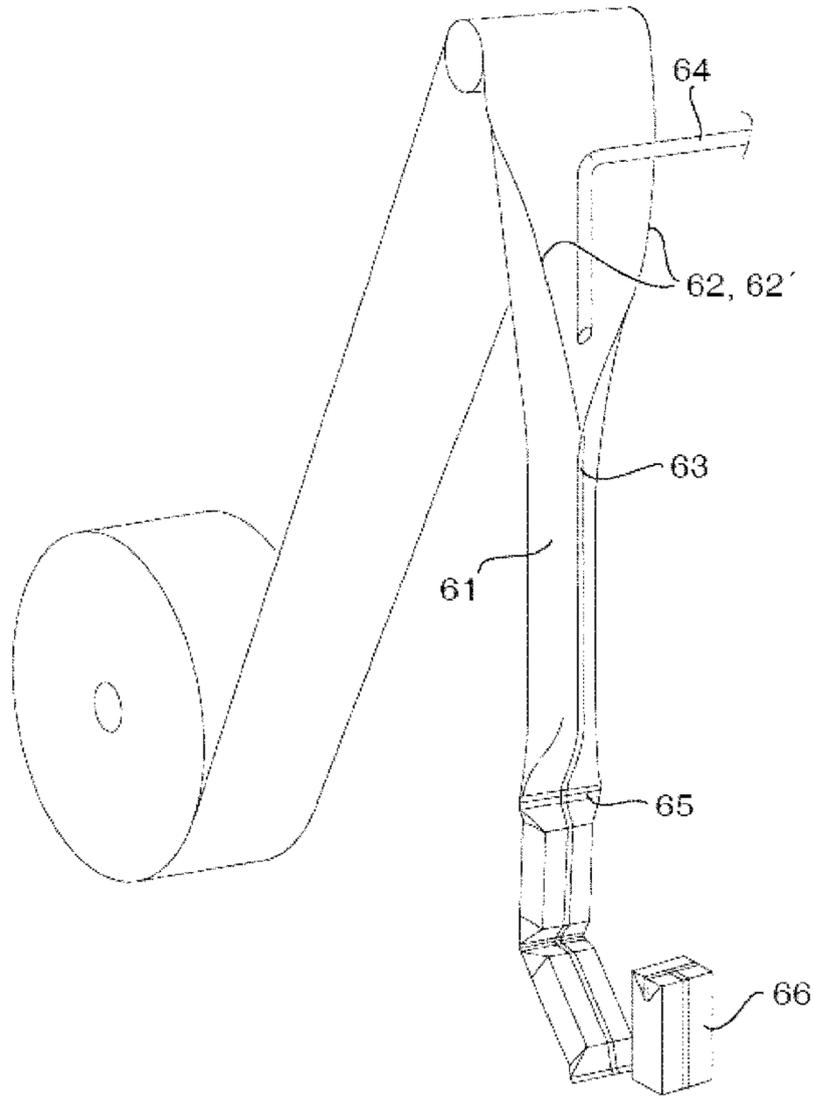


Fig 1.