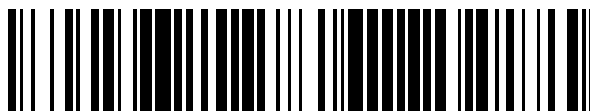


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 311 747**

51 Int. Cl.:

B41M 5/24 (2006.01)

B41M 5/26 (2006.01)

B41M 5/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2003 E 03783398 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.08.2014 EP 1560715**

54

Título: **Procedimiento de marcado con láser**

30

Prioridad:

14.11.2002 GB 0226597

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
03.12.2014

73

Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BOULEVARD
PARSIPPANY, NJ 07054-1285, US**

72

Inventor/es:

**LUCAS, OLAF;
KROTH, DAGMAR MARIA;
THAI, QUANG MINH y
LANGE, FRANK**

74

Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 311 747 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de marcado con láser

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de marcado con láser para su uso sobre películas de plástico flexibles delgadas del tipo normalmente usado para el envasado de diversos tipos de productos alimenticios, y especialmente a un procedimiento de este tipo que usa una tinta que contiene o está asociada con un material sensible al láser.
- 10 Muchos tipos de productos alimenticios, por ejemplo aperitivos, productos de confitería, alimentos secos y congelados, etc., se envasan en envoltorios compuestos de películas flexibles delgadas de materiales plásticos. Aunque la mayoría de las impresiones sobre tales envoltorios puede realizarse con antelación al uso del envase, algo necesario, tal como las fechas de "consumir antes de" o "consumir preferentemente", debe imprimirse poco antes o poco después de que se envase el producto alimenticio. Por supuesto existen muchos métodos de impresión conocidos, pero ninguno es completamente satisfactorio para este fin. De manera deseable, la impresión debe ser de la misma calidad que la del resto de la impresión sobre el envoltorio. También debe ser económica y poder imprimirse en el sitio en el que se envasa el alimento, también en el sitio en el que se imprime el resto del envoltorio. Además, debido a que la fecha cambiará cada día y también puede ser necesario acomodar otros cambios, por ejemplo tratar productos de caducidades variables, debe ser fácil cambiar el contenido de lo que está impreso, preferiblemente mediante software en una operación de impresión controlada por ordenador. Cuando el contenido del envase es frágil, si la impresión ha de realizarse tras el envasado, también es esencial que la impresión no implique ningún impacto o ninguna otra forma de presión aplicada. Finalmente, y de gran importancia, la impresión debe ser indeleble en condiciones normales de uso. La mayoría de los métodos de impresión usados actualmente para la aplicación de tales marcas como las fechas de "consumir antes de" o "consumir preferentemente" no consiguen varias de estas cosas que se desean. También se aplican requerimientos similares a los códigos de barras, que a menudo han de imprimirse como un ejercicio separado de la impresión principal del envase.
- 25 Se ha descubierto ahora que una técnica de marcado con láser puede conseguir todos estos objetivos deseados de la manera más eficaz.
- 30 El marcado con láser de materiales plásticos se conoce ahora bien [véase, por ejemplo, "Laser Marking" por Paul D. Hartung, capítulo 17 de "Plastics Finishing and Decoration" editado por Donatas Satas, publicado por Van Nostrand Reinhold Co., Nueva York, 1986]. Es un método valioso de marcado que ha encontrado muchas aplicaciones. Sus ventajas incluyen: el láser no entra en contacto directamente con el artículo que va a marcarse y de ese modo no existe un desgaste mecánico, ni existe ningún impacto sobre el contenido del envase; permite que se dibujen caracteres o símbolos extremadamente pequeños; pueden realizarse marcas de manera precisa y legible a velocidades extremadamente altas; los láseres son extremadamente fiables y requieren un mantenimiento mínimo y otras piezas móviles en el sistema de marcado están limitadas.
- 35 En el pasado, la mayoría de las propuestas para el uso del marcado con láser han implicado usar el láser para eliminar material térmicamente o carbonizar el polímero de un objeto sólido compuesto de una resina, un polímero u otro material sensible al láser y de ese modo formar una marca o impresión sobre el objeto. Se describen ejemplos de tales procedimientos en las patentes estadounidenses números 5.928.780; 5.977.514; y 6.214.917, y en la bibliografía de fabricantes tal como la distribuida por Merck KgaA ("Iriodin (g) LS for the laser marking of plastics", junio de 1997). Tales procedimientos tienen la desventaja de que los materiales plásticos elegidos para este uso han de limitarse a los susceptibles a la eliminación térmica de este modo. Esto puede limitar la elección de los materiales y de ese modo pueden no ser utilizables para algunos fines. Además, esta técnica puede dar como resultado el adelgazamiento o debilitamiento localizados del sustrato de plástico, que sería indeseable o inaceptable en envoltorios para productos alimenticios y muchos otros materiales.
- 40 Otra técnica de marcado con láser comprende usar un láser para eliminar térmicamente una capa de cubierta, exponiendo así una capa inferior de un color diferente del de la capa de cubierta, proporcionando de ese modo marcas visibles. Se describe un ejemplo de un procedimiento de este tipo, para el marcado de fibras ópticas o cables eléctricos, en la patente estadounidense número 5.111.523.
- 45 Otro método de marcado con láser emplea el calor generado mediante radiación láser que incide sobre un sustrato para producir un cambio del color de un material termosensible, tal como se describe por ejemplo en la patente estadounidense número 5.608.429.
- 50 También se ha propuesto usar la capacidad de un láser para cambiar el color de una tinta que contiene un compuesto de plomo inorgánico que no es negro para ennegrecerla, formando así una marca negra sobre un objeto tal como un placa de circuito impreso, tal como se describe en la patente estadounidense número 5.035.983. Sin embargo, el uso de un compuesto de plomo en estas tintas no sería aceptable para uso alimentario, tal como se prevé por la presente invención.
- 55
- 60
- 65

Otro tipo de procedimiento de marcado con láser usa capas de aluminio delgadas que se depositan por evaporación a vacío. Debido a que éstas absorben en el intervalo de la radiación de Nd:YAG, tales capas de aluminio pueden eliminarse mediante radiación láser. Ésta puede usarse para eliminar capas de tinta coloreadas, impresas sobre la capa de aluminio o para realizar un contraste formando capas visibles, tal como se describe en la patente estadounidense número 6.066.437. Para este tipo de marcado con láser, son necesarias películas recubiertas con aluminio, que son caras y la deposición del aluminio requiere un equipo especializado, lo que significa que a menudo no puede realizarse o no puede realizarse económicamente en el sitio en el que se imprimen los envases.

También se conoce cómo marcar papel y cartón usando el calor generado mediante un láser para la eliminación térmica selectiva de parte de la tinta aplicada a la superficie de los mismos.

También se conocen métodos de obtención de imágenes ablativos con láser en los que una lámina donadora que contiene un material que absorbe a la longitud de onda del láser y un colorante (en lugar del pigmento necesario en la presente invención) se irradia con un láser. El material absorbente convierte la energía del láser en calor que se transfiere al colorante inmediatamente próximo. El colorante se evapora y se transfiere al receptor, que es el material que va a imprimirse. Se describen métodos de este tipo en el documento GB 2083726.

En la solicitud de patente europea número 0 756 942A1 (y la correspondiente patente estadounidense número 5.633.118) se dan a conocer métodos de obtención de imágenes ablativos con láser en los que capas que incluyen colorantes que absorben en infrarrojo (IR) solubles en agua se someten a ablación en áreas seleccionadas para exponer una capa receptora de colorante hidrófila subyacente; esta capa subyacente se trata entonces con tinta acuosa para proporcionar un contraste de color con las áreas no expuestas. Estos métodos son adecuados para la producción de máscaras ópticas, transparencias monocromáticas y similares.

Otras descripciones en relación con el uso de colorantes que absorben en IR en la obtención de imágenes ablativa con láser incluyen la patente estadounidense número 5.330.876, que da a conocer una capa de colorante que comprende un colorante de imagen y un colorante que absorbe en el IR dispersos en un aglutinante de alto peso molecular; y la patente estadounidense número 5.576.268, que da a conocer un elemento de registro ablativo de colorante similar en el que el soporte es una película compuesta con microcavidades.

Sin embargo, ninguna de estas propuestas anteriores ha tratado la cuestión de aplicar una marca por medio de un láser a una película flexible delgada de un material plástico, tal como se usa comúnmente para el envoltorio de productos alimenticios.

La presente invención consiste en procedimientos para marcar una película de plástico flexible útil para envasado, según las reivindicaciones adjuntas.

La expresión "en asociación con" se define en el presente documento para que signifique que la tinta y el material sensible al láser están en proximidad física lo suficientemente cercana para que el calor inducido en el material sensible al láser mediante la radiación láser sea suficiente como para provocar la eliminación térmica de la tinta. El material sensible al láser y la tinta pueden aplicarse en capas separadas o juntas en una composición.

Si se desea, pueden aplicarse otras capas tales como tintas, barnices o recubrimientos no pigmentados, similares a las capas mencionadas anteriormente, o de otros materiales, tal como se describe en más detalle a continuación, al sustrato recubierto obtenido tal como se describió anteriormente, o bien antes o bien después de la exposición a la radiación láser.

La capa de tinta o capas de tinta y material sensible al láser a las que se hace referencia anteriormente pueden cubrir toda la superficie del sustrato, si se desea. Sin embargo, es un beneficio de la presente invención que no necesiten hacer esto. Por tanto, las capas pueden cubrir, si se desea, sólo la parte o las partes del sustrato sobre las que van a imprimirse marcas posteriormente y pueden aplicarse mediante procedimientos de impresión convencionales. Por ejemplo, si las marcas que van a imprimirse son información de "consumir antes de" o "consumir preferentemente", puede aplicarse una única zona de las capas de recubrimiento al sustrato en la posición en la que esta información ha de insertarse. Alternativamente, la invención puede aplicarse igualmente a la impresión de información legal, que puede variar entre países y/o que puede ser necesario que esté en diferentes idiomas para diferentes países. En este caso, puede ser necesario aplicar varias zonas de tinta/barniz y material sensible al láser. De manera similar, los códigos de barra pueden marcarse en áreas que se han recubierto selectivamente con material sensible al láser.

Cuando el material sensible al láser se expone a la radiación láser, absorbe la energía de la radiación, se calienta y generalmente elimina la capa que lo contiene y cualquier otra capa por encima de ella mediante acción térmica. Por tanto, se entiende que la tinta o el recubrimiento no pigmentado debe quemarse, degradarse, evaporarse o poderse eliminar térmicamente de otro modo a una temperatura a la que el láser calienta al material sensible al láser. La mayoría de las tintas y recubrimientos disponibles actualmente actúan así y de ese modo la selección de una tinta o recubrimiento apropiado no es una tarea difícil.

Varios sistemas de láser están disponibles comercialmente, incluyendo sistemas de excímero, de Nd:YAG, Nd:YAG de doble frecuencia, Nd:YAG de triple frecuencia, helio, neón y CO₂. En la práctica, los sistemas disponibles más fácilmente y los preferidos para su uso en la presente invención, son los sistemas de láser de CO₂ y Nd:YAG [neodimio (dopante) : itrio, aluminio, granate]. La construcción y el uso de tales sistemas de láser se conocen bien.

En términos generales, el material sensible al láser es un material que puede convertir la energía de la radiación láser en energía térmica. La naturaleza del material sensible al láser usado en la presente invención dependerá del sistema de láser elegido, como se conoce bien el campo del marcado con láser. Por ejemplo, si el láser es del tipo de CO₂, que funciona a una longitud de onda de 10600 nm, el material sensible al láser es preferiblemente: mica o partículas de mica recubiertas con óxido de metal, tales como las vendidas por Merck KGaA, Darmstadt, Alemania bajo los nombres comerciales Iriodin LS 800, Iriodin LS 805, Iriodin LS 810, Iriodin LS 830, Iriodin LS 835 o Iriodin LS 850, o las vendidas por EMI (EMI Industries, Inc. Hawthorne, Nueva York, EE.UU.) bajo los nombres comerciales Laser Flair LS 800, Laser Flair LS 805, Laser Flair LS 810, Laser Flair LS 830, Laser Flair LS 835 o Laser Flair LS 850; polvos de aluminio, tales como el vendido por Silberline (Silberline Ltd., Leven, Escocia) bajo los nombres comerciales Silvet LR10, Silvet LR20, Silvet LR30, Silvet ET917 o Silvet ET1630, el vendido por Eckart (Eckart GmbH & Co. KG, Furth, Alemania) bajo el nombre comercial Ultrastar GX 2550, el vendido por Wolstenholme (Wolstenholme International Ltd., Darwen, Blackburn, Inglaterra) bajo el nombre comercial Metasheen 1015 o el vendido por by Eckart bajo el nombre comercial Rotosafe 751 o Rotosafe 700; negro de humo, tal como el vendido por Degussa (Degussa AG, Frankfurt, Alemania) bajo el nombre comercial Printex XE2, Printex 3 o Printex L o el vendido por Avecia (Avecia, Manchester, Inglaterra) bajo el nombre comercial Pro-Jet 900 NP Bx2005; caolín y otros silicatos; dióxido de titanio; y carbonato de calcio.

Por otro lado, si el láser es del tipo de Nd:YAG, que funciona a una longitud de onda de 1064 nm, el material sensible al láser es preferiblemente: mica o partículas de mica recubiertas con óxido de metal, tales como Iriodin LS 820, Iriodin LS 825, Iriodin LS 830, Iriodin LS 835 o Iriodin LS 850 (todos de Merck) , o Laser Flair LS 820, Laser Flair LS 825, Laser Flair LS 830, Laser Flair LS 835 o Laser Flair LS 850 (todos de EMI) ; polvos de aluminio, tales como Silvet LR10, Silvet LR20, Silvet LR30, Silvet ET917 o Silvet ET1630 (todos de Silberline) , Ultrastar GX 2550 (de Eckart) , Metasheen 1015 (de Wolstenholme) o Rotosafe 751 o Rotosafe 700 (ambos de Eckart) ; negro de humo, tal como Printex XE2, Printex 3 o Printex L (todos de Degussa) o Pro-Jet 900 NP Bx2005 (de Avecia) ; dióxido de titanio y carbonato de calcio.

También es posible usar una combinación de materiales sensibles al láser de tal manera que uno cualquiera de los varios tipos de láseres sea eficaz en el marcado según el procedimiento de la presente invención.

Otros sistemas de láser pueden ser capaces de usar alguno de los materiales sensibles al láser anteriores o pueden usar otros. Sin embargo, estos materiales se conocen bien por los expertos en la técnica.

No existe limitación particular con respecto a la naturaleza de la tinta en la presente invención, y puede usarse cualquier tinta conocida para su uso en la impresión de películas de plástico flexibles, sujeto sólo a la limitación, tal como se explicó anteriormente, de que debe poder eliminarse mediante el calor generado en el material sensible al láser por la radiación láser. Los ejemplos preferidos de tales tintas incluyen aquéllas que comprenden: tintas a base de nitrocelulosa (NC) , tintas a base de poli (butirato de vinilo) (PVB) , tintas a base de poliuretano (PUR) , tintas a base de acetato-propionato de celulosa (CAP) , tintas a base de poli (cloruro de vinilo) (PVC) , tintas a base de poliamida (PA) , tintas a base de agua.

La composición de tales tintas se describe en más detalle en "The Printing Ink Manual", 5ª edición, editado por R. H. Leach *et al.*, publicado por Chapman & Hall en 1993, cuya descripción se incorpora al presente documento como referencia. Se apreciará que las tintas, por su misma naturaleza, incluyen necesariamente al menos un pigmento.

El material sensible al láser también puede aplicarse como parte de un recubrimiento esencialmente transparente sin pigmento. La formulación de estos recubrimientos es esencialmente similar a la de las tintas, pero con la ausencia de pigmento coloreado.

Si el material sensible al láser se incorpora en una tinta o en un recubrimiento no pigmentado, está presente preferiblemente en una cantidad de desde el 1 hasta el 40%, más preferiblemente desde el 5 hasta el 20% y lo más preferiblemente desde el 10 hasta el 15% en peso de toda la composición.

Se facilitan ejemplos de composiciones que pueden usarse en la presente invención en la siguiente tabla 1 (tintas) y la tabla 2 (recubrimientos sin pigmento) , en las que el material sensible al láser al que se hace referencia puede ser cualquiera de los materiales sensibles al láser mencionados anteriormente.

TABLA 1

	Tinta a base de NC	Tinta a base de NC 2	Tinta a base de PVB	Tinta a base de CAP	Tinta a base de PVC
NC	10	12			
Polivinilbutiral			10		
Poli (vinil metil éter)			5		
Poli (cloruro de vinilideno)					12
Acetato propionato de celulosa				9	
Poliamida					
Uretano	6				
Acrilato				5	
Disolución acrílica					
Emulsión acrílica					
Emulsión de copolímero estireno-acrílico					
Desespumante					
Agente de nivelación					
Agente dispersante	2	2	2	2	2
Promotor de la dhesión	1				
Plastificante monomérico	3	5			
Laca					
Pigmento	20	20	20	20	20
Acetato de etilo	21,5	20,5		11,5	44
Etanol	21,5	20,5	45	34,5	
Isopropanol					
n-Heptano					
Agua					
Aditivo sensible al láser	15	20	18	18	22
Total	100	100	100	100	100
	Tinta a base de PA	Tinta a base de agua 1	Tinta a base de agua 2	Tinta a base de agua 3	
NC					
Polivinilbutiral					
Poli (vinil metil éter)					
Poli (cloruro de vinilideno)					
Acetato propionato de celulosa					
Poliamida	30				
Uretano					
Acrilato					
Disolución acrílica					
Emulsión acrílica		50			
Emulsión de copolímero estireno-acrílico			50		
Desespumante		0,5	0,5		1
Agente de nivelación		3	3		1
Agente dispersante	2	2	2		2
Promotor de la dhesión					
Plastificante monomérico					
Laca					20
Pigmento	20	15	15		15
Acetato de etilo					
Etanol					
Isopropanol	17,25				
n-Heptano	5,75				
Agua		19,25	14,5		51
Aditivo sensible al láser	25	10	15		10
Total	100	100	100		100

Tabla 2

	Recubrimiento a base de NC1	Recubrimiento a base de NC 2	Recubrimiento a base de NC3	Recubrimiento a base de PVB	Recubrimiento a base de CAP
NC	10	8	5		
Polivinilbutiral				15	
Poli (vinil metil éter)			5		
Poli (cloruro de vinilideno)					
Acetato propionato de celulosa					9
Poliamida					
Uretano	6				
Acrilato		5			5
Disolución acrílica					
Emulsión acrílica					
Emulsión de copolímero estireno-acrílico					
Desespumante					
Agente de nivelación					
Agente dispersante					
Promotor de la dhesión	1				
Plastificante monomérico					
Laca			15		
Pigmento					
Acetato de etilo	36,5	25	17		15
Etanol	36,5	50	51	77	61
Isopropanol					
n-Heptano					
Agua					
Aditivo sensible al láser	10	12	7	8	10
Total	100	100	100	100	100
	Recubrimiento a base de PV	Recubrimiento a base de PA	Recubrimiento a base de agua 1	Recubrimiento a base de agua 2	Recubrimiento a base de agua 3
NC					
Polivinilbutiral					
Poli (vinil metil éter)					
Poli (cloruro de vinilideno)	12				
Acetato propionato de celulosa					
Poliamida		30			
Uretano					
Acrilato					
Disolución acrílica			59	59	
Emulsión acrílica			22,5		
Emulsión de copolímero estireno-acrílico					
Desespumante				22,5	
Agente de nivelación			0,5	0,5	0,5
Agente dispersante			3	3	4
Promotor de la dhesión					
Plastificante monomérico					
Laca					30
Pigmento					
Acetato de etilo	83				
Etanol					
Isopropanol		41,25			
n-Heptano		13,75			
Agua			5	6	55,5
Aditivo sensible al láser	5	15	10	9	10
Total	100	100	100	100	100

No existe una limitación particular con respecto a la naturaleza de la película de plástico usada como el sustrato en el procedimiento de la presente invención, y puede usarse cualquier material de plástico usado comúnmente en la industria, especialmente para envoltorios de alimentos. Ejemplos de tales materiales incluyen polímeros orgánicos sintéticos y semisintéticos, tales como acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa (CAB), celofán, poli (cloruro de vinilo) (PVC), poli (fluoruro de vinilo), poli (cloruro de vinilideno) (PVDC), polietileno, polipropileno (PP), poliamidas, poliésteres, poli (óxido de fenileno), poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (tereftalato de butileno) (PBT), poli (metacrilato de metilo), polimetilpenteno (TPX), polivinilacetato, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), policarbonato, poliestireno, poliétersulfona, poliétercetona, poliimidas y copolímeros y/o mezclas de los mismos. Si se desea, pueden recubrirse películas fabricadas a partir de cualquiera de estos polímeros con materiales de recubrimiento bien conocidos en la técnica, y/o pueden laminarse en una película o películas fabricadas de los mismos polímeros o diferentes. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de tales materiales plásticos en textos de referencia habituales, tales como "Plastic Films", 3ª Edición, por J. H. Briston, publicado por Longman Group en 1989.

Si se desea, puede recubrirse el sustrato con una capa de coloración impermeable a la radiación láser, de modo que se proporcione una capa de un color contrastante a la que se aplica posteriormente la tinta.

Cuando se elimina la tinta por la acción térmica según el procedimiento de la invención, se verá la capa inferior, impermeable al láser como un color contrastante y formará las marcas impresas generadas por el láser. Alternativamente, la capa de recubrimiento de tinta que se elimina selectivamente puede ser coloreada, de modo que cuando se elimina, se ve el color nativo del sustrato como un contraste.

Una vez que se ha aplicado la tinta al sustrato que comprende la película de plástico flexible, se cura o se seca para formar una capa coherente sobre el sustrato. Si se desea, pueden laminarse una o más películas de material plástico adicionales en el sustrato recubierto. Éste puede ser cualquiera de los polímeros enumerados anteriormente, pero debe ser transparente a la radiación del láser empleado. Si se lamina otra película encima de la tinta, y la tinta emite gases o experimenta de otro modo un aumento de volumen al calentarse por el calor resultante de la absorción de la energía láser por el material sensible al láser, se elevará la parte de la película laminada por encima de las marcas, proporcionando así un efecto de grabado en relieve que sería difícil de conseguir de otro modo y que puede ser muy deseable.

Por tanto, la presente invención puede proporcionar películas de plástico flexibles delgadas que pueden recubrirse de muchas maneras. Los ejemplos de éstas incluyen:

1. La película puede recubrirse con una sola capa de una tinta que contiene el material sensible al láser;
2. La película puede recubrirse con una capa de material sensible al láser, que, a su vez, se recubre con una capa de tinta;
3. La película puede recubrirse con una capa de tinta, que, a su vez, se recubre con una sola capa de una tinta que contiene el material sensible al láser;
4. La película puede recubrirse con una capa de tinta, que, a su vez, se recubre con una capa de material sensible al láser, recubriéndose ésta con una capa de tinta.

En términos generales, se prefiere que o bien el material sensible al láser se mezcle con la tinta o bien que la tinta y el material sensible al láser estén en capas separadas, pero asociadas, estando la capa de tinta que va a eliminarse mediante el procedimiento de la presente invención en el lado de la capa de material sensible al láser alejada del sustrato.

Puede recubrirse cualquiera de las anteriores con capas adicionales de material, por ejemplo, barniz, siempre que cualquiera de tales capas adicionales sea transparente o esencialmente transparente, a la radiación láser.

Además, si se desea, la película puede recubrirse con una o más de otras capas de materiales, tales como tintas, barnices y similares, antes de recubrirse con la primera capa según la presente invención.

En la realización de la presente invención en la que un material sensible al láser es o está asociado con un material que desprende gas cuando se calienta, éste puede ser el material sensible al láser que desprende gas.

Alternativamente, el material sensible al láser puede estar asociado con, por ejemplo mezclado con, otro material que desprende gas. Entonces se recubre el material con una capa impermeable a gases, que puede ser cualquier material conocido de este tipo. Como resultado, cuando se exponen a radiación láser, las partes expuestas emiten un gas. Sin embargo, éste queda atrapado por la capa de recubrimiento, y, como resultado, forma burbujas minúsculas bajo la capa de recubrimiento. Éstas pueden percibirse tanto a simple vista como al tacto y proporcionan un aspecto grabado en relieve deseable, adecuado para la escritura Braille o Moon.

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

Ejemplo 1

- 5 Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de polipropileno orientado (OPP) transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	22
Etanol	32
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Plastificante Plastifiant 1026 de SNPE	10
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

- 10 La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 2

- 15 Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	22
Etanol	32
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Plastificante Plastifiant 1026 de SNPE	10
Iriodin LS 800 de Merck	10
Total	100

- 20 La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 3

- 25 Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10
Acetato de etilo	36,5
Etanol	36,5
Uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión Lutonal M40 de BASF	1,0
Caolín	10,0
Total	100

- 30 La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 4

- 35 Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Polivinilbutiral, Pioloform BN18 de Wacker	15
Etanol	75
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 5

Se imprimió un recubrimiento a base de agua sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Disolución acrílica Joncryn 678 de Jonson	59,0
Emulsión acrílica Joncryn 80 de Jonson	22,5
Agua	5,0
Desespumante TPE714 de Henkel	0,5
Agente de nivelación Surfynol SE-F de Air Products	3,0
Iriodin LS 825 de Merck	10,0
Total	100,0

La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 6

Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobreimprimió con una tinta amarilla a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	17
Etanol	27
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Plastificante Plastifant 1026 de SNP	10
Iriodin LS 800 de Merck	10
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

La tinta cian era Europa yellow de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG o CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 7

Se imprimió una tinta blanca a base de nitrocelulosa sobre poli (tereftalato de etileno) (PET) transparente, y se sobreimprimió con una tinta magenta sensible al láser a base de disolvente. La formulación de la tinta magenta sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento magenta, Symular Brilliant 363SD de DIC	18,0
Iriodin LS 825 de Merck	15,0
Total	100,0

La tinta blanca era Europa white de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta magenta de las regiones expuestas al rayo láser, mientras que la película con tinta blanca no se había eliminado por el láser.

Ejemplo 8

Se imprimió una tinta naranja a base de acetato-propionato de celulosa sobre polipropileno (PP) transparente, y luego se sobreimprimió con un recubrimiento sensible al láser a base de disolvente, que, a su vez, se sobreimprimió

con tinta verde a base de acetato-propionato de celulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	22
Etanol	32
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Plastificante Plastifiante 1026 de SNPE	10
Iriodin LS 825	10
Total	100

- 5 La tinta naranja era Europa orange de Sun Chemical. La tinta verde era Europa green de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas puesto que la tinta naranja no se eliminó por el láser y dio contraste a la tinta verde que se había eliminado.

Ejemplo 9

- 10 Se imprimió un recubrimiento sensible al láser a base de polivinilbutiral sobre PET y se sobreimprimió con una tinta roja a base de polivinilbutiral. Se laminó esta película con un adhesivo de dos componentes sobre polietileno (PE). a formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

Polivinilbutiral Pioloform BN18 de Wacker	15
Etanol	75
Iriodin LS825	10
Total	100

- 15 La tinta roja era Optiprint red de Sun Chemical. El adhesivo era Mor-Free 402A/Mor-Free C79 de Rohm & Haas. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta roja de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 10

- 20 Se sobreimprimió una tinta blanca a base de nitrocelulosa impresa sobre PET con un recubrimiento sensible al láser a base de nitrocelulosa y una tinta amarilla a base de polivinilbutiral. Se laminó esta película con un adhesivo de dos componentes, sin disolvente sobre PP. La formulación del recubrimiento sensible al láser era (partes en peso):

25

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,5
Acetato de etilo	36,5
Etanol	36,5
Uretano, Surkopak SE-F de SNPE	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Iriodin LS 825	10,0
Total	100,0

- 30 La tinta blanca era Europa white de Sun Chemical. La tinta amarilla era Optiprint yellow de Sun Chemical. El adhesivo a base de disolvente era Herberts EPS71-72/KS65 de Herberts. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta amarilla de las regiones expuestas al rayo láser.

Ejemplo 11

- 35 Se imprimió un verde sensible al láser a base de nitrocelulosa sobre poliamida (PA) . La formulación de la tinta verde sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento verde, Sunfast green 264-5504 de Sun Chemical	18,0
Iriodin LS 825 de Merck	15,0
Total	100,0

Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta verde de las regiones expuestas al rayo láser.

5 Ejemplo 12

Se imprimió una tinta azul sensible al láser a base de nitrocelulosa sobre PA. La formulación de la tinta azul sensible al láser era (partes en peso):

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento azul, Fastogen blue 5412 SD de DIC PB1 15:4	18,0
Iriodin LS 800 de Merck	15,0
Total	100,0

10

Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser.

15 Ejemplo 13

Se imprimió una tinta azul sensible al láser a base de polivinilbutiral sobre PA. La formulación de la tinta azul sensible al láser era (partes en peso):

20

Polivinilbutiral, Pioloform BN18 de Wacker	15
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	5,0
Etanol	52,0
Pigmento azul, Heliogen blue 7086 de BASF, PB1 15:3	18,0
Iriodin LS 800 de Merck	15,0
Total	100

Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser.

25

Ejemplo 14

Se imprimió una tinta azul sensible al láser a base de agua sobre PA. La formulación de la tinta azul sensible al láser era (partes en peso):

30

Emulsión acrílica Joncryn 80 de Jonson	50,0
Agua	14,5
Desespumante TPE714 de Henkel	0,5
Agente de nivelación Surfynol SE-F de Air Products	3,0
Pigmento, Meghafast Blue BD909 de Meghmani, PB1 15:3	17,0
Iriodin LS 825 de Merck	15,0
Total	100,0

Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser.

35 Ejemplo 15

Se imprimió una tinta amarilla sensible al láser a base de nitrocelulosa sobre PA. La formulación de la tinta amarilla sensible al láser era (partes en peso):

40

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	16,0
Etanol	16,0
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento amarillo Permanet yellow P-GRL06 de Clariant	18,0
Iriodin LS 825 de Merck	10,0
Iriodin LS 800 de Merck	10,0
Total	100,0

Tras la exposición a un láser de Nd:YAG o CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser.

5

Ejemplo 16

Se imprimió una tinta naranja a base de nitrocelulosa sensible al láser sobre PET. Se laminó la película con un adhesivo de dos componentes sobre PE. La formulación de la tinta naranja sensible al láser era (partes en peso):

10

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento naranja Diacetanil orange 3426C de Cappelle	18,0
Iriodin LS 825 de Merck	15,0
Total	100,0

El adhesivo era Mor-Free 402A/Mor-Free C79 de Rohm & Haas. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta naranja de las regiones expuestas al rayo láser.

15

Ejemplo 17

Se imprimió una tinta blanca a base de polivinilbutiral sobre PE, y se sobreimprimió con tinta violeta a base de polivinilbutiral sensible al láser. Se laminó esta película con adhesivo a base de agua sobre PP. La formulación de la tinta violeta sensible al láser era (partes en peso):

20

Polivinilbutiral, Pioloform BN18 de Wacker	10
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	5
Etanol	53
Pigmento azul, Heliogen blue BD909 de BASF	17
Iriodin LS 825	15
Total	100

La tinta blanca era Europa white de Sun Chemical. El adhesivo a base de agua era Aqua-LAM 300A/Aquabond 444C de Rohm & Haas. Tras la exposición a un láser de Nd:YAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta violeta de las regiones expuestas al rayo láser.

25

Ejemplo 19

Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de PET retráctil, y luego se sobreimprimió con una tinta blanca a base de nitrocelulosa. Se retrajo la película sobre una botella de vidrio en la que el lado impreso tiene contacto con la botella. La formulación del recubrimiento sensible al láser era:

30

Polivinilbutiral, Pioloform BN18 de Wacker	15
Etanol	75
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

La tinta blanca era Europa white de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de NdYAG, eran visibles marcas oscuras como resultado de la eliminación de la tinta blanca de las regiones de la película expuestas al rayo láser. Se transfirió la tinta a la superficie de la botella, de modo que fue visible una copia de las marcas tras la eliminación de la película. Esto puede usarse como característica de seguridad.

Ejemplo 20

Se imprimió una tinta azul sensible al láser a base de nitrocelulosa sobre PET retráctil. Se retrajo la película sobre una botella de PET en la que el lado impreso estaba en contacto con la botella. La formulación de la tinta azul sensible al láser era:

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento azul, Fastogen blue 5412 SD de DIC PB1 15:4	18,0
Iriodin LS 800 de Merck	15,0
Total	100,0

Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser. Se transfirió la tinta a la superficie de la botella, de modo que fue visible una copia de las marcas tras la eliminación de la película. Esto puede usarse como característica de seguridad.

Ejemplo 21

Se imprimió un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser sobre una película de OPP transparente, y luego se sobrep imprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. Se aplicaron las mismas capas de recubrimiento a papel. La película impresa envolvía el papel impreso. La formulación del recubrimiento sensible al láser era:

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	22
Etanol	32
Plastificante, Plastifiant 1026 de SNPE	10
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

La tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. La exposición al láser fue parcialmente sobre la película y parcialmente sobre el papel. Tras la exposición a un láser de NdYAG, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta cian de las regiones de la película y el papel expuestas al rayo láser. Esto puede usarse como característica de seguridad.

Ejemplo 22

Se imprimió una tinta amarilla a base de nitrocelulosa sobre una película de polivinilacetato como microtexto. Luego se sobrep imprimió con una tinta azul sensible al láser a base de disolvente. La formulación de la tinta azul sensible al láser era:

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	10,0
Acetato de etilo	18,5
Etanol	18,5
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	10,0
Resina de uretano, Surkopak 5244 de Tennants Inks	6,0
Promotor de la adhesión, Lutonal M40 de BASF	1,0
Plastificante, ftalato de dioctilo de BASF	3,0
Pigmento azul, Fastogen blue 5412 SD de DIC PB1 15:4	18,0
Iriodin LS 800 de Merck	15,0
Total	100,0

La tinta amarilla era Europa yellow de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser. Dentro de las marcas, formadas por la eliminación de la tinta azul, era visible el microtexto amarillo de debajo. Esto puede usarse como característica de seguridad.

5

Ejemplo 23

Se imprimió una tinta amarilla a base de nitrocelulosa sobre una película de OPP transparente como microtexto. Luego se sobreimprimió con un recubrimiento a base de disolvente sensible al láser que se sobreimprimió con una tinta cian a base de nitrocelulosa. La formulación del recubrimiento sensible al láser era:

10

Nitrocelulosa, Nitro CA4 A15 de Bergerac	11
Acetato de etilo	22
Etanol	32
Plastificante, Plastifiant 1026 de SNPE	10
Metoxipropanol, Dowanol PM de Dow	15
Iriodin LS 825 de Merck	10
Total	100

La tinta amarilla era Europa yellow de Sun Chemical, la tinta cian era Europa cyan de Sun Chemical. Tras la exposición a un láser de CO₂, eran visibles marcas como resultado de la eliminación de la tinta azul de las regiones expuestas al rayo láser. En las marcas, formadas por la eliminación de la tinta azul, era visible el microtexto amarillo de debajo. Esto puede usarse como característica de seguridad.

15

Ejemplo 24

20

Se imprimió un recubrimiento sensible al láser a base de polivinilbutiral sobre PE. Se laminó esta película sobre PET usando un adhesivo de 2 compuestos. La formulación del recubrimiento sensible al láser era:

Polivinilbutiral, Pioloform BN18 de Wacker	15
Etanol	75
Iriodin LS 825	10
Total	100,0

Tras la exposición a un láser de NdYAG, eran visibles y tangibles marcas como resultado de las burbujas, formadas entre las dos películas de plástico, producidas por la destrucción térmica del recubrimiento sensible al láser. Puede influirse en la intensidad de la formación de burbujas mediante la potencia del láser. También pueden sentirse estas marcas por personas ciegas. Por tanto, pueden usarse como escritura Braille o Moon.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para marcar una película de plástico flexible útil para envasado usando un láser, procedimiento que comprende las etapas de: aplicar a una superficie de un sustrato que comprende dicha película de plástico flexible en una o más capas, una tinta en asociación con un material sensible al láser; donde la tinta incluye al menos un pigmento; secar la tinta; exponer partes de la tinta a radiación láser a una longitud de onda a la que dicho material sensible al láser es sensible de modo que la radiación láser absorbida por el material sensible al láser calienta y elimina térmicamente la tinta, de modo que hace que aparezcan marcas sobre las partes expuestas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material sensible al láser se aplica al sustrato y entonces una capa de dicha tinta se aplica sobre el material sensible al láser.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha tinta contiene dicho material sensible al láser.
4. Procedimiento para marcar una película de plástico flexible útil para envasado usando un láser, procedimiento que comprende las etapas de: aplicar a una superficie de un sustrato que comprende dicha película de plástico flexible, un material sensible al láser que es o está asociado con un material que genera gas con el calentamiento; recubrir el material sensible al láser con una capa impermeable a gases; exponer partes del material sensible al láser a radiación láser a una longitud de onda a la que dicho material sensible al láser es sensible de modo que la radiación láser absorbida por el material sensible al láser calienta y hace que se genere el gas que queda atrapado por el recubrimiento y como resultado forma burbujas minúsculas por debajo del recubrimiento, de modo que se forman marcas elevadas que aparecen sobre las partes expuestas.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho láser es un láser de CO₂.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho material sensible al láser es mica, partículas de mica recubiertas con óxido de metal, polvo de aluminio, negro de humo, caolín u otro silicato, dióxido de titanio o carbonato de calcio.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho láser es un láser de Nd:YAG.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho material sensible al láser es mica, partículas de mica recubiertas con óxido de metal, polvo de aluminio, negro de humo, dióxido de titanio o carbonato de calcio.