



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 764**

51 Int. Cl.:

B41M 5/26 (2006.01)

B65D 33/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07725035 .5**

96 Fecha de presentación : **09.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2144764**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54

Título: **Uso de partículas metálicas esféricas como aditivos de marcación con láser para materiales de sellado, de obturación o de recubrimiento o lacas.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2011

73

Titular/es: **ACTEGA DS GmbH**
Straubingerstrasse 12
28219 Bremen, DE

72

Inventor/es: **Coulter, William, David y**
Wittenberg, Rüdiger

74

Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 355 764 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

Uso de partículas metálicas esféricas como aditivos de marcación con láser para materiales de sellado, de obturación o de recubrimiento o lacas.

La invención se refiere al uso de partículas metálicas esféricas como aditivo para la marcación con láser de materiales de sellado, de obturación o de recubrimiento o lacas de plástico. La invención se refiere además a un material de sellado o de obturación que está hecho a base de plástico y es marcapable con láser y a un material de recubrimiento o una laca de plástico, que en cada caso contienen un aditivo de marcación con láser según la presente invención.

Es en sí conocida la identificación de plásticos mediante marcación con láser, así como la soldadura de piezas de plástico mediante energía láser. Se consigue realizar ambas operaciones gracias a la absorción de la energía láser en el material de plástico ya sea directamente por interacción con el polímero o bien indirectamente con un agente sensible al láser añadido al material de plástico. El agente sensible al láser puede ser un colorante orgánico o un pigmento que en virtud de la absorción de la energía láser ocasiona un local y visible cambio de color del plástico. Dicho agente sensible al láser puede también ser un compuesto que al efectuarse la irradiación con luz láser se transforme pasando de presentar una forma incolora invisible a presentar una forma visible. En la soldadura por láser, en virtud de la absorción de la energía láser el material de plástico es calentado en la zona de la junta hasta tal punto que el material se funde y ambas piezas quedan mutuamente soldadas.

La identificación de bienes de producción adquiere cada vez más importancia al ir siendo progresivamente implantadas en general medidas de racionalización en casi todas las ramas de la industria. Así por ejemplo, deben aplicarse datos de producción, números de lote, fechas de caducidad, códigos de producto, códigos de barras, logotipos de empresa, etc. En comparación con las técnicas de identificación convencionales tales como la impresión, la estampación, el timbrado y el etiquetado, la marcación con láser es claramente más rápida, puesto que la misma puede aplicarse trabajando sin contacto, con mayor precisión y sin más también a superficies no planas. Puesto que las marcaciones con láser se hacen debajo de la superficie en el material, las mismas son duraderas y resistentes y proporcionan bastante más seguridad contra la remoción, la modificación o incluso la falsificación. Por este motivo tampoco es crítico el contacto con otros medios, por ejemplo en el caso de los recipientes y cierres para líquidos, naturalmente presuponiendo que la matriz de plástico sea resistente. La seguridad y la durabilidad de las identificaciones de producción, así como la ausencia de contaminación, son extremadamente importantes por ejemplo en el caso de los envases de productos farmacéuticos, comestibles y bebidas.

La tecnología de marcación con láser ha demostrado ser adecuada en particular en relación con la marcación de plásticos. Para poder realizar una eficiente marcación de plásticos es necesario hacer que tenga lugar una suficiente interacción entre el plástico a marcar y la luz láser. Al hacer esto hay que procurar por un lado que la energía aplicada al plástico no sea demasiado alta, porque si lo fuese podrían ser destruidos el objeto de plástico o su textura. Por otro lado, el rayo láser no debe pasar a través del plástico sin que se produzca una importante interacción, pues en tal caso no es posible una identificación del plástico.

Para incrementar la interacción del rayo láser con el plástico se usan plásticos a los que están incorporados agentes de absorción, también llamados absorbentes. Estos agentes de absorción pueden ser p. ej. polímeros marcables con láser o bien también pigmentos de brillo perlino y pigmentos de efecto metálico.

En el caso de los pigmentos de brillo perlino y de los pigmentos de efecto metálico se produce un calentamiento de estos pigmentos en virtud de la irradiación con luz láser. En el entorno inmediato de los pigmentos de brillo perlino y de los pigmentos de efecto metálico se produce entonces una modificación térmica del plástico, como p. ej. una carbonización o una espumación del plástico, gracias a lo cual es posible una marcación o identificación del objeto de plástico.

La DE 197 26 136 A1 publica el uso de polímeros marcables con láser en forma de partículas micromolidas con un tamaño de partículas de 0,1 a 100 μm . En estos polímeros marcables con láser es desventajoso el hecho de que durante el procesamiento del plástico dopado con los polímeros marcables con láser los mismos pueden fundirse. En tal medida es necesario que puedan ser mutuamente adaptados los intervalos de fusión del polímero marcapable con láser que se incorpora y del sistema de plástico que se use.

La DE 198 10 952 A1 publica el uso de pigmentos de brillo perlino o pigmentos de brillo metálico como agentes de absorción en plásticos. En el uso de pigmentos de brillo perlino o de pigmentos de brillo metálico o pigmentos de efecto metálico es desventajoso el hecho de que, para lograr un contraste satisfactorio tras la marcación con láser, la cantidad de pigmento debe estar tan altamente concentrada, que se produzca forzosamente una coloración con brillo perlino o una coloración metálica del plástico.

Con ello, al usar pigmentos de brillo perlino o pigmentos de efecto metálico es de manera insatisfactoria posible aplicar una marcación con láser de mucho contraste sin una perceptible coloración en el caso de los pigmentos de brillo perlino (efecto de brillo perlino) o sin una perceptible coloración metálica en el caso de los pigmentos de brillo metálico o de efecto metálico. Los pigmentos de efecto metálico y los pigmentos de brillo perlino son además relativamente caros.

ES 2 355 764 T3

La estructura en forma de laminillas de los pigmentos de brillo perlino o de los pigmentos de brillo metálico o de efecto metálico conduce desventajosamente además a que durante el moldeo por inyección de la masa de plástico y debido a la circulación laminar que se produce en virtud del proceso y por causa de su estructura en forma de laminillas los pigmentos se orientan, lo cual conduce a la aparición de líneas de flujo o estrías en el objeto de plástico fabricado.

5 Para lograr un contraste deseado en la marcación con láser de plásticos, según la doctrina de la EP 1 145 864 A1 se usa una mezcla de polvo metálico o semimetálico y un pigmento de efecto o varios pigmentos de efecto a base de silicatos estratificados. También aquí se produce una coloración visible o coloración metálica del plástico que no es deseable para los plásticos claros y transparentes. Además, en virtud de los pigmentos de brillo perlino se producen desventajosamente asimismo estrías o líneas de flujo en el objeto de plástico fabricado.

10 En la DE 10 2004 053 376 A1 se describen marcaciones con láser e inscripciones con láser a color en plásticos que como tales marcaciones e inscripciones se basan en una soldadura de un medio de inscripción con contenido de polímero con la superficie del plástico. Entre otras cosas, se mencionan también en este escrito polvos metálicos de forma esférica como absorbedores de energía adecuados para la marcación. Ciertamente no se hacen indicaciones relativas al tamaño de los polvos metálicos.

20 Según la doctrina de la DE 10 2004 045 305 A1, el problema existente en el estado de la técnica de que los absorbedores colorean persistentemente los plásticos a marcar puede ser solventado incorporando al plástico un compuesto de boruro, y preferiblemente hexaboruro de lantano. Es desventajoso el hecho de que estos compuestos de boruro, y en particular el hexaboruro de lantano, representan un importante factor de costes. Estos compuestos de boruro no son en tal medida adecuados como aditivo de marcación con láser que pueda usarse en gran cantidad.

25 Para permitir una marcación de plásticos transparentes sin coloración, según la doctrina de la US 6.693.657 B2 y de la WO 2005/047009 se usa un aditivo de marcación con láser que comprende una mezcla de óxido de antimonio y óxido de estaño. En la WO 2005/084956 están descritos plásticos altamente transparentes que son marcables con láser y/o soldables por láser mediante partículas nanométricas de óxido de indio y estaño o de óxido de antimonio y estaño. Es desventajoso el hecho de que, al igual como todo otro compuesto de antimonio, el óxido de antimonio es tóxico. Este aditivo de marcación con láser representa en tal medida tanto en la fabricación y en el procesamiento como en la eliminación una carga adicional para el medio ambiente y para el hombre, puesto que primeramente tienen que utilizarse antimonio o compuestos con contenido de antimonio y finalmente tienen que eliminarse de nuevo los artículos de plástico que presentan antimonio y/o compuestos con contenido de antimonio.

35 En la WO 2002/055287 A1 se describe un procedimiento de fabricación de piezas de forma de material compuesto soldadas por láser. Aquí se mencionan como cargas copos metálicos y polvos metálicos. Éstos se usan ciertamente a concentraciones relativamente altas de un 1 a un 60% en peso, referido a la pieza de forma de plástico.

40 La EP 0 947 352 A1 se refiere a un procedimiento de impresión de la cara interior de un medio de obturación de HDPE (HDPE = polietileno de alta densidad) o de polipropileno con ayuda de un rayo láser. El material de plástico del medio de obturación comprende entre un 0,10 y un 1,5% en peso de un aditivo que absorbe al rayo láser. Se describe como aditivo adecuado el TiO_2 y el ZnO_2 dopado con antimonio. No se dan a conocer la forma ni el tamaño de partículas del aditivo. Tampoco se describen partículas metálicas como aditivo absorbedor del rayo láser.

45 En la EP 1 475 238 A1 se describe un procedimiento para la marcación de un objeto de politetrafluoroetileno, tal como p. ej. un anillo de obturación, mediante irradiación láser. De acuerdo con el procedimiento según la EP 1 475 238 A1 no es necesario aditivo de marcación con láser alguno. Se describen sin embargo distintas cargas, como p. ej. polvo de bronce. Ciertamente no se da a conocer la forma ni el tamaño de partículas de las cargas.

50 La WO 2006/067073 se refiere a una composición de recubrimiento para la marcación de sustratos. Las composiciones de recubrimiento comprenden un formador de color en una cantidad de un 0,1 a un 50%, una sal metálica de un ácido carboxílico en una cantidad de un 0,01 a un 50%, un aglutinante en una cantidad de un 1 a un 80% y un solvente orgánico en una cantidad de un 1 a un 99%, estando dichos porcentajes referidos en cada caso al peso de la composición. Un recubrimiento aplicado a un sustrato puede preferiblemente ser marcado usando radiación láser. En la WO 2006/067073 no se da a conocer el uso de partículas metálicas de un tamaño y forma determinados.

55 La EP 0 993 964 se refiere a un recubrimiento para la marcación con láser que está hecho a base de una resina y un sistema colorante activable. En la DE 101 36 479 se da a conocer una inscripción o marcación a color de plásticos y lacas, e incluso de lacas en polvo, en donde se transfiere al plástico o a la laca un colorante con ayuda de una sustancia que absorbe la luz láser mediante radiación láser. La DE 102 17 023 se refiere a un polvo de polímero que es para el recubrimiento de sustratos metálicos y contiene un compuesto activo a la luz láser. Sin embargo no se da a conocer en las solicitudes de patente anteriormente mencionadas el uso de partículas metálicas, y en particular de partículas metálicas esféricas de un tamaño definido.

60 Es una finalidad de la presente invención la de aportar un aditivo de marcación con láser que permita una marcación de materiales de sellado, de obturación o de recubrimiento o de lacas hechas a base de materiales de plástico transparentes con buen contraste y con alta precisión puntual y sin que su incorporación produzca estrías. Preferiblemente debe obtenerse un buen contraste, sin tener por ello forzosamente que colorear los materiales de plástico.

65

ES 2 355 764 T3

Otra finalidad de la invención es la de aportar materiales de este tipo que contengan un aditivo de marcación con láser que sea toxicológicamente inofensivo y económico y esté disponible en grandes cantidades.

5 Aun otra finalidad de la invención es la de aportar materiales de este tipo que contengan un aditivo de marcación con láser que permita una identificación con nitidez de imagen tras la irradiación con luz láser.

Otra finalidad es la de aportar materiales de este tipo que contengan un aditivo de marcación con láser que prácticamente no presente enturbiamientos o coloraciones por causa del aditivo de marcación con láser.

10 La finalidad que persigue la invención es alcanzada mediante el uso de partículas metálicas esféricas que están exentas de antimonio y/o de compuestos con contenido de antimonio como aditivo de marcación con láser en un material de sellado, de obturación o de recubrimiento o en una laca de plástico, en donde la distribución del tamaño de grano de las partículas metálicas esféricas determinada mediante granulometría láser, en forma de la distribución acumulativa del tamaño de grano promediada en volumen, presenta un valor D_{99} de $< 110 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $< 75 \mu\text{m}$ y un valor D_{50} de $< 45 \mu\text{m}$.

15 La granulometría láser es un procedimiento de difracción láser en el que el tamaño de las partículas se determina a partir de la difracción de la luz láser. El procedimiento de difracción láser se ejecuta preferiblemente con el aparato Helos de la firma Sympatec, de Clausthal-Zellerfeld, Alemania, según las indicaciones del fabricante.

20 En una forma de realización preferida de la presente invención el plástico del material de sellado o de obturación es un polímero termoplástico, un elastómero, un elastómero termoplástico (TPE) o un vulcanizado termoplástico (TPV).

25 En otra forma de realización preferida el plástico del material de sellado o de obturación se elige de entre los miembros del grupo que consta de polietileno, un copolímero de etileno con otros alquenos inferiores, polipropileno, elastómeros termoplásticos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno modificados con ácido, elastómero de estireno/butadieno, estireno/butadieno carboxilado, poliisopreno, copolímeros en bloques de estireno/isopreno/estireno, copolímeros en bloques de estireno/butadieno/estireno, copolímeros en bloques de estireno/etileno/butileno/estireno, copolímeros en bloques de poliestireno/polietileno/propileno, copolímeros en bloques de poliestireno/polietileno/propileno/poliestireno, copolímeros en bloques de poliestireno/polietileno/propileno/estireno, poliestireno, copolímeros y terpolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros y terpolímeros de acrilato de etileno, copolímeros de etileno/alcohol vinílico, elastómeros butílicos, copolímeros etilénicos de etileno y una olefina ácida, polímeros de cloruro de polivinilo o mezclas de los mismos.

30 En otra forma de realización preferida de la presente invención el plástico del material de recubrimiento está seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímeros acrílicos, polímeros estirénicos y productos hidratados de los mismos, polímeros vinílicos, poliolefinas y productos hidratados o epoxidados de las mismas, polímeros aldehídicos, polímeros epoxídicos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros a base de sulfonas, polímeros naturales y derivados de los mismos o mezclas de los mismos.

35 En otra forma de realización preferida el plástico de la laca (aglutinante) está seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de una resina alquídica, clorocaucho, resina epoxi, resina de acrilato, poliéster, poliuretano o una combinación hecha a base de nitrato de celulosa y resina alquídica.

40 Están indicadas en las reivindicaciones dependientes adicionales formas de realización preferidas de la presente invención.

45 La finalidad que persigue la invención es además alcanzada mediante la aportación de un material de sellado o de obturación de plástico que como aditivo de marcación con láser contiene las partículas metálicas esféricas anteriormente definidas.

50 En una forma de realización preferida el material de sellado marcable con láser es un material de sellado para un tapón de corona, una tapa, un cierre giratorio, un tapón de vidrio, una cabeza pulverizadora, un vertedor, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre para envases de bebidas deportivas. El material de obturación marcable con láser es preferiblemente un tapón de plástico, una tapa, un cierre giratorio, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre para envases de bebidas deportivas.

55 La finalidad que persigue la invención es además alcanzada mediante la aportación de un material de recubrimiento de plástico marcable con láser o una laca de plástico marcable con láser, conteniendo dichos materiales como aditivo de marcación con láser las partículas metálicas esféricas anteriormente definidas.

60 En una forma de realización preferida la laca es una laca en polvo, una laca de secado físico, una laca endurecible por radiación o una laca reactiva de uno o varios componentes.

65 La presente invención se refiere además a un objeto marcado que es obtenible mediante una marcación de un material de sellado o de obturación anteriormente definido o de un material de recubrimiento o una laca de los anteriormente definidos mediante irradiación con un láser.

ES 2 355 764 T3

Los polvos metálicos son conocidos desde hace mucho tiempo. Dichos polvos metálicos se usan, entre otras cosas, como material de partida para la fabricación de laminillas metálicas. Así se usa por ejemplo polvo de cinc como pigmento anticorrosivo.

5 Se ha comprobado de manera totalmente sorprendente que los polvos metálicos a los que en esta solicitud se les denomina partículas metálicas esféricas son excelentemente adecuados como aditivo de marcación con láser.

Es además totalmente sorprendente el hecho de que las partículas metálicas esféricas permitan una identificación con gran contraste, sin que tengan por ello necesariamente que enturbiarse o colorearse los materiales de plástico transparentes tales como los materiales de sellado, de obturación o de recubrimiento o las lacas. El motivo para ello radicaría supuestamente en el hecho de que, debido a la forma esférica de las partículas metálicas y a diferencia de lo que sucede en el caso de los pigmentos laminares de brillo perlino o de los pigmentos laminares de efecto metálico, la luz incidente no es reflejada de manera dirigida y no es en consecuencia percibida por un observador como pigmento muy reflectante. Por otro lado, las partículas metálicas esféricas son capaces de absorber en gran medida la luz láser irradiada, y de convertirla en consecuencia en calor.

En el sentido de la invención no necesariamente se entiende por “partículas metálicas esféricas” una estructura tridimensional absolutamente concéntrica.

20 En el sentido de la invención se entiende por “partículas metálicas esféricas” que las mismas no presentan una forma del tipo de la de laminillas, como sucede en el caso de los pigmentos de efecto, como son p. ej. los pigmentos de brillo perlino o los pigmentos de efecto metálico. En el sentido de la invención se entiende por “forma esférica” por ejemplo también una forma que es aproximadamente esférica o como la de fragmentos irregulares. Una forma de fragmentos irregulares está en particular *caracterizada por el hecho de que* en un cuerpo no laminar puede haber en la superficie p. ej. apéndices dendríticos. La superficie puede ser además también de forma irregular. Tales partículas metálicas esféricas pueden ser p. ej. obtenidas mediante atomización o pulverización de metal fundido. Dichas partículas metálicas esféricas se fabrican comercialmente en grandes cantidades y pueden adquirirse a buen precio, por ejemplo a la firma Ecka Granules (de D-91235 Velden, Alemania).

30 En principio pueden usarse para la marcación con láser partículas metálicas esféricas con una amplia gama de tamaños de grano. Sin embargo se usan preferiblemente las partículas metálicas más pequeñas. Se ha comprobado sorprendentemente que en particular la precisión puntual de la marcación con láser mejora al usar las partículas metálicas más pequeñas. La precisión puntual empeora cuando hay incluso tan sólo pequeñas cantidades de partículas metálicas demasiado grandes.

35 Las partículas metálicas esféricas poseen una distribución del tamaño de grano que habitualmente presente poco más o menos la forma de una distribución normal logarítmica. La distribución del tamaño se determina habitualmente mediante granulometría láser.

40 Por este método las partículas metálicas son medidas en forma de una dispersión en un solvente orgánico. La dispersión de la luz láser irradiada es captada en distintas direcciones en el espacio y evaluada según la teoría de la difracción de Fraunhofer mediante un software (software = soporte lógico informático). Las partículas se tratan además analíticamente como esferas. Con ello, los diámetros determinados se refieren siempre al diámetro esférico equivalente promediado en todas las direcciones espaciales, independientemente de la forma real de las partículas metálicas. Se determina la distribución del tamaño que se calcula en forma de una media volumétrica (referida al diámetro esférico equivalente). Esta distribución del tamaño promediada en volumen puede entre otras cosas representarse como curva acumulativa. La curva acumulativa es a su vez en la mayoría de los casos y para simplificar caracterizada mediante determinados valores característicos, como p. ej. el valor D_{50} o el valor D_{90} . Se entiende por valor D_{90} que las del 90% de todas las partículas están situadas debajo del valor indicado. Dicho de otro modo, las del 10% de todas las partículas están situadas encima del valor indicado. En el caso de un valor D_{50} , las del 50% de todas las partículas están situadas debajo del valor indicado y las del 50% de todas las partículas están situadas encima del valor indicado.

55 Las partículas metálicas esféricas según la invención presentan una distribución del tamaño de grano con un valor $D_{99} < 110 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $< 75 \mu\text{m}$ y un valor $D_{50} < 45 \mu\text{m}$. Con particular preferencia, las partículas metálicas esféricas según la invención presentan un valor D_{50} que está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,5 hasta $< 45 \mu\text{m}$.

60 Con partículas metálicas esféricas demasiado gruesas con una distribución del tamaño de grano con un valor $D_{99} > 110 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $> 75 \mu\text{m}$ no son satisfactorios el contraste deseado y en particular la alta precisión puntual de la marcación con láser. Esto mismo es válido cuando por ejemplo la distribución del tamaño de grano de las partículas metálicas esféricas presenta un valor $D_{99} < 110 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 75 \mu\text{m}$, pero el valor D_{50} es $> 45 \mu\text{m}$. Tales partículas metálicas poseen una inferior proporción de finos y no presentan las ventajas que se describen en esta invención.

65 Preferiblemente, el valor D_{99} es $< 70 \mu\text{m}$ y el valor D_{90} es $< 40 \mu\text{m}$. Van ligadas a ello preferiblemente unas distribuciones del tamaño de grano con un valor D_{50} de $< 25 \mu\text{m}$. Usando estas partículas metálicas más finas mejora adicionalmente la precisión puntual de la marcación con láser.

ES 2 355 764 T3

Se entiende por “precisión puntual” una buena resolución de la marcación con láser sin perturbadores puntos individuales particularmente grandes. Los puntos que son de tal manera perturbadores surgen en particular cuando se usan partículas metálicas gruesas.

5 Las partículas metálicas esféricas son añadidas al plástico y procesadas p. ej. mediante extrusión. Al hacer esto puede pasar que determinadas partículas individuales sean deformadas en virtud de las fuerzas de cizallamiento que se producen en la extrusionadora siendo así convertidas en laminillas (escamas o lentejuelas). Esto se hace perceptible en el plástico en forma de puntos o lentejuelas que presentan un brillo metálico. Si no debe producirse este efecto, en una forma de realización más preferida deben usarse partículas metálicas esféricas con una distribución del tamaño
10 de grano con un valor $D_{99} < 65 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 36 \mu\text{m}$. Al mismo tiempo, el valor D_{50} de la distribución del tamaño de grano es preferiblemente $< 20 \mu\text{m}$. Con particular preferencia, las partículas metálicas esféricas según la invención presentan un valor D_{50} situado dentro de la gama de valores que va desde 0,55 hasta $< 20 \mu\text{m}$.

15 Con particular preferencia se usan partículas metálicas esféricas con una distribución del tamaño de grano con un valor $D_{99} < 55 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 30 \mu\text{m}$. En estas partículas metálicas esféricas preferiblemente el valor D_{50} de la distribución del tamaño de grano es $< 18 \mu\text{m}$. Con particular preferencia, las partículas metálicas esféricas según la invención presentan un valor D_{50} situado dentro de la gama de valores que va desde 0,6 hasta $< 18 \mu\text{m}$. Al aumentar la finura, es decir, al disminuir el tamaño de grano de las partículas metálicas esféricas, pueden ser de nuevo adicionalmente incrementadas la nitidez de imagen y la precisión puntual de la identificación o imagen aplicada
20 mediante la marcación con láser.

Los tipos particularmente finos producen una nitidez de imagen, una precisión puntual y un contraste marcadamente elevados al efectuarse la marcación con láser.

25 Se presume que mediante el uso de partículas metálicas finas y debido a su alta superficie específica la absorción de la luz láser y a continuación la cesión de energía al entorno de la partícula metálica tienen lugar de manera particularmente definida y con una estrecha delimitación local. Por consiguiente, las marcaciones con láser de plásticos convenientemente pigmentados presentan las ventajas mencionadas.

30 En una forma de realización muy particularmente preferida se usan partículas metálicas según la invención con una distribución del tamaño de grano con un valor $D_{99} < 40 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 20 \mu\text{m}$. En estas partículas metálicas esféricas el valor D_{50} de la distribución del tamaño de grano es preferiblemente $< 11 \mu\text{m}$. Con particular preferencia, las partículas metálicas esféricas según la invención presentan un valor D_{50} que está situado dentro de la gama de valores que va desde 0,65 hasta $< 11 \mu\text{m}$.

35 Con estas partículas metálicas muy finas se comprobó sorprendentemente que pueden lograrse marcaciones con láser con alto contraste y alta precisión puntual utilizando muy altas velocidades de escritura del láser. Las velocidades de escritura del láser van desde 120 hasta aproximadamente 10.000 mm/min., preferiblemente desde 150 hasta 8.000 mm/min., con particular preferencia desde 200 hasta 2.000 mm/min., y con muy particular preferencia desde 230 hasta 1.000 mm/min. La velocidad de escritura en concreto alcanzable es al mismo tiempo dependiente de muchos parámetros, pero en particular de la potencia láser y de la frecuencia de impulsos. Esto trae consigo considerables
40 ventajas en cuanto al tiempo con respecto a los rendimientos en la marcación de objetos con láser.

45 Según otra forma de realización preferida de la invención las partículas metálicas según la invención presentan un contenido de óxido metálico de no más de un 15% en peso, referido al peso total de las partículas metálicas. Además se prefiere que el contenido de óxido metálico de las partículas metálicas sea de no más de un 10% en peso, y más preferiblemente de no más de un 5% en peso. Ha resultado ser muy adecuado un contenido de óxido metálico de aproximadamente un 0,3 a un 6, y con particular preferencia de un 0,4 a un 1,5% en peso.

50 Los bajos contenidos de óxido metálico repercuten ventajosamente en la rápida absorción de energía de la radiación láser irradiada por parte de las partículas metálicas. El límite inferior de un contenido de óxido metálico de un 0,3% en peso está condicionado por las capas de óxido de los metales que se forman de manera natural.

55 En cuanto al contenido de óxido metálico de las partículas metálicas, puede tratarse por un lado de una capa de óxido metálico formada en superficie. Las partículas de aluminio presentan por ejemplo una delgada capa de óxido de aluminio en la superficie.

60 Las partículas metálicas son por lo tanto preferiblemente de metal en aproximadamente un 80% en peso, con mayor preferencia en aproximadamente un 85% en peso, con aún mayor preferencia en aproximadamente un 90% en peso, y todavía con mayor preferencia en aproximadamente un 95% en peso. Las partículas metálicas son de metal preferiblemente en un porcentaje de un 98,5 a un 99,6% en peso.

65 Preferiblemente las partículas metálicas contienen metales o son de metales que se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de aluminio, cobre, plata, oro, cinc, estaño, hierro, titanio, vanadio, magnesio y aleaciones de los mismos. Una aleación no necesariamente tiene que constar exclusivamente de los metales anteriormente mencionados. Puede haber también otros metales en aleación con los metales o con las aleaciones de los mismos que se han mencionado anteriormente, por ejemplo también en forma de impurezas. Han demostrado ser metales muy adecuados el aluminio, la plata, el cobre y el hierro. Incluso a concentraciones mínimas, estos metales han dado como resultado unas particularmente buenas marcabilidades por láser. Una aleación adecuada es por ejemplo el latón.

ES 2 355 764 T3

Debido a la distribución micrométrica del tamaño de grano de las partículas metálicas, el aditivo de marcación con láser según la invención presenta una precisión puntual extremadamente alta.

Tras la irradiación con un rayo láser de un plástico que contiene el agente de marcación con láser según la invención, tras la irradiación con un rayo láser se produce un calentamiento selectivo de las partículas metálicas micrométricas, una transmisión del calor al plástico circundante, y como consecuencia de la descomposición del polímero que va ligada a ello y es inducida térmicamente, una carbonización y/o una espumación de los polímeros que en la matriz de plástico rodean a las partículas metálicas. En dependencia de la clase del polímero que se use y/o en dependencia de la aportación de energía que se efectúe por medio del rayo láser, se produce una carbonización y/o una espumación.

Una carbonización conduce a un ennegrecimiento; y una espumación conduce a un aclaramiento, que puede llegar a ser una especie de blanqueo. En la mayoría de los casos se desea un claro contraste con el plástico no marcado.

En otras formas de realización, sin embargo, la modificación ocasionada en el plástico por la descomposición de los polímeros inducida térmicamente puede ser tan pequeña, que no pueda ser percibida o bien pueda ser percibida tan sólo de manera insignificante con el ojo humano, es decir, a simple vista. La expresión "no perceptible a simple vista" que aquí se utiliza significa en el sentido de la presente invención que la marcación (no ampliada) no es visible a simple vista, pero se detecta mediante especiales aparatos de lectura, como por ejemplo una lupa o un microscopio o un dispositivo similar. Al mismo tiempo son por ejemplo posibles tamaños de escritura del orden de 0,7 mm. Por consiguiente, tales marcaciones con láser prácticamente invisibles pueden encontrar aplicación p. ej. para marcaciones de seguridad o bien en la discreta identificación de productos de marca, etc., p. ej. para poder descubrir mejor las falsificaciones. Es además posible identificar productos con p. ej. números de lote, incluso cuando una marcación visible no sea deseable por motivos estéticos.

Otras formas de realización prevén un selectivo cambio de color del plástico mediante una adición de un colorante que sea susceptible de ser descompuesto selectivamente con la luz láser irradiada. Así, este colorante puede descomponerse en virtud de la actuación de la luz láser y puede darle al plástico adicionalmente un ennegrecimiento o un aclaramiento, o bien puede adoptar su color propio, cuando se le hayan añadido al plástico adicionales colorantes que no sean susceptibles de ser descompuestos por la luz láser.

Puesto que la carbonización y/o el esponjamiento tienen lugar tan sólo localmente en torno a las partículas metálicas micrométricas, puede hacerse una marcación con una alta precisión puntual. Una alta nitidez de imagen se hace observable entre otras cosas gracias al hecho de que un trazo no es percibido como una reunión de puntos individuales, sino como un trazo recto continuo que se compone de una pluralidad de pequeños puntos no distinguibles individualmente por el ojo humano.

Se ha puesto por consiguiente de manifiesto de manera extremadamente sorprendente que -a pesar de que la interacción de las partículas metálicas esféricas con luz visible no es lo suficientemente fuerte como para conducir a un viraje al gris (enturbiamiento) de un plástico- la interacción con la luz láser irradiada es suficiente para producir la deseada carbonización y/o la deseada espumación de la matriz de polímero que rodea a las partículas metálicas y para por lo tanto dotar al objeto de plástico de una identificación o marcación de mucho contraste.

Debido a sus muy altas propiedades de absorción para la radiación electromagnética desde la gama ultravioleta hasta la gama infrarroja, así como debido a su excelente conductividad térmica, las partículas metálicas esféricas micrométricas son particularmente adecuadas como agentes de marcación con láser y/o agentes de soldabilidad por láser. Dichas partículas metálicas esféricas micrométricas superan a las tradicionales partículas de óxidos metálicos en su eficacia a este respecto.

Las partículas metálicas esféricas pueden ser añadidas en forma de un polvo a un plástico. Es sin embargo más ventajosa la adición de las partículas metálicas esféricas en forma de un concentrado o mezcla madre. Se ha demostrado que los concentrados o mezclas madre hacen que sea considerablemente más fácil incorporar las partículas metálicas esféricas a los plásticos.

Una mezcla madre de este tipo comprende partículas metálicas esféricas como las descritas anteriormente y al menos un soporte de dispersión.

En la mezcla madre, el contenido de partículas metálicas esféricas es de un 0,001 a un 99,9% en peso, referido al peso total de la mezcla madre. Preferiblemente, el contenido de partículas metálicas esféricas es de un 0,5 a un 95,0% en peso, con particular preferencia es de un 1,0 a un 95% en peso, y con aún más particular preferencia es de un 5 a un 80% en peso, estando dichos porcentajes referidos en cada caso al peso total de la mezcla madre.

El soporte de dispersión puede comprender al menos un componente de plástico, ceras, resinas, aditivos, solventes y/o plastificantes.

En el caso de una mezcla madre sólida a temperatura ambiente (18-25°C), el soporte de dispersión comprende preferiblemente componentes de plástico, ceras, resinas y/o aditivos.

ES 2 355 764 T3

Como componente de plástico se usa preferiblemente un polímero que sea compatible, es decir miscible, con el material de plástico al que deba ser incorporado. Según una variante preferida el componente de plástico que se usa en la mezcla madre según la invención es idéntico al material de plástico al que debe incorporarse el agente de marcación con láser.

Se prefieren como ceras ceras de descomposición de poliolefinas o ceras polialquilénicas, como por ejemplo ceras polipropilénicas. Como cera polipropilénica ha demostrado ser muy adecuada la llamada Licocene®, de la firma Clariant, de Suiza.

Son ceras preferidas que pueden usarse en la mezcla madre según la invención ceras fenólicas o ceras cetónicas, como p. ej. la llamada Laropal A81, de la firma BASF.

Como aditivos pueden añadirse al agente de marcación con láser estabilizadores, agentes tensioactivos, desespumantes, dispersantes, inhibidores de la corrosión, como por ejemplo ácidos fosfóricos o ácidos fosfónicos orgánicos, y/o sustancias superficiales, etc.

Los aditivos pueden hacer por ejemplo que resulte más fácil incorporar la mezcla madre al plástico. Mediante los aditivos se impide una aglomeración o sedimentación de las partículas metálicas en la mezcla madre. Los aditivos pueden simplemente mezclarse con las partículas metálicas esféricas, o bien las partículas metálicas esféricas pueden ser recubiertas con los aditivos.

Según otra forma de realización preferida, la mezcla madre tiene un contenido de aditivos que está preferiblemente situado dentro de una gama de contenidos que va desde un 0,001 hasta un 20% en peso, referido al peso total de la mezcla madre. Según otra forma de realización preferida, el contenido de aditivos es de un 0,01 a un 10% en peso, y más preferiblemente de un 0,1 a un 4% en peso, estando dichos porcentajes respectivamente referidos al peso total de la mezcla madre.

En el caso de una mezcla madre líquida a temperatura ambiente (18-25°C), el soporte de dispersión comprende preferiblemente solvente y/o plastificante. Como solvente, se usa con particular preferencia aceite blanco. Como plastificante se usan habitualmente ftalatos, adipatos, trimelitados, sebacatos, derivados de ácido tartárico, ésteres de ácido cítrico, poliésteres, fosfatos o ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos preferidos de esto el bis-2-etilhexil-ftalato, el bis-2-etilhexil-adipato, el tri-2-etilhexil-trimelitato o el aceite de soja epoxidado.

La mezcla madre puede contener adicionales componentes, tales como por ejemplo pigmentos de color y/o colorantes.

Con respecto a la concentración de partículas metálicas esféricas en la mezcla madre hay que distinguir entre dos distintas gamas de valores preferidas:

En un caso el contenido de partículas metálicas esféricas en la mezcla madre es preferiblemente de un 80 a un 99% en peso y con particular preferencia de un 85 a un 95% en peso, estando estos porcentajes referidos en cada caso al peso total de la mezcla madre. En este caso se le añaden a la mezcla madre preferiblemente solventes compatibles con los polímeros, tales como aceite blanco y/o componentes de plástico, así como dispersantes.

El contenido de componente de plástico en la mezcla madre está en este caso preferiblemente situado dentro de una gama de contenidos que va desde un 0,5 hasta un 20% en peso, preferiblemente desde un 1 hasta un 15% en peso, y con particular preferencia desde un 2 hasta un 10% en peso, estando dichos porcentajes en cada caso referidos al peso total de la mezcla madre.

En el otro caso la mezcla madre ya se asemeja mucho en su composición al material de plástico marcadable por láser, sólo que los componentes están en forma concentrada.

El contenido de partículas metálicas esféricas en la mezcla madre está aquí preferiblemente situado dentro de la gama de contenidos que va desde un 0,001 hasta un 5% en peso, y con particular preferencia dentro de la gama de contenidos que va desde un 0,5 hasta un 2% en peso, estando dichos porcentajes en cada caso referidos al peso total de la mezcla madre.

La mezcla madre contiene aquí preponderantemente componentes de plástico.

El contenido de componente de plástico en la mezcla madre está en este caso preferiblemente situado dentro de una gama de contenidos que va desde un 50 hasta un 99% en peso, preferiblemente desde un 60 hasta un 98% en peso, y con particular preferencia desde un 70 hasta un 95% en peso, estando dichos porcentajes en cada caso referidos al peso total de la mezcla madre. En este caso la mezcla madre es preferiblemente añadida al plástico ya sea antes de la extrusión, o bien se la agrega durante el proceso de extrusión. Una mezcla madre de este tipo contiene además por regla general aditivos y opcionalmente ceras, pigmentos de color y/o colorantes.

Son también posibles concentraciones más bajas, tales como por ejemplo la de una mezcla madre al 40%, o bien concentraciones aún más bajas, para por ejemplo garantizar una uniforme repartición a bajas concentraciones de las partículas metálicas.

ES 2 355 764 T3

La fabricación de la mezcla madre se hace p. ej. en un mezclador adecuado, como por ejemplo un mezclador de movimiento asimétrico. Al hacer esto los polvos metálicos esféricos, así como dado el caso adicionales componentes, se mezclan con un granulado de plástico o polvo de plástico o con un material de partida de plástico en cualquier forma de presentación, y a continuación por ejemplo se extrusionan. La mezcla madre puede también hacerse agregando los polvos metálicos esféricos y dado el caso otros componentes directamente a la masa fundida de plástico en el proceso de extrusión.

Puesto que el agente de marcación con láser según la invención consta en esencia de partículas metálicas esféricas, la mezcla puede también hacerse bajo condiciones intensivas. Únicamente en el caso de las partículas más gruesas puede observarse una deformación de las partículas metálicas en virtud de la cual las mismas quedan convertidas en laminillas, como las que están presentes cuando se usan pigmentos de efecto metálico. La mezcla obtenida puede entonces seguir siendo directamente procesada, por ejemplo en una extrusionadora o en una máquina de moldeo por inyección. Una vez obtenido el deseado cuerpo de forma de plástico puede realizarse la identificación mediante rayo láser.

Debido al tamaño micrométrico de las partículas metálicas, tanto por razones relativas a la manipulación como por motivos de salud y seguridad se prefiere que el agente de marcación con láser según la invención o una mezcla madre del mismo esté en forma de una preparación poco pulverulenta, y preferiblemente en forma de una preparación que no genere polvo.

Con tal objeto, en otra forma preferida está en una forma compactada la mezcla madre, que contiene al menos el agente de marcación con láser y el componente de plástico. Esta forma compactada comprende a los miembros del grupo que consta de granulados, tabletas, briquetas, barritas o pellets. El contenido de solvente de tales formas compactadas es del orden de un 0,0 a un 15% en peso y preferiblemente de un 0,001 a un 5% en peso y asimismo preferiblemente de un 0,0 a < 0,1% en peso (en los materiales que entren en contacto con comestibles), estando dichos porcentajes respectivamente referidos al peso total de la forma compactada. El tamaño de las formas compactadas está situado dentro de una gama de tamaños que va desde 50 μm hasta 80 mm, preferiblemente desde 200 μm hasta 50 mm, y más preferiblemente desde 500 μm hasta 25 mm. Un tamaño muy adecuado de las formas compactadas del agente de marcación con láser según la invención o de la mezcla madre está situado dentro de una gama de tamaños que va desde 750 μm hasta 10 mm.

La compactación puede hacerse mediante mezcla de partículas metálicas esféricas y componentes de plástico y opcionalmente un aglutinante adicional y subsiguiente granulación, pelletización, fabricación de tabletas, extrusión, formación de comprimidos, etc. Al hacer esto, mediante las correspondientes temperaturas el componente de plástico se funde y se une con ello a los pigmentos metálicos esféricos conservando la forma impuesta.

En otra forma de realización el aglutinante se disuelve en un solvente adecuado y se mezcla con el agente de marcación con láser y dado el caso con otros aditivos. A continuación, en una forma de realización se elimina el solvente bajo agitación y mediante vacío y/o una temperatura elevada. De esta manera se obtienen granulados tridimensionales de forma irregular. En otra forma de realización la pasta se pelletiza o se transforma en tabletas y se seca a continuación.

Las formas de presentación anteriormente mencionadas permiten efectuar en condiciones de seguridad la manipulación y la incorporación a un plástico, sin riesgo de que se produzca una explosión de polvo o de que se deriven perjuicios para la salud.

En la presente invención es extremadamente ventajoso el hecho de que un eventual enturbiamiento o viraje al gris del plástico puede enmascarse sin más mediante la adición de colorantes. En el estado de la técnica las coloraciones parduscas o verdosas que de vez en cuando se producen apenas pueden enmascarse, puesto que las mismas representan una coloración, a diferencia de un ligero enturbiamiento o viraje al gris.

Según otra forma de realización preferida de la invención las partículas metálicas están provistas de al menos una capa de óxido metálico inorgánico.

La capa de óxido metálico inorgánico que es al menos una puede haber sido aplicada por separado a las partículas metálicas. Por ejemplo, puede estar aplicada como capa de óxido metálico una capa de SiO_2 , una capa de Al_2O_3 o una capa de TiO_2 . Pueden también estar aplicadas combinaciones de capas de óxidos metálicos, como por ejemplo primeramente una capa de SiO_2 y a continuación una capa de TiO_2 , o bien primeramente una capa de TiO_2 y a continuación una capa de SiO_2 .

Preferiblemente se aplica como capa de óxido metálico una capa de SiO_2 . La capa de SiO_2 se aplica preferiblemente usando procedimientos sol-gel.

Como compuestos de partida para la capa de SiO_2 se usan preferiblemente tetraalcoxisilanos. Son ejemplos de los mismos los miembros del grupo que consta de: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetraisopropoxisilano o tetrabutoxisilano o mezclas de los mismos.

ES 2 355 764 T3

Primeramente se procede a hidrolizar el tetraalcoxilano preferiblemente en medio básico y con adición de agua, y a continuación se separa y se deposita sobre las partículas metálicas una capa de SiO₂.

5 Para la catálisis de la separación del SiO₂ se agregan preferiblemente bases con contenido de nitrógeno tales como amoníaco, alquilaminas o dialquilaminas. Son compuestos adecuados la metilamina, la etilamina, la dimetilamina, la dietilamina, la piridina, la piperazina, etc.

10 Según otra forma de realización preferida puede también estar aplicada a las partículas metálicas una modificación superficial químico-orgánica. Entre las partículas metálicas y la modificación superficial químico-orgánica puede estar además dispuesta una capa de óxido metálico, como por ejemplo una capa de SiO₂.

15 La modificación superficial químico-orgánica puede en otra variante ser una matriz polimérica químico-orgánica que recubre a las partículas metálicas. La misma se aplica preferiblemente a las partículas metálicas mediante una apropiada polimerización de monómeros.

20 La finalidad que persigue la invención es además alcanzada mediante un material de sellado o de obturación marcable con láser. El material de sellado o de obturación según la invención es un material de sellado o de obturación marcable con láser que contiene un aditivo de marcación con láser como los que se han descrito anteriormente. El material de sellado o de obturación marcable con láser puede además contener una mezcla madre tal como las descritas anteriormente.

25 En una forma de realización preferida el material de sellado según la invención es un material de sellado para un tapón de corona, una tapa, un cierre giratorio, un tapón de vidrio, una cabeza pulverizadora, un vertedor, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre para envases de bebidas deportivas. En otra forma de realización preferida el material de obturación según la invención es una tapa, un tapón de plástico, un cierre giratorio, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre para envases de bebidas deportivas. Un material de obturación según la invención puede ser de una sola pieza o de varias piezas. Un material de sellado de la invención se incorpora por ejemplo como revestimiento a un medio de obturación, tal como una tapa roscada. Un material de obturación según la invención es adecuado como medio de obturación sin tener que usar una junta hermética aparte.

30 Tales materiales son en principio conocidos en el estado de la técnica y pueden fabricarse por ejemplo mediante moldeo por inyección o estampación. Ejemplos de procedimientos para la fabricación de materiales de sellado y de obturación mediante estampación están por ejemplo descritos en los documentos WO 02/057063, WO 01/47679, WO 01/32390 y EP 0 838 326. Ejemplos de procedimientos de fabricación de materiales de sellado y de obturación mediante estampación están por ejemplo descritos en los documentos WO 02/12087, US 4 564 113, US 4 774 134 y EP 0 155 976. Por ejemplo en los documentos EP 0 770 559, WO 02/14171, WO 2004/087509, WO 02/094670 y WO 87/02305 están descritos adecuados materiales de sellado. Por ejemplo en los documentos WO 03/066467, WO 99/05039, EP 0 257 623, WO 2006/013443, WO 2004/014724 y US 5 356 019 están descritos adecuados materiales de obturación.

35 Además de los habituales, tales como bebidas, comestibles, etc., como productos a envasar en envases en los que se usa el material de sellado o de obturación según la invención entran también en consideración los cosméticos y los productos de cuidado corporal y de limpieza, etc. Además de los envases habituales para tales bebidas, comestibles, productos cosméticos y productos de cuidado corporal y de limpieza, son también adecuados las latas, las barricas y los barriles, así como los materiales compuestos con o sin metal, el papel, el cartón, los plásticos o polímeros tales como poliolefinas, copolímeros o polímeros hechos a base de varios polímeros distintos, el TPE, el TPV o el caucho.

40 Son ejemplos de aplicación de la laca o del material de recubrimiento una laca de sellado en caliente, una laca protectora o una laca tapaporos de imprenta para láminas de tapa de comestibles y envases de plástico o para láminas blister para productos farmacéuticos, una laca de sellado en caliente, una laca protectora o una laca tapaporos de imprenta resistente a la esterilización para envases livianos de Al y láminas de tapa, una laca protectora interior o exterior para bandejas de menú, una laca protectora resistente a la esterilización para cierres para productos farmacéuticos, una laca adhesiva o una laca exterior resistente a la abrasión para cierres giratorios de aluminio, una laca protectora exterior y una laca adhesiva de PU para placas de aislador, o una laca protectora hidrofílica o una laca protectora exterior para laminillas de intercambiador de calor, una laca adhesiva o una laca exterior resistente a la abrasión para tapones de corona y cierres, una laca protectora interior y una laca exterior para latas de conserva, una laca protectora interior o una laca protectora exterior, una laca de sellado en caliente resistente a la esterilización o una pasta obturadora resistente a la esterilización para tapas estándar, EOE (EOE = de fácil apertura) y pelables para latas de conserva, una laca o pasta obturadora para latas de aerosol, una laca protectora altamente flexible y resistente a la abrasión para latas decorativas o cigarreras, o una laca protectora interior o una laca protectora exterior para envases técnicos.

45 En el sentido en el que se le utiliza en la presente invención, el vocablo "laca" no está particularmente limitado. Antes bien se entienden por tal concepto todas las lacas que son conocidas para el experto en la materia, tales como p. ej. las lacas para coches, las lacas industriales, las lacas de retoque o las lacas en polvo. Aunque sin quedar limitado a las mismas, un grupo de lacas adecuadas comprende a los miembros del grupo que consta de lacas en polvo, lacas de secado físico, lacas endurecibles por radiación o lacas reactivas de uno o varios componentes, tales como p. ej. lacas de poliuretano de dos componentes.

ES 2 355 764 T3

No están particularmente limitados y son en principio conocidos en el estado de la técnica los plásticos adecuados para el material de sellado, de obturación o de recubrimiento según la invención o para la laca según la invención. La presente invención es ciertamente también aplicable sin más a nuevos desarrollos. La presente invención es además adecuada para materiales y polímeros biodegradables. Los materiales de sellado, de obturación de o de recubrimiento que se reivindican o la laca que se reivindica se diferencian del estado de la técnica en que contienen un aditivo de marcación con láser como el descrito anteriormente.

El plástico del material de sellado o de obturación no está particularmente limitado y puede ser por ejemplo un polímero termoplástico, un elastómero, un elastómero termoplástico o un vulcanizado termoplástico (TPV).

Los elastómeros termoplásticos (TPE) pueden procesarse como termoplásticos, pero tienen propiedades de elasticidad como las del caucho. Son adecuados polímeros en bloques de TPE, polímeros de injerto de TPE y copolímeros de TPE segmentados hechos a base de dos o más bloques monoméricos. Son elastómeros termoplásticos (TPE) particularmente adecuados los miembros del grupo que consta de elastómeros termoplásticos de poliuretano (TPE-U o TPU), copolímeros de estireno oligobloque (TPE-S) tales como SBS (copolímero en bloques de estireno-butadieno-estireno) y SEBS (copolímero en bloques de estireno-etileno-butileno-estireno, que se obtiene mediante la hidratación de SBS), elastómeros poliolefinicos termoplásticos (TPE-O), elastómeros termoplásticos de poliéster (TPE-E), elastómeros termoplásticos de poliamida (TPE-A) y en particular vulcanizados termoplásticos (TPE-V). El experto en la materia encontrará detalles acerca de los TPE en G. Holden *et al.*, Thermoplastic Elastomers, 2ª edición, Hanser Verlag, Munich 1996.

El plástico del material de sellado o de obturación se selecciona preferiblemente de entre los miembros del grupo que consta de polietileno, un copolímero de etileno con otros alquenos inferiores, polipropileno, elastómeros termoplásticos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno modificados con ácido, elastómero de estireno/butadieno, estireno/butadieno carboxilado, poliisopreno, copolímeros en bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros en bloques de estireno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímeros en bloques de poliestireno-poli-etileno-propileno, copolímeros en bloques de poliestireno-poli-etileno-propileno-poliestireno, copolímeros y terpolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros y terpolímeros de acrilato de etileno, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, elastómeros butílicos, copolímeros etilénicos de etileno y una olefina ácida, polímeros de cloruro de polivinilo o mezclas de los mismos.

En el sentido de la presente invención se considera como “alqueno inferior” una olefina, y preferiblemente una α -olefina con 1 a 10, y preferiblemente con 1 a 8 átomos de carbono. En el sentido de la invención, una “olefina ácida” contiene un grupo ácido o un anhídrido del mismo, como p. ej. ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico o ácido metacrílico.

En una forma de realización particularmente preferida el plástico del material de sellado o de obturación se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de PVC, una olefina termoplástica o un vulcanizado termoplástico. Tales plásticos para materiales de sellado y de obturación son conocidos en el estado de la técnica y están a la venta en el mercado. Un PVC adecuado puede por ejemplo adquirirse a la firma DS-Chemie, de Bremen, Alemania, bajo el nombre comercial de SVELITH. Adecuadas olefinas termoplásticas pueden asimismo adquirirse a la firma DS-Chemie, de Bremen, Alemania, bajo los nombres comerciales de SVELON®, OXYLON® y POLYLINER®. Un vulcanizado termoplástico adecuado puede adquirirse a la firma DS-Chemie bajo el nombre comercial de NOVISEAL®.

En otra forma de realización particularmente preferida, el plástico del material de sellado o de obturación es de LDPE (LDPE = polietileno de baja densidad), HDPE (HDPE = polietileno de alta densidad), PP (PP = polipropileno) y copolímeros de los mismos, copolímeros de etileno (tales como EVA, LLDPE, EEA) (EVA = copolímero de etileno-acetato de vinilo; LLDPE = copolímero de polietileno lineal de baja densidad; EEA = copolímero de etileno-acrilato de etilo), los copolímeros de estireno SIBS (SIBS = copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno), SBS (SBS = copolímero de estireno-butadieno-estireno), SEBS (SEBS = copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno), o bien TPE o TPV.

Los adecuados materiales de recubrimiento no están particularmente limitados. El plástico del material de recubrimiento puede por ejemplo seleccionarse de entre los miembros del grupo que consta de polímeros acrílicos, polímeros estirénicos y productos hidratados de los mismos, polímeros vinílicos, poliolefinas y productos hidratados u epoxidados de las mismas, polímeros aldehídicos, lacas epoxi, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros a base de sulfonas, polímeros naturales y derivados de los mismos o mezclas de los mismos. Son particularmente adecuados el poliéster y las lacas epoxi.

Son habituales los materiales de recubrimiento hechos a base de resina. Esta resina puede estar en forma de solución con un solvente y se aplica a un objeto a recubrir mediante procedimientos de los que son habituales en el estado de la técnica. Un ejemplo de una resina adecuada es el de una resina hecha a base de policetona. Mediante la evaporación del solvente se obtiene un recubrimiento. La resina puede también ser una resina termoendurecible o endurecible por radiación. Las resinas adecuadas incluyen por ejemplo a los miembros del grupo que consta de acrilatos, resinas epoxi y éteres vinílicos. Como es sabido en el estado de la técnica, las resinas endurecibles por radiación pueden contener un fotoiniciador. Estas composiciones se aplican al sustrato a recubrir y se endurecen mediante una radiación adecuada, como p. ej. la radiación UV. Son entre otras utilizables como resinas termoendurecibles resinas epoxi y poliésteres

insaturados, que se aplican como prepolímero a un soporte a recubrir y se endurecen mediante calentamiento a una temperatura adecuada.

5 Adecuados procedimientos de recubrimiento son conocidos en el estado de la técnica y, aunque sin quedar limitados a los mismos, comprenden por ejemplo a los miembros del grupo que consta de los procedimientos de recubrimiento en estado líquido, en forma de lechada o en estado pastoso mediante aplicación como capa de pintura, pintado, lacado, recubrimiento con dispersión o masa fundida, extrusión, moldeo, inmersión p. ej. en forma de caldos, recubrimiento en estado sólido, es decir, recubrimiento con material en forma granular o en forma de polvo mediante procedimientos de recubrimiento con polvo o procedimientos de pulverización a la llama o recubrimiento mediante sinterización.

15 No hay limitación particular alguna con respecto al plástico (aglutinante) de la laca marcable con láser según la invención. Antes bien pueden usarse las lacas que son habituales en el estado de la técnica. Se usan como aglutinante por ejemplo productos naturales refinados, como p. ej. los obtenidos a partir de colofonia y aceites o nitrato de celulosa, y resinas hechas de manera totalmente sintética (resinas sintéticas). Son adecuadas como resinas sintéticas por ejemplo las que son miembros del grupo que consta de resinas fenólicas, resinas amínicas (como p. ej. resinas de benzoguanamina, de urea o de melamina), resinas alquídicas, acetato de polivinilo, resinas epoxi, resinas de poliuretano, resinas fenólicas modificadas con colofonia, clorocaucho, polipropileno clorado, ciclocaucho, resinas de cetona o resinas de acrilato. En una forma de realización preferida el aglutinante de la laca se seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una resina alquídica, clorocaucho, resina epoxi, resina de acrilato, poliéster, poliuretano o una combinación de nitrato de celulosa y base de resina alquídica. Además de un aglutinante, la laca puede contener adicionalmente solventes, pigmentos, cargas y habituales agentes auxiliares para lacas, como es habitual en el estado de la técnica. Según la clase del aglutinante, la laca puede contener un solvente orgánico y/o agua, o bien puede estar exenta de los mismos.

25 El agente de marcación con láser según la invención puede incorporarse extraordinariamente bien a los materiales anteriormente mencionados. A partir de la mezcla de plástico y agente de marcación con láser entonces obtenida pueden entonces fabricarse mediante termoconformación los deseados cuerpos de forma, tales como materiales de sellado y de obturación, etc. La fabricación y la aplicación de los materiales de recubrimiento según la invención y de la laca según la invención se efectúan por ejemplo a base de la mezcla de plástico y agente de marcación con láser anteriormente descrita y de manera en principio conocida en el estado de la técnica.

35 El aditivo de marcación con láser, que contiene partículas metálicas esféricas como se ha descrito anteriormente, se incorpora a un adecuado material de plástico. Las cantidades de partículas metálicas a incorporar pueden ajustarse en dependencia de los plásticos y/o de la finalidad de uso. La incorporación de las partículas al material de plástico puede hacerse de manera convencional en un mezclador habitual o bien también en una extrusionadora.

40 Según una forma de realización preferida, el porcentaje de partículas metálicas en el plástico marcable con láser y/o soldable por láser es de un 0,0005 a un 0,8% en peso, y preferiblemente de un 0,001 a un 0,5% en peso, estando estos porcentajes respectivamente referidos al peso total del plástico.

45 Sorprendentemente, las propiedades ventajosas de la presente invención pueden lograrse ya con muy bajos contenidos de agente de marcación con láser. Por debajo de un 0,0005% en peso de agente de marcación con láser ya no pueden constatarse o bien pueden constatarse tan sólo de manera muy limitada las ventajas según la invención.

Además se prefiere que el porcentaje de partículas metálicas en el plástico sea de un 0,005 a un 0,5% en peso, y es aún más preferible que dicho porcentaje sea de un 0,01 a un 0,2% en peso, estando estos porcentajes respectivamente referidos al peso total del plástico marcable con láser.

50 En cuanto a los metales a usar se constató que los mejores resultados los proporcionaban a bajas concentraciones en particular las partículas metálicas hechas a base de aluminio, plata, cobre o hierro. Con ello, otra forma de realización preferida consta de plásticos que contienen partículas metálicas esféricas de estos metales o de aleaciones de estos metales, preferiblemente a unas concentraciones de un 0,0005 a un 0,015% en peso, referido al peso total del plástico.

55 La presente invención permite fabricar materiales de sellado y de obturación, materiales de recubrimiento y lacas de plástico que pueden marcarse o en los que pueden efectuarse inscripciones con gran contraste con un rayo láser. A partir de una cantidad de un 0,2% en peso, referido al peso total del plástico, el material puede devenir opaco. Dentro de una gama de cantidades de entre un 0,05% en peso y un 0,2% en peso puede surgir un primer enturbiamiento, que al aumentar la concentración puede aumentar hasta llegar a convertirse en una coloración grisácea del material. Por encima de un 0,8% en peso el plástico es demasiado opaco. Además no es detectable ventaja adicional alguna con respecto a la calidad de la marcabilidad con láser. Con ello, el uso de más agente de marcación con láser tan sólo incrementaría innecesariamente los costes de fabricación del material marcable con láser.

65 El contenido de partículas metálicas esféricas en el plástico puede ajustarse en cada caso en dependencia del espesor de capa del material a marcar, pudiendo preferiblemente incrementarse el contenido de partículas metálicas esféricas al aumentar el espesor de capa.

ES 2 355 764 T3

Así, el espesor de capa de una lámina está habitualmente situado dentro de una gama de espesores que va desde 20 μm hasta aprox. 5 mm. El espesor de plásticos moldeados por inyección, tales como tapas de obturación, etc., puede ser de hasta aproximadamente 6 cm.

5 El adecuado contenido de partículas metálicas esféricas puede ser determinado sin más mediante ensayos por el experto en la materia.

Como se muestra en los ejemplos, una marcación con gran contraste de un plástico es ya posible con una concentración de partículas metálicas de un 0,005% en peso. Los datos de concentración en % en peso se refieren en cada caso al peso total del material y de las partículas metálicas.

10 Preferiblemente, para un espesor de capa del plástico situado dentro de una gama de espesores que va desde 20 μm hasta 500 μm , el porcentaje de partículas metálicas está situado dentro de una gama de porcentajes que va desde un 0,005 hasta un 0,2% en peso, y más preferiblemente desde un 0,02 hasta un 0,05% en peso, estando estos porcentajes respectivamente referidos al peso total del plástico y de las partículas metálicas.

15 Para un espesor de capa del plástico situado dentro de la gama de espesores que va desde 500 μm hasta 2 mm, el porcentaje de partículas metálicas está preferiblemente situado dentro de una gama de porcentajes que va desde un 0,001 hasta un 0,1% en peso, y más preferiblemente desde un 0,005 hasta un 0,05% en peso, estando estos porcentajes respectivamente referidos al peso total del plástico y de las partículas metálicas.

20 Como se muestra en los ejemplos, se constató de manera totalmente sorprendente que un plástico que contiene partículas metálicas en una cantidad situada dentro de una gama de cantidades que va desde un 0,005 hasta un 0,05% en peso es completamente transparente y al mismo tiempo puede ser marcado extraordinariamente bien y con gran contraste con un rayo láser. Preferiblemente se trabaja dentro de una gama de concentraciones que va desde un 0,01 hasta un 0,04% en peso de partículas metálicas.

25 La pequeña cantidad de agente de marcación con láser a usar ofrece igualmente varias ventajas. Así, las propiedades del material de plástico como material no se ven influenciadas o bien no se ven considerablemente influenciadas por la adición del agente de marcación con láser según la invención.

30 Por ende, al usar partículas metálicas en una cantidad situada dentro de la gama de cantidades que va desde un 0,001 hasta un 0,05% en peso en un material de plástico claro o transparente, no se produce un empeoramiento o bien no se produce un considerable empeoramiento de la transparencia o de las propiedades de color del material dopado con el agente de marcación con láser de la presente invención, siendo sin embargo sorprendentemente posible una marcación o identificación con un alto nivel de contraste con un rayo láser.

35 La presente invención permite además contar con un material de plástico que resulta extraordinariamente económico, puesto que el agente de marcación con láser se fabrica a base de materiales económicos y debe añadirse tan sólo en pequeña cantidad al material a marcar. Ésta es una importante ventaja económica de la presente invención.

40 Para determinadas aplicaciones es ventajoso que el material de sellado y de obturación y el material de recubrimiento según la invención y la laca según la invención, hechos a base de plástico, no contengan prácticamente pigmentos de brillo perlino. Las desventajas de los pigmentos de brillo perlino en los plásticos marcables con láser ya han sido expuestas anteriormente: Los pigmentos de brillo perlino destacan las no deseadas líneas de flujo que en la mayoría de los casos están presentes en los plásticos y conducen a una modificación cromática, es decir, a un efecto de brillo perlino. Éste es en ciertos casos deseable por motivos decorativos, pero en muchos casos el agente de marcación con láser no debe influenciar a las propiedades de color del plástico, es decir que el agente de marcación con láser debe ser transparente. El propio plástico debe ser asimismo transparente e incoloro o bien debe estar coloreado de manera monocromática (p. ej. en azul, rojo, amarillo, etc.). En estos casos no es deseable una coloración decorativa mediante un brillo perlino.

45 Por consiguiente, los materiales de plástico según la invención deben contener pigmentos de brillo perlino como máximo en cantidades en las que sigan siendo transparentes y no den lugar a la aparición de líneas de flujo. Según ello, los materiales de plástico marcables con láser según la invención pueden contener pigmentos de brillo perlino en concentraciones que vayan desde un 0 hasta un 0,1% en peso, y preferiblemente desde un 0,0 hasta un 0,05% en peso, referido al plástico total. Las exactas concentraciones a partir de las cuales ya no se observen las desventajosas propiedades de los pigmentos de brillo perlino dependen naturalmente de adicionales parámetros, tales como en particular el espesor de capa del plástico, pero pueden ser determinadas sin más por el experto en la materia. Más preferiblemente, tales materiales de plástico marcables con láser según la invención prácticamente no contienen pigmentos de brillo perlino. Con particular preferencia, tales materiales de plástico marcables con láser según la invención no contienen pigmentos de brillo perlino.

50 Los materiales de plástico marcables con láser según la invención pueden además contener sustancias accesorias habituales. Estas sustancias accesorias pueden por ejemplo ser seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de cargas, aditivos, plastificantes, agentes deslizantes o agentes de desmoldeo, agentes mejoradores de la resistencia al impacto, pigmentos de color, colorantes, agentes ignífugos, agentes antiestática, aclaradores ópticos, antioxidantes, bioestabilizadores de acción antimicrobiana, agentes expansores químicos o agentes reticuladores orgánicos, así como otras sustancias accesorias o mezclas de las mismas.

ES 2 355 764 T3

Son ejemplos de cargas que pueden usarse los siguientes: CaCO_3 (como p. ej. Omya, Colonia; Ulmer Füllstoff Vertrieb), dolomita (como p. ej. Ziegler, Wunsiedel; Blancs Mineraux de Paris), CaSO_4 (US Gypsum, Chicago), silicatos (Degussa, Frankfurt; Quarzwerke, Frechen), esferas de vidrio (Potter; GB; Owens Corning, Wiesbaden), talco (Norwegian Talc; Nordbayrische Farben- und Mineralwerke, Hof), caolín (AKW, Hirschau; Luh, Walluf), mica (Norwegian Talc; Dorfner, Hirschau), feldespato (Omya, Paris), esferas de silicato (Langer, Ritterhude), sílice (véanse silicatos), BaSO_4 (Sachtleben, Duisburg; Scheruhn, Hof), Al_2O_3 o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ambos: Martinswerk, Bergheim).

Los aditivos pueden por ejemplo comprender a los miembros del grupo que consta de aditivos de dispersión, antioxidantes, desactivadores metálicos y/o agentes fotoprotectores y agentes protectores contra la radiación UV.

Son adecuados antioxidantes (termoestabilizadores) por ejemplo los miembros del grupo que consta de fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, arilaminas, fosfitos y distintos representantes sustituidos de este grupo, así como sus mezclas. Dichas sustancias accesorias están por ejemplo a la venta en el mercado con las marcas Topanol® (ICI, Londres), Irgafos® (Irganox® (ambas de la Ciba-Geigy, de Basilea), Hostanox® (Clariant, de Frankfurt) o Naugard® (Uniroyal, GB).

Son ejemplos de los desactivadores metálicos que pueden usarse los siguientes: amidas de ácido orgánico, hidrazonas, hidrazinas, derivados melamínicos, benzotriazoles, ésteres de ácido fosfónico y/o derivados de tiazol. Son ejemplos específicos los siguientes: Hostanox (Clariant, Frankfurt), Irganox (Ciba Geigy, de Basilea), Naugard (Uniroyal, GB).

Son ejemplos de los agentes fotoprotectores y de los agentes protectores contra la radiación UV que pueden usarse los siguientes: benzofenonas, benzotriazoles, compuestos de Ni orgánicos, ésteres de ácido salicílico, ésteres de ácido cianocinámico, malonatos de bencilideno, ésteres de ácido benzoico, oxalanilidas y/o aminas estéricamente impedidas, que pueden ser monoméricas y poliméricas. Son ejemplos específicos de estas sustancias los siguientes: Chimasorb, Tinuvin (ambas de la Ciba-Geigy, de Basilea), Cyasorb (American Cyanamid), Hostavin (Clariant, Frankfurt) y Uvinul (BASF, de Ludwigshafen).

Son ejemplos de los plastificantes que pueden ser usados los siguientes: ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido glutárico, ésteres de ácido sebáico, ésteres de ácido graso, y preferiblemente oleatos, estearatos, ricinolatos, lauratos y/u octoatos, ésteres de ácido graso epoxidados con pentaeritritol, glicoles, glicerina, etc., ésteres de ácido cítrico, poliésteres, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido sulfónico, sulfamidas, anilidas, polimerizados, policondensados, polietilenglicoles, ésteres y/o derivados de ácido abietínico, y ésteres de los ácidos acético, propiónico, butírico, etilbutírico y/o etilhexánico.

Ejemplos: Carbowax (DOW, Bélgica), Cetamol (BASF, Ludwigshafen), Edenol (Henkel, Düsseldorf), Elvaloy (DuPont de Nemours, EE.UU.), Lankroflex (Lankro, GB), Palamol, Palatinol (ambos de la BASF, de Ludwigshafen). Por ejemplo están a menudo contenidos en materiales de sellado plastificantes adecuados.

Son ejemplos de los deslizantes que pueden ser usados los siguientes: alcoholes grasos, ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graso de la glicerina y de otros alcoholes de cadena corta, ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos oligoméricos, ésteres de ácido graso-alcohol graso, ácidos de cera y sus ésteres y jabones, ceras polietilénicas polares y productos de desintegración, ceras poliolefinicas apolares, parafinas naturales y sintéticas, aceites silicónicos y/o fluoropolímeros. Son ejemplos específicos los siguientes: Lico-wax, Ceridust, Licolub, Licomont (todos de la Clariant, Frankfurt), Irgawax (Ciba-Geigy, Basilea), Loxiol (Henkel, Düsseldorf), y Bärolub (Bärlocher, Munich).

Son ejemplos de los mejoradores de la resistencia al impacto que pueden usarse los siguientes: elastómeros (EPM o EPDM), poliacrilatos, polibutadieno, fibras de vidrio textiles, fibras de aramida y/o fibras de carbono.

Los colorantes pueden comprender pigmentos inorgánicos y/o pigmentos orgánicos y/o colorantes orgánicos. Sin embargo prácticamente no se usan pigmentos de efecto.

Son ejemplos de agentes ignífugos que pueden usarse los siguientes: son adecuados agentes ignífugos p. ej. los compuestos halogenados que son conocidos para el experto en la materia, ya sea en solitario o bien junto con trióxido de antimonio, o compuestos fosforados, hidróxido de magnesio, fósforo rojo y otros compuestos habituales o sus mezclas. Quedan dentro de los agentes ignífugos conocidos p. ej. los compuestos de fósforo que se publican en la DE-A 196 326 75 o en la Encyclopedia of Chemical Technology, redactores R. Kirk y D. Othmer, Vol. 10, 3ª ed., Wiley, Nueva York, 1980, páginas 340 a 420, tales como fosfatos, como p. ej. triarilfosfatos tales como fosfato de trisquesilo, fosfitos, como p. ej. triarilfosfitos o fosfonitos. Se usan por regla general como fosfonitos bis-(2,4-di-terbutilfenil)-fenilfosfonito, tris-(2,4-di-terbutilfenil)-fosfonito, tetraquis-(2,4-di-terbutil-6-metilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis-(2,4-di-terbutilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis-(2,4-di-metilfenil)-1,4-bifenilendifosfonito, tetraquis-(2,4-di-terbutilfenil)-1,6-hexilendifosfonito y/o tetraquis-(3,5-di-metil-4-hidroxifenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tetraquis-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)-4,4'-bifenilendifosfonito. Son ejemplos específicos los siguientes: Fire Fighters (Great Lakes Chemicals), Fyrol (Dead Sea Bromine, Israel), Martinal (Martinswerk, Bergheim), Reofos (Ciba-Geigy, Basilea), Phosflex (Akzo Chemicals, EE.UU.).

ES 2 355 764 T3

Son ejemplos de agentes antiestática que pueden usarse los siguientes: aminas grasas etoxiladas, sulfonatos alifáticos, compuestos de amonio cuaternario y/o ésteres de ácidos grasos polares. Son adecuados ejemplos específicos de los mismos los siguientes: Bärostat (Bárlocher, Munich), Dehydant (Henkel, Düsseldorf), Hostastat (Clariant, Frankfurt) e Irgastat (Ciba-Geigy, Basilea).

5

Son ejemplos de aclaradores ópticos que pueden usarse los siguientes: bis-benzotriazoles, derivados de fenilcumarina, bis-estirilbifenilos y/o pirentriazinas. Son ejemplos específicos de los mismos los siguientes: Hostalux (Clariant, Frankfurt) y Uvitex (Ciba-Geigy, Basilea).

10 Los bioestabilizadores (biocidas) de acción antimicrobiana son conocidos en el estado de la técnica. Son ejemplos de los mismos los siguientes: 10,10'-(oxibisfenoxarsina), N-(trihalogenometilitio-)ftalimida, Cu-8-hidroxiquinolina, óxido de tributilestaño y/o sus derivados, como p. ej. Cunilate (Ventron, B), Preventol (Bayer, Leverkusen) y Fungitrol (Tenneco, EE.UU.).

15 Son ejemplos de agentes expansores químicos que pueden usarse los siguientes: carbonato de hidrógeno o ácido cítrico + NaHCO_3 , como p. ej. el Hydrocerol 8 (Böhringer, Ingelheim).

20 Son ejemplos de agentes reticuladores orgánicos que pueden usarse los siguientes: diaralquilperóxidos, alquilalquilperóxidos, diaquilperóxidos, terbutilperoxibenzoato, diacilperóxidos y/o peroxicetales, como p. ej. Interrox (Peroxidchemie, Höllriegelskreuth), Luperco, Luperox (Luperox, Günzburg).

25 La presente invención permite por lo tanto efectuar sin contacto una inscripción o identificación inalterable de materiales de sellado y de obturación de plástico según la invención, así como efectuar sin contacto la identificación inalterable de objetos que estén recubiertos o lacados con el material de recubrimiento según la invención o con la laca de plástico según la invención. Por ejemplo puede obturarse o recubrirse con material según la invención un envase, incluyendo a un envase para comestibles. La inscripción o identificación puede efectuarse tanto antes como después de haber llenado el envase con su contenido.

30 El material de sellado y de obturación hecho a base de plástico y marcable con láser, así como el material de recubrimiento marcable con láser y la laca de plástico marcable con láser de la invención pueden ser un componente de un objeto que no tiene que ser en sí mismo marcable con láser y/o soldable por láser.

35 La inscripción con un láser de los que están habitualmente a la venta en el mercado se hace poniendo a una probeta en la trayectoria del rayo de un láser. La marcación que se obtiene viene determinada por el tiempo de irradiación (o número de impulsos en el caso de los láseres pulsantes) y la potencia de irradiación del láser y del sistema de plástico. La potencia de los láseres que se usen depende de la respectiva aplicación y puede ser determinada sin más en cada caso por el experto en la materia.

40 En principio son adecuados todos los láseres habituales, como por ejemplo los láseres gaseosos y los láseres de estado sólido. Son láseres gaseosos p. ej. los siguientes (está indicada entre paréntesis la típica longitud de onda de la radiación emitida):

45 Láseres de CO_2 (10,6 nm), láseres gaseosos de argón (488 nm y 514,5 nm), láseres gaseosos de helio y neón (543 nm, 632,8 nm, 1150 nm), láseres gaseosos de criptón (de 330 a 360 nm, de 420 a 800 nm), láseres gaseosos de hidrógeno (de 2600 a 3000 nm) y láseres gaseosos de nitrógeno (337 nm).

Son láseres de estado sólido p. ej. los siguientes (está indicada entre paréntesis la típica longitud de onda de la radiación emitida):

50 Láseres YAG:Nd ($\text{Nd}^{3+}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm), láseres diódicos de alta potencia (de 800 a 1000 nm), láseres de rubí (694 nm), láseres excímeros de F_2 (154 nm), láseres excímeros de ArF (193 nm), láseres excímeros de KrCl (222 nm), láseres excímeros de KrF (248 nm), láseres excímeros de XeCl (308 nm), láseres excímeros de XeF (351 nm) y láseres YAG:Nd de frecuencia multiplicada con longitudes de onda de 534 nm (frecuencia duplicada), 355 nm (frecuencia triplicada) o 266 nm (frecuencia cuadruplicada).

55

Son láseres preferidos para las inscripciones con láser el láser YAG:Nd ($\text{Nd}^{3+}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm).

60 Para la soldabilidad por láser se prefiere el láser YAG:Nd ($\text{Nd}^{3+}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm) y el láser diódico de alta potencia (de 800 a 1000 nm), que emiten ambos en el infrarrojo de onda corta.

Los láseres que se usan trabajan habitualmente con potencias de 1 a 400, preferiblemente de 5 a 100 y en particular de 10 a 50 vatios.

65 Las densidades de energía de los láseres que se utilizan están por lo general situadas dentro de la gama de valores que va desde 0,3 mJ/cm^2 hasta 50 J/cm^2 , y preferiblemente desde 0,3 mJ/cm^2 hasta 10 J/cm^2 . Cuando se usan láseres pulsantes la frecuencia de impulsos está por lo general situada dentro de la gama de valores que va desde 1 hasta 30 kHz. Los correspondientes láseres que pueden aquí usarse están a la venta en el mercado.

ES 2 355 764 T3

Una ventaja muy grande del agente de marcación con láser según la invención es la de que la longitud de onda del rayo láser no tiene que ajustarse específicamente a las partículas metálicas esféricas. A diferencia de los óxidos metálicos, los metales tienen una amplia capacidad de absorción, por lo cual pueden usarse distintos láseres con distintas longitudes de onda para la marcación con láser de un plástico dopado con el material de marcación con láser según la invención.

En el estado de la técnica se usan como materiales absorbentes en parte óxidos metálicos tales como óxido de estaño dopado con antimonio. Aparte de los riesgos toxicológicos, estos óxidos exigen el uso de una definida longitud de onda de luz láser para poder producir una marcación, lo cual hace que el manejo sea trabajoso.

El uso del material de sellado o de obturación de plástico marcable con láser según la invención y del material de recubrimiento marcable con láser según la invención y de la laca marcable con láser puede tener lugar en una pluralidad de sectores en los que se usen materiales de sellado, de obturación y de recubrimiento y lacas, y no está limitado a este respecto. La presente invención puede por ejemplo usarse en envases para productos de cuidado corporal o para productos cosméticos. Los objetos según la invención pueden ser marcados con ayuda de luz láser incluso en sitios difícilmente accesibles. Además entra en consideración el uso en el sector de los comestibles o en el sector de la juguetería. Las marcaciones hechas de acuerdo con la invención se distinguen en particular por el hecho de que son lavables y resistentes al rayado y estables a los posteriores procesos de esterilización y son aplicables con limpieza desde el punto de vista higiénico al tener lugar el proceso de marcación.

Las ventajas técnicas de las partículas metálicas esféricas que se usan en la presente invención se ilustran a continuación a base de los ejemplos siguientes, sin quedar sin embargo limitadas a los mismos.

Ejemplo 1

Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART GmbH & Co. KG, de Fürth, Alemania) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados mediante granulometría láser con el aparato Helos, de la firma Sympatec, de Alemania) fue procesado en mezcla con polipropileno (PP) termoplástico (R 771-10; de la firma DOW, de Wesseling, Alemania) por el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido dicha mezcla así convertida en placas (superficie: $42 \times 60 \text{ mm}$, espesor: 2 mm).

Para hacer una mezcla al 1% en peso se procedió de la manera siguiente:

495 g de granulado de polipropileno y 5 g del polvo de aluminio fueron mezclados en un mezclador de movimiento asimétrico y procesados a continuación en una extrusora de doble husillo (de la firma Bersdorff, de Alemania, diámetro 25 mm , 28L/D) sin adición de adicionales aditivos a una temperatura de procesamiento de aproximadamente 230°C , habiendo sido así transformados en un granulado. Este granulado fue a continuación procesado mediante una máquina de moldeo por inyección (Arburg Allrounder 221-55-250) a la respectiva temperatura de procesamiento específica del material (p. ej. de 260°C para el PP), habiendo sido así convertido en las plaquitas de muestra con las dimensiones anteriormente indicadas.

Se fabricaron series de concentraciones añadiendo un 1,0% en peso, un 0,5% en peso, un 0,2% en peso, un 0,1% en peso, un 0,05% en peso, un 0,02% en peso, un 0,01% en peso, un 0,005% en peso y un 0% en peso de partículas esféricas de aluminio en propileno, y en las plaquitas respectivamente obtenidas se hicieron inscripciones con un láser YAG:Nd (longitud de onda: 1064 nm ; potencia: 8 W , frecuencia de impulsos: 5 KHz ; velocidades de escritura: $50\text{-}250 \text{ mm/seg.}$). Los datos en % en peso están referidos al peso total del material que consta de las partículas de aluminio y del PP.

Las placas de PP sin un contenido de partículas esféricas de aluminio no eran marcables con el láser YAG:Nd.

Al usarse para el PP las partículas esféricas de aluminio a partir de una cantidad de un 0,005% en peso pudieron obtenerse marcaciones de color oscuro, con un alto nivel de contraste y resistentes a la abrasión, que presentaban una excelente nitidez de bordes y precisión puntual. Las placas de PP siguieron siendo además transparentes y no experimentaron cambio de color alguno.

Para un contenido de partículas esféricas de aluminio situado dentro de una gama de valores de un 0,05-0,5% en peso se constató de manera creciente una coloración grisácea que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PP con un contenido de partículas esféricas de aluminio de más de un 0,5% en peso tenían un aspecto gris opaco.

No podían observarse partículas gruesas o lentejuelas perturbadoras de tipo alguno. Además, ya a nivel de bajas gamas de concentraciones (0,005-0,02% en peso) y con altas velocidades de escritura ($150\text{-}200 \text{ mm/seg.}$, 8 W , frecuencia de impulsos: 5 KHz) del láser estaban aquí garantizados unas excelentes precisiones puntuales y unos altos niveles de contraste.

No podían observarse líneas de flujo o estrías en las placas de PP que contenían las partículas esféricas de aluminio.

ES 2 355 764 T3

Ejemplo 2

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $2,50 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $5,46 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $11,6 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

Los resultados obtenidos correspondían a los descritos en el Ejemplo 1.

10 Ejemplo 3

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $2,27 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,83 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $5,28 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

Los resultados obtenidos correspondían a los descritos en el Ejemplo 1.

20 Ejemplo 4

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $17,5 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $34,5 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $62,0 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

A partir de adiciones de un 0,005% en peso de partículas esféricas de aluminio en el PP pudieron obtenerse marcaciones de color oscuro, de alto nivel de contraste y resistentes a la abrasión, que presentaban una buena nitidez de bordes y precisión puntual. Las placas de PP siguieron siendo además transparentes y no experimentaron cambio de color alguno. Para cantidades situadas dentro de una gama de valores de un 0,1-1,0% en peso de partículas esféricas de aluminio se constató de manera creciente una coloración grisácea, que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PP con un contenido de partículas esféricas de aluminio de más de un 1,0% en peso tenían un aspecto gris opaco.

Aquí se observó tan sólo en pequeñas proporciones la formación de lentejuelas centelleantes.

No pudieron observarse líneas de flujo o estrías en las placas de PP que contenían las partículas esféricas de aluminio.

40 Ejemplo 5

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $39,3 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $69,1 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $104 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

Para cantidades situadas dentro de una gama de valores de un 0,005-0,1% en peso de partículas esféricas de aluminio en el PP pudieron obtenerse marcaciones de color oscuro, con alto nivel de contraste y resistentes a la abrasión, que presentaban una buena nitidez de bordes y precisión puntual. Las placas de PP siguieron además siendo transparentes y no experimentaron cambio de color alguno. Para cantidades situadas dentro de una gama de valores de un 0,1-1,0% en peso de partículas esféricas de aluminio se constató de manera creciente una coloración grisácea, que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PP con un contenido de partículas esféricas de aluminio de más de un 1,0% en peso tenían un aspecto gris opaco.

Dentro de toda la gama de concentraciones podían en parte observarse partículas y la formación de lentejuelas centelleantes.

No pudieron observarse líneas de flujo o estrías en las placas de PP que contenían las partículas esféricas de aluminio.

60 Ejemplo Comparativo 6

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $140 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $230 \mu\text{m}$ (valor D_{99} : no determinable) (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

Para cantidades de a partir de un nivel porcentual de un 0,05% en peso de partículas esféricas de aluminio en el PP pudieron obtenerse marcaciones de color oscuro, con alto nivel de contraste y resistentes a la abrasión, que presentaban una muy baja nitidez de bordes y precisión puntual y eran por consiguiente insuficientes. Las placas de PP siguieron

ES 2 355 764 T3

además siendo transparentes y no experimentaron cambio de color alguno. Para cantidades situadas dentro de una gama de valores de un 0,2-2,0% en peso de partículas esféricas de aluminio se constató de manera creciente una coloración grisácea, que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PP con un contenido de partículas esféricas de aluminio de más de un 2,0% en peso tenían un aspecto gris opaco. Dentro de toda la gama de concentraciones pudieron observarse significativas proporciones de partículas gruesas y una significativa formación de lentejuelas centelleantes.

No pudieron observarse líneas de flujo o estrías en las placas de PP que contenían las partículas esféricas de aluminio.

Ejemplo Comparativo 7

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 finos pigmentos de efecto de aluminio en forma de laminillas (PC 200, de la firma ECKART GmbH & Co. KG, de Fürth, Alemania) con un valor D_{10} de $1,51 \mu\text{m}$, un valor D_{50} de $4,02 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $10,10 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1).

Para cantidades de partículas esféricas de aluminio de $\geq 0,005\%$ en peso pudieron obtenerse marcaciones. Las placas de PP presentaban ya con este contenido de pigmentos de efecto de aluminio un enturbiamiento gris. Para una cantidad de un 0,01% en peso de pigmentos de efecto de aluminio el enturbiamiento gris era equiparable al enturbiamiento gris obtenido en el Ejemplo 1 para un contenido de partículas esféricas de aluminio de $\geq 0,1\%$ en peso. Las placas tenían un aspecto gris opaco ya con un contenido de pigmento de un 0,02% en peso de pigmentos de efecto de aluminio.

Las marcaciones tenían un alto nivel de contraste y eran de color oscuro y resistentes a la abrasión, pero en comparación con el Ejemplo 1 presentaban una reducida precisión puntual. Podían observarse las líneas de flujo y estrías que son típicas de los productos que se obtienen mediante moldeo por inyección usando pigmentos en forma de laminillas en la masa de plástico.

Ejemplo Comparativo 8:

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 partículas de óxido de estaño dopadas con antimonio (pigmentos Mark-it^{MF} (MF = marca de fábrica), de la firma Engelhard Corporation, de EE.UU.).

Las placas de PP obtenidas presentaban propiedades equiparables a las de las placas de PP fabricadas en los Ejemplos 1 y 2, pero con unas precisiones puntuales escasamente reducidas. En lugar de la coloración gris obtenida en los Ejemplos 1, 2 y 3, se produjo aquí para un contenido de pigmento de $\geq 0,1\%$ en peso una coloración pardusca. No pudo observarse la formación de líneas de flujo o estrías. Los pigmentos Mark-it^{MF} que se usaron contienen sin embargo antimonio altamente tóxico.

Ejemplo Comparativo 9

Se procesaron con PP en correspondencia con el Ejemplo 1 laminillas de mica con recubrimiento de óxido de estaño dopado con antimonio (Lazerflair[®] 825, de la firma E. Merck KGaA, de Alemania).

Las placas de PP presentaban propiedades equiparables a las de las placas de PP obtenidas en los Ejemplos 1 y 2. Sin embargo, aquí podían observarse dentro de todas las gamas de concentraciones unas precisiones puntuales que eran ciertamente buenas pero reducidas en comparación con los Ejemplos 1, 2, 3 y 8, se produjo un primer enturbiamiento a concentraciones de $\geq 0,1\%$ en peso, y para concentraciones de $\geq 2,0\%$ en peso el medio devenía opaco.

En lugar de una coloración gris obtenida para un contenido de partículas de aluminio de $\geq 0,1\%$ en peso en los Ejemplos 1 y 2, con los pigmentos Lazerflair[®] 825 se produjo de manera análoga una coloración verdosa. En las placas hechas por moldeo por inyección podían observarse las líneas de flujo y estrías que son típicas del moldeo por inyección de masas de plástico con contenido de pigmento de efecto en forma de laminillas. El pigmento Lazerflair[®] 825 contiene asimismo antimonio tóxico.

Ejemplo 10

Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en correspondencia con el Ejemplo 1 en mezcla con poliestireno (PS) termoplástico (Styron 678-E, de la firma DOW, de EE.UU.) mediante el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido así dicha mezcla convertida en placas (superficie: 42 x 60 mm, espesor: 2 mm).

ES 2 355 764 T3

Las placas de PS sin un contenido de partículas esféricas de aluminio eran marcables tan sólo con dificultad. Al usarse partículas esféricas de aluminio, para un contenido de un 0,005% en peso de partículas esféricas de aluminio podían obtenerse marcaciones mediante láser. Para un contenido de a partir de un 0,02% en peso de partículas esféricas de aluminio podían obtenerse marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión, que presentaban una satisfactoria nitidez de bordes y precisión puntual. Las placas de PS seguían además siendo transparentes y no experimentaron cambio de color alguno. Para cantidades situadas dentro de una gama de valores de un 0,05-0,5% en peso de partículas esféricas de aluminio se constató de manera creciente una coloración grisácea de las placas de PS, que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PS con un contenido de a partir de un 0,5% en peso de partículas esféricas de aluminio tenían un aspecto gris opaco. No podían observarse líneas de flujo o estrías.

Ejemplo 11

Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en correspondencia con el Ejemplo 1 en mezcla con policarbonato (PC) termoplástico (Calibre 201 TNT; de la firma DOW, de EE.UU.) por el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido así dicha mezcla convertida en placas (superficie: 42 x 60 mm, espesor: 2 mm).

Las placas de PC sin un contenido de partículas esféricas de aluminio eran marcables tan sólo con dificultad. A partir de cantidades de un 0,005% en peso de partículas esféricas de aluminio se obtuvieron marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión. Los resultados en las otras gamas de cantidades correspondían a los resultados obtenidos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 12

Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en correspondencia con el Ejemplo 1 en mezcla con tereftalato de polietileno (PET) termoplástico (Suka 5141, de la firma DuPont, de EE.UU.) por el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido así dicha mezcla convertida en plaquitas (superficie: 42 x 60 mm, espesor: 2 mm).

Las placas de PET sin un contenido de partículas esféricas de aluminio eran marcables tan sólo con dificultad. Con cantidades de un 0,005% en peso de partículas esféricas de aluminio las placas de PET eran marcables. A partir de cantidades de un 0,005% en peso se obtuvieron marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión. Los resultados en las otras gamas de cantidades correspondían a los resultados obtenidos en el Ejemplo 1, con buenas pero reducidas precisiones puntuales.

Ejemplo 13

Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en correspondencia con el Ejemplo 1 en mezcla con estireno-acrilonitrilo (SAN) termoplástico (Tyrl 867 E, de la firma DOW, de EE.UU.) por el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido dicha mezcla así convertida en placas (superficie: 42 x 60 mm, espesor: 2 mm).

Las placas de SAN sin un contenido de partículas esféricas de aluminio eran marcables tan sólo con dificultad. Con un contenido de un 0,01% en peso de partículas esféricas de aluminio las placas de SAN eran marcables. A partir de un contenido de un 0,02% en peso de partículas esféricas de aluminio se obtuvieron marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión. Los resultados en las demás gamas de cantidades correspondían a los resultados obtenidos en el Ejemplo 1, con buenas pero ligeramente reducidas precisiones puntuales.

Ejemplo 14

Se procesó en correspondencia con el Ejemplo 1 y por el procedimiento de moldeo por inyección un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) en mezcla con copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) termoplástico (Magnum 8433, de la firma DOW, de EE.UU.), habiendo sido dicha mezcla así convertida en placas (superficie: 42 x 60 mm, espesor: 2 mm).

Las placas de ABS sin un contenido de partículas esféricas de aluminio eran marcables tan sólo con dificultad. Para un contenido de un 0,005% en peso de partículas esféricas de aluminio se obtuvieron en ABS claro marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión, que presentaban una excelente nitidez de bordes y precisión puntual. Las placas siguieron sin experimentar cambio de color alguno, puesto que el ABS no es como material en sí mismo transparente.

ES 2 355 764 T3

Con un contenido de partículas esféricas de aluminio situado dentro de una gama de valores de un 0,05-0,1% en peso se observó de manera creciente una coloración grisácea. Las placas de ABS con un contenido de un 0,2% en peso de partículas esféricas de aluminio eran grises. No se observaron líneas de flujo o estrías.

5 Ejemplo 15

10 Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE) (LDPE 410-E, de la firma DOW, de EE.UU.) mediante una extrusionadora de láminas Scientific (de la firma Lab Tech, de Tailandia), habiendo sido así obtenidas láminas sopladas con un espesor de $100 \mu\text{m}$.

15 Se hizo una serie de concentraciones mediante adición de un 2,0% en peso, un 1,0% en peso, un 0,5% en peso, un 0,2% en peso, un 0,1% en peso, un 0,05% en peso y un 0,02% en peso.

20 Sin un contenido de partículas esféricas de aluminio las láminas de LDPE no eran marcables. Dentro de una gama de contenidos de un 0,02-0,5% en peso de partículas esféricas de aluminio, con el tratamiento con láser se obtuvieron marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión en láminas transparentes y de color puro. Podía observarse una excelente precisión puntual y nitidez de imagen. Con un contenido de $\geq 0,5\%$ en peso de partículas esféricas de aluminio se observó una creciente coloración gris de las láminas.

25 Ejemplo 16

30 Un polvo de partículas esféricas de aluminio (de la firma ECKART) con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en mezcla con poliamida termoplástica PA6 (Gerstamid R 200 S; de la firma Resin Express, de Alemania) por el procedimiento de moldeo por inyección y en correspondencia con el Ejemplo 1, habiendo sido así obtenidas placas (superficie: $42 \times 60 \text{ mm}$, espesor: 2 mm).

Las placas de PA6 sin un contenido de partículas esféricas de aluminio no eran marcables. Los resultados en las otras gamas de cantidades correspondían a los resultados obtenidos en el Ejemplo 14.

35 En la tabla siguiente se compendian de nuevo los ejemplos y sus resultados.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla I. Compendio de los resultados de los ejemplos

Ejemplo	Aditivo	Polímero	Marcabilidad del polímero sin adición	Concentraciones para marcación con alto nivel de contraste [% en peso]	Concentraciones a las que se produce enturbiamiento [% en peso]	Concentraciones a las que se produce coloración [% en peso]	Concentraciones con pérdida de transparencia (medio opaco) [% en peso]	Precisión puntual	Aparición de partículas visibles (p.ej. partículas gruesas o lengüetas)
1	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	excelente	no
2	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	excelente	no
3	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	excelente	no
4	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,1	≥0,2 (grisácea)	≥1,0	muy buena	mínima
5	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,1	≥0,2 (grisácea)	≥1,00,5	buena	si
6 (comparativo)	Pólv. de Al (estérco)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,2	≥0,5 (grisácea)	≥2,0	insuficiente	significativa
7 (comparativo)	Pigmento de Al (en forma de lamillas)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,005	≥0,01 (grisácea)	≥0,02	buena	no
8 (comparativo)	Markit [®] (partículas de óxido de estaño dopadas con antrón)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (pardusca)	≥0,5	excelente	no
9 (comparativo)	Lazerlat [®] 825 (lamillas de mica con recubrimiento de óxido de estaño dopado con antrón)	PP	no marcable	≥0,005	≥0,1	≥0,1 (grisácea)	≥2,0	buena	no

ES 2 355 764 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

10	Polvo de Al (esférico)	PS	marcable con dificultad	≥0,02	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	satisfactoria	no
11	Polvo de Al (esférico)	PC	marcable con dificultad	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	excelente	no
12	Polvo de Al (esférico)	PET	marcable con dificultad	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	buena	no
13	Polvo de Al (esférico)	SAN	marcable con dificultad	≥0,02	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	≥0,5	buena	no
14	Polvo de Al (esférico)	ABS	marcable con dificultad	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	el ABS no es transparente	excelente	no
15	Polvo de Al (esférico)	LDPE	no marcable	≥0,02	≥0,05	≥0,05 (grisácea)	≥0,05	muy buena	no
16	Polvo de Al (esférico)	PA6	no marcable	≥0,005	≥0,05	≥0,1 (grisácea)	el PA 6 no es transparente	excelente	no

ES 2 355 764 T3

Como puede verse por la Tabla 1 que sirve de resumen, el uso de partículas metálicas esféricas en el sentido de la presente invención permite la preparación de plásticos marcables con láser que son transparentes y al mismo tiempo son marcables con un láser con muy buen contraste y con alta nitidez de imagen.

5 Por regla general puede obtenerse una muy buena marcación con alto nivel de contraste a partir de un contenido de partículas esféricas de aluminio de un 0,005% en peso, referido al peso total de la masa de plástico. Por regla general se produce una coloración gris o un enturbiamiento a partir de un contenido de partículas esféricas de aluminio de un 0,05% en peso.

10 Puede verse por el Ejemplo Comparativo 7 que al usarse pigmentos de efecto de aluminio con un equiparable tamaño de partículas se produce un enturbiamiento o una coloración gris, si bien el plástico también deviene marcapable con láser. El valor límite está aquí respectivamente situado al nivel de un 0,005% en peso.

15 Por la comparación con los Ejemplos Comparativos 8 y 9 puede verse que la presente invención permite la preparación de plásticos marcables con láser sin usar compuestos o partículas con contenido de antimonio, que es altamente tóxico.

20 De los siguientes Ejemplos Comparativos 17 y 18 y del Ejemplo 19 se desprende que cuando se usan pigmentos de brillo perlino como agente de marcación con láser se produce una visibilización o una aparición de líneas de flujo.

Ejemplo Comparativo 17

(Conforme a la EP 1 145 864 A1)

25 Análogamente al Ejemplo 1, se procesó en polipropileno (PP) un pigmento de brillo perlino de plata (PX1001, de la firma ECKART) en una concentración de 0,49% en peso. Al hacerse esto pudieron obtenerse marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión, que presentaban una nitidez de bordes y una precisión puntual que iban de satisfactorias a suficientes. Las placas de PP eran sin embargo opacas y brillantes con un brillo perlino. Podía observarse muy claramente la formación de líneas de flujo en las placas de PP.

Ejemplo Comparativo 18

35 (Conforme a la EP 1 145 864 A1)

Análogamente al Ejemplo 1 se procesaron en polipropileno (PP) un pigmento de brillo perlino de plata (PX1001, de la firma ECKART) en una concentración de un 0,49% en peso y polvo de cinc que presentaba una distribución del tamaño de grano que era la siguiente: D_{10} : 1,9 μm ; D_{50} : 3,4 μm ; D_{90} : 6 μm (Zink-Staub 17640, fabricante: Fa. Norzinko GmbH, de Gosslar, Alemania) en una concentración de un 0,0098% en peso.

Los resultados correspondían exactamente a los mencionados en el Ejemplo Comparativo 17.

Ejemplo 19

Análogamente al Ejemplo 1 se procesó polvo de cinc (Zink-Staub 17640, de la firma Norzinko GmbH, de Gosslar, Alemania) con polipropileno (PP).

50 Usando con el PP el polvo de cinc a partir de una cantidad de un 0,005% pudieron obtenerse marcaciones con alto nivel de contraste, de color oscuro y resistentes a la abrasión, que presentaban una satisfactoria nitidez de bordes y precisión puntual. Con adiciones de a partir de un 0,05% en peso se obtuvieron muy buenas precisiones puntuales y nitideces de bordes.

55 Las placas de PP siguieron siendo transparente y no experimentaron cambio de color alguno.

A partir de un contenido de polvo de cinc de un 0,05% en peso se constató de manera creciente una coloración grisácea, que iba acompañada de una pérdida de transparencia. Las placas de PP con un contenido de polvo de cinc de más de un 1,0% en peso tenían un aspecto gris opaco. Ciertamente pudieron obtenerse buenas marcaciones con muy buena precisión puntual y con alto nivel de contraste tan sólo a las más bajas velocidades de escritura del láser YAG:Nd (50 mm/seg., 8 W, frecuencia de impulsos: 5 KHz).

No pudieron observarse líneas de flujo o estrías en las placas de PP que contenían las partículas esféricas de aluminio.

65

ES 2 355 764 T3

Ejemplo 20

Análogamente al Ejemplo 1 se procesaron en polipropileno (PP) un pigmento de brillo perlino de plata (PX1001, de la firma ECKART) en una concentración de un 0,05% en peso y polvo de cinc (Zink-Staub 17640, de la firma Norzinko GmbH, de Gosslar, Alemania) en una concentración de un 0,25% en peso y de un 0,05% en peso.

Los resultados fueron equiparables a los indicados en el Ejemplo 19, si bien se observaron aquí unas precisiones puntuales algo reducidas. En las concentraciones indicadas las placas siguieron siendo transparentes, si bien ya podía observarse la formación de líneas de flujo.

Los resultados de los ejemplos 19 y 20 ponen en comparación con los de los Ejemplos Comparativos 17 y 18 claramente de manifiesto las ventajas que se logran mediante el uso de partículas metálicas sin pigmentos de brillo perlino o bien tan sólo con pequeñas cantidades de los mismos. No se desprende de los resultados de ambos Ejemplos Comparativos 17 y 18 ventaja alguna lograda mediante el uso de polvo de cinc.

Una comparación de ambos Ejemplos 19 y 20 pone de manifiesto que ya con pequeñas cantidades de pigmentos de brillo perlino pueden surgir líneas de flujo.

En los siguientes Ejemplos 21 a 24 se pone de manifiesto cómo las partículas metálicas son particularmente adecuadas como agente de soldabilidad por láser.

Ejemplo 21

Un polvo de partículas esféricas de aluminio con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en una mezcla al 0,05% en peso con polipropileno termoplástico (R 771-10; de la firma DOW, de EE.UU.) por el procedimiento de moldeo por inyección, habiendo sido así obtenidas placas (análogamente al Ejemplo 1, superficie: $42 \times 60 \text{ mm}$, espesor 2 mm).

Una placa así obtenida fue cubierta con una placa correspondientemente no pigmentada de polipropileno termoplástico (R 771-10; de la firma DOW, de EE.UU.), y mediante un láser YAG:Nd (1064 nm ; 8 W , frecuencia de impulsos: 5 KHz ; velocidad de escritura: 50 mm/seg.) fue irradiada una superficie de $10 \times 10 \text{ mm}$. De esta manera pudo ocasionarse una fusión de las placas en su superficie de contacto en la zona irradiada. La unión por soldadura pudo deshacerse de nuevo tan sólo haciendo uso de la fuerza.

Ejemplo Comparativo 22

Se procedió análogamente al Ejemplo 20 con dos placas no pigmentadas de polipropileno termoplástico (R 771-10; de la firma DOW, de EE.UU.). De esta manera no pudo ocasionarse fusión alguna de las placas de plástico.

Ejemplo 23

Un polvo de partículas esféricas de aluminio con un valor D_{50} de $1,57 \mu\text{m}$, un valor D_{90} de $3,37 \mu\text{m}$ y un valor D_{99} de $7,55 \mu\text{m}$ (determinados con el aparato Helos como en el Ejemplo 1) fue procesado en una mezcla al 0,5% en peso con polietileno de baja densidad (LDPE) (LDPE 410-E, de la firma DOW, de EE.UU.) mediante una extrusionadora de láminas (Tipo: Scientific, de la firma Lab Tech, de Tailandia), habiendo así sido obtenidas láminas sopladas con un espesor de $100 \mu\text{m}$. Un pedazo de lámina (de $110 \times 70 \text{ mm}$) fue cubierto con lámina de LDPE correspondientemente no pigmentada, y el conjunto fue sometido a un tratamiento análogo al realizado en el Ejemplo 21. De esta manera pudo ocasionarse una fusión de las láminas en su superficie de contacto en la zona irradiada. La unión por soldadura pudo deshacerse de nuevo tan sólo mediante el uso de la fuerza y acarreando una destrucción de las láminas en el sitio de la unión por soldadura.

Ejemplo Comparativo 24

Se procedió análogamente al Ejemplo 22 con dos láminas no pigmentadas de polietileno de baja densidad (LDPE) (LDPE 410-E, de la firma DOW, de EE.UU.). De esta manera no pudo ocasionarse fusión alguna de las láminas de plástico.

Referencias citadas en la descripción

5 *Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 • DE 19726136 A1 [0007] • EP 0838326 A [0100]
- DE 19810952 A1 [0008] • WO 0212087 A [0100]
- EP 1145864 A1 [0011] • US 4564113 A [0100]
- 15 • DE 102004053376 A1 [0011] • US 4774134 A [0100]
- DE 102004045305 A1 [0012] • EP 0155976 A [0100]
- 20 • US 6693657 B2 [0013] • EP 0770559 A [0100]
- WO 2005047009 A [0013] • WO 0214171 A [0100]
- WO 2005084956 A [0013] • WO 2004087509 A [0100]
- 25 • WO 2002055287 A1 [0014] • WO 02094670 A [0100]
- EP 0947352 A1 [0014] • WO 8702305 A [0100]
- 30 • EP 1475238 A1 [0015] • WO 03066467 A [0100]
- WO 2006067073 A [0016] • WO 9905039 A [0100]
- EP 0993964 A [0017] • EP 0257623 A [0100]
- 35 • DE 10136479 [0017] • WO 2006013443 A [0100]
- DE 10217023 [0017] • WO 2004014724 A [0100]
- 40 • WO 02057063 A [0100] • US 5356019 A [0100]
- WO 0147679 A [0100] • DE 19632675 A [0143]
- WO 0132390 A [0100]

Literatura no de patentes que se cita en la descripción

- G. **Holden** *et al.* Thermoplastic Elastomers. *Hanser Verlag*, 1996 [0106]
- 50 • Encyclopedia of Chemical Technology. *Wiley*, 1980, vol. 10, 340-420 [0143]

55

60

65

ES 2 355 764 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de partículas metálicas esféricas que están exentas de antimonio y/o de compuestos con contenido de antimonio como aditivo de marcación con láser en un material de sellado, de obturación o de recubrimiento hecho a base de plástico o en una laca de plástico, en donde la distribución del tamaño de grano de las partículas metálicas esféricas determinada mediante granulometría láser presenta en forma de la distribución acumulativa del tamaño de grano promediada en volumen un valor D_{99} de $< 110 \mu\text{m}$; un valor D_{90} de $< 75 \mu\text{m}$ y un valor D_{50} de $< 45 \mu\text{m}$.

10 2. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según la reivindicación 1,

caracterizado por el hecho

15 de que el plástico del material de sellado o de obturación es un polímero termoplástico, un elastómero, un elastómero termoplástico o un vulcanizado termoplástico.

20 3. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según la reivindicación 1 o 2,

caracterizado por el hecho

25 de que el plástico del material de sellado o de obturación es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polietileno, un copolímero de etileno con otros alquenos inferiores, polipropileno, elastómeros termoplásticos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno modificados con ácido, elastómeros de estireno-butadieno, estireno-butadieno carboxilado, poliisopreno, copolímeros en bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros en bloques de estireno-butadieno-estireno, copolímeros en bloques de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímeros en bloques de poliestireno-polietileno-propileno, copolímeros en bloques de poliestireno-polietileno-propileno-poliestireno, copolímeros en bloques de poliestireno-polietileno-propileno-estireno, poliestireno, copolímeros y terpolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros y terpolímeros de acrilato de etileno, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, elastómeros butílicos, copolímeros etilénicos de etileno y una olefina ácida, polímeros de cloruro de polivinilo o mezclas de los mismos.

35 4. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado por el hecho

40 de que el plástico del material de sellado o de obturación es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de PVC, olefinas termoplásticas y vulcanizados termoplásticos.

45 5. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado por el hecho

50 de que el plástico del material de sellado o de obturación es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de LDPE, HDPE, PP y copolímeros de los mismos, copolímeros de etileno, los copolímeros de estireno SIBS, SBS y SEBS, TPE o TPV.

55 6. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según la reivindicación 1,

caracterizado por el hecho

60 de que el plástico del material de sellado o de obturación es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímeros acrílicos, polímeros de estireno y productos hidratados de los mismos, polímeros vinílicos, poliolefinas y productos hidratados o epoxidados de las mismas, polímeros aldehídicos, polímeros epoxi, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros hechos a base de sulfonas, polímeros naturales y derivados de los mismos o mezclas de los mismos.

65 7. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según la reivindicación 1 o 6,

caracterizado por el hecho

ES 2 355 764 T3

de que el plástico del material de recubrimiento es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de poliésteres o lacas epoxi.

5 8. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según la reivindicación 1,

caracterizado por el hecho

10 de que el plástico de la laca es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de resina alquídica, clorocaucho, resina epoxi, resina de acrilato, poliéster, poliuretano o una combinación hecha a base de nitrato de celulosa y resina alquídica.

15 9. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por el hecho

20 de que la distribución acumulativa del tamaño de grano de las partículas metálicas esféricas presenta un valor D_{99} de $< 70 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 40 \mu\text{m}$ y preferiblemente un valor D_{99} de $< 65 \mu\text{m}$ y un valor D_{90} de $< 36 \mu\text{m}$.

25 10. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por el hecho

30 de que las partículas metálicas contienen metales o constan de metales que son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de aluminio, cobre, plata, oro y cinc, estaño, hierro, titanio, vanadio, magnesio y aleaciones de los mismos.

35 11. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por el hecho

40 de que las partículas metálicas presentan un contenido de óxido metálico de no más de un 10% en peso, referido al peso total de las partículas metálicas.

45 12. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por el hecho

de que las partículas metálicas están dotadas de al menos una capa de óxido metálico inorgánica.

50 13. Uso de partículas metálicas esféricas como aditivo de marcación con láser o de soldabilidad por láser según la reivindicación 12,

caracterizado por el hecho

55 de que la capa de óxido metálico contiene SiO_2 o bien consta de SiO_2 .

14. Material de sellado o de obturación que es marcabable con láser y contiene un material de sellado o de obturación hecho a base de plástico según una de las reivindicaciones 1 a 4 y 9 a 13.

60 15. Material de sellado o de obturación marcabable con láser según la reivindicación 14,

caracterizado por el hecho

65 de que el material de sellado marcabable con láser es un material de sellado para un tapón de corona, una tapa, un cierre giratorio, un tapón de vidrio, una cabeza pulverizadora, un vertedor, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre de un envase para bebidas deportivas, o bien el material de obturación marcabable con láser es una tapa, un tapón de plástico, un cierre giratorio, una tapa guardapolvo, un cierre para tapas de aerosol, un cierre de válvula o un cierre para envases para bebidas deportivas.

ES 2 355 764 T3

16. Material de recubrimiento marcable con láser o laca marcable con láser, que contiene un material de recubrimiento o una laca de plástico según una de las reivindicaciones 1 y 5 a 13.

17. Laca marcable con láser según la reivindicación 16,

caracterizada por el hecho

de que la laca es una laca en polvo, una laca de secado físico, una laca endurecible mediante radiación o una laca reactiva de uno o varios componentes.

18. Material de recubrimiento marcable con láser según la reivindicación 16 o 17,

caracterizado por el hecho

de que la laca es una laca de sellado en caliente, una laca protectora o una laca tapaporos de imprenta para láminas de tapa de comestibles y envases de plástico o para láminas blister para productos farmacéuticos, una laca de sellado en caliente, protectora o tapaporos de imprenta resistente a la esterilización para envases livianos de Al y láminas de tapa, una laca protectora interior o exterior para bandejas de menú, una laca protectora resistente a la esterilización para cierres para productos farmacéuticos, una laca adhesiva o una laca exterior resistente a la abrasión para cierres giratorios de aluminio, una laca protectora exterior y una laca adhesiva de PU para placas de aislador, o una laca protectora hidrofílica o una laca protectora exterior para laminillas de intercambiador de calor, una laca adhesiva o laca exterior resistente a la abrasión para tapones de corona y cierres, una laca protectora interior y una laca exterior para latas de conserva, una laca protectora interior o exterior, una laca de sellado en caliente o una pasta obturadora resistente a la esterilización para tapas estándar, de fácil apertura (EOE) y pelables para latas de conserva, una laca o pasta obturadora para latas de aerosol, una laca protectora altamente flexible y resistente a la abrasión para latas decorativas o cigarreras, o bien una laca protectora interior o exterior para envases técnicos.

19. Material de sellado o de obturación marcable con láser según una de las reivindicaciones 14 a 16 o material de recubrimiento marcable con láser o laca marcable con láser según una de las reivindicaciones 17 y 18,

caracterizados por el hecho

de que el porcentaje de partículas metálicas en el plástico es de un 0,0005 a un 0,8% en peso, preferiblemente de un 0,001 a un 0,5% en peso, más preferiblemente de un 0,005 a un 0,5% en peso, y aún más preferiblemente de un 0,01 a un 0,1% en peso, estando estos porcentajes respectivamente referidos al peso total del plástico.

20. Objeto marcado que es obtenible mediante marcación de un material de sellado o de obturación según una de las reivindicaciones 14 a 16 o 19 o de un material de recubrimiento o de una laca según una de las reivindicaciones 17 a 19 mediante irradiación con un láser.

21. Objeto marcado según la reivindicación 20,

caracterizado por el hecho

de que la marcación no es perceptible a simple vista.