



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 292 334**

⑫ Número de solicitud: 200600250

⑬ Int. Cl.:
G09F 3/00 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **03.02.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2008**

Fecha de la concesión: **14.01.2009**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2009**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

⑲ Titular/es: **ADHESIVOS DEL SEGURA, S.A.**
Ctra. Madrid, Km. 386
c/ de la Gloria, s/n - Polígono La Polvorista
30500 Molina de Segura, Murcia, ES

⑳ Inventor/es: **García Ruiz, Pedro Antonio**

㉑ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉒ Título: **Procedimiento versátil de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos.**

㉓ Resumen:

Procedimiento versátil de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos que utiliza la separación de componentes a imprimir y su posterior puesta en contacto mediante la adhesión sobre el impreso de otra superficie preferentemente transparente impresa o no, que aporta el o los componentes esenciales no incluidos en el primer impreso. El procedimiento hace posible la impresión de sistemas que hasta ahora no lo eran como por ejemplo los de cambio de color irreversibles cuya temperatura de funcionamiento sea inferior a la que se desea imprimir y almacenar los impresos y en general todos aquellos que desde su activación tengan una vida limitada o condiciones de estabilidad más restringidas de las deseadas.

ES 2 292 334 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento versátil de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento versátil de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos.

Descripción

Estado previo de los procedimientos

Se han descrito con anterioridad diferentes procedimientos para la activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos. Por ejemplo en el diseño para impresos de mezclas termocrómicas, muchas patentes utilizan la separación de los componentes generadores del color mediante un compuesto que funde a la temperatura deseada y con su fusión hace posible la interacción. Igualmente en el diseño de papeles térmicos se incluyen capas separadoras de componentes que permitirá su unión cuando se produzca su fusión o la inclusión de capas protectoras destinadas a preservar dichos papeles térmicos frente a coloraciones prematuras debidas a efectos ambientales. Igualmente en sistemas de seguridad impresos se ha incluido capas separadoras entre composiciones de tintas.

Todas esas aportaciones presentan serias limitaciones de aplicabilidad, impuestas no solo por las condiciones medioambientales en la fábrica o en el sistema de impresión, sino también por las impuestas a lo largo de la cadena de distribución y utilización de tales impresos. Por ejemplo la impresión de una tinta que cambie irreversiblemente cuando la temperatura del impreso supere los cero grados (De utilidad en el etiquetado de alimentos para demostrar que el alimento envasado ha sufrido en algún momento la rotura de la cadena de frío) no es posible con ninguno de los sistemas anteriores de inicio de la interacción intermolecular.

Entre las referencias bibliográficas relacionadas con lo mencionado anteriormente cabe de destacar las siguientes:

Termocrómicos

[1] K **Joerg**; **Loetzsch**; **Detlef**; **Lutz** Andreas; **Seeboth** Arno. Material termosestable con propiedades termocrómicas, patent WO2004083338, 2004

[2] **Elue** Paul N; **Lent** Bruce A . Termocrómico de chorro de tinta, patent CA1319795, 1993

[3] **Jotcham** Richard Bryan. Mejoras en elementos de seguridad, patent GB2347646, 2000

[4] **Highberger** Gerald; **Small** Lyle D. Formulaciones de tinta, termocromica, lacado y métodos de uso, referencia cruzada a aplicaciones relacionadas, Patent CA2201397, 1996

[5] **Novinson** Thomas. Composición de pigmento que cambia de color con cambios de color reversibles, patent US 5480482, 1996

[6] **Senga** Kuniyuki; **Fujita** Katsuyuki. Pigmento termocrómico microencapsulado, patent CA2318700, 2001

[7] **Fujita** Katsuyuki. Una composición termocrómica coloreada con memoria de color, patent EP1477320, 2004

[8] **Chiga** Kuniyuki; **Kito** Tsutomu. Pigmento microencapsulado, patent JP7033997, 1995

[9] **Willmore** Peter John. Sustratos de decoración, patent WO9002054, 1990

[10] **Tararuj** Christopher; **Martin** Stephen. Método de impresión con solidos altamente viscosos, y materiales microencapsulados, y producto resultante, patent WO9306942, 1993.

Impresión térmica

[11] **Halbrook** Jr Wendell B.; **Wehr** Mary Ann. Materiales de grabado termosensible con imagenes preimpresas de alta calidad, patent US6803344, 2004

[12] **Rawlings** Timothy W (US). Substratos imprimibles para ser doblados sin separación a lo largo de una línea de doble , patent US2003138598, 2003

[13] **Clark** Debra J; **Damarell** Keith B.; **Smith** Vivienne J. Material de grabado térmico Thermal, patent CA1336313, 1995

[14] **Petersen** Thomas C.; **Dalebroux** Dean G. Material de grabado de respuesta térmica, patent CA1294781, 1992

[15] **Halbrook Jr** Wendell B; **Wehr** Mary Ann. Tintas de seguridad usadas para impedir la falsificación de documentos comerciales impresos como registros y recibos de ventas, patent US6562755, 2003

[16] **Pasty** Eric. Impresión térmica, patent FR2828897, 2003

[17] **Attri** Pankaj; **Herbet** Albert J; **Lewis** Maurice W; **Rosenbaum** John C. Papel térmico, patent US5741592, 1998

[18] **Lum** Kin K; **Gray** Maurice L.; **Campbell** Bruce Crinean. Proceso para controlar el brillo de la transferencia de un colorante térmico, patent GB2351158, 2000

[19] **Simpson** William H; **Hastreiter** Jacob J.; **Kaeding** Jeanne E (US). Laminado protector para la sublimación de la impresión de un colorante térmico, patent US2004001952, 2004

[20] **Hastreiter** Jacob John; **Simpson** William Henry; **Campbell** Bruce Crinean. Elemento dador de color para transferencia térmica de color, patent EP1147914, 2001

[21] **Murofushi**; Katsumi, **Hosoda**; Yoshikazu, **Gan**; Yoke Ai, **Kondo**; Kunio. Material de grabado con decoloración por irradiación en el infrarrojo cercano, US patent 5166041, 1992

Termocrómicos reversibles

[22] **Dabisch**; Wolfgang. Cuerpos con absorbancia de luz variable dependiente de la temperatura, US patent 4268413, 1981

[23] **Oguchi**; Yoshihiro, **Ohnishi**; Toshikazu, **Takasu**; Yoshio, **Arahara**; Kozo, **Mouri**; Akihiro, **Kurematsu**; Katsumi, **Toyono**; Tsutomu, **Kaneo**; Shuzo. Material de grabado térmico para visualizar y visualizador de imágenes utilizando el mismo, US patent 4734359, 1988

[24] **Konagaya**; Yukio, **Hotta**; Yoshihiko, **Kawaguchi**; Makoto, **Nogiwa**; Toru, **Morohoshi**; Kunichika, **Suzuki**; Akira, **Masubuchi**; Fumihito, **Igawa**; Takao. Material de grabado termosensible reversible y método de visualización de imágenes utilizando el mismo, US patent 5158924, 1991

[25] **Watanabe**; Niro, **Kijima**; Atsushi, **Nakatsu**; Yuji, **Watanabe**; Susumu. Medio termosensible de grabado reescribible, US patent 5278129, 1994

[26] **Maruyama**; Shoji, **Kubo**; Keishi. Material termosensible de grabado reversible, US patent 5306689, 1994

[27] **Hotta**; Yoshihiko, **Kubo**; Keishi, **Maruyama**; Shoji, **Yano**; Takashi, **Takayama**; Hajime. Medio de visualización de código de barras reescribible, y método de visualización de imagen y aparato de visualización de imagen utilizando el mismo, US patent 5521371, 1996

[28] **Nogiwa**; Toru, **Konagaya**; Yukio, **Hotta**; Yoshihiko, **Morohoshi**; Kunichika, **Kawaguchi**; Makoto, **Suzuki**; Akira, **Masubuchi**; Fumihito, **Kagawa**; Tsutomu. Método para producir material termosensible de grabado reversible, US patent 5556827, 1996

[29] **Amano**; Tetsuya; **Hotta**; Yoshihiko; **Kawaguchi**; Makoto. Medio de grabado termosensible reversible y método de producirlo, US patent 5627126, 1997

[30] **Harada**; Shigeyuki. Medio de grabado termosensible reversible, US patent 5780387, 1998

[31] **Hotta**; Yoshihiko, **Suzuki**; Akira, **Kitamura**; Takashi. Medio de grabado termosensible reversible y método de formación y borrado de imagen utilizando el mismo, US patent 5948727, 1999

[32] **Takemoto**; Takatoshi, **Kawashima**; Kazunari, **Muto**; Nobuyuki. Tarjeta con medio de grabado utilizable repetidamente y procesador de la tarjeta medio de grabado, US patent 5534685, 1996

[33] **Mori**; Makoto, **Komiya**; Nobuyasu, **Hotta**; Yoshihiko, **Suzuki**; Kazumi, **Yoshino**; Masaki, **Suzuki**; Akira. Método de grabado de información e imágenes en una tarjeta que tiene una parte para información y otra para imagen, US patent 5880445, 1999

[34] **Shimada**; Naoki. Etiqueta y aparato para reescribir la etiqueta, US patent 6052137, 2000

[35] **Sakamaki**; Teruo. Aparato con una porción de visualización reescribible, US patent 6201587, 2001.

En ninguna de las referencias encontradas se hace mención a ningún procedimiento de activación para hacer posibles cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos que utilice la superposición por parte del usuario de un film preferentemente transparente (impreso o no) sobre un soporte (impreso o no) y su unión mediante un adhesivo.

Descripción detallada de la invención

La invención es aplicable a impresos que requieran sistemas complejos con interacciones moleculares entre componentes como por ejemplo: sistemas termocrómicos, composiciones de cambio de color irreversiblemente por cambios físicos (luz, temperatura, humedad etc.) o presencia de compuestos químicos (detección de gases, detección de cambios en alimentos etc.) o sistemas de cambios de opacidad, brillo, olor, sabor etc. por cambios físicos o presencia de compuestos químicos.

El procedimiento consiste en utilizar en lugar de la única superficie del impreso para depositar los componentes a interaccionar, el emplear para colocar sobre ella otra superficie con un adhesivo y los componentes que en cada caso sean necesarios para que cuando entren en contacto ambas superficies se genere el sistema deseado. Una de las dos superficies a unir será preferiblemente transparente, de forma que puedan visualizarse los cambios ocurridos y la superficie que contenga el adhesivo opcionalmente puede estar protegida por otra que se deseche cuando se vaya a utilizar.

El procedimiento es aplicable a cualquier superficie que se pueda imprimir independientemente de su naturaleza, está abierto a sistemas múltiples y a la superposición o impresión por ambas caras de cualquiera de las superficies.

Modos de realización de la invención y ejemplos de aplicaciones posibles

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes modos de realización donde se muestran, sin pretender limitar el alcance de la invención, diferentes formas de utilizar el procedimiento de de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos.

Una forma muy simple de utilización de la invención consiste en sobre una superficie imprimir todos los componentes del sistema menos uno de ellos y mezclar el componente omitido con el adhesivo que se extienda sobre la otra superficie.

Por ejemplo en un sistema complejo de teñido (coloración/ decoloración) que contenga básicamente tres componentes esenciales como:

- Un agente de coloración (por ejemplo colorantes tipo leuco o lactona)
- Un revelador/reductor de tono (Por ejemplo ácido fosfórico, ácidos alifáticos, fenoles etc.)
- Una matriz o resina de unión.

En cuyo caso el mecanismo del cambio de color consiste en la reacción del agente de coloración con el revelador, generando color si no lo tenía o pasando al estado decolorado cuando ocurra un cambio térmico (por ejemplo subir la temperatura por encima de cero grados). La invención podría realizarse imprimiendo sobre papel todos los componentes menos el revelador/reductor de tono e incorporar ese compuesto al adhesivo de un film transparente protegido por otro papel. Cuando el usuario desee que el sistema esté completo (Por ejemplo cuando el envase de un alimento esté ya por debajo de cero grados de temperatura), basta con desproteger el film adhesivo y colocarlo sobre la superficie de la etiqueta de papel con el resto de los componentes. En ese instante se iniciarán las interacciones y cuando ocurra el cambio para el que estaba diseñado el sistema (Por ejemplo detectar que dicho envase ha sufrido temperaturas superiores a cero grados) se producirá el cambio de color que podrá ser irreversible si se desea.

Una variante de realización de la invención para un sistema como el anterior sería imprimir sobre una superficie y en puntos separados pero muy próximos los componentes a interaccionar y mezclar la matriz de unión con el adhesivo que se extienda sobre la otra superficie. Cuando se desee que comience a funcionar el sistema se colocará sobre el impreso el film (por ejemplo transparente) con el adhesivo y la matriz de unión y cuando se alcance la temperatura de actuación la matriz hará que entren en contacto los componentes.

Otras formas de realización pueden incluir el inicio simultáneo de las interacciones de varios sistemas mediante la separación en cada uno de ellos de un componente esencial en la otra superficie donde vayan a ser depositados los demás componentes.

También pueden apilarse varios sistemas independientemente impresos mediante superficies transparentes impresas aplicadas sucesivamente unas sobre otras por el usuario si la utilidad lo requiere.

A continuación se ordenan y clasifican ejemplos atendiendo a algunas aplicaciones concretas desarrolladas y verificadas experimentalmente que tiene el procedimiento.

5 1- *Aparición de mensajes ocultos en el impreso*

Esta aplicación extremadamente sencilla puede consistir por ejemplo en la desaparición de un color que oculta el mensaje por acción de un componente de la lamina a unir, la aparición de color por incorporación de un colorante leuco o de su revelador o la reacción entre dos compuestos que genere color y puede tener numerosas interesantes utilidades entre las que citaremos solo tres a modo de ejemplo:

- a) Etiquetado de claves de empresa que no se desea estén a la vista del cliente y que mediante la adhesión de un film se hacen visibles cuando sea necesario.
- 15 b) Ocultación de premios análoga al sistema de rascado con la versatilidad de que la posibilidad de premio pueda estar en el film transparente y no en la etiqueta impresa (pueden ser todas idénticas).
- c) Diseño de juegos de cromos con imágenes cambiantes.

20 Ejemplo 1-a

Par cloruro de cinc + PAN

25 Se imprime en una etiqueta con otros contenidos un mensaje oculto saturando el disolvente de impresión (etanol) con Cl_2Zn y se adjunta una lámina de acetato de celulosa con adhesivo de poliacrilato que contiene PAN (1-[2-Piridilazo]-2-Naftol) protegida por una lámina de papel. Cuando se desee ver el mensaje oculto, se desprende la lámina de acetato de su papel protector y se coloca encima de la etiqueta impresa. Inmediatamente aparece el mensaje en color naranja intenso.

30 Ejemplo 1-b

Par bencidina + peroxidisulfato potásico

35 Se imprime en una etiqueta con otros contenidos un mensaje oculto saturando el disolvente de impresión (agua) con bencidina y se adjunta una lámina de acetato de celulosa con adhesivo de poliacrilato que contiene el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en mezcla protegida por una lámina de papel. Cuando se desee ver el mensaje oculto, se desprende la lámina de acetato de su papel protector y se coloca encima de la etiqueta impresa. Inmediatamente aparece el mensaje en color azul intenso.

Ejemplo 1-c

45 *Par bencidina + dicromato potásico*

Se imprime en una etiqueta con otros contenidos un mensaje oculto saturando el disolvente de impresión (agua) con bencidina y se adjunta una lámina de acetato de celulosa con adhesivo de poliacrilato que contiene el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 ml de dis acuosa saturada de dicromato por cada 6 gr de adhesivo) en mezcla protegida por una lámina de papel. Cuando se desee ver el mensaje oculto, se desprende la lámina de acetato de su papel protector y se coloca encima de la etiqueta impresa. Inmediatamente aparece el mensaje en color azul intenso.

55 2- *Sistemas de garantía de frío*

El diseño de etiquetados para que el cliente pueda controlar si en algún momento un alimento congelado ha sufrido la descongelación (rotura de la cadena de frío) es de gran interés para la seguridad alimentaria.

Hasta ahora no ha sido diseñado, quizás por la dificultad que representa incluir en el etiquetado un sistema que cambie de color cuando se superen los cero grados (con el margen de temperaturas que se desee) ya que tales sistemas de estar completos requerirían que toda la elaboración y transporte de las etiquetas y el propio etiquetado del producto se realizase a temperaturas inferiores a cero grados. Con el procedimiento objeto de la invención se simplifica enormemente dicho problema, ya que permite que puedan ser a temperaturas muy superiores, será el usuario (o el fabricante si lo desea) el que active el sistema cuando el alimento esté congelado y solo a partir de ese instante ocurrirá el cambio de color irreversible que se programe cuando se rompa la cadena de frío.

Los dos siguientes ejemplos producen cambios de color cuando se someten a temperatura ambiente los etiquetados cuyo color es estable a cero grados.

Ejemplo 2-a

Par LCV + Ácido pícrico

5 Se imprime en una etiqueta con otros contenidos un mensaje oculto (o simplemente un dibujo o marca indicadora) saturando el disolvente de impresión (Acetona por ejemplo) con LCV (leuco violeta cristal) y se adjunta una lámina de acetato de celulosa con adhesivo de poliacrilato que contiene ácido pícrico (1 ml de disolución acuosa saturada de Ácido pícrico por cada 6 gr de adhesivo) en mezcla protegida por una lámina de papel. Cuando se desee poner en funcionamiento el test garantía de frío, se desprende la lámina de acetato de su papel protector y se coloca encima de la etiqueta impresa. No se observa cambio de coloración mientras la etiqueta así formada permanezca a temperatura inferior a 10 cero grados. Cuando se someten a temperatura ambiente, aparece la marca, dibujo o mensaje impreso en color verde intenso.

Ejemplo 2-b

Par Sulfato ferroso + Ácido ascórbico

15 Se imprime en una etiqueta con otros contenidos un mensaje oculto (o simplemente un dibujo o marca indicadora) con una disolución que contiene FeSO_4 (1,15 g de FeSO_4 en 6 ml de HCl 1 N) y se adjunta una lámina de acetato de celulosa con adhesivo de poliacrilato que contiene ácido ascórbico (1 ml de disolución acuosa saturada de ácido ascórbico por cada 6 gr de adhesivo) en mezcla protegida por una lámina de papel. Cuando se desee poner en funcionamiento el test garantía de frío, se desprende la lámina de acetato de su papel protector y se coloca encima de la etiqueta impresa. No se observa cambio de coloración mientras la etiqueta así formada permanezca a temperatura inferior a 20 cero grados.

25 Cuando se someten a temperatura ambiente, aparece la marca, dibujo o mensaje impreso en color marrón.

3. Otros sistemas que requieren activación de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos

30 Existen otros muchos sistemas para los que puede ser útil la invención, entre ellos citaremos a modo de ejemplo solo tres como:

Tintas detección de apertura de envases

35 El etiquetado interior de envases que hayan de ser cerrados a vacío o en atmósferas controladas y que contengan productos desecados podría ser capaz de detectar por ejemplo humedad, oxígeno etc. si fortuitamente se abren, con lo que se tendría una garantía del correspondiente tipo de envasado. La formulación correspondiente podría imprimirse y etiquetarse en abierto e iniciar la activación en el proceso de cerrado, después cuando se abriese, algún motivo impreso 40 o mensaje aparecería o cambiaría de color de forma permanente.

Tintas aviso de alteraciones químicas

45 En este apartado se engloban muy diferentes desarrollos de formulaciones que puedan ser sensibles a cambios de pH, gases o productos químicos que a su vez sean un indicio de que el producto allí envasado ha sufrido un deterioro suficiente para no ser conveniente su consumo. En algunos casos podría ser necesario o conveniente el sistema de activación.

Tintas de colores cambiantes por luz, calor o presión

50 En el mundo de los cromos o etiquetados de juguetes, surgen diferentes nuevas ideas que pueden proporcionar productos novedosos, y para los que también sea de aplicación el sistema de activación de la invención.

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento versátil de activación de sistemas de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos; **caracterizado** porque utiliza la separación de componentes del sistema a imprimir y su posterior puesta en contacto mediante la adhesión sobre el impreso de otra superficie que aporta el o los componentes esenciales no incluidos en el primer impreso.

2. Procedimiento acorde con la reivindicación 1 **caracterizado** porque al menos una de las superficies a unir sea sobre un soporte transparente.

3. Procedimiento acorde con la reivindicación 1 **caracterizado** porque al menos una de las superficies a unir contenga un adhesivo.

4. Procedimiento acorde con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la superficie que contiene el adhesivo pueda estar protegida con una cubierta protectora desechable en el momento de la utilización.

5. Procedimiento acorde con la reivindicación 1 **caracterizado** porque al menos una de las superficies puede pertenecer a un soporte de cualquier tipo que se pueda imprimir independientemente de su naturaleza.

6. Procedimiento acorde con la reivindicación 1 **caracterizado** porque está abierto a sistemas múltiples y a la superposición o impresión por ambas caras de cualquiera de las superficies.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 y todas o algunas de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque incorpore o no sobreimpresiones o filtros.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 y todas o algunas de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque sirva para la aparición de datos, imágenes o mensajes ocultos.

9. Procedimiento según la reivindicación 1 y todas o algunas de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque sirva como sistema de etiquetado de garantía de frío.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 y todas o algunas de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por ser de utilidad para otros sistemas que requieren activación de cambios basados en interacciones intermoleculares en impresos.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 292 334

⑫ Nº de solicitud: 200600250

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 03.02.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: G09F 3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2096593 A1 (BRITTON SECURITY PACKAGING LTD.) 16.03.1997, figuras; resumen.	1
A	ES 2002802 A1 (GUARDIAN ESPAÑOLA S.A.) 01.10.1988	1-10
A	FR 2858704 A1 (ARJO WIGGINGS SECUTITY SAS) 11.02.2005	1-10
A	WO 2004032100 A1 (POLYMERIC CONVERTING LLC) 15.04.2004	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.01.2008

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1