



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 320 212**

⑤① Int. Cl.:
A22C 13/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **03766299 .6**

⑨⑥ Fecha de presentación : **25.07.2003**

⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1524909**

⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

⑤④ Título: **Soporte flexible que se puede marcar con láser.**

③⑩ Prioridad: **31.07.2002 DE 102 35 018**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2009

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2009

⑦③ Titular/es: **Merck Patent GmbH**
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

⑦② Inventor/es: **Raupach, Roland y**
Eymann, Rolf

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 320 212 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).

ES 2 320 212 T3

DESCRIPCIÓN

Soporte flexible que se puede marcar con láser.

5 La presente invención se refiere a la inscripción láser de una capa de soporte interior flexible de un soporte con múltiples capas, que se destaca porque la inscripción láser de la capa interior de envasado se realiza a través de una o más capas de soporte exteriores, flexibles e inactivas frente al láser que están separadas o se pueden separar unas de otras.

10 La marcación con láser sin contacto, muy rápida y flexible de soportes de plástico está creciendo en importancia. De esta manera, a menudo se deben aplicar fechas de caducidad, códigos de barras, logotipos de empresa, números de serie, etc. sobre plásticos o láminas de plástico. Como consecuencia, en los documentos DE 19630478 o DE 19810952, los soportes alimentarios de una o varias capas basados en polímeros naturales y/o sintéticos se convierten en soportes que se pueden marcar con rayos láser mediante la adición de un pigmento sensible al láser.

15 Sin embargo, el procedimiento descrito en el documento DE 19810952 no es adecuado para soportes con múltiples capas como, por ejemplo, las bolsas dobles. Normalmente, en el envasado, las bolsas dobles de plástico consisten en dos bolsas colocadas una dentro de la otra. La inscripción de la bolsa interior se realiza a mano o mediante una etiquetadora automática que aplica una etiqueta previamente impresa en la bolsa interior. A continuación, después de llenar la primera bolsa, ésta se coloca dentro de la segunda. Cuando el cliente utiliza estas bolsas dobles, puede retirar la bolsa exterior, en caso de que esté sucia, y la bolsa interior limpia se puede transferir a producción para proceder al vaciado. El etiquetado realizado previamente en la bolsa de plástico interior sirve para identificar el producto que contiene y para cumplir los requisitos de seguridad cuando contiene productos peligrosos, incluso después de retirar la bolsa exterior con la etiqueta de producto.

25 Un inconveniente de este procedimiento es que el etiquetado manual de la bolsa interior provoca unos gastos de personal muy elevados y, por eso, sólo se puede justificar económicamente en el caso de lotes de producción muy pequeños. Además de las bolsas dobles aquí descritas, que consisten en dos bolsas previamente producidas en serie y que se colocan una dentro de la otra de forma manual, en el mercado existe una bolsa de plástico doble que presenta una técnica especial de producción y cierre, de modo que cuando se retira la bolsa exterior tras la apertura, queda disponible una bolsa interior limpia, pero esta vez todavía cerrada. En este caso, el problema es que tras retirar de la bolsa exterior, que normalmente también lleva la etiqueta de producto, la bolsa interior no presenta ninguna inscripción que permita al usuario identificar el contenido.

30 Algunos datos de producto necesarios, como por ejemplo el número de lote, el número de artículo, la fecha de envasado, etc., se conocen justo antes del envasado y normalmente se aplican en la etiqueta exterior o en la cara exterior de la bolsa mediante un método de marcación adecuado.

40 Las bolsas interior y exterior de una bolsa doble se pueden cerrar y pegar una con otra, parcial o totalmente, por el borde superior. Esta unión facilita la apertura para el proceso de llenado y evita que el contenido se introduzca entre las dos capas de la bolsa.

45 Sin embargo, el inconveniente es que esta unión no permite la inscripción de la bolsa interior ni antes ni después del llenado. Hasta el momento no se puede realizar una marcación de la bolsa interior con los datos necesarios, ni automática ni manualmente, con una rentabilidad suficiente.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es encontrar un método de marcación para soportes flexibles de más de una capa que permita marcar la capa interior a través de la capa exterior, sin marcar ni dañar la capa exterior.

50 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que cuando la capa interior de soportes de plástico flexibles con múltiples capas se dopa con un pigmento y/o aditivo sensible al láser o se aplica una capa sensible al láser sobre la capa interior, en los sistemas con múltiples capas se produce una marcación con elevado contraste mediante exposición a una luz láser, tan sólo sobre la capa interior.

55 Por lo tanto, el objeto de la invención son soportes de plástico flexibles que se pueden marcar con láser, según la reivindicación 1.

60 En la irradiación del soporte, la luz láser atraviesa la capa exterior sin dejar marcas y/o daños y marca o inscribe la capa interior de envasado. Mediante el procedimiento según la invención, en el caso de bolsas dobles es posible marcar la bolsa interior a través de la bolsa exterior y aplicar los datos necesarios, como por ejemplo la cantidad de producto, el número de lote, etc.

65 Mediante el uso de pigmentos o aditivos que absorben la luz láser en la capa de plástico interior, durante la absorción del rayo láser se produce una carbonización o un espumado en la capa a marcar y se obtiene así una marca oscura permanente de elevado contraste.

Las sustancias que absorben luz láser y son adecuadas para la marcación se basan preferentemente en antraceno, pentaeritrol, fosfatos de cobre, hidróxido fosfatos de cobre, por ejemplo la libetenita, disulfuro de molibdeno, óxido de

ES 2 320 212 T3

antimonio (III) y oxiclорuro de bismuto, sustratos en forma de escama, por ejemplo, filosilicatos como, por ejemplo, mica, talco, caolín, escamas de cristal, escamas de SiO₂, naturales o sintéticos, especialmente transparentes o semitransparentes, o escamas sintéticas sin portador. Además, también entran en consideración óxidos metálicos en forma de escama como, por ejemplo, el óxido de hierro, el óxido de aluminio, el óxido de titanio, el dióxido de silicio en forma de escama, los LCP (Liquid Crystal Polymers, polímeros de cristal líquido), los pigmentos holográficos, los pigmentos conductores o las escamas de grafito recubiertas.

Como pigmentos en forma de escama también se utilizan escamas metálicas que pueden estar sin recubrir o bien recubiertas con una o más capas de óxido metálico, siendo las preferidas, por ejemplo, las escamas de Al, Cr, Fe, Au, Ag y acero. Si se deben utilizar escamas metálicas sin recubrir propensas a la corrosión, como por ejemplo las escamas de Al, Fe o acero, preferentemente se recubren con una capa protectora de polímero.

Las sustancias especialmente preferidas son las escamas de mica sin recubrir o recubiertas con uno o varios óxidos metálicos. En este caso, como óxidos metálicos se utilizan óxidos metálicos incoloros de alta refracción como, en particular, el óxido de titanio, el óxido de antimonio (III), el óxido de zinc, el óxido de estaño y/o el óxido de zirconio, o bien óxidos metálicos de color como, por ejemplo, el óxido de cromo, el óxido de níquel, el óxido de cobre, el óxido de cobalto y, en particular, el óxido de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄). Como material absorbente se utiliza con especial preferencia óxido de antimonio (III), solo o combinado con óxido de estaño.

Los pigmentos basados en sustratos en forma de escama transparentes o semitransparentes se describen, por ejemplo, en las patentes y solicitudes de patentes alemanas 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330, 44 41 223, 196 18 569, 196 38 708, 197 07 806 y 198 03 550.

Estos sustratos son conocidos y la mayoría se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo la marca Iridin[®] Laserflair de la empresa Merck KGaA, y/o se pueden preparar mediante los procedimientos estándar conocidos por los expertos.

Las escamas de SiO₂ recubiertas se conocen, por ejemplo, a partir de los documentos WO 93/08237 (recubrimiento por química húmeda) y DE-OS 196 14 637 (proceso CVD).

Los pigmentos con múltiples capas basados en filosilicatos se conocen, por ejemplo, a partir de los escritos de publicación alemanes DE 196 18 569, DE 196 38 708, DE 197 07 806 y DE 198 03 550. Son especialmente adecuados los pigmentos con múltiples capas que presentan la siguiente estructura:

- 35 mica + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
- mica + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂/Fe₂O₃
- 40 mica + TiO₂ + SiO₂ + (Sn, Sb)O₂
- mica + SiO₂ + (Sn, Sb)₂O
- 45 mica + (Sn, Sb)₂O
- escama de SiO₂ + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
- escama de SiO₂ + TiO₂ + SiO₂ + (Sn, Sb)O₂
- 50 escama de vidrio + TiO₂ + SiO₂ + (Sn, Sb)O₂

Las sustancias que absorben luz láser especialmente preferidas son la mica natural o sintética, las escamas de mica recubiertas con TiO₂, los pigmentos conductores, como por ejemplo los sustratos en forma de escama recubiertos con (Sn, Sb)O₂, el antimonio y el óxido de antimonio (III), el antraceno, el pentaeritrol, los hidróxido fosfatos de cobre, el disulfuro de molibdeno, el óxido de antimonio (III) sin dopar o dopado con óxido de estaño y el oxiclорuro de bismuto, así como las mezclas de dichas sustancias.

Mediante la adición de los pigmentos y/o aditivos sensibles al láser en concentraciones de entre 0,05 y 10% en peso, preferentemente entre 0,05 y 6% en peso y, en particular, entre 0,1 y 3% en peso, referido a la capa interior de envasado o referido a la capa sensible al láser que se encuentra sobre la superficie de la capa interior de envasado (por ejemplo, la etiqueta), se consigue un elevado contraste y una elevada nitidez de contornos en la marcación con láser.

Si se utiliza una mezcla de varios pigmentos y/o aditivos diferentes sensibles al láser, la concentración total no debería superar el 10% en peso.

La concentración de los pigmentos y/o aditivos sensibles al láser depende del sistema plástico utilizado. La pequeña proporción de pigmento o aditivo no modifica el sistema plástico, o sólo lo hace de forma insignificante, y tampoco influye sobre su manipulación.

ES 2 320 212 T3

Las capas interior y exterior del soporte pueden estar formadas por diferentes plásticos o por el mismo plástico. Los plásticos adecuados son, en particular, los plásticos termoestables y los termoplásticos.

5 Las capas interiores y exteriores de los soportes que se pueden marcar con láser pueden estar formadas por los conocidos termoplásticos o plásticos termoestables como se describe, por ejemplo, en Ullmann, vol. 15, pág. 457 y siguientes, Ed. VCH. Especialmente adecuados son el polietileno, el polipropileno, las poliamidas, los poliésteres, los ésteres de poliéster, los ésteres de poliéter, los éteres de polifenileno, los poliacetales, el polibutilen-ter-ftalato, el polimetilmetacrilato, el polivinilacetato, el poliestireno, el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el acrilonitrilo-estireno-acrilóéster (ASA), el acetato de vinilo, el policarbonato, la poliétersulfona y la poliétercetona, así como los copolímeros y/o mezclas de los mismos.

Las capas interiores de envasado del soporte consisten preferentemente en polietileno o polipropileno y, dado el caso, en copolímeros con, por ejemplo, acetato de vinilo.

15 Las capas interiores y/o exteriores pueden ser transparentes, o se pueden colorear con tintes todas las capas o, en su caso, solo una. Los tintes permiten variaciones de color de cualquier tipo y no influyen en el resultado de la marcación. Los tintes adecuados son, en particular, los pigmentos de óxidos metálicos con color, como, por ejemplo, el TiO_2 , y los pigmentos y colorantes orgánicos. Se suelen utilizar los tintes en cantidades de entre 0 y 6% en peso aplicados sobre la capa de soporte.

20 La marcación de la capa interior de envasado se hace posible mediante la incorporación en el plástico de pigmentos y/o aditivos sensibles al láser o mediante la aplicación de una capa que se puede marcar sobre la superficie de la capa interior. Esta capa que se puede marcar, que contiene pigmentos y/o aditivos sensibles al láser, se aplica sobre la capa interior mediante técnicas convencionales como, por ejemplo, la coextrusión, el barnizado, el recubrimiento o la impresión. Preferentemente, la capa que se puede marcar con láser se aplica sobre la lámina interior mediante coextrusión de una pasta de coextrusión que contiene el pigmento que se puede marcar con láser. Además, se puede pegar sobre la lámina interior una etiqueta que contenga pigmentos sensibles al láser.

30 Los soportes son fundas o láminas de embalaje o alimentos con, como mínimo, dos capas de soporte, o tres o cuatro. Las capas de soporte son preferentemente láminas y láminas ensambladas.

35 Las láminas pueden ser monolíticas o láminas de extrusión con múltiples capas preparadas, por ejemplo, mediante procedimientos de film soplado o calandra de moldeo (*chill-roll*). Además, las capas de soporte, como, por ejemplo, las bolsas o las láminas, pueden estar provistas de capas adhesivas y/o capas de barniz.

El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para marcar bolsas interiores de bolsas dobles, dos o más láminas colocadas una encima de otra en las que las capas individuales no están unidas entre sí por la superficie.

40 La marcación del soporte flexible se lleva a cabo fácilmente. La marcación se realiza en la matriz de plástico mezclando el pigmento y/o aditivo sensible al láser con el granulado de plástico y dando forma bajo la acción de calor. Al granulado de polímero se le puede añadir durante la incorporación de la sustancia sensible al láser, en caso necesario, adhesivos, disolventes orgánicos compatibles con el polímero, estabilizantes y/o surfactantes estables a la temperatura de trabajo. La preparación de granulados poliméricos dopados de este modo normalmente se realiza de forma que el granulado de polímero se introduce en un mezclador adecuado, se humedece con los aditivos convencionales y, a continuación, se añade la sustancia sensible al láser y se mezcla. Normalmente el plástico se colorea mediante un concentrado de color (mezcla madre) o un compuesto. A continuación, la mezcla así obtenida se puede manipular directamente en una extrusora o en una máquina de moldeo por inyección. De este modo el pigmento sensible al láser se distribuye homogéneamente por el plástico.

50 En la aplicación de la capa sensible al láser sobre la superficie de la capa interior de envasado, la sustancia sensible al láser se puede aplicar y/o introducir directamente sobre el plástico a inscribir. El componente absorbente se aplica a la superficie del sistema a marcar mediante técnicas convencionales, como la coextrusión, el barnizado, el pintado, el cepillado, la impresión, el pulverizado, el raspado o la adhesión. Normalmente, el grosor de la capa está entre 0,1 y 10.000 nm, preferentemente entre 10 y 5000 nm, en especial, entre 50 y 3000 nm.

55 Además, también se puede pegar una lámina de plástico dopada con un pigmento sensible al láser sobre la capa interior de envasado. Este procedimiento se utiliza especialmente en la inscripción láser de etiquetas.

60 La inscripción con láser se realiza de forma que la probeta se coloca en la trayectoria de los rayos de un láser de pulsos, preferentemente un láser de CO_2 o Nd:YAG. Además, es posible realizar una inscripción con un láser excímero, por ejemplo, mediante una técnica de máscara. Sin embargo, también se pueden obtener los resultados deseados con otros tipos de láser convencionales que presenten una longitud de onda en una región de elevada absorción de la sustancia sensible al láser utilizada. La marcación obtenida se caracteriza por el tiempo de irradiación (o cantidad de pulsos en láseres de pulsos) y la potencia de irradiación del láser, así como del sistema de plástico o sistema de barniz utilizado. La potencia del láser utilizado depende de la aplicación correspondiente y un experto la puede determinar sin más en cada caso.

ES 2 320 212 T3

Normalmente, el láser utilizado tiene una longitud de onda en el rango de 157 nm a 10,6 μm , preferentemente en el rango de 532 nm a 10,6 μm . Se puede mencionar como ejemplo el láser de CO_2 (10,6 μm) y el láser Nd:YAG (1064 o 532 nm) o el láser UV de pulsos. El láser excímero presenta las siguientes longitudes de onda: láser excímero de F_2 (157 nm), láser excímero de ArF (193 nm), láser excímero de KrCl (222 nm), láser excímero de KrF (248 nm),
5 láser excímero de XeCl (308 nm), láser excímero de XeF (351 nm), láser Nd:YAG de frecuencia multiplicada con longitudes de onda de 355 nm (frecuencia triplicada) o de 265 nm (frecuencia cuadruplicada). Se utiliza con especial preferencia el láser Nd:YAG (1064 o 532 nm) y el láser de CO_2 . Las densidades de energía del láser utilizado se encuentran normalmente en el rango de 0,3 mJ/cm^2 a 50 J/cm^2 , preferentemente de 0,3 mJ/cm^2 a 10 J/cm^2 .

10 Cuando se utilizan láseres de pulsos, la frecuencia de pulsos se encuentra generalmente en el rango de 1 a 30 kHz. En el mercado se encuentran láseres análogos que se pueden utilizar en los procedimientos según la invención.

El uso de soportes flexibles que se pueden marcar con láser se puede aplicar en todos los campos en los que hasta ahora se utilizan para la inscripción de soportes procedimientos convencionales de impresión o etiquetas, por ejemplo
15 en el envasado en el sector de la alimentación, en el caso de productos farmacéuticos o en el sector de los juguetes. Las marcaciones en soportes se caracterizan porque son resistentes al lavado y a los rasguños, son estables en los posteriores procesos de esterilización y se pueden aplicar de forma higiénicamente limpia en el proceso de marcación.

Los siguientes ejemplos deberían explicar la invención, pero sin restringirla. Los porcentajes indicados son porcentajes en peso.
20

Ejemplos

Ejemplo 1

25 Se coextruye una lámina interior ensamblada de polietileno, con 80 μm de grosor de capa. Se aplica un 2,0% en peso de Iriodin[®] LS 825 (pigmento conductor sensible al láser de la empresa Merck KGaA) sobre la cara exterior blanca de la lámina interior, mientras que la cara interior, que está en contacto con el producto, de la lámina interior no contiene ningún pigmento ni colorante.
30

La adición del pigmento sensible al láser se realiza mediante una mezcla madre para obtener una distribución homogénea. La lámina exterior consiste en polietileno, con 140 μm de grosor de capa. La lámina es transparente y se elabora sin pigmento sensible al láser.

35 Ambas láminas se convierten en bolsas, de modo que la bolsa interior presenta la cara exterior pigmentada con láser, mientras que la bolsa exterior es transparente y está pegada con la bolsa interior por el borde superior. Esta unión no permite realizar un etiquetaje de la bolsa interior justo antes del llenado, ya que no se puede acceder a la bolsa interior. Sin embargo, justo antes del llenado de la bolsa, es posible realizar una inscripción totalmente variable y duradera sobre la capa de soporte pigmentada exterior de la lámina interior con un láser Nd:YAG a una longitud de
40 onda de 1064 nm. La inscripción resultante presenta un elevado contraste y se puede leer bien.

45

50

55

60

65

ES 2 320 212 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Soporte flexible de plástico que se puede marcar con láser en forma de bolsa doble, **caracterizado** porque está formado por una capa interior de envasado flexible, es decir, una bolsa interior, y una o más capas de soporte exteriores inactivas frente al láser que se pueden separar o que están separadas entre sí, es decir, una bolsa exterior, en la que las bolsas individuales no están unidas una con otra por toda la superficie y la bolsa interior contiene uno o más pigmentos o aditivos sensibles al láser.
- 10 2. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa interior de envasado contiene como pigmento o aditivo sensible al láser antraceno, pentaeritrol, fosfatos de cobre, hidróxido fosfatos de cobre, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio (III), oxiclورو de bismuto, filosilicatos, escamas de vidrio, escamas de SiO₂, escamas de óxido metálico, pigmentos conductores, pigmentos holográficos, pigmentos nacarados, óxido de estaño dopado con antimonio, escamas de grafito recubiertas o mezclas de los mismos.
- 15 3. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el filosilicato es mica, caolín o talco naturales o sintéticos.
- 20 4. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el pigmento nacarado está basado en escamas de mica, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ o escamas de vidrio.
- 25 5. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el pigmento nacarado es un pigmento de mica recubierto con TiO₂.
- 30 6. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el pigmento conductor es un sustrato en forma de escama recubierto con (Sn, Sb)O₂.
- 35 7. Soporte flexible que se puede marcar con láser según una de las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizado** porque la proporción de pigmento y/o aditivo sensible al láser de la capa interior de envasado es de 0,05 a 10% en peso referido a la capa de soporte o en relación a la capa superficial dopada para láser de la capa de soporte.
- 40 8. Soporte flexible que se puede marcar con láser según las reivindicaciones de la 1 a la 7, **caracterizado** porque el plástico es un plástico termoestable o un termoplástico.
- 45 9. Soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 8 se **caracteriza** porque el plástico consiste en polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, éster de poliéster, éster de poliéter, éter de polifenileno, poliacetal, polibutilen-ter-ftalato, polimetilmetacrilato, polivinilacetal, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilóéster (ASA), acetato de vinilo, policarbonato, poliétersulfona y poliétercetona, así como en los copolímeros y/o mezclas de los mismos.
- 50 10. Proceso de inscripción y marcado de un soporte flexible en forma de una bolsa doble, según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9, que consiste en una bolsa interior, es decir, una capa de soporte interior flexible que se puede marcar con láser, y una bolsa exterior, es decir, una bolsa exterior flexible inactiva frente al láser, **caracterizado** porque se introduce un pigmento y/o aditivo sensible al láser en la bolsa interior o se aplica sobre la superficie y se realiza la inscripción láser de la bolsa interior a través de la bolsa exterior, marcando sólo la bolsa interior.
- 55 11. Proceso de inscripción y marcado de un soporte flexible que se puede marcar con láser según la reivindicación 10, **caracterizado** porque se utiliza un láser de CO₂ o Nd:YAG.
- 60 12. Soporte flexible que se puede marcar con láser en forma de una bolsa doble según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9 rotulado y marcado según el procedimiento de la reivindicación 10.
- 65