(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 750 426**

(51) Int. Cl.:

C09D 11/037 (2014.01)
B41J 2/00 (2006.01)
C09D 11/50 (2014.01)
G03G 15/00 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2014** **PCT/GB2014/052333**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015** **WO15015200**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2014** **E 14750793 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3027698**

(54) Título: **Tinta para formación de imágenes por láser**

(30) Prioridad:

30.07.2013 GB 201313593

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

JARVIS, ANTHONY

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 750 426 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

Tinta para formación de imágenes por láser

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la formación de imágenes por láser.

Antecedentes de la invención

Es muy atractivo el uso de fuentes de IR cercano sin contacto, en particular láseres de diodo y de fibra, para generar imágenes a partir de revestimientos para aplicaciones tales como el empaquetado de información variable. Atributos favorables de los láseres diodo y de fibra tales como economía, portabilidad y facilidad de uso, son atractivos para las necesidades actuales en la industria del embalaje, tal como el etiquetado en la tienda.

Prácticamente todos los materiales de cambio de color utilizados en los revestimientos sensibles al láser absorben la radiación IR media y, por lo tanto, pueden activarse con láseres de IR medio tales como láseres de CO_2 que emiten radiación a aproximadamente 10,6 micrómetros. Sin embargo, estos mismos materiales de cambio de color generalmente tienen una absorbancia insignificante en la región de IR cercano y, en consecuencia, no pueden activarse utilizando láseres de IR cercano que emiten en la región de 700 a 2.500 nm. Los láseres de IR cercano suelen ser más convenientes de usar que los láseres de CO_2 particularmente en términos de reacondicionamiento a las líneas de producción debido a su tamaño más compacto. También los láseres de IR cercano se convierten más fácilmente en un dispositivo emisor de tipo "matriz" dirigido individualmente que los láseres de CO_2, que debido a la ausencia de galvo espejos en movimiento ofrece el potencial de obtener imágenes a velocidades lineales rápidas.

Sin embargo, incorporando en estas mismas formulaciones de tinta, materiales que absorben la radiación de fuentes de IR-cercano, tales como láseres de diodo y de fibra, se han producido revestimientos que generarán una imagen de color distinto al exponerse a irradiación de IR tanto cercano como medio o lejano.

El documento WO 2005/068207 describe una formulación de tinta que comprende un componente de marcado y una sal metálica que absorbe la irradiación láser a 700-2.000 nm y, por lo tanto, hace que el componente de marcado cambie de color. Esto permite la utilización de láseres de diodo y CO_2 para aplicaciones de formación de imágenes sobre envases, por ejemplo.

El documento WO 2007/141522 describe una formulación de tinta que comprende un componente de marcado y una sal metálica que absorbe la irradiación láser a 780-2500 nm y, por lo tanto, hace que el componente de marcado cambie de color. Una sal metálica preferida es el óxido de indio y estaño reducido.

El documento EP2361783 describe un medio de grabación termosensible que incluye un soporte; una capa de grabación de imágenes en el soporte; y un material inorgánico en forma de partículas como material de conversión luz-calor, en donde el material inorgánico tiene una razón de Y con respecto a X, representada por Y/X, de 2 o mayor, donde X denota un valor promedio de intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda en el intervalo de 400 nm a 700 nm, e Y denota un valor máximo entre intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda mayores de 700 nm pero menores de o iguales a 1.200 nm. El material de conversión luz-calor puede incluir partículas de al menos uno de un boruro metálico y un óxido metálico y se menciona un compuesto de óxido de tungsteno como una opción para el óxido metálico. La descripción se centra en la formación de un medio de grabación termorreversible.

Es deseable proporcionar otras formulaciones de tinta que tengan una buena eficacia de formación de imágenes por láser, pero que tengan un impacto esencialmente insignificante sobre el color de fondo del revestimiento.

Compendio de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona una formulación de tinta que comprende:

(a) un sistema de absorción en el infrarrojo cercano que comprende un compuesto de la fórmula $M^1W_{1,6}O_6$, en donde M^1 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio;

(b) un agente de cambio de color; y

(c) un aglutinante.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una formulación de tinta que comprende:

(a) un sistema de absorción en el infrarrojo cercano que comprende un compuesto de la fórmula $M^1_pW_nO_q$, en donde p, n y q satisfacen las relaciones $p \leq n$ y $q \geq 3n$ y en donde M^1 es uno o más elementos seleccionados del grupo

que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio;

(b) un agente de cambio de color; y

(c) un aglutinante;

en donde la formulación no comprende ni óxido de tungsteno binario ni metal de tungsteno.

En un tercer aspecto, la invención también se refiere a un sustrato revestido con una formulación de tinta según la invención.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para proporcionar una imagen sobre un sustrato que comprende:

(a) aplicar una formulación de tinta según la invención al sustrato para formar un revestimiento; y

(b) exponer al menos parte del revestimiento a radiación electromagnética para formar una imagen.

En un quinto aspecto, la invención proporciona una formulación de tinta que comprende un bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$, en donde M^2 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio; y en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0{,}001 \leq x/y \leq 2$ y $2{,}2 \leq z/y \leq 3$, y en donde dicho bronce de tungsteno tiene una razón de absorción de "α con respecto a β" de <2.

Preferiblemente, el bronce de tungsteno tiene la fórmula $Cs_{0,33}WO_3$.

Se ha encontrado que las formulaciones de tinta según la invención tienen una buena eficacia de formación de imágenes por láser y un impacto esencialmente insignificante en el color de fondo del revestimiento.

Descripción de realizaciones preferidas

<u>El sistema de absorción en el infrarrojo cercano</u>

En cada aspecto de la invención, M^1 es preferiblemente un metal alcalino seleccionado de Li, Na, K, Rb y Cs. Lo más preferiblemente, M^1 es Cs.

En una realización preferida del primer aspecto de la invención, la formulación no comprende ni óxido de tungsteno binario ni metal de tungsteno y, más preferiblemente, no comprende ni óxido de tungsteno binario ni metal de tungsteno.

En una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el compuesto de la fórmula $M_p{}^1W_nO_q$ es tal que p es 1, n es 1,6 y q es 6. Otros materiales de la fórmula $M^1{}_pW_nO_q$ son pirocloros de la fórmula $M^1W_2O_6O_{1/2}$ y compuestos con la estructura hexagonal de bronce de tungsteno $M^1{}_pWO_{3+p/2}$, como se analiza en "Synthesis of Novel Compounds with the Pyrochlore and Hexagonal Tungsten Bronze Structures", J. Solid State Chem., 96,31-47, 1992.

En una realización preferida, el sistema de absorción en el infrarrojo cercano comprende además un bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$, en donde M^2 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio; y en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0{,}001 \leq x/y \leq 1$ y $2{,}2 \leq z/y \leq 3$.

Los bronces de tungsteno se pueden sintetizar como se describe en "Facile fabrication of high-efficiency near-infrared absorption film with tungsten bronze nanoparticle dense layer" (Nanoscale Res Lett. 2014; 9(1): 294), "Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infra-red absorption applications" (J. *Mater. Chem.,* 2010,20, 9855-9857), o como se analiza en el documento WO 2011005631.

En el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$, M^2 es preferiblemente un metal alcalino seleccionado de Li, Na, K, Rb y Cs. Lo más preferiblemente, M^2 es Cs.

En otra realización preferida, x, y y z satisfacen las relaciones $0{,}2 \leq x/y \leq 1$ y $z/y = 3$. Más preferiblemente, el bronce de tungsteno tiene la fórmula $Cs_{0,28\text{-}0,34}WO_3$. Un ejemplo preferido de un bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ es $Cs_{0,32}WO_3$.

Preferiblemente, el sistema de absorción en el infrarrojo cercano comprende $CsW_{1,6}O_6$ y $Cs_{0,28\text{-}0,34}WO_3$ y, lo más preferiblemente, el sistema de absorción en el infrarrojo cercano comprende $CsW_{1,6}O_6$ y $Cs_{0,32}WO_3$. Se puede obtener un polvo de esta composición de Shanghai huzheng nanotechnology Co., Ltd bajo el nombre de GTO-P100.

En el primer aspecto de la invención, se prefiere que el compuesto de la fórmula $M^1W_{1,6}O_6$ y el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ están presentes en una razón de $M^1W_{1,6}O_6$: $M^2_xW_yO_z$ de desde 1:100 hasta 5:1, preferiblemente desde 1:50 hasta 1:1, más preferiblemente desde 1:20 hasta 1:2, lo más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:5. La razón de los componentes se puede determinar por difracción de rayos X.

Análogamente, en el segundo aspecto de la invención, se prefiere que el compuesto de la fórmula $M^1_pW_nO_q$ y el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ están presentes en una razón de $M^1_pW_nO_q$: $M^2_xW_yO_z$ de desde 1:100 hasta 5:1, preferiblemente desde 1:50 hasta 1:1, más preferiblemente desde 1:20 hasta 1:2, lo más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:5. La razón de los componentes se puede determinar por difracción de rayos X.

En otra realización preferida, el sistema de absorción en el infrarrojo cercano tiene una razón de α con respecto a β representada por α/β, de menos de 2, donde β denota un valor promedio de las intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda en el intervalo de 400 nm a 700 nm, y α denota un valor máximo entre las intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda mayores de 700 nm pero menores de o iguales a 1.200 nm. Generalmente, la razón de α con respecto a β, representada por α/β es menor de 1,9 o menor de 1,8. Por lo general, la razón de α con respecto a β, representada por α/β es al menos 0,8, al menos 1, o al menos 1,1. Lo más preferiblemente, la razón de α con respecto a β, representada por α/β, está en el intervalo de 1,0 a 1,5.

β y α del polvo del sistema de absorción en el infrarrojo cercano se pueden determinar fácilmente utilizando un espectrofotómetro adecuado que funciona en modo de absorbancia.

El sistema de absorción en el infrarrojo cercano está preferiblemente en forma de polvo. Preferiblemente, el polvo tiene un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, preferiblemente de 1 nm a 500 nm, incluso más preferiblemente de 1 nm a 200 nm y, lo más preferiblemente, de 1 nm a 100 nm. El sistema de absorción en el infrarrojo cercano puede tener el tamaño de partícula requerido cuando se formula la tinta o el tamaño de partícula requerido se puede lograr moliendo la tinta. El tamaño de partícula promedio referido es el promedio D [4,3], que se puede medir por difracción láser, por ejemplo.

La concentración del sistema de absorción en el infrarrojo cercano debería ser suficiente para que los revestimientos posteriores se puedan visualizar, pero tienen un impacto esencialmente insignificante en el color de fondo del revestimiento. Preferiblemente, la concentración del sistema de absorción en el infrarrojo cercano en la tinta es de 0,05 a 10 % p/p, más preferiblemente de 0,1 a 2,5 % p/p y, lo más preferiblemente, de 0,25 a 1 % p/p. Preferiblemente, la concentración del sistema de absorción en el infrarrojo cercano es aquella que imparte a la tinta una capacidad de formación de imágenes aceptable, pero tiene una diferencia de color de fondo de ΔE menor de o igual a 5,0, medida a un peso de revestimiento de 5 g/m2 en papel blanco, en comparación con la misma formulación de tinta sin la presencia de un sistema de absorción en el infrarrojo cercano.

Agente de cambio de color

El agente de cambio de color puede generar color en respuesta a una fuente de energía. Preferiblemente, el agente de cambio de color es un agente de cambio de color irreversible. Sin embargo, los agentes de cambio de color reversibles también están dentro del alcance de la presente invención.

El término "irreversible" significa que el color, una vez generado, no se puede borrar deliberadamente y luego volver a colorear. El color puede cambiar a otro color, pero no se puede hacer que regrese a un estado incoloro o su color original, y luego volver a convertirlo al color inicial generado.

El término "irreversible" excluye la posibilidad de que el color se desvanezca gradualmente en la exposición a condiciones ambientales de fondo como la luz solar.

El agente de cambio de color puede ser un compuesto de oxianión metálico inorgánico tal como un molibdato, tungstato o cromato, preferiblemente en donde el catión es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo o amonio. Un ejemplo es el molibdato de sodio. Son particularmente preferidas las sales de amonio de oxianiones metálicos. Lo más preferiblemente, el agente de cambio de color es el octamolibdato de amonio. Se dan a conocer otros ejemplos adecuados en el documento WO 02/074548.

El agente de cambio de color puede ser un formador de color orgánico. Los ejemplos incluyen colorantes leuco. Estos pueden ser fotocrómicos, que cambian de color con la exposición a la luz, tal como luz ultravioleta, o halocrómicos, que cambian de color con la exposición a cambios en el pH ambiental. Los formadores de color orgánicos halocrómicos se pueden usar en combinación con un revelador de color, tal como un compuesto ácido de Lewis, o un agente generador de ácido, tal como un agente generador de ácido térmico, particularmente un agente generador de ácido térmico irreversible.

Los ejemplos de formadores de color halocrómicos orgánicos incluyen los que se basan en trifenilmetano, fluoranos, fenotiazinas, auraminas, espiropiranos e indolinoftalidas. Se prefieren particularmente los formadores de color halocrómicos negros. A continuación se enumeran ejemplos de colorantes leuco adecuados:

2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano,

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-ftalida,

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida (también llamada "lactona de cristal violeta"),

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dietilaminoftalida,

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-cloroftalida,

3,3-bis(p-dibutilaminofenil)ftalida,

3-ciclohexilamino-6-clorofluorano,

3-dimetilamino-5,7-dimetilfluorano,

3-dietilamino-7-clorofluorano,

3-dietilamino-7-metilfluorano,

3-dietilamino-7,8-benzofluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano,

3-(N-p-tolil-N-etilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,

2-[N-(3'-trifluorometilfenil)amino]-6-dietilaminofluorano,

lactama del ácido 2-[3,6-bis(dietilamino)-9-(o-cloroanilino)xantilbenzoico],

3-dietilamino-6-metil-7-(m-triclorometilanilino)fluorano,

3-dietilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano,

3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-di-n-butilamino-7-o-cloroanilinofluorano,

3-N-metil-N,n-amilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N-metil-N-ciclohexilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-(N,N-dietilamino)-5-metil-7-(N,N-dibencilamino)fluorano, azul de benzoil leuco metileno,

6'-cloro-8'-metoxi-benzoindolino-espiropirano,

6'-bromo-3'-metoxi-benzoindolino-espiropirano,

3-(2'-hidroxi-4'-dimetilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-clorofenil)ftalida,

3-(2'-hidroxi-4'-dimetilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-nitrofenil)ftalida,

3-(2'-hidroxi-4'-dietilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-metilfenil)ftalida,

3-(2'-metoxi-4'-dimetilaminofenil)-3-(2'-hidroxi-4'-cloro-5'-metilfenil)ftalida,

3-(N-etil-N-tetrahidrofurfuril)amino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N-etil-N-(2-etoxipropil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N-metil-N-isobutil-6-metil-7-anilinofluorano,

3-morfolino-7-(N-propil-trifluorometilanilino)fluorano,

3-pirrolidino-7-trifluorometilanilinofluorano,

3-dietilamino-5-cloro-7-(N-bencil-trifluorometilanilino)fluorano,

3-pirrolidino-7-(di-p-clorofenil)metilaminofluorano,

3-dietilamino-5-cloro-7-(a-feniletilamino)fluorano,

3-(N-etil-p-toluidino)-7-(a-feniletilamino)fluorano,

3-dietilamino-7-(o-metoxicarbonilfenilamino)fluorano,

3-dietilamino-5-metil-7-(a-feniletilamino)fluorano,

3-dietilamino-7-piperidinofluorano,

2-cloro-3-(N-metiltoluidino)-7-(p-n-butilanilino)fluorano,

3-di-n-butilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3,6-bis(dimetilamino)fluorenoespiro(9,3')-6'-dimetilaminoftalida,

3-(N-bencil-N-ciclohexilamino)-5,6-benzo-7-a-naftilamino-4'-bromofluorano,

3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-mesitidino-4',5'-benzofluorano,

3-N-metil-N-isopropil-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N-etil-N-isoamil-6-metil-7-anilinofluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-(2',4'-dimetilanilino)fluorano,

3-morfolino-7-(N-propil-trifluorometilanilino)fluorano,

3-pirrolidino-7-trifluorometilanilinofluorano,

3-dietilamino-5-cloro-7-(N-bencil-trifluorometilanilino)fluorano,

3-pirrolidino-7-(di-p-clorofenil)metilaminofluorano,

3-dietilamino-5-cloro-([alfa]-feniletilamino)fluorano,

3-(N-etil-p-toluidino)-7-([alfa]-feniletilamino)fluorano,

3-dietilamino-7-(o-metoxicarbonilfenilamino)fluorano,

3-dietilamino-5-metil-7-([alfa]-feniletilamino)fluorano,

3-dietilamino-7-piperidinofluorano,

2-cloro-3-(N-metiltoluidino)-7-(p-N-butilanilino)fluorano,

3,6-bis(dimetilamino)fluorenoespiro(9,3')-6'-dimetilaminoftalida,

3-(N-bencil-N-ciclohexilamino)-5,6-benzo-7-a-naftilamino-4'-bromofluorano,

3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,

3-N-etil-N-(2-etoxipropil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-mesitidino-4',5'-benzofluorano,

3-(p-dimetilaminofenil)-3-[1,1-bis(p-dimetilaminofenil)etilen-2-il]ftalida,

3-(p-dimetilaminofenil)-3-[1,1-bis(p-dimetilaminofenil)etilen-2-il]-6-dimetilaminoftalida,

3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-p-dimetilaminofenil-1-feniletilen-2-il)ftalida,

3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-p-dimetilaminofenil-1-p-clorofeniletilen-2-il)-6-dimetilaminoftalida,

3-(4'-dimetilamino-2'-metoxi)-3-(1"-p-dimetilaminofenil-1"-p-clorofenil-1",3"-butadieno-4"-il)benzoftalida,

3-(4'-dimetilamino-2'-benciloxi)-3-(1"-p-dimetilaminofenil-1"-fenil-1",3"-butadieno-4"-il)benzoftalida,

3-dimetilamino-6-dimetilamino-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilamino)ftalida,

3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida,

3-bis[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etilen-2-il]-5,6-dicloro-4,7-dibromoftalida,

bis(p-dimetilaminoestiril)-1-naftalensulfonilmetano, y

bis(p-dimetilaminoestiril)-1-p-tolilsulfonilmetano.

Estos pueden usarse individualmente o en combinación.

Los colorantes leuco halocrómicos particularmente preferidos son: 3'-(N-etil-p-tolilamino)-6'-metil-7'-anilinofluorano (también conocido como ETAC, CAS: 59129-79-2), 2-anilino-6-dibutilamino-3-metilfluorano (también conocido como Pergascript Black 2C, CAS: 89331-94-2) y 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano (también conocido como Pergascript Black 1C, CAS: 29512-49-0), que se incluyen preferiblemente en una concentración de 2 a 25 % p/p.

Los ejemplos de agentes generadores de ácido térmico incluyen los compuestos de sal de amonio complejos basados en boro y silicio como se da a conocer en el documento WO2006/108745. Ejemplos preferidos de estos son aquellos basados en complejos formados entre boro y ácido salicílico, y un ejemplo particularmente preferido de dicho compuesto es versión de sal de tri-*n*-butilamonio: borodisalicilato de tri-*n*-butilamonio; y el compuesto N-(p-toluenosulfonil) N'-(3-p-toluenosulfoniloxifenil) urea (Pergafast 201, ex. BASF). Otros ejemplos incluyen compuestos de tipo "onio" tales como sales de sulfonio y yodonio. Otros ejemplos de reveladores de color se dan a conocer en el documento WO2010/049281.

Los reveladores de color de tipo ácido de Lewis más preferidos son las sales de zinc, particularmente sales de zinc de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como estearato de zinc, salicilato de zinc y benzoato de zinc y derivados de los mismos.

El agente de cambio de color puede ser un compuesto que comprende un diacetileno o un grupo -C≡C-C≡C-. Son particularmente preferidos aquellos diacetilenos que son activables. Estos se preparan en una forma que inicialmente no reacciona con la luz ultravioleta, pero se puede convertir en una forma reactiva a la luz ultravioleta, por ejemplo, mediante calentamiento y enfriamiento, o recristalización en estado fundido. El diacetileno podría ser reversible o irreversiblemente activable. Se dan a conocer ejemplos adecuados en los documentos WO2009/093028, WO2010/001171, WO2011/08944, WO2010/029329 y también en la solicitud no publicada GB1208731.8.

En el sustrato final puede haber presente más de un tipo de agente de cambio de color, y pueden ubicarse dentro de la misma capa o en múltiples capas.

El agente de cambio de color también puede ser un compuesto de transferencia de carga, tal como un carbazol, que se puede usar en combinación con un agente generador de ácido.

En otra realización, el agente de cambio de color es un agente carbonizable. El agente carbonizable puede ser cualquier sustancia que experimente una carbonización al reaccionar por calentamiento para producir un color de contraste. Son ejemplos adecuados de agentes carbonizables compuestos que normalmente contienen un alto contenido de carbono y oxígeno. Normalmente, el agente carbonizable contiene al menos un grupo hidroxilo. Preferiblemente, el agente carbonizable es un carbohidrato. Los ejemplos de carbohidratos adecuados incluyen sacáridos, polisacáridos, azúcares, poliazúcares y en donde el grupo carbonilo se ha reducido a un grupo hidroxilo, para dar un alcohol de azúcar, almidones, celulosas, gomas y similares.

Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, glucosa, sucrosa, sacarosa, fructosa, dextrosa, lactosa, sorbitol, xilitol, pectina, manitol, manitosa, eritritol, galactosa, celobiosa, manosa, arabinosa, ribosa, eritrosa, xilosa, ciclodextrina, meso-eritritol, pentaeritritol, indulina, dextrina, polidextrosa, maltosa, maltodextrina de cualquier DE, jarabes de maíz, almidón, amilosa, amilopectina, ácido péctico, celulosa y derivados de celulosa tales como CMC sódica e hidroxipropilcelulosa, galactomananos, goma guar, goma de algarrobo, goma arábiga y similares. Otros ejemplos de agentes de carbonizables incluyen aminoácidos, amino azúcares tales como glucosamina, quitina y quitosano, alginatos como se da a conocer en el documento WO06/129086, gluconatos y malonatos como se da a conocer en el documento WO06/129078, cualquiera de los compuestos químicos carbonizables que experimentan una reacción de eliminación como se da a conocer en el documento WO02/068205 tal como poli(alcohol vinílico) y poli(cloruro de vinilo). Se dan a conocer otros ejemplos de agentes carbonizables en el documento WO08/107345.

En una realización preferida, el agente carbonizable se usa en combinación con un agente generador de ácido o base tal como una sal metálica.

Aglutinante

El aglutinante puede ser cualquier aglutinante adecuado. Preferiblemente, el aglutinante es un aglutinante polimérico. Son ejemplos de aglutinantes poliméricos los polímeros acrílicos, polímeros de estireno y productos hidrogenados de los mismos, polímeros de vinilo, poliolefinas y productos hidrogenados o epoxidados de las mismas, polímeros de aldehído, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros basados en sulfona y polímeros naturales y derivados de los mismos. El aglutinante polimérico también puede ser una mezcla de aglutinantes poliméricos.

Los polímeros acrílicos son polímeros formados a partir de al menos un monómero acrílico o de al menos un monómero acrílico y al menos un monómero de estireno, un monómero de vinilo, un monómero de olefina y/o un monómero maleico. Son ejemplos de monómeros acrílicos el ácido acrílico o sales del mismo, acrilamida, acrilonitrilo, d-6-alquil acrilatos tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo o acrilato de hexilo, di(alquilamino Ci-4)acrilatos de alquilo Ci-6 tales como acrilato de dimetilaminoetilo o acrilato de dietilaminoetilo y aductos de haluro de alquilo Ci-4 de los mismos tal como cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo, amidas formadas a partir de di(alquilamino Ci-4)alquilaminas Ci-6 y aductos de ácido acrílico y haluro de d-4-alquilo de los mismos, ácido metacrílico o sales del mismo, metacrilamida, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo Ci-6 tales como metacrilato de metilo o metacrilato de etilo, di(alquilamino Ci-4)metacrilatos de alquilo Ci-6 y aductos de haluro de alquilo Ci-4 de los mismos, amidas formadas a partir de di(alquilamino Ci-4)alquilaminas Ci_6 y ácido metacrílico y aductos de haluro de alquilo Ci-4 de los mismos y reticulante tal como [Lambda]/./V-nnetilenbisacrilamida.

Son ejemplos de monómeros de estireno, estireno, 4-metilestireno y 4-vinilbifenilo. Son ejemplos de monómeros de vinilo alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil isobutil éter y acetato de vinilo. Son ejemplos de monómeros de olefina etileno, propileno, butadieno e isopreno y derivados clorados o fluorados de los mismos tales como tetrafluroetileno. Son ejemplos de monómeros maleicos ácido maleico, anhídrido maleico y maleimida.

Son ejemplos de polímeros acrílicos poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo) y polímeros acrílicos de estireno.

Los polímeros de estireno son polímeros formados a partir de al menos un monómero de estireno y al menos un monómero de vinilo, un monómero de olefina y/o un monómero maleico. Se han dado anteriormente ejemplos de monómeros de estireno, monómeros de vinilo, monómeros de olefina y monómeros maleicos. Son ejemplos de polímeros de estireno polímeros de bloques de estireno butadieno estireno, polímeros de bloques de estireno etileno butadieno, polímeros de bloques de estireno etileno propileno.

Los polímeros de vinilo son polímeros formados a partir de al menos un monómero de vinilo o de al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero de olefina o monómero maleico. Se han dado anteriormente ejemplos de monómeros de vinilo, monómeros de olefina y monómeros maleicos. Son ejemplos de polímeros de vinilo el cloruro de polivinilo y el alcohol polivinílico.

Las poliolefinas son polímeros formados a partir de al menos un monómero de olefina. Se han dado anteriormente ejemplos de monómeros de olefina. Son ejemplos de poliolefinas polietileno, polipropileno y polibutadieno. Los polímeros de aldehído son polímeros formados a partir de al menos un monómero o polímero de aldehído y al menos un monómero o polímero de alcohol, un monómero o polímero de amina y/o un monómero o polímero de urea. Son ejemplos de monómeros de aldehído formaldehído, furfural y butiral. Son ejemplos de monómeros de alcohol fenol, cresol, resorcinol y xilenol. Un ejemplo de polialcohol es el alcohol polivinílico. Son ejemplos de monómeros de amina anilina y melamina. Son ejemplos de monómeros de urea, urea, tiourea y diciandiamida. Un ejemplo de un polímero de aldehído es el polivinil butiral formado a partir de butiral y alcohol polivinílico.

Los polímeros de epóxido son polímeros formados a partir de al menos un monómero de epóxido y al menos un monómero de alcohol y/o un monómero de amina. Son ejemplos de monómeros epóxido epiclorhidrina y glicidol. Son ejemplos de monómeros de alcohol fenol, cresol, resorcinol, xilenol, bisfenol A y glicol. Un ejemplo de polímero de epóxido es la resina fenoxi, que se forma a partir de epiclorhidrina y bisfenol A.

Las poliamidas son polímeros formados a partir de al menos un monómero que tiene un grupo amida o un grupo amino, así como un grupo carboxi o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos amino y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxi. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo amida es la caprolactama. Un ejemplo de una diamina es el 1,6-diaminohexano. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalen-dicarboxílico. Son ejemplos de poliamidas polihexametilen adipamida y policaprolactama.

Los polímeros de polímeros formados a partir de al menos un monómero que tiene tanto un grupo hidroxi como un grupo carboxi o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos hidroxi y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxi o un grupo lactona. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo hidroxi además de un grupo carboxilo es el ácido adípico. Un ejemplo de un diol es etilenglicol. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo lactona es caprolactona. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalendicarboxílico. Un ejemplo de poliésteres es el polietilentereftalato. Las llamadas resinas alquídicas también se consideran pertenecientes a polímeros de poliéster. El poliuretano son polímeros formados a partir de al menos un monómero de diisocianato y al menos un monómero de poliol y/o monómero de poliamina. Son ejemplos de monómeros de diisocianato, diisocianato de hexametileno, diisiocianato de tolueno y diiscocianato de difenilmetano.

Son ejemplos de polímeros basados en sulfona poliarilsulfona, polietersulfona, polifenilsulfona y polisulfona. La polisulfona es un polímero formado a partir de 4,4-diclorodifenilsulfona y bisfenol A.

Los polímeros naturales pueden ser una celulosa, caucho natural o gelatina. Son ejemplos de derivados de celulosa etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa y propionato de celulosa.

Los aglutinantes poliméricos son conocidos en la técnica y pueden producirse por métodos conocidos. El aglutinante polimérico también se puede producir in situ por radiación UV de una composición que comprende monómeros, capaz de polimerización por radicales, y un iniciador sensible a los rayos UV.

Los aglutinantes poliméricos preferidos son polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, polímeros de aldehído, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres y polímeros naturales y derivados de los mismos. Son aglutinantes poliméricos más preferidos polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, polímeros naturales y derivados de los mismos.

Son aglutinantes poliméricos incluso más preferidos poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo), alcohol polivinílico y celulosa. Los aglutinantes particularmente preferidos son copolímeros de estireno-acrílico o de estireno-acrilato.

El disolvente puede ser cualquier disolvente adecuado. Se puede seleccionar un disolvente adecuado del grupo que consiste en agua, disolventes orgánicos, mezclas de disolventes orgánicos y mezclas de uno o más disolventes orgánicos con agua. Preferiblemente, el disolvente es agua, un disolvente orgánico, una mezcla de disolventes orgánicos o una mezcla de uno o más disolventes orgánicos con agua. Más preferiblemente, donde el disolvente comprende un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, el disolvente o disolventes orgánicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en d-4-alcanoles, polioles Ci-4, alquil Ci-4 alcanoatos-Ci-4, cetonas-C3-6, éteres C4-6, nitrilos C2-3, nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, [Lambda]/-metil pirolidona y sulfolano, con lo que los alcanoles Ci-4, los polioles Ci-4 y los alquil Ci-4 alcanoatos Ci-4 pueden estar sustituidos con alcoxi Ci-4.

Son ejemplos de alcanoles Ci-4 metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, iso-butanol, *sec*-butanol y *terc*-butanol. Son ejemplos de derivados alcoxi Ci-4 de los mismos 2-etoxietanol y 1-metoxi-2-propanol, Son ejemplos de polioles Ci-4 glicol y glicerol. Son ejemplos de alquil-Ci-4 alcanoatos-Ci-4 acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo y butanoato de etilo. Son ejemplos de derivados alcoxi Ci-4 de los mismos acetato de 2-etoxietilo y acetato de 2-metoxietilo. Son ejemplos de cetonas C3-6 acetona y metiletilcetona. Son ejemplos de éteres C4-6 dimetoxietano, diisopropiletilo y tetrahidrofurano. Un ejemplo de un nitrilo C2-3 es el acetonitrilo. El disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo líquido tal como un hidrocarburo C5 a C18, tal como pentano, hexano, heptano, octano o una versión cíclica tal como ciclohexano.

Lo más preferiblemente, el disolvente es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en alcanoles Ci-4, alquil Ci-4 alcanoatos-Ci-4 y cetonas C3-6. Lo más preferiblemente, el disolvente orgánico es una cetona C3-6 o una mezcla de cetonas C3-6.

El aglutinante está presente normalmente en una cantidad de 10-60 % p/p.

Se pueden encontrar ejemplos de aglutinantes adecuados en la gama Joncryl suministrada por BASF.

Componentes opcionales

Los componentes adicionales opcionales de la composición de la presente invención pueden ser cualquier otro compuesto adecuado para mejorar el rendimiento de la composición. Son ejemplos de componentes adicionales opcionales los absorbedores de IR medio, otros absorbedores de NIR, absorbedores de UV, aminas impedidas, colorantes y pigmentos tradicionales, estabilizadores y antioxidantes, agentes blanqueadores tales como dióxido de titanio, compuestos de zinc tales como óxido de zinc y la sal de zinc de ácidos carboxílicos tales como estearato de zinc, sales básicas tales como carbonato de sodio, retardantes, plastificantes, promotores de adhesión y modificadores de reología, biocidas, tensioactivos, agentes de control de espuma, sensibilizadores y desensibilizadores de colorante leuco.

Aplicación de la tinta

La tinta de la presente invención se puede aplicar a un sustrato para formar un revestimiento usando cualquier técnica de revestimiento adecuada a cualquier sustrato adecuado conocido en la industria de la impresión. Las técnicas de impresión adecuadas incluyen huecograbado, revestimiento flexográfico y de inundación.

Los ejemplos de sustrato incluyen papel, tablero de cartón ondulado, cartón, películas poliméricas tales como PE, PP, BOPP, películas de celulosa y PET. El sustrato puede ser un alimento o una preparación farmacéutica, metal, lámina metálica, artículo de plástico estriado, textil o cuero.

La tinta de la presente invención puede usarse para crear una construcción de múltiples capas que comprende más de dos capas (la capa de tinta y la capa de sustrato). Esto puede incluir otras capas de tinta o revestimiento, capas de barrera para proteger la capa sensible al láser de factores ambientales como luz, aire, presión y fricción, capas de imprimación directamente debajo de la capa sensible al láser u otras capas funcionales para formar una construcción multicapa. Otras capas funcionales incluyen capas adhesivas para formar etiquetas, capas de respaldo como el respaldo de papel cristal, capas de liberación superiores tal como las formadas por lacas de liberación basadas en silicona, capas superiores de película polimérica particularmente películas poliméricas transparentes para formar una construcción de cinta. Los tipos de adhesivo particularmente preferidos en estos ejemplos son aquellos que forman

etiquetas y cintas sensibles a la presión. Por ejemplo, una capa de respaldo adhesiva sensible a la presión en combinación con una capa de liberación superior para formar una etiqueta láser imprimible NIR sensible a la presión, o una capa de respaldo adhesiva sensible a la presión en combinación con una capa superior de película polimérica transparente para formar una cinta imprimible NIR sensible a la presión.

Formación de imagen

Después de la aplicación de la tinta de la invención a un sustrato adecuado, se puede formar una imagen exponiendo al menos parte del revestimiento a radiación electromagnética utilizando una fuente de energía, tal como una fuente de calor o luz para impresión térmica. Preferiblemente, la fuente de luz es un láser o un sistema de matriz de láser. Lo más preferiblemente, la radiación electromagnética es suministrada por un láser de CO_2, fibra o YAG, o un diodo o un conjunto de tales fuentes.

Preferiblemente, la radiación electromagnética tiene un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 20.000 micrómetros. Más preferiblemente, la radiación es radiación infrarroja cercana que tiene una longitud de onda en el intervalo de 700 nm a 2.500 nm. La radiación puede ser monocromática o de banda ancha, coherente o no coherente. La formación de imágenes también puede ocurrir usando un cabezal de impresión térmica de contacto directo.

Ejemplo 1

Un polvo que comprende 12 % de $CsW_{1,6}O_6$ y 88 % de $Cs_{0,32}WO_3$ y con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm se obtuvo de Shanghai huzheng nanotechnology Co., Ltd con el nombre de GTO-P100.

Se usó un espectrofotómetro Varian-Cary 5000 UV-Vis-NIR con un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 2.500 nm para determinar la intensidad de absorción promedio del polvo en el intervalo de longitud de onda de 400 nm a 700 nm (β) y también el valor de intensidad de absorción máxima en el intervalo 700 nm a 1200 nm (α). Los resultados se muestran a continuación.

β	0,26
α	0,50
α/β	1,92

El polvo se formuló en una tinta de la siguiente manera:

Joncryl ECO 675N-MEA	25,0 %	Aglutinante de resina acrílica
Dispelair CF49	1,0 %	Agente de control de espuma a base de aceite mineral
Pergascript Black 1C	8,0 %	Colorante leuco halocrómico
Polvo de $CsW_{1,6}O_6/Cs_{0,32}WO_3$	0,75 %	
Texicryl S02N-MEA	24,0 %	Polímero de emulsión acrílica
Agua	23,25 %	
Borodisalicilato de tri-n-butilamonio	18,0 %	Revelador de color

Se prepararon 150 ml de tinta mediante molienda en un molino de bolas durante 5 minutos. La tinta se dibujó sobre papel blanco usando un revestidor de RK-Control equipado con una barra K, para lograr un peso de capa seca de 8-10 g/m2.

El sustrato se fotografió usando un láser de fibra de 20 W y 1070 nm controlado por un PC. Se creó una imagen que comprende cuadrados de 9 x 0,25 cm^2 en el intervalo de fluencia de 0 a 5,4 Jcm^{-2}. La densidad óptica negra se midió para varias fluencias en ese intervalo usando un espectrofotómetro Gregtagmacbeth SpectroEye.

La diferencia de color (ΔE) entre el papel blanco revestido y no revestido también se determinó usando un espectrofotómetro de reflectancia Gregtag-MacBeth SpectroEye 5000 (10º, D65).

La ΔE se midió como 3,53. Los resultados de densidad óptica negra se muestran a continuación:

Fluencia (Jcm^{-2})	Densidad óptica
0	0,02
0,6	0,43
1,2	0,79
1,8	1,25
2,4	1,69
3	1,86
3,6	1,88
4,2	1,83
4,8	1,41
5,4	1,17

El polvo de $CsW_{1,6}O_6/Cs_{0,32}WO_3$ tenía una excelente eficacia de formación de imágenes por láser al 0,75 % y un buen color de fondo.

Ejemplo 2

Etiqueta sensible a la presión sin revestimiento

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Solución acuosa neutralizada con amoniaco al 33 % Joncryl ECO 675	30,0 %
Solución acuosa neutralizada con amoniaco al 33 % Texicryl S02	29,75 %
Agua	13,5 %
Dispelair CF49	1,0 %
Pergascript Black IR	5,0 %
Borodisalicilato de tri-n-butilamonio	17,5 %
Estearato de zinc	2,5 %
Polvo de $CsW_{1,6}O_6/Cs_{0,32}WO_3$ (Y/X = 1,21, tamaño de partícula promedio de 40 nm)	0,75 %

La tinta se preparó usando un molino de bolas Eiger-Torrance para lograr una dispersión con un tamaño de partícula inferior a 5 micrómetros medido usando un medidor Hegmann.

La tinta se aplicó a un papel de etiquetas de vitela blanco mate con un peso de capa seca de 8 a 10 g/m2. La capa de tinta se recubrió luego con una laca de liberación de silicona curable por UV y se curó con UV. El reverso del papel se revistió con un adhesivo sensible a la presión adecuado. La etiqueta sensible a la presión, sin revestimiento, imprimible por láser resultante se grabó con un láser de fibra de 980 nm controlado por un PC. El color de fondo CIELAB de la etiqueta imprimible por láser se midió usando un Gregtagmacbeth SpectroEye (D65, 10º).

Fluencia (Jcm^{-2})	Densidad óptica
0	0,15
0,6	0,56
1,2	0,88
1,8	1,21
2,4	1,30

3,0	1,37
3,6	1,25
4,2	0,95
4,8	0,79
5,4	0,64

La etiqueta pudo generar una densidad óptica > 1 a 3,0 J/cm^2, lo suficientemente buena para obtener un texto legible por humanos y códigos legibles por máquina.

Color de fondo

L* = 87,53

a* = -1,09

b* = -0,6

ΔE con papel de etiqueta de vitela blanco mate sin recubrimiento = 4,42.

El revestimiento apareció como un color gris neutro y tenía una diferencia de color aceptable para los consumidores (<5).

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de tinta que comprende:

(a) un sistema de absorción en el infrarrojo cercano que comprende un compuesto de la fórmula $M^1W_{1,6}O_6$, en donde M^1 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio;

(b) un agente de cambio de color seleccionado de un compuesto de oxianión metálico inorgánico, un formador de color orgánico y un compuesto que comprende un grupo diacetileno; y

(c) un aglutinante.

2. Una formulación de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 1, en donde el sistema de absorción en el infrarrojo cercano comprende además un bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$, en donde M^2 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio; y en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0,001 \leq x/y \leq 1$ y $2,2 \leq z/y \leq 3$.

3. Una formulación de tinta según la reivindicación 2, en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0,2 \leq x/y < 1$ y $z/y=3$.

4. Una formulación de tinta según la reivindicación 3, en donde el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ es $Cs_{0,28-0,34}WO_3$, preferiblemente $Cs_{0,32}WO_3$.

5. Una formulación de tinta según la reivindicación 4, en donde el compuesto de la fórmula $M^1W_{1,6}O_6$ y el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ están presentes en una razón de $M^1W_{1,6}O_6$: $M^2_xW_yO_z$ de desde 1:100 hasta 5:1, preferiblemente desde 1:50 hasta 1:1, más preferiblemente desde 1:20 hasta 1:2, lo más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:5.

6. Una formulación de tinta que comprende:

(a) un sistema de absorción en el infrarrojo cercano que comprende un compuesto de la fórmula $M^1_pW_nO_q$, en donde p, n y q satisfacen las relaciones $p \leq n$ y $q \geq 3n$ y en donde M^1 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio;

(b) un agente de cambio de color seleccionado de un compuesto de oxianión metálico inorgánico, un formador de color orgánico y un compuesto que comprende un grupo diacetileno; y

(c) un aglutinante;

en donde la formulación no comprende ni óxido de tungsteno binario ni metal de tungsteno.

7. Una formulación de tinta según la reivindicación 6, en donde p es 1, n es 1,6 y q es 6.

8. Una formulación de tinta según la reivindicación 6 o 7, en donde el sistema de absorción en el infrarrojo cercano comprende además un bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$, en donde M^2 es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en H, He, metales alcalinos tales como Li, Na, K, Rb, Cs, metales alcalinotérreos tales como Be, Mg, Ca, Sr, Ba, elementos de tierras raras, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi e I, o amonio; y en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0,001 \leq x/y \leq 2$ y $2,2 \leq z/y \leq 3$.

9. Una formulación de tinta según la reivindicación 8, en donde x, y y z satisfacen las relaciones $0,001 \leq x/y \leq 1$ y $2,2 \leq z/y \leq 3$.

10. Una formulación de tinta según la reivindicación 8 o 9, en donde el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ es $Cs_{0,28-0,34}WO_3$, preferiblemente $Cs_{0,32}WO_3$.

11. Una formulación de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el compuesto de la fórmula $M^1_pW_nO_q$ y el bronce de tungsteno de la fórmula $M^2_xW_yO_z$ están presentes en una razón de $M^1_pW_nO_q$: $M^2_xW_yO_z$ de desde 1:100 hasta 5:1, preferiblemente desde 1:50 hasta 1:1, más preferiblemente desde 1:20 hasta 1:2, lo más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:5.

12. Una formulación de tinta según cualquier reivindicación precedente, en donde el sistema de absorción en el infrarrojo cercano tiene una razón de α con respecto a β representada por α/β, de menos de 2, donde β denota un

valor promedio de las intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda en el intervalo de 400 nm a 700 nm, y α denota un valor máximo entre las intensidades de absorción con respecto a la luz que tiene longitudes de onda mayores de 700 nm pero menores de o iguales a 1.200 nm.

13. Una formulación de tinta como se describe en cualquier reivindicación precedente en donde el agente de cambio de color forma un color esencialmente irreversible y se selecciona de un oxianión metálico inorgánico tal como un compuesto de molibdeno, un compuesto que comprende un grupo diacetileno y un colorante leuco.

14. Un sustrato revestido con la formulación de tinta según cualquier reivindicación precedente.

15. Un método para proporcionar una imagen sobre un sustrato que comprende:

(a) aplicar una formulación de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 al sustrato para formar un revestimiento; y

(b) exponer al menos parte del revestimiento a radiación electromagnética para formar una imagen.