(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 709 200**

(51) Int. Cl.:

G01K 3/04 (2006.01)
G01K 1/02 (2006.01)
G01D 21/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2006** **PCT/US2006/035679**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2007** **WO07035365**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2006** **E 06814591 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 1934561**

(54) Título: **Indicadores de tiempo/temperatura mejorados**

(30) Prioridad:

16.09.2005 GB 0518948

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2019

(73) Titular/es:

SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 Waterview Blvd.
Parsippany, NJ 07054, US

(72) Inventor/es:

AZIZIAN, FARID y
LEONARD, MICHAEL, WILLIAM

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 709 200 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

Indicadores de tiempo/temperatura mejorados

La presente invención se refiere a nuevos códigos de barras de tiempo/temperatura basados en cambios de color en colorantes como resultado de una reacción con ácidos o bases generada mediante radiación energizante.

Muchos bienes envasados, especialmente productos alimenticios y medicamentos, tienen una vida útil limitada, y tales bienes presentan frecuentemente una fecha de “usar antes de” impresa en el envase asociado con los bienes. Sin embargo, esto es, como mucho, sólo una indicación general, puesto que la velocidad a la que los bienes se deterioran es una función de la temperatura a la que se mantienen así como la duración de tiempo durante el que se mantienen. Además, la temperatura puede variar considerablemente durante la vida de los bienes. Por ejemplo, un producto puede adquirirse de una tienda, donde se mantiene en un frigorífico, llevarse a través de un aparcamiento soleado, donde se eleva su temperatura, almacenarse en un coche, donde su temperatura se eleva más, y finalmente almacenarse en un frigorífico doméstico, donde su temperatura disminuye, pero todavía podría subir o bajar según se abra y se cierre la puerta del frigorífico. Alternativamente, en una etapa anterior en la cadena comercial, un envío de productos puede cargarse en un palé, almacenarse en un entorno frío o refrigerado, y después transportarse en un vehículo refrigerado hasta la tienda donde van a venderse los productos. Las estimaciones de la fecha “usar antes de” podrían suponer un entorno controlado o refrigerado en la totalidad de esta cadena. Sin embargo, es posible que el palé se retire de su entorno frío o refrigerado antes de la llegada del vehículo refrigerado y se deje expuesto al sol, y de manera similar, podría retirarse del vehículo y dejarse durante algún tiempo antes de que se transfiera de nuevo a un entorno refrigerado. En tal caso, la fecha “usar antes de” observada por el comprador final podría ser extremadamente optimista, y el comprador podría haber adquirido bienes que ya están en un estado peligroso o desagradable. Además, es un requisito en muchos estados que los alimentos perecederos sean rastreables a través de la cadena de suministro de modo que pueda identificarse el punto de no cumplimiento con los requisitos de almacenamiento.

Por tanto, sería deseable proporcionar un indicador sobre el envase asociado con los bienes que reaccionara a temperaturas cambiantes a lo largo del tiempo del mismo modo que los propios bienes. Estos se denominan “indicadores de tiempo/temperatura”. Se han realizado varias propuestas para tales indicadores de tiempo/temperatura. Por ejemplo, MonitorMark de 3M (marca comercial) usa el principio de difusión a lo largo de una mecha para proporcionar un indicador de tiempo/temperatura. El indicador de tiempo/temperatura de VITSAB se basa en el cambio de color provocado por la hidrólisis enzimática controlada de un sustrato lipídico. FreshCheck de Lifelines Inc. (marca comercial) se basa en una reacción de polimerización que conduce a un polímero coloreado, y está sugerido para su uso, entre otros, con productos alimenticios.

Aunque todos estos son ventajosos en sus campos, todos son relativamente costosos y encarecen significativamente el coste de los productos a los que se aplican. Por tanto, no pueden usarse en la práctica con un coste bajo, artículos con poco margen, particularmente productos alimenticios diarios. Además, no pueden usarse, en general, para identificar el punto de no cumplimiento con los requisitos de almacenamiento.

Para cumplir este requisito, sería deseable proporcionar un indicador de tiempo/temperatura que use componentes relativamente asequibles y que puedan aplicarse fácilmente, por ejemplo, mediante impresión en el momento en el que se imprime el envase. Además, si el indicador de tiempo/temperatura se aplica al envase antes de que el producto perecedero se coloque en el mismo, es deseable que el indicador sea inactivo hasta un momento próximo al momento de envasado y entonces debe activarse de modo que su respuesta se produzca en paralelo a la del producto perecedero.

Sin embargo, incluso esto podría no ser adecuado. Muchos compradores, de forma precipitada, escogerían simplemente los bienes deseados sin comprobar el indicador de tiempo/temperatura. Ahora se ha descubierto cómo el código de barras que, actualmente, se aplica a prácticamente cada producto perecedero a la venta al público general, puede usarse para evitar la venta de productos que han superado una combinación de tiempo y temperatura tras la cual se consideran inadecuados para su venta.

Tal como se conoce bien, un código de barras es una serie de líneas oscuras paralelas o barras separadas por espacios claros. El código de barras se aplica normalmente al envase o se asocia de algún otro modo con el material que va a identificarse. Las barras son de anchura variable y la disposición de barras representa un número. El código de barras se lee mediante un lector de código de barras, que funciona normalmente registrando la luz reflejada de la región del código de barras. Normalmente, el lector emite luz infrarroja (IR), o cualquier otra frecuencia de luz adecuada, y se lee el reflejo y se traduce a un número. Este número puede usarse con diversos fines, pero se usa comúnmente para identificar el material con el que se asocia el código de barras. Si la distinción entre las barras oscuras y los espacios claros no es suficiente, el código de barras no puede leerse. Ahora se ha descubierto que la tecnología de indicador de tiempo/temperatura puede usarse para hacer que el código de barras sea ilegible, de manera controlada, de modo que se volverá ilegible a aproximadamente el mismo tiempo en el que el material con el que se asocia se vuelve peligroso o desagradable.

La patente estadounidense n.º 6.544.925 B1 da a conocer un sistema de indicador de tiempo-temperatura activable, que comprende un primer elemento que consiste en un correactivo para una reacción de formación de color y un segundo elemento activador que está unido al primer elemento para activar el sistema. El elemento activador se aplica por separado desde el primer elemento en el momento de marcado de etiqueta del punto de venta, mientras que en la presente invención, el sistema de indicador de tiempo/temperatura puede aplicarse fácil y económicamente en una única etapa como parte de la impresión del envase.

La patente estadounidense n.º 4.917.503 da a conocer un indicador de tiempo/temperatura que comprende un compuesto térmicamente inactivo que comprende una base leuco y un compuesto fotosensible que, durante la exposición a radiación actínica (por ejemplo, ultravioleta), forma un ácido que convierte la base leuco en un producto térmicamente activo. Los compuestos fotosensibles sugeridos para su uso en esta patente se limitan a o-nitrobenzaldehído y derivados del mismo y trihaloalcoholes, materiales que están reconocidos por ser dañinos para la salud y, por tanto, inadecuados para su uso en productos alimenticios u otros materiales perecederos.

El documento US5254473 da a conocer un sistema de indicador para monitorizar el historial de tiempo y temperatura de un sustrato.

La presente invención consiste en un sustrato sobre el que se proporciona un código de barras según la reivindicación 1.

Obsérvese que, con los fines de esta memoria descriptiva, negro y blanco se consideran colores.

Actualmente, en la mayoría de códigos de barras, las barras (de manera general y preferible, aunque no necesariamente, impresas en negro) son de anchuras variables y estas anchuras diferentes generan el código. A menudo los espacios entre medias (de manera general y preferible, aunque no necesariamente, son de color blanco o de un color blanquecino muy claro) también son de anchuras variables. Sería también posible que las barras sean de anchuras variables, con los espacios de anchuras sustancialmente iguales, o que las barras sean de anchuras sustancialmente iguales y los espacios sean de anchuras variables.

Debido a que el ácido o la base no se liberan hasta que el material se expone a la radiación energizante, el material puede mantenerse el tiempo necesario sin afectar al código de barras. Sin embargo, tras exposición a la radiación energizante, el ácido o la base se liberan y comienza el cambio de color. Mediante selección cuidadosa de la radiación energizante, el colorante, el compuesto neutro y otros componentes del material de envasado, es posible lograr un material en el que el código de barras se volverá ilegible para un lector de códigos de barras normal a aproximadamente el mismo tiempo que, y de manera ideal, ligeramente antes, de que el material envasado se vuelva inutilizable.

Debe indicarse que el cambio de color debe ser tal que haga que el código de barras sea ilegible para un lector de códigos de barras convencional. El lector usado en la investigación que conduce a la presente invención se adquirió aproximadamente hace 4-5 años de Symbol Technology, inc, Bohemia NY, EE.UU., modelo n.º LS1006-1010. Por consiguiente, cuando se hace referencia a que el código de barras se vuelve ilegible, es preferiblemente ilegible para este modelo o un modelo que tenga una sensibilidad equivalente, entonces, por supuesto, sería ilegible para todos o casi todos los demás lectores de códigos de barras. También se usó un “terminal portátil de la serie 8300L” que usa un diodo de láser visible y proporcionado por Electronic Reading Systems Ltd (ERS), con esencialmente los mismos resultados.

El compuesto neutro y el colorante pueden emplearse en forma de una mezcla simple, opcionalmente en asociación con aglutinantes y otros componentes convencionales. Alternativamente, en una realización preferida de la presente invención, el colorante y el compuesto neutro están presentes en capas separadas, una primera capa que contiene el colorante y una segunda capa que contiene el compuesto neutro, una solapando a la otra, de modo que, tras exposición a la radiación energizante, el ácido o la base liberaron de ese modo migrados, a una velocidad que puede predecirse, en la que capa que contiene el colorante. Se conoce la velocidad de la reacción que convierte el colorante en un color diferente, y de manera general pero no necesariamente, más oscuro y puede, mediante elección adecuada de los reactivos etc., seleccionarse para aproximar la velocidad a la que el material que va a asociarse con el código de barras se vuelve inutilizable.

Si se desea, las capas primera y segunda pueden estar en contacto directo entre sí. Alternativamente, puede haber otra capa o capas entre ellas, siempre que esa(s) capa(s) no forme(n) una barrera para la migración de la entidad ácida o básica.

El orden de las capas puede influir en la velocidad de cambio de color y puede elegirse según se desee, siempre que las capas primera y segunda no estén separadas por nada que forme una barrera para la migración de la entidad ácida o básica. Por tanto, si se desea, la primera capa puede estar entre el sustrato y la segunda capa. Alternativamente, la segunda capa puede estar entre el sustrato y la primera capa.

Las naturalezas de los colorantes y los compuestos neutros están, por supuesto, interrelacionadas. Por ejemplo, en

una realización de la presente invención, el colorante cambia de color en presencia de un ácido, por ejemplo un colorante leuco o un colorante vat en su estado no activado (reducido), en cuyo caso el compuesto neutro es un compuesto que forma un ácido tras exposición a radiación energizante, preferiblemente un fotoiniciador catiónico.

El término “fotoiniciador catiónico” tal como se usa en el presente documento significa un compuesto que, tras exposición a radiación incidente, tal como ultravioleta, forma un catión que puede iniciar la polimerización de un monómero epoxídico. Se entenderá, por supuesto, que una polimerización de este tipo no está prevista necesariamente en la presente invención.

En otra realización de la presente invención, el colorante cambia de color en presencia de una base, por ejemplo un colorante leuco o un colorante vat en su estado activado (oxidado), y el compuesto neutro en la otra capa es una base fotolatente. Una base fotolatente es un compuesto que, tras exposición a radiación incidente, tal como ultravioleta, genera una base.

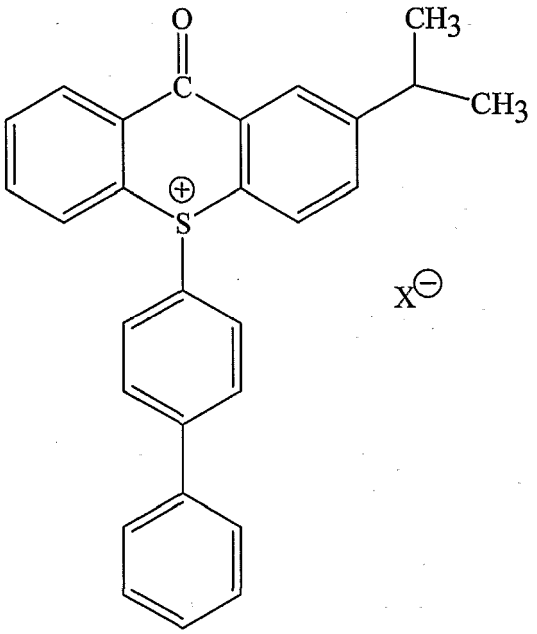
Cuando el colorante y el compuesto neutro están en capas separadas, son aún posibles alternativas adicionales. Por ejemplo, en una realización adicional de la presente invención, una capa comprende un colorante que cambia de color en presencia de una base, por ejemplo un colorante leuco o un colorante vat en su estado activado (oxidado), y una base fotolatente. La otra capa contiene el compuesto neutro, que, en este caso, es un fotoiniciador catiónico.

En todavía una realización adicional de la presente invención, una capa comprende un colorante que cambia de color en presencia de un ácido, por ejemplo un colorante leuco o un colorante vat en su estado no activado (reducido), y un fotoiniciador catiónico. La otra capa contiene el compuesto neutro, que, en este caso, es una base fotolatente.

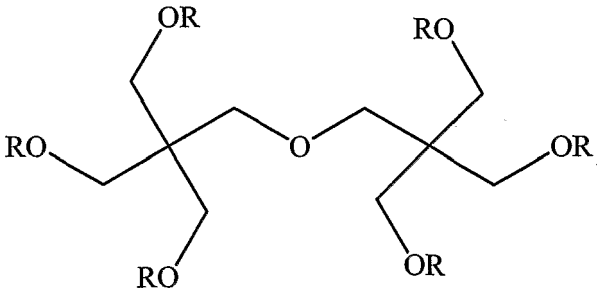
En las últimas dos realizaciones a las que se hace referencia anteriormente, tras exposición a, por ejemplo, radiación UV, el colorante en la una capa cambia de color como resultado de la generación de una base (si esa capa contiene también una base fotolatente) o un ácido (si esa capa contiene también un fotoiniciador catiónico). Sin embargo, simultáneamente, el fotoiniciador catiónico o base fotolatente en la otra capa genera un ácido o una base, respectivamente, y esto convierte posteriormente el colorante en su otro estado, cambiando de nuevo por tanto su color, pero no necesariamente en el mismo color que su estado original.

Cuando la presente invención usa un fotoiniciador catiónico, no hay limitación particular sobre el compuesto particular usado, y puede emplearse cualquier fotoiniciador catiónico conocido en la técnica. Los ejemplos de tales fotoiniciadores catiónicos incluyen sales de sulfonio (tales como la mezcla de compuestos disponible bajo el nombre comercial UVI6992 de Dow Chemical), sales de tiantrenio (tales como Esacure 1187 disponible de Lamberti), sales de yodonio (tales como IGM 440 de IGM) y sales de fenacilsulfonio. Sin embargo, fotoiniciadores catiónicos particularmente preferidos son las sales de tioxantonio, tales como aquellos descritos en los documentos WO 03/072567 A1, WO 03/072568 A1 y WO 2004/055000 A1, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento como referencia.

Sales de tioxantonio particularmente preferidas son aquellas de las fórmulas (I) y (II):

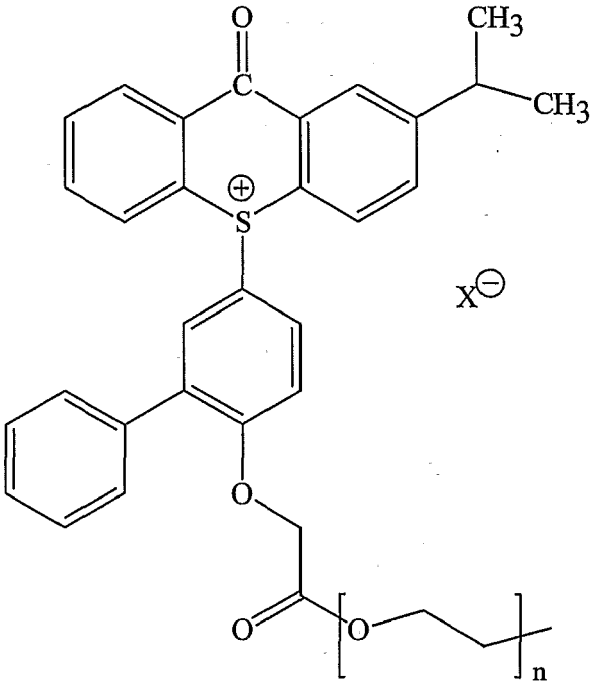


(I)



(II)

en las que cada R representa un grupo de fórmula (III):



(III)

en la que n es un número y X^- es un anión, especialmente los hexafluorofosfatos, que están disponibles de Robinson Brothers Ltd. bajo las marcas comerciales “Omnicat 550” y “Omnicat 650”, respectivamente.

Una base fotolatente (a veces denominada un “generador de fotobase”) es un compuesto que, en su estado normal, es esencialmente neutro, pero que, tras irradiación con luz ultravioleta, genera un compuesto básico. En general, estos incluyen clases de compuestos tales como carbamatos, O-aciloximas, O-carbamoiloximas, formamida, amina-imida y sales de onio. Los ejemplos específicos de tales bases fotolatentes incluyen:

sales de amonio cuaternario, tales como bromuro de 1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]-octano); bromuro de 1,4-dimetil-1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclohexano); y bromuro de 1-naftoilmetil-1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]octano);

carbamatos, tales como 1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]octano)-N,N-dimetiltiocarbamato; 1-metil-1-fenacil-(1-azoniaciclohexano)-N,N-dimetilditiocarbamato; 1,4-dimetil-1-fenacil-(1-azoniaciclohexano)-N,N-dimetilditiocarbamato; y 1-naftoilmetil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]octano)-N,N-dimetilditiocarbamato;

amina-imidas, tales como 1,1-dimetil-1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)amina-p-nitrobencimida, 1,1-dimetil-1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)amina-p-cianobencimida; y 1,1-dimetil-1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)aminabencimida;

4-(o-nitrofenil)dihidropiridinas N-sustituidas, opcionalmente sustituidas con grupos alquil éter y/o éster alquílico, tales como N-metilnifedipina (macromoléculas 1998, 31, 4798), N-butilnifedipina, éster dietílico del ácido 3,5-dicarboxílico de N-butil-2,6-dimetil-4-(2-nitrofenil)1,4-dihidropiridina y éster dietílico del ácido 3,5-dicarboxílico de N-metil-2,6-dimetil-4-(4,5-dimetoxi-2-nitrofenil)-1,4-dihidropiridina;

fotoiniciadores de organoboro cuaternario tales como los dados a conocer en el documento GB-A-2 307 473, cuya divulgación se incorpora en el presente documento como referencia;

α-aminoacetofenonas, tales como 4-(metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IrgacureR 907 ex Ciba Specialty Chemicals) y (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano (IrgacureR 369 ex Ciba Specialty Chemicals); y

las cetonas de α-amonio, cetonas de iminio o cetonas de amidinio en forma de sus sales de tetraaril- o triarilalquilborato tal como se da a conocer en el documento US 6.551.761 B1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento como referencia.

Bases fotolatentes preferidas son las sales de amonio cuaternario, carbamatos, O-aciloximas, O-carbamoiloximas, formamidas, amina-imidas y sales de onio. Las más preferidas son azida de 4-metoxibenciloxicarbonilo, 1-bencilimidazol, 4-oxo-1-piperidinacarboxilato de bencilo, fluorenilmetoxicarbonil-4-piperidona, N-(benciloxicarbonil)glicinamida, N-(benciloxicarbonil)-1-H-pirazol-1-carboxamidina, o N-(benciloxicarbonil)-2-aminoacetonitrilo.

Preferiblemente, el colorante es uno que puede blanquearse mediante un ácido o una base. Sin embargo, también es posible usar un colorante que simplemente cambia de un color a otro en presencia de un ácido o una base. Una clase preferida de colorantes que puede usarse en la presente invención es la clase de colorantes leuco, que se usan en su estado activado si van a ponerse en contacto con una base, o en su estado inactivado, si van a ponerse en contacto con un ácido. Los colorantes leuco son generalmente polvos incoloros orgánicos sintéticos que, tras oxidación/acidificación (denominadas conjuntamente en el presente documento como “activación”) se colorean. Pueden encontrarse más detalles de tales colorantes en “Chemistry and Applications of Leuco Dyes”, editado por R Muthyala, publicado en 1997 por Plenum Publishing Corporation, cuya divulgación se incorpora en el presente documento como referencia.

Los ejemplos de colorantes leuco que pueden usarse en la presente invención incluyen los colorantes leuco conocidos tales como compuestos de trifenilmetano, compuestos de fluorano, compuestos de fenotiazina, compuestos de auramina, compuestos de espiropirano, indolinoftalida y similares. Estos colorantes leuco pueden usarse solos o en combinación. Los ejemplos específicos de tales colorantes leuco incluyen los siguientes compuestos:

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida (es decir, cristal violeta lactona), 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-benzfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-(N-p-tolil-N-etilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano, 2-[N-(3-trifluorometilfenil)amino]-6-dietilaminofluorano, ácido 2-[3,6-bis(dietilamino)-9-o-cloroanilino]xantilbenzoico lactama, 3-dietilamino-6-metil-7-(m-triclorometilanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano, 3-di-n-butilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano, 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, leuco azul de metileno de 24-benzoilo, 6’-cloro-8’-metoxibenzoindolinoespiropirano, 6’-bromo-3’-metoxibenzoindolinoespiropirano, 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-C-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-m-trifluorometilanilinofluorano, 3-dietilamino-5-cloro-7-(N-benciltrifluorometilanilino)fluorano, 3-pirrolidino-7-(di-p-clorofenil)metilaminofluorano, 3-dietilamino-5-cloro-7-α-feniletilamino)fluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)-7-(α-feniletilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-(o-metoxicarbonilfenilamino)fluorano, 3-dietilamino-5-metil-7-(α-feniletilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-piperidinofluorano, 2-cloro-3-(N-metiltoluidino)-7-(p-n-butilanilino)fluorano, 3-(N-metil-N-isopropilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 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-α-naftilamino-4'-bromofluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-mesidino-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, y similares.

Los colorantes leuco más preferidos para su uso en la presente invención incluyen azul de carbazolilo, rojo de indolilo, leuco cristal violeta, leuco verde malaquita, bis(p-dimetilaminofenil)(9-etilcarbazol-3-il)metano, bisarilcarbazolilmetano, 3,3-bis(1-N-octil-2-metil-indol-3-il)ftalida, 3-(N,N-dietilamino)-7-(N,N-dibencilamino)fluorano y cristal violeta lactona. Puede usarse un único colorante de este tipo, o una mezcla de dos cualesquiera o más de tales colorantes.

Otra clase de colorantes que puede usarse son los colorantes vat. Los colorantes vat son una clase de colorantes insolubles en agua, tales como derivados de índigo y antraquinona. Estos colorantes en su forma reducida o soluble en agua, reducidos por una base, son incoloros o diferentes de su color original, mientras que cuando se oxidan, que puede ser por un ácido, vuelven a su color original y su forma insoluble. Ejemplos son vat azul 3, azul 5, vat verde 1, violeta de metileno 3RAX, verde claro SF amarillento, leuco xileno cianol FF y azul Nilo A. Los colorantes vat son especialmente resistentes a la luz y producen colores brillantes con alta resistencia a la luz.

Una clase adicional de colorantes que pueden usarse comprende indicadores de pH que cambian de color en curso desde un entorno neutro o ácido hasta uno básico, o viceversa. Los ejemplos de tales compuestos incluyen: violeta de metilo, cristal violeta, violeta de etilo, naranja de etilo, verde malaquita, verde de metilo, rojo cresol, azul timol, azul bromofenol, rojo bromofenol, rojo Congo, naranja de metilo, azul de resorcina, rojo alizarina, rojo de metilo, litmus, púrpura de bromocresol, rojo de clorofenol, azul de bromotimol, rojo fenol, rojo neutro, curcumina tumárica, fenolftaleína, timoftaleína, amarillo alizarina R, amarillo alizarina GG, amarillo Clayton, amarillo de metilo, sal de sodio O tropaeolina, azul de bromoxilenol, azul de bromoclorofenol, verde brillante, amarillo de metanilo, naranja de bencilo, disolución de indicador Tashiro, rojo de quinaldina, azul de tetrabromofenol, clorhidrato de rojo α-naftilo, amarillo brillante, violeta de fenol, violeta de timol, tropaeolina, sal de sodio de naranja de etilo, cúrcuma, azul de *p*-xilenol, sulfona de verde de bromocresol, sal de sodio de azul de bromofenol, sal de sodio de púrpura de *m*-cresol, sal de sodio de m-cresolsulfonftaleína, quercetina dihidratada, o-cresolftaleína, α-naftolftaleína, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, ácido p-rosólico y timolftaleína.

Puede usarse un único colorante de este tipo, o una mezcla de dos cualesquiera o más de tales colorantes.

Las cantidades de colorante y base fotolatente o fotoiniciador catiónico de generación de ácido en la composición de indicador de tiempo/temperatura de la presente invención pueden variar según las propiedades requeridas. Sin embargo, en general, se prefiere emplear desde el 0,01 hasta el 10,0% en peso, más preferiblemente desde el 1,0 hasta el 3,0% en peso, del colorante leuco y desde el 0,01 hasta el 10,0% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2,0% en peso, de la base fotolatente o fotoiniciador catiónico de generación de ácido, basándose en el peso de toda la composición. Sin embargo, estas cantidades no son críticas para la invención y pueden usarse cantidades fuera de estos intervalos, si se desea. En particular, para una mayor intensidad de coloración, pueden usarse cantidades mayores.

Además del colorante y la base fotolatente o fotoiniciador catiónico de generación de ácido, la composición puede contener otros componentes para hacer que la composición sea imprimible. Tales otros componentes pueden incluir, por ejemplo, resinas, disolventes y aglutinantes [tales como butiral de polivinilo (PVB), nitrocelulosa, poliuretanos (PU), poliésteres, propionato de acetato de celulosa (CAP), poliacrilatos, poliamidas y poli(alcohol vinílico)].

En particular, las composiciones de la presente invención pueden contener un polímero que tiene un punto de fusión definido y predecible de modo que se funde a una temperatura predeterminada pero permanece sólido hasta que se alcanza esa temperatura. Tales polímeros están disponibles bajo el nombre comercial "Intelimer" de Landec. Los polímeros Intelimer pueden cambiar abruptamente su permeabilidad, adhesión o viscosidad cuando se calientan o se enfrían sólo unos pocos grados.

Una ventaja de la presente invención es que los códigos de barras y la combinación de colorante/compuesto neutro pueden imprimirse usando muchas técnicas de impresión convencionales, de las cuales se prefieren las técnicas flexográficas, de impresión en huecograbado y de chorro de tinta, siendo la impresión de chorro de tinta

especialmente preferida. Por supuesto, las composiciones se formularán según los requisitos específicos de la técnica de impresión usada, tal como se conoce bien en la técnica.

No hay limitación sobre la naturaleza del sustrato sobre el que la composición se imprime. Los ejemplos incluyen papel, cartón, celofán y diversas películas de plástico. Puede usarse cualquier material de plástico usado comúnmente en la industria, especialmente para envolver alimentos, como película de plástico. Los ejemplos de tales materiales incluyen polímeros orgánicos sintéticos y semisintéticos, tales como acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa (CAB), celofán, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), polietileno, polipropileno (PP), poliamidas, poliésteres, óxido de polifenileno, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), metacrilato de polimetilo, poli(metil penteno) (TPX), acetal polivinílico, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), policarbonato, poliestireno, sulfona de poliéter, cetonas de poliéter, poliimidas, y copolímeros y/o mezclas de los mismos. Si se desea, pueden recubrirse películas elaboradas a partir de cualquiera de estos polímeros con materiales de recubrimiento bien conocidos en la técnica, y/o pueden laminarse para dar una película o películas de los mismos o diferentes polímeros. Ejemplos adicionales de tales materiales de plástico pueden encontrarse en textos de referencia convencionales, tales como “Plastic Films”, 3ª edición, de J. H. Briston, publicado por Longman Grupo en 1989.

El sustrato puede ser una parte del envase del producto destinado a protegerse por los códigos de barras de la presente invención, o puede ser una etiqueta o marca asociadas con el producto a protegerse.

La composición de indicador puede activarse mediante exposición a radiación UV o radiación energizante similar, incluyendo haz de electrones. La naturaleza y la cantidad de radiación usada son similares a las usadas para la fotoiniciación de tintas de impresión curables por UV y las conocen bien los expertos en la técnica.

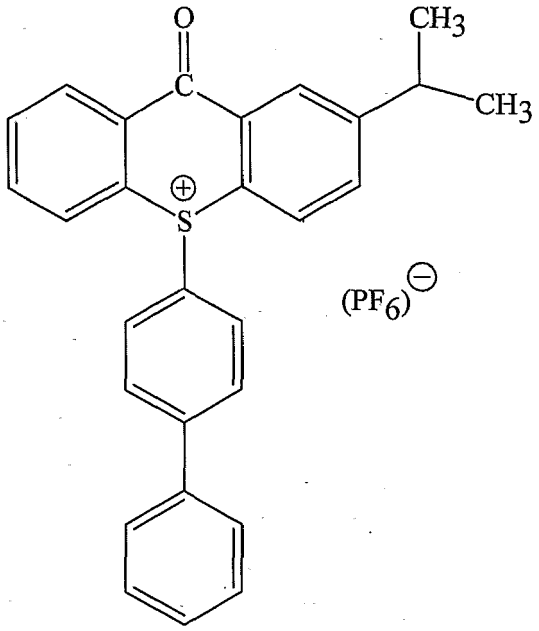
Siempre que la combinación del colorante y el compuesto neutro, cuando se expongan a radiación energizante, oculten el código de barras, no hay limitación particular sobre dónde o cómo se imprime o se ubica. Por ejemplo, la combinación del colorante y el compuesto neutro puede proporcionarse como una capa transparente sobre la totalidad del código de barras. Alternativamente, la combinación del colorante y el compuesto neutro puede proporcionarse como una capa transparente sobre una parte del código de barras. Por ejemplo, la combinación del colorante y el compuesto neutro puede proporcionarse simplemente sobre los espacios más claros. Si se desea, el código de barras puede imprimirse sobre la combinación del colorante y compuesto neutro.

Cuando el colorante y el compuesto neutro están en capas separadas, están disponibles opciones adicionales. Por ejemplo, el colorante puede estar en una primera capa y el compuesto neutro puede estar en una segunda capa, solapando una de las capas primera y segunda la otra de las capas primera y segunda. En este caso, las capas primera y segunda están preferiblemente en contacto directo entre sí, o la primera capa está entre el sustrato y la segunda capa, o la segunda capa está entre el sustrato y la primera capa.

Como opción adicional, el código de barras en sí puede imprimirse usando una tinta que contiene la combinación de colorante/compuesto neutro de la presente invención. En este caso, el colorante debe elegirse de modo que se vuelva más claro, para reducir el contraste entre los espacios y las barras. Con este fin, se prefiere que el colorante sea un colorante leuco o vat en la forma coloreada y que el compuesto neutro sea una base fotolatente, tal como las ejemplificadas anteriormente.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

El fotoiniciador usado en los ejemplos se obtuvo de Robinson Brothers Ltd. bajo la marca comercial “Omnicat 550”, y tiene la fórmula:



Ejemplo 1

Desarrollo de lectura de código de barras ocultada:

Con el fin de producir un indicador de tiempo/temperatura ocultando la lectura del código de barras, se sobreimprimió un código de barras con una disolución de un colorante leuco formulado y una disolución de fotoiniciador, usando un aparato K Printing Proofer (RK Print).

Se preparó la formulación de colorante leuco disolviendo Pergascript Black I-2R (3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano) (0,4 g) y azul Pergascript S-RB (bisarilcarbazolilmetano) (0,4 g) en 5 g de una mezcla 1:2 de acetato de etilo y metil etil cetona (MEK), mediante calentamiento suave y agitación con un agitador magnético para proporcionar una disolución transparente. Entonces esto se añadió a 20 g de una disolución de resina CAP en acetato de etilo, para proporcionar una composición de recubrimiento (a).

Se preparó la disolución de fotoiniciador añadiendo una disolución al 5% de Omnicat en MEK (2 g) a una disolución de resina CAP en acetato de etilo (5 g), para proporcionar una composición de recubrimiento (b).

Se recubrió una composición de recubrimiento (a) sobre varias impresiones de código de barras y se dejó secar. Entonces se recubrió la composición de recubrimiento (b) sobre el primer recubrimiento y se secó al aire. Esto produjo una imagen de color verde muy pálido sobre las impresiones de código de barras.

Se recubrió una composición de recubrimiento (b) sobre varias impresiones de código de barras y se dejó secar. Entonces se recubrió la composición de recubrimiento (a) sobre el primer recubrimiento y se secó al aire. Esto produjo una imagen de color verde muy pálido sobre las impresiones de código de barras.

Se irradiaron las impresiones con una dosis de UV de 0,344 mj/cm^2. Entonces se mantuvieron a diferentes temperaturas de 0ºC, 27ºC y 50ºC y se monitorizó su avance leyendo el código de barras a intervalos. Tras una semana, todas las impresiones eran aún legibles, sin embargo, las impresiones de código de barras mantenidas a 50ºC sólo se leyeron con alguna dificultad. Tras dos semanas, las impresiones de código de barras mantenidas a 27ºC y 50ºC no pudieron leerse (se ocultó el código de barras y ya no era legible), sin embargo, las impresiones de código de barras mantenidas a 0ºC eran aún legibles.

Ejemplo 2

(c) Se preparó azul Pergascript SRB según el ejemplo 1(a).

(d) Se preparó disolución de fotoiniciador según el ejemplo 1(b).

Se recubrieron las disoluciones (c) y (d) sobre impresiones de código de barras según el ejemplo 1.

Se irradiaron las impresiones de código de barras con una dosis de UV de 0,130 mj/cm^2. Entonces se mantuvieron a

diferentes temperaturas de 0ºC, 27ºC y 50ºC y se monitorizó su avance leyendo el código de barras a intervalos. Los resultados fueron esencialmente tal como se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

(e) Se preparó disolución de azul Pergascript SRB y azul Pergascript I-2RN según el ejemplo 1(a).

(f) Se preparó disolución de fotoiniciador según el ejemplo 1(b).

Se recubrieron las disoluciones (e) y (f) sobre impresiones de código de barras según el ejemplo 1.

Se irradiaron las impresiones de código de barras con una dosis de UV de 0,130 mj/cm^2. Entonces se mantuvieron a diferentes temperaturas de 0ºC, 27ºC y 50ºC y se monitorizó su avance leyendo el código de barras a intervalos. Los resultados fueron esencialmente tal como se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

Códigos de barras impresos por chorro de tinta

(a) Se preparó una formulación de tinta de chorro de tinta convencional disolviendo verde brillante (verde básico 1) (0,1 g) en 3 g de alcohol isopropílico (IPA), mediante calentamiento suave y agitación con un agitador magnético para proporcionar una disolución transparente.

(b) Se preparó una disolución fotolatente disolviendo una muestra de “CG1277” fotolatente (0,5 g), proporcionado por CIBA Speciality Chemicals, en 3 g de MEK.

(c) Se añadió la disolución (b) lentamente a la disolución (a) con agitación, mediante calentamiento suave en un baño de agua.

(d) Se preparó una disolución de agua desionizada (40 g), butil carbitol (2 g), tensioactivos (tipo diol acetilénico) (0,1 g) y glicol (4 g).

(e) Se mezclaron las disoluciones (c) y (d) juntas mediante calentamiento suave en un baño de agua. Se enfrió la mezcla resultante y se filtró sobre un filtro de 0,45 mm para proporcionar una disolución transparente y se ajustó a una viscosidad adecuada para impresión por chorro de tinta.

(f) Se cargó la tinta de chorro de tinta de (e) en un cartucho de chorro de tinta HP blanco y se preparó para imprimir.

Se imprimieron varios códigos de barras para su evaluación. Se irradiaron las impresiones con una dosis de UV de niveles diferentes. Entonces se mantuvieron a diferentes temperaturas de 0ºC, 10ºC y temperatura ambiente (24ºC) y se monitorizó su avance leyendo el código de barras a intervalos. Tras una semana, todas las impresiones eran aún legibles; sin embargo, las impresiones de código de barras mantenidas a 24ºC sólo se leyeron con alguna dificultad. Tras dos semanas, las impresiones de código de barras mantenidas a 24ºC y 10ºC no pudieron leerse (se redujo la intensidad de color del código de barras y ya no era legible); sin embargo, las impresiones de código de barras mantenidas a 0ºC eran aún legibles.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato sobre el que se proporciona un código de barras que comprende una pluralidad de barras separadas por espacios en un color de contraste, **caracterizado porque** al menos algunas de las barras o los espacios están coloreados por:

   (i) un colorante que cambiará de color en presencia de un ácido para reducir el contraste entre las barras y los espacios, y un compuesto neutro que es un fotoiniciador catiónico que, tras exposición a radiación energizante, forma un ácido para iniciar un cambio de color en el colorante, o

   (ii) un colorante que cambiará de color en presencia de una base para reducir el contraste entre las barras y los espacios, y un compuesto neutro que es una base fotolatente que, tras exposición a radiación energizante, forma una base para iniciar un cambio de color en el colorante, en el que el colorante y el compuesto neutro se combinan en una capa impresa o en capas impresas separadas.

2. Sustrato según la reivindicación 1, en el que la combinación del colorante y el compuesto neutro se proporciona como una capa transparente sobre la totalidad del código de barras.

3. Sustrato según la reivindicación 1, en el que la combinación del colorante y el compuesto neutro se proporciona como una capa transparente sobre una parte del código de barras.

4. Sustrato según la reivindicación 1, en el que la combinación del colorante y el compuesto neutro se proporciona sobre los espacios más claros.

5. Sustrato según la reivindicación 1, en el que el código de barras se imprime sobre la combinación del colorante y el compuesto neutro.

6. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el colorante está en una primera capa y el compuesto neutro está en una segunda capa, solapando una de las capas primera y segunda las otras capas primera y segunda.

7. Sustrato según la reivindicación 6, en el que dichas capas primera y segunda están en contacto directo entre sí.

8. Sustrato según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la primera capa está entre el sustrato y la segunda capa.

9. Sustrato según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la segunda capa está entre el sustrato y la primera capa.

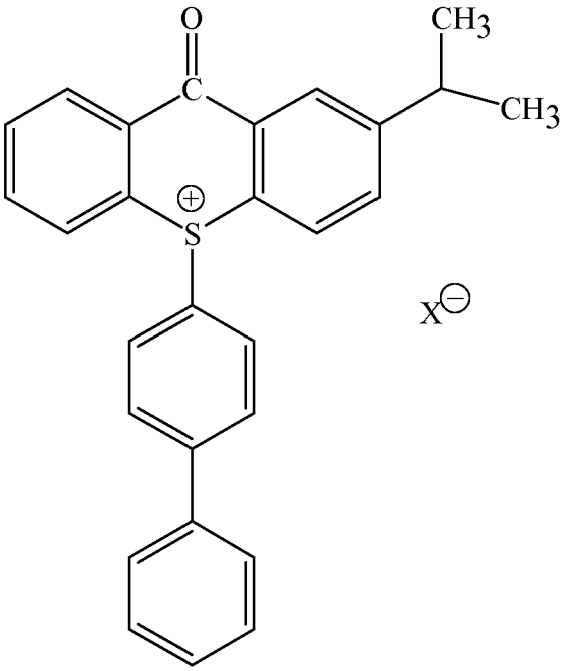
10. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el colorante es un colorante leuco.

11. Indicador de tiempo/temperatura que comprende el sustrato según la reivindicación 10, en el que dicho colorante leuco está en su forma reducida y el compuesto neutro es un fotoiniciador catiónico.

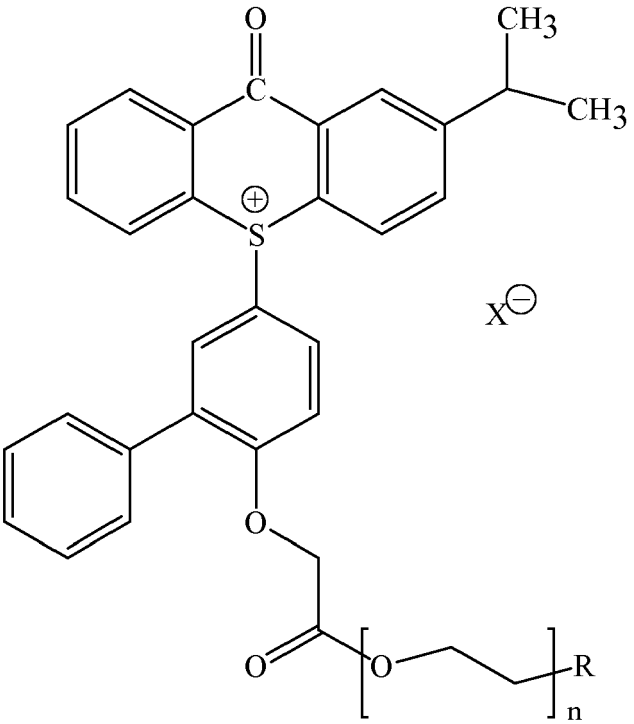
12. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 11, en el que dicho colorante leuco es azul de carbazolilo, rojo de indolilo, leuco cristal violeta, leuco verde malaquita, bis(p-dimetilaminofenil)(9-etilcarbazo1-3-il)metano, bisarilcarbazolilmetano, 3,3-bis(1-N-octil-2-metil-indol-3-il)ftalida, 3-(N,N-dietilamino)-7-(N,N-dibencilamino)fluorano o cristal violeta lactona.

13. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que dicho fotoiniciador catiónico es un fotoiniciador catiónico de sal de tioxantonio.

14. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 13, en el que el fotoiniciador catiónico es un compuesto de fórmula:



15. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 13, en el que el fotoiniciador catiónico es un compuesto de fórmula:



en la que n es un número y R es un grupo terminal.

16. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que dicho fotoiniciador es una sal de sulfonio, una sal de tiantrenio, una sal de yodonio o una sal de fenacilsulfonio.

17. Indicador de tiempo/temperatura que comprende el sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho colorante cambia de color en presencia de una base, y el compuesto neutro es una base fotolatente.

18. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 17, en el que dicho colorante es la forma activada de azul de carbazolilo, rojo de indolilo, leuco cristal violeta, leuco verde malaquita, bis(p-

dimetilaminofenil)(9-etilcarbazo1-3-il)metano, bisarilcarbazolilmetano, 3,3-bis(1-N-octil-2-metil-indol-3-il)ftalida, 3-(N,N-dietilamino)-7-(N,N-dibencilamino)fluorano o cristal violeta lactona.

19. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el que la base fotolatente es una sal de amonio cuaternario, un carbamato, una O-aciloxima, una O-carbamoiloxima, una formamida, una amina-imida o una sal de onio.

20. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 19, en el que la base fotolatente que es una sal de amonio cuaternario seleccionada de bromuro de 1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]-octano), bromuro de 1,4-dimetil-1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclohexano) y bromuro de 1-naftoilmetil-1-fenacil-(1-azonia-4-azabiciclo[2,2,2]octano).

21. Indicador de tiempo/temperatura según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el que la base fotolatente es azida de 4-metoxibenciloxicarbonilo, 1-bencilimidazol, 4-oxo-1-piperidinacarboxilato de bencilo, fluorenilmetoxicarbonil-4-piperidona, N-(benciloxicarbonil)glicinamida, N-(benciloxicarbonil)-1-H-pirazol-1-carboxamidina, o N-(benciloxicarbonil)-2-aminoacetonitrilo.

22. Procedimiento para imprimir un sustrato o indicador de tiempo/temperatura según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el código de barras se imprime mediante una impresora de chorro de tinta.