



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 378**

51 Int. Cl.:
B41M 5/30 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05803548 .6**
96 Fecha de presentación : **11.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1809484**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54 Título: **Medio de grabación fototérmica.**

30 Prioridad: **12.11.2004 GB 0425060**
06.05.2005 GB 0509304

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

73 Titular/es: **DATALASE Ltd.**
Unit 3, Wheldon Road
Widnes Cheshire WA8 8FW, GB

72 Inventor/es: **Wyres, Christopher Anthony y**
Khan, Nazir

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 356 378 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

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de marcaje de un sustrato, que utiliza un medio de grabación fototérmica.

5 Antecedentes de la invención

Los documentos WO02/068205, WO02/074548, WO2004/043704 y WO2005/012442 describen la formación de imágenes por láser y también materiales que pueden utilizarse para este fin. Los ejemplos que se proporcionan típicamente implican la utilización de láseres de alta energía.

10 Existen muchas ventajas en la utilización de fuentes de IR cercano sin contacto, en particular, láseres de diodo, para generar imágenes a partir de recubrimientos para aplicaciones tales como el empaquetamiento de información variable. Los atributos favorables de los láseres de diodo tales como economía, transportabilidad y facilidad de utilización, son atractivos para las necesidades actuales en la industria del empaquetamiento, tales como el etiquetado en almacén.

15 La utilización de formulaciones de tinta que incorporan materiales que absorben radiación a partir de fuentes de IR lejano a IR medio tales como láser de calor (~1 a 20 μm) y de CO_2 (~10 μm), permite la producción de recubrimientos que generarán una imagen coloreada distinta al exponer a esta longitud de onda de energía, pero no en fuentes de IR cercano. La utilización de formulaciones de tinta que incorporan materiales que absorben radiación a partir de fuentes de IR cercano, tales como láseres de diodo (~1 μm), permite la producción de recubrimientos que generarán una imagen coloreada distinta al exponer a la irradiación con IR cercano, medio o lejano.

20 Es conocida la utilización de carbazoles y compuestos relacionados en el marcaje de sustratos. El documento US 3.936.307 A da a conocer un recubrimiento multicapa con restos reactivos, que incluyen donadores de electrones, en cada una de las capas separadas. Los documentos GB 2 196 137 A, JP 63221086 A y US 5.811.369 A también dan a conocer composiciones heterogéneas.

25 Derwent WPI, semana 197533 (19 de julio de 1975), documento XP002330401 (& documento JP50021087B), da a conocer la sensibilización del material de grabación formando un complejo de transferencia de carga entre un compuesto N-vinilo y un haluro orgánico. Aparentemente, está implicado un mecanismo de formación de color basado en radicales.

30 La patente US nº 4.657.844 da a conocer una composición incolora que comprende un compuesto de deslocalización de carga, por ejemplo un vinilcarbazol y un fotoácido, por ejemplo hexafluoroantimoniato de yodonio. El fotoácido genera un ácido al irradiarse o calentarse, formando de ese modo un complejo de transferencia de carga.

La patente US nº 6.004.719 da a conocer un procedimiento para producir una imagen que utiliza un medio de imagen que comprende una capa o fase de generación de ácido que comprende una mezcla de un precursor superácido, un colorante de sensibilización y un generador de ácido secundario.

35 El documento WO03/059295 da a conocer composiciones fotopolimerizables que comprenden una resina polimerizable de manera catiónica y un sistema fotoiniciador que comprende una sal de yodonio, un sensibilizador de luz visible y un compuesto donador de electrones.

Sumario de la invención

40 Según la presente invención, un procedimiento de formación de marcaje sobre un sustrato comprende aplicar al sustrato una composición incolora o transparente que comprende un compuesto de deslocalización de carga de fórmula $\text{Ar}_1\text{-X-Ar}_2$, en la que cada Ar es un grupo aromático y X es un heteroátomo, en el que si $\text{X} = \text{N}$, puede estar sustituido por un grupo alquilo o aromático (pero no vinílico) y un fotoácido, en el que el fotoácido genera un ácido al irradiarse o calentarse, en el que el ácido generado de este modo puede protonar el compuesto de deslocalización de carga, formando de ese modo un complejo de transferencia de carga coloreado con dicho compuesto; y generar el ácido *in situ*, irradiando la composición con un láser UV.

45 El compuesto de deslocalización de carga, por ejemplo, un compuesto básico, puede interactuar con un resto catiónico, generado mediante la estimulación del generador de ácido, lo que da como resultado un desplazamiento de las características de absorción espectrales de la región irradiada desde la región no visible hasta la región visible del espectro electromagnético. De esta manera, puede formarse una imagen coloreada a partir de un material de partida transparente incoloro utilizando fotoestímulos o estímulos térmicos.

50 La composición utilizada en la invención es una composición homogénea, sencilla, y es particularmente adecuada para el marcaje, por ejemplo, utilizando un láser, porque es incolora o transparente antes de que se forme la imagen. Se obtiene un contraste eficaz, y está disponible una amplia variedad/gama de colores monocromáticos, que dependen de los materiales utilizados y de la deslocalización de la carga, y no de mecanismos basados en radicales. Pueden evitarse compuestos, tales como haluros orgánicos.

Descripción de la invención

El compuesto de deslocalización de carga utilizado en la presente invención es de fórmula Ar_1-X-Ar_2 , en la que cada Ar es un grupo aromático, tal como un anillo de benceno (no sustituido o sustituido) y X es un heteroátomo seleccionado de N, O y S. Los grupos Ar pueden estar unidos de modo que X es parte de un anillo adicional. Puede preferirse un sistema indol. Si X es N, normalmente estará sustituido por un grupo alquilo o aromático (pero no vinílico), es decir, el compuesto es una amina terciaria que, cuando se protona, permite que se deslocalice la carga positiva. Ejemplos específicos de dichos compuestos son los carbazoles. A continuación, se proporcionan ejemplos.

El ácido que se genera a partir del fotoácido puede protonar la amina u otro compuesto de deslocalización de carga. Puede ser un superácido tal como $HSbF_6$. El fotoácido es preferentemente una sal de un ácido de este tipo, en la que la naturaleza del catión es relativamente menos crítica.

Un procedimiento preferido de formación de una imagen coloreada sobre un sustrato comprende aplicar al sustrato una capa de una mezcla de un compuesto básico y un generador de fotoácido, la exposición como imagen a una fuente de luz UV, tal como una lámpara o un láser, seguido de calentamiento a 90°C durante 1 minuto para revelar la imagen. Cuando el láser UV presenta potencia suficiente, las imágenes monocromáticas pueden escribirse directamente, lo que invalida el requisito de una etapa de calentamiento adicional, una aplicación preferida de esta tecnología es una formación de imágenes por láser UV en una sola etapa. La longitud de onda del láser UV requerida se establece por la absorbancia del fotoácido. Por consiguiente, pueden concebirse formulaciones que pueden formar imágenes mediante láseres que presentan emisión a cualquier longitud de onda a lo largo de toda la región UV. De manera similar, puede sensibilizarse el sistema a cualquier longitud de onda mediante la utilización de un fotoácido que presenta una banda(s) de absorción apropiada(s) en la longitud de onda particular.

Existen otros múltiples procedimientos posibles de producción de imágenes mediante la combinación de fuentes de luz UV y fuentes de calor. Por ejemplo, la exposición como imagen a luz UV, tales como un láser o una lámpara, produce una imagen latente que puede revelarse mediante la exposición a una lámpara de calentamiento con IR. Alternativamente, en lugar de la lámpara de IR, puede utilizarse un cabezal de impresión térmica u otro elemento de calentamiento.

Puede utilizarse un cabezal de impresión térmica para escribir imágenes en la muestra, siempre que la muestra, o la zona/fragmento requerido de la muestra se haya expuesto previamente a luz UV de baja potencia. Alternativamente, el cabezal de impresión térmica puede reemplazarse por un láser de CO_2 , o cualquier otro láser capaz de generación como imagen del calor. Cabe destacar que un sistema que funciona de este modo puede sensibilizarse a cualquier longitud de onda mediante la inclusión de sustancias que pueden absorber luz de la longitud de onda dada y generar calor. Una forma de realización preferida implica la utilización de un láser de diodo NIR para este papel.

Puede utilizarse cualquier variedad de sustratos. Ejemplos incluyen polímeros, papel y láminas.

Lo siguiente son formas de realización de la invención. El término "Carbazol" se utiliza como un ejemplo ilustrativo del agente de deslocalización de carga.

1. Carbazol + generador de fotoácido

A título de ejemplo, una mezcla de N-etilcarbazol y el generador de fotoácido Cyracure 6974 (hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio en carbonato de propileno) recubierta sobre un sustrato (PET, PP, papel, lámina, etc.), cuando se expone a la luz UV da como resultado la generación de una imagen latente, que se revela mediante calentamiento. La imagen es de un color azul/verde, con la intensidad de coloración dependiente de la intensidad de la luz UV incidente.

La sustitución de N-etilcarbazol por otros carbazoles, u otras moléculas similares da como resultado la generación de colores/tonos diferentes. En la tabla 1, se muestra una lista de derivados sometidos a prueba hasta este momento y el color correspondiente producido.

Tabla 1

Derivado	Color
N-etilcarbazol	azul/verde
Carbazol	verde/azul
N-fenilcarbazol	verde/azul
N-hidroxiethylcarbazol	azul/verde
Trifenilamina	verde/gris

difenilamina	verde pálido
1,2-difenilindol	marrón pálido
Dibenzotiofeno	gris pálido
Dibenzofurano	gris/azul pálido

2. Carbazol + generador de fotoácido + aglutinante

5 El sistema de generación de color de la invención puede incorporarse en una amplia gama de aglutinantes de impresión/recubrimiento, tales como compuestos acrílicos, metacrílicos, estirénicos, resinas alquídicas, poliésteres, compuestos celulósicos, poliéteres, poliuretanos, polisiloxanos o poliolefinas. Sin embargo, el color generado tras la formación de imágenes normalmente no corresponde al generado por películas que comprenden únicamente los compuestos activos. Es evidente que el color producido depende de la naturaleza de la matriz polimérica en la que se incorporan los componentes de generación de color, lo que facilita la manipulación del color/tono resultante. Los ejemplos se enumeran en la siguiente tabla 2.

10 Tabla 2

Derivado	Agglutinante	Color
N-Etilcarbazol	Nitrocelulosa	Verde
	UCAR VAGD	Cian
	Poli(butirato de vinilo)	Lila
	Elvacite 2028	Verde/azul
	Poliacetonitrilo	Verde pálido
	PVOH	Gris/negro
	Poliacrilato con injerto de polidimetilsiloxano	Azul pálido
	Poliolefina clorada	Azul/verde
Carbazol	Nitrocelulosa	Verde
N-fenilcarbazol	Nitrocelulosa	Verde lima
	Poli(butirato de vinilo)	Marrón
N-2-hidroxietilcarbazol	Nitrocelulosa	Verde
Trifenilamina	Nitrocelulosa	Amarillo
	Poli(butirato de vinilo)	Violeta oscuro
	UCAR VAGD	Beige
	Poliacetonitrilo	Marrón
Difenilamina	Nitrocelulosa	Verde/amarillo
	Poli(butirato de vinilo)	Violeta
1,2-Difenilindol	Nitrocelulosa	Amarillo
	Poli(butirato de vinilo)	Marrón
Dibenzotiofeno	Nitrocelulosa	Amarillo/verde
Dibenzofurano	Nitrocelulosa	Beige

3. Carbazol + generador de fotoácido + aglutinante + aditivo

5 Dada la dependencia del color de la imagen de la naturaleza química de un aglutinante huésped, es lógico suponer que la adición de otros materiales puede afectar al color resultante. Se ha investigado el efecto de diversos aditivos en el color producido con una combinación dada de derivado, fotoácido y aglutinante. Los resultados para el efecto de una gama de aditivos con N-etilcarbazol y Cyracure 6974 en nitrocelulosa se enumeran a continuación, en la tabla 3.

Tabla 3

Aditivo	Color
Sin aditivo	Verde
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	Negro
Trifenilfosfina	Amarillo
Hidroquinona	Marrón

10 Es evidente que puede manipularse el color para una combinación particular de derivado de carbazol, aglutinante y fotoácido mediante la adición de un compuesto dado, lo que permite que el color producido para una formulación de tinta/recubrimiento específica ha de adaptarse según se requiera.

4. Generador de ácido/contraión

15 La naturaleza del contraión puede influir en el color producido. La utilización de un contraión más nucleófilo, hexafluorofosfato, en lugar de hexafluoroantimoniato, da como resultado la producción de imágenes de coloración considerablemente menos intensa. Por tanto, puede inferirse que el tono/color puede alterarse por la utilización de un contraión diferente o una combinación de contraiones.

20 La absorción del generador de fotoácido establece la longitud de onda a la que pueden escribirse las imágenes. Por consiguiente, el sistema puede ajustarse para responder a fuentes que emiten luz ultravioleta, visible o infrarroja, tales como lámparas o láseres, mediante la utilización de un fotoácido que presenta una banda de absorción apropiada.

25 La utilización de un generador de ácido que se somete a descomposición inducida de manera térmica puede hacer que el sistema de formación de imágenes sea compatible con las técnicas de impresión térmica. De manera similar, el sistema puede ser susceptible de la formación de imágenes con láseres de CO₂. Alternativamente, la sensibilidad puede ajustarse a cualquier longitud de onda dada mediante la inclusión de un material que presenta una absorción fuerte a la longitud de onda correspondiente. Por ejemplo, se hizo que una composición que incluía un absorbedor de NIR bien conocido, hidróxido-fosfato de cobre, tras exposición de la mantilla a UV de bajo nivel, pudiera formar imágenes mediante un láser NIR.

5. Formulaciones curables con UV

30 La inclusión de componentes de generación de color en una formulación curable con UV puede permitir el curado y la coloración simultáneos, lo cual permite que se produzcan películas coloreadas. Además, el sistema puede utilizarse como un monitor de curado o dosímetro de UV.

De manera similar, la utilización de un generador de ácido térmico, en lugar del generador de fotoácido, amplía la potencial utilización a indicadores de procesos térmicos.

6. Derivados poliméricos

35 El sistema descrito anteriormente implica dopar derivados monoméricos dando lugar a un polímero huésped. Sin embargo, podrían utilizarse análogos poliméricos de los compuestos activos, mediante lo cual los compuestos activos se agregan a o comprenden una estructura principal polimérica.

40 En otro caso, el generador de ácido puede comprender el polímero, con derivados de carbazol dopados en el mismo. De manera similar, puede utilizarse una combinación del generador ácido polimérico y el derivado de carbazol polimérico. Alternativamente, puede utilizarse un copolímero que comprende unidades de repetición que presentan funcionalidades de carbazol y/o de generación de ácido.

La utilización de una combinación de polímeros que presentan funcionalidades de generación de ácido o de tipo carbazol, o de un copolímero individual que presenta ambas funcionalidades, es muy adecuada, ya que pueden extraerse o colarse películas o artículos directamente del fundido del polímero.

7. Imágenes de conversión

Una imagen no visible a simple vista puede escribirse en una película del sistema de formación de imágenes y posteriormente revelarse según se necesite. Este procedimiento implica formar imágenes con un nivel de fluencia suficientemente bajo de luz UV para garantizar que se minimice el calentamiento y por tanto, que no se desarrolle la coloración. A continuación, la muestra puede calentarse, revelándose la imagen cuando se requiera. Este procedimiento puede encontrar aplicación en cualquier área que requiera marcaje oculto/de conversión, mensajes promocionales, indicadores de procesos, etc.

8. Imagen negativa

Una imagen negativa puede escribirse en una película de un sistema, tal como se describió anteriormente, mediante lo cual la zona donde se formó la imagen sigue siendo incolora y el resto desarrolla color con la exposición de la mantilla a estímulos térmicos o fotoestímulos apropiados. El procedimiento normalmente implica escribir una imagen en la muestra mediante una exposición como imagen a una fuente de luz de bajo nivel de fluencia, seguido por la exposición a vapores de amonio. A continuación, la imagen puede revelarse mediante exposición de la mantilla simultánea a una fuente de luz y de calentamiento adecuadas.

En todos los casos anteriores, el sistema de formación de imágenes puede formularse fácilmente en composiciones de tintas y recubrimientos basados en disolvente o agua y aplicarse a cualquier sustrato adecuado. Los disolventes adecuados incluyen metil etil cetona, acetato de etilo, alcoholes, resinas alquídicas, compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno, disolventes apróticos polares, tales como dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida y disolventes clorados tales como diclorometano, cloroformo o dicloroetano. Aglutinantes adecuados incluyen compuestos acrílicos, metacrílicos, estirénicos, resinas alquídicas, poliésteres, compuestos celulósicos, poliéteres y poliuretanos. Sustratos adecuados incluyen papeles, polietileno, polipropileno, poliésteres y metales tales como aluminio o acero.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Se preparó una disolución de 5 g de N-etilcarbazol y 10 g de Cyracure 6974 (una disolución de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio en carbonato de propileno) en 85 g de metil etil cetona (MEK). Se aplicó una película uniforme de este material a un sustrato que utilizó una barra K y se dejó secar completamente, dando como resultado un recubrimiento incoloro transparente. Se expuso una muestra del material recubierto a una fuente de UV de banda ancha durante aproximadamente 10 segundos, seguido de calentamiento en un horno a 90°C durante 1 minuto, dando como resultado el desarrollo de una coloración turquesa/verde.

Ejemplos de 2 a 19

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se reemplazó la amina y/o los 85 g de MEK por una variedad de otros componentes. A continuación, en la tabla 4 se proporcionan estos componentes y las coloraciones observadas (junto con los valores correspondientes del ejemplo 1, para referencia).

Tabla 4

Ej.	Amina (5 g)	MEK (g)	Otro componente (g)	Coloración
1	N-etilcarbazol	85	Ninguno (0)	turquesa/verde
2	N-etilcarbazol	64	Nitrocelulosa (21)	verde oscuro
3	N-etilcarbazol	64	Poli(butirato de vinilo) (21)	marrón oscuro
4	N-etilcarbazol	85	Elvacite 2028 (21)	azul/verde
5	N-etilcarbazol	64	UCAR (21)	verde/azul
6	N-etilcarbazol	64	Luran (21)	verde pálido
7	N-etilcarbazol	64	Injerto de polidimetilsiloxano-poliacrilato (21)	cian
8	N-fenilcarbazol	85	Ninguno (0)	verde
9	Carbazol	85	Ninguno (0)	verde
10	Trifenilamina	85	Ninguno (0)	verde
11	Difenilamina	85	Ninguno (0)	verde

12	N-fenilcarbazol	64	Nitrocelulosa (21)	verde lima
13	Trifenilamina	64	Nitrocelulosa (21)	amarillo
14	Difenilamina	64	Nitrocelulosa (21)	amarillo/verde
15	Carbazol	64	Nitrocelulosa (21)	verde
16	1,2-difenilindol	64	Nitrocelulosa (21)	amarillo
17	Trifenilamina	64	Poli(butirato de vinilo) (21)	violeta oscuro
18	N-fenilcarbazol	64	Poli(butirato de vinilo) (21)	marrón
19	1,2-difenilindol	64	Poli(butirato de vinilo) (21)	marrón

Ejemplo 20

Se repitió el ejemplo 2, pero utilizando adicionalmente 10 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La coloración fue de color verde/negro.

5 Ejemplo 21

Se repitió el ejemplo 2, pero utilizando adicionalmente 10 g de hidroquinona. La coloración fue de color marrón.

Ejemplo 22

Se repitió el ejemplo 2. La coloración fue de color verde pálido.

10 Ejemplo 23 - formación de imágenes con láser uv

Se repitió el ejemplo 2, excepto en que se escribieron las imágenes sobre una muestra del recubrimiento utilizando un láser a 266 nm a niveles de fluencia diferentes. En cada caso, se desarrolló una imagen de color verde, aumentando la intensidad de coloración con el nivel de fluencia incidente.

Ejemplos de 24 a 26 - formación de imágenes con láser uv

15 Se escribieron las imágenes tal como en el ejemplo 23, sobre los recubrimientos preparados en los ejemplos 20, 3 y 13. Se desarrollaron imágenes de color negro, marrón y amarillo, respectivamente, aumentando la intensidad de coloración con el aumento del nivel de fluencia.

Ejemplos 27 y 28 - formación de imágenes con co₂

20 Se prepararon recubrimientos tal como en los ejemplos 3 y 2. Se expusieron los recubrimientos a una fuente de UV de banda ancha durante 5 segundos, dando como resultado el desarrollo de coloraciones beige y verde muy pálidas, respectivamente. Entonces se escribieron imágenes sobre las muestras utilizando un láser de CO₂ a niveles de fluencia diferentes. En cada caso, se desarrolló una imagen marrón o verde, respectivamente, aumentando la intensidad de la coloración con el aumento del nivel de fluencia.

Ejemplo 29 - formación de imágenes con láser nir

25 Se preparó una disolución que comprendía 5 g de N-etilcarbazol, 10 g de una disolución de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio en carbonato de propileno, 20 g de fosfato de hidróxido de cobre y 21 g de poli(butirato de vinilo) en 64 g de MEK. Se aplicó una película uniforme de este material a un sustrato utilizando una barra K y se dejó secar completamente, dando como resultado un recubrimiento incoloro transparente. Se expuso una muestra de este material a una fuente de UV de banda ancha durante 5 segundos, dando como resultado el desarrollo de una coloración beige muy pálida. A continuación, se escribieron imágenes sobre la muestra utilizando un láser de diodo de 100 mW a 810 nm a niveles de fluencia diferentes. En cada caso, se desarrolló una imagen de color marrón, aumentando la intensidad de la coloración con el aumento del nivel de fluencia.

Ejemplo 30 - formación de imágenes con láser nir

35 Se repitió el ejemplo 29 pero utilizando 21 g de nitrocelulosa en lugar de poli(butirato de vinilo). La exposición a la fuente de UV de banda ancha dio como resultado el desarrollo de una coloración verde muy pálida. A continuación, se escribieron las imágenes en la muestra utilizando un láser de diodo de 100 mW a 810 nm a niveles de fluencia diferentes. En cada caso, se desarrolló una imagen de color verde, aumentando la intensidad de la coloración con el aumento del nivel de fluencia.

Ejemplo 31 - dispersión basada en agua

5 Se preparó una disolución que comprendía 5 g de N-etilcarbazol, 10 g de una disolución de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio en carbonato de propileno y 2 g de poli(alcohol vinílico) en 18 g de agua. Se aplicó una película uniforme de este material a un sustrato utilizando una barra K y se dejó secar completamente, dando como resultado un recubrimiento incoloro transparente. Se expuso una muestra de este material a una fuente de UV de banda ancha durante 10 segundos, seguido de calentamiento a 90°C durante 1 minuto, dando como resultado el desarrollo de una coloración gris/negra.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de formación de un marcaje sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato una composición incolora o transparente que comprende un compuesto de deslocalización de carga de fórmula Ar_1-X-Ar_2 , en la que cada Ar es un grupo aromático y X es un heteroátomo, en el que si $X = N$, puede estar sustituido por un grupo alquilo o aromático (pero no vinílico), y un fotoácido, generando el fotoácido un ácido al irradiarse o calentarse, en el que el ácido generado de este modo puede protonar el compuesto de deslocalización de carga, formando de ese modo un complejo de transferencia de carga coloreado con dicho compuesto; y generar el ácido *in situ*, irradiando la composición con un láser UV.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además un aglutinante.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además un polímero como matriz en la que se incorporan la amina y el fotoácido.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de deslocalización de carga es una amina.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la amina es un indol.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la amina es un carbazol.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición está libre de haluro orgánico.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la generación se realiza como imagen.
- 20 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el marcaje comprende por lo menos dos colores o tonos de color, que comprende aplicar al sustrato más de una composición incolora o transparente.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato se selecciona de entre polímeros, papeles y láminas.
- 25 11. Sustrato marcado con por lo menos dos colores o tonos de color, que pueden obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 9 ó 10.