



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 592**

51 Int. Cl.:
B41M 5/26 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00978111 .3**
96 Fecha de presentación : **03.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1296837**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

54 Título: **Composición polimérica marcable mediante láser.**

30 Prioridad: **23.11.1999 NL 1013644**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.07.2010

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

72 Inventor/es: **Van Dijk, Saskia, Ingeborg;**
Van Duijnhoven, Frank;
Gelissen, Franciscus, Wilhelmus, Maria;
Udding-Louwrier, Saskia y
Bolink, Hendrik, Jan

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

ES 2 342 592 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

Composición polimérica marcable mediante láser.

5 La invención se refiere a una composición polimérica con marcabilidad por láser mejorada, que contiene un material polimérico de matriz y al menos un colorante sensible a la radiación, y a un método para preparar la composición polimérica. La invención también se refiere a un producto completa o parcialmente fabricado a partir de dicha composición polimérica, a un método para aplicar un marcaje a dicho producto mediante la irradiación con luz láser y al producto marcaje obtenido de esta forma.

10 Esta composición polimérica es conocida a partir de la publicación de patente EP-B-0190997. En este documento se describe un método para marcar un objeto de un material orgánico de alto peso molecular mediante la irradiación con luz láser, en el que se usan diversos colorantes sensibles a la radiación como aditivos que producen decoloración.

15 Dentro del marco de esta invención se entiende que un colorante sensible a la radiación es un colorante que puede cambiar de color por la influencia de la radiación, por ejemplo luz con una longitud de onda en el intervalo del UV cercano y/o visible y/o IR cercano, originada, por ejemplo, a partir de un láser. En este documento, el cambio de color se entiende como un cambio del espectro de absorción en el intervalo UV/VIS, de modo que bajo la luz visible o UV incidente puede observarse un cambio, como por ejemplo, la obtención de otro color, la pérdida de color (blanqueo) o la formación de color a partir de un estado (prácticamente) incoloro.

20 Los colorantes se clasifican normalmente en las tres categorías siguientes: pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y colorantes (o colorantes solventes). La diferencia característica entre pigmentos y colorantes es la diferencia en la solubilidad. Los pigmentos son prácticamente insolubles en el medio en que se utilizan, también en las condiciones de procesamiento. Están compuestos por partículas cristalinas sólidas que deben dispersarse en el polímero de forma física/mecánica. El color de un pigmento no sólo depende de la estructura molecular sino también de la estructura y morfología del cristal. El color de una composición polimérica/pigmento depende, por tanto, de la calidad de la dispersión. Las partículas del pigmento también afectan a menudo a las propiedades mecánicas de una composición y pueden, por ejemplo, producir una reducción de la resistencia al impacto. Generalmente, los pigmentos muestran una buena fotorresistencia y una tendencia baja a la migración.

25 Por otro lado, los colorantes son compuestos solubles en las condiciones de procesamiento y/o en las condiciones de uso. Normalmente muestran una afinidad intrínseca con un sustrato polimérico y pueden, por ejemplo, adsorberse a un sustrato a partir de una solución. Los colorantes pueden mezclarse con polímeros a escala molecular y, como resultado, pueden dar lugar a colores claros y transparentes, con alta intensidad de color. Por tanto, en determinados casos, se prefieren los colorantes a los pigmentos.

30 Aunque la solubilidad depende tanto del medio (polímero) como de las condiciones, los colorantes existentes generalmente siguen clasificándose en el grupo de pigmentos o en el grupo de colorantes (véanse por ejemplo las págs. 944-964 de Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 6, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993, ISBN 0-471-52674-6). Dentro del marco de esta solicitud de patente, se entiende que colorantes son colorantes que se disuelven en el polímero al menos a una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso, en particular el 0,2% en peso e, incluso más en particular, el 0,3% en peso, dependiendo de la combinación colorante/polímero.

35 En la patente EP-B-190997 se utiliza, en particular, al menos un pigmento inorgánico y/o un pigmento orgánico, o un colorante soluble en el polímero en combinación con cargas y/o pigmentos. La desventaja del método conocido de la patente EP-B-190997 para el marcaje con láser es que cuando se utiliza un colorante sensible a la radiación en muchos casos no se obtiene contraste, o sólo se obtiene un contraste muy pequeño, a menos que se añada una carga y/o pigmento. La adición de una carga tiene el inconveniente de que también pueden verse afectadas otras propiedades sin pretenderlo.

40 La mala marcabilidad por láser de composiciones poliméricas con colorantes también está clara, por ejemplo, en el documento EP-A-0327508, en el que se usan colorantes que no son sensibles a la radiación en combinación con pigmentos azo sensibles a la radiación.

45 Adicionalmente, un problema práctico es que un colorante sensible a la radiación en particular puede dar lugar a una buena marcabilidad por láser en un material polimérico de matriz mientras que en otro material polimérico de matriz no produce buena marcabilidad por láser en absoluto. Se entiende que buena marcabilidad láser significa que se produce un marcaje de contraste adecuado a partir de la adecuada irradiación de una superficie con una luz láser, es decir, un marcaje de color o tono diferente y visiblemente distinto al fondo.

50 El objetivo de la invención es proporcionar una composición polimérica que contiene al menos un colorante sensible a la radiación, cuya composición polimérica tiene una buena marcabilidad por láser.

55 Los inventores han logrado sorprendentemente este objetivo ya que la composición polimérica contiene al menos un colorante que puede cambiar de color a través de un proceso fototérmico mediante la irradiación con luz láser y que está presente en forma concentrada en dominios independientes.

Este resultado es sorprendente, generalmente se acepta que los pigmentos muestran una sensibilidad más baja a la radiación, es decir una fotorresistencia mejor, en relación con colorantes solubles debido a la forma intrínseca de sus partículas (véanse, por ejemplo, las págs. 944-964 de la Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology mencionada anteriormente).

Una ventaja de la composición según la invención es el mayor número de colorantes disponibles para el objetivo, ya que además de los pigmentos sensibles a la radiación, ahora también pueden usarse una gran variedad de colorantes sensibles a la radiación, que pueden cambiar el color mediante un proceso fototérmico, para obtener una composición polimérica con buena marcabilidad por láser. Una ventaja adicional de la composición polimérica según la invención es que no es necesario añadir otros compuestos para obtener una buena marcabilidad por láser, como por ejemplo, cargas y/o pigmentos según el método de la patente EP-B-0190997 o, por ejemplo, un componente que absorba IR según el método de la patente US-A-4663518. En una realización preferida la composición polimérica según la invención no contiene materiales auxiliares específicos para mejorar la marcabilidad por láser. Otra ventaja es que basta una cantidad más pequeña de un colorante normalmente caro, ya que es suficiente una concentración alta en dominios independientes en lugar de en la matriz completa.

En este documento se entiende que un proceso fototérmico es un proceso en el que un compuesto absorbe luz de una longitud de onda en particular, de modo que se produce un cambio inducido térmicamente en la conformación o estructura molecular del compuesto. Este cambio puede conseguirse a menudo sólo mediante un aumento de temperatura mediante la administración directa de calor y puede ser reversible o irreversible.

Los dominios en los que el colorante está presente en forma concentrada pueden ser de carácter y origen muy diferente. El colorante puede estar presente en forma prácticamente pura en los dominios, por ejemplo, en forma de cristales, pero también puede estar en forma diluida, por ejemplo, en una mezcla con otro compuesto, como otro polímero.

En una realización preferida, la composición polimérica contiene dominios que sustancialmente consisten en partículas de colorante, ya que la composición polimérica contiene más de un colorante que es soluble en el material polimérico de matriz en las condiciones de uso y/o condiciones de procesamiento.

En otra realización de la invención, los dominios en los que está presente el colorante en forma concentrada están compuestos de partículas previamente preparadas que contienen el colorante, no disolviéndose dichas partículas en el material polimérico de matriz, sino que se dispersan en él. Especialmente adecuadas son, por ejemplo, las partículas encapsuladas de las dimensiones deseadas que contienen el colorante, por ejemplo, las denominadas microcápsulas. Dichas (micro)cápsulas pueden prepararse en las formas conocidas, como se describe, entre otros, en el capítulo pertinente de Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 16, John Wiley & Sons, Nueva York, 1995, ISBN 0-471-52685-1, y las referencias citadas en este. Una ventaja del uso de partículas de colorante encapsuladas es que la solubilidad no depende nunca, o casi nunca, del material polimérico de la matriz en el cual, o las condiciones en las cuales, se han dispersado. Otra ventaja es que también pueden añadirse otros compuestos a las partículas, siempre que la concentración de colorante en las partículas sea tal que la marcabilidad por láser siga siendo satisfactoria y no tenga otros efectos negativos. De esta forma el colorante a menudo caro puede diluirse con un compuesto más barato. También puede obtenerse un efecto positivo añadiendo al colorante, por ejemplo, un compuesto que absorba IR u otro compuesto, de modo que se mejore adicionalmente la marcabilidad por láser.

Otro ejemplo adecuado de estas partículas de colorante encapsuladas "insolubles" es una composición polimérica termoendurecible endurecida que contenga el colorante que se ha molido hasta el tamaño de partícula deseado. Esta composición polimérica termoendurecible endurecida contiene una concentración de colorante tal que la irradiación láser de esta composición produce el cambio de color deseado.

En otra realización adecuada según la invención, los dominios están compuestos de una fase dispersa de una composición polimérica de fases separadas, por ejemplo, el resultado de un proceso de separación de fases entre el polímero que forma la fase continua en el material polimérico de la matriz y otro componente no miscible con este polímero. Este otro componente preferiblemente es otro polímero. Las mezclas de dos o más polímeros generalmente muestran una morfología heterogénea o de fase múltiple, estando normalmente un polímero disperso en una fase continua del otro polímero. El colorante se presenta en forma concentrada en esta fase dispersa. La concentración del colorante en estos dominios es tal que la irradiación con láser de un producto que contiene la composición de esta fase dispersa da lugar al cambio de color deseado. Esta concentración puede ser determinada por un experto en la materia mediante experimentos sencillos.

Las dimensiones de los dominios independientes en los que está presente el colorante en la composición polimérica según la invención pueden variar, en principio, dentro de límites amplios. Para obtener un buen contraste, la sección transversal media mínima de los dominios es de aproximadamente 0,01 micrómetro (μm), más preferiblemente de aproximadamente 0,1 μm y, lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,5 μm . Preferiblemente, la sección transversal media no es mayor de 200 μm y, más preferiblemente, no mayor de aproximadamente 90 μm , de modo que no se formen partículas o defectos superficiales perceptibles al ojo humano sobre el producto fabricado con la composición polimérica.

Ejemplos de colorantes adecuados sensibles a la radiación que pueden cambiar de color mediante un proceso fototérmico por irradiación con luz láser son compuestos de los grupos de colorantes azo y complejos metálicos de los mismos, antraquinona, xanteno, perinona, metina y colorantes de azina, como se describe, entre otros, en el documento WO 94/12352.

Una clase muy adecuada de colorantes sensibles a la radiación es el grupo de los denominados “pigmentos latentes”, que se describen, por ejemplo, en un artículo de Nature, Vol. 388, p. 377 (1997) y en las especificaciones de las patentes US-A-5484943 y US-A-5561232 que se citan en estas. Un pigmento latente se define como un colorante soluble, obtenido por modificación química de un pigmento orgánico, que puede reconvertirse en un pigmento insoluble bajo la influencia de la fuente de energía, calor y/o radiación. Debido a que ambas formas, colorante soluble y pigmento insoluble, muestran un espectro de absorción de luz diferente, esta conversión se produce mediante un cambio de color. Un ejemplo de estos compuestos es N,N'-bis-(*t*-butoxicarbonil)-3,6-difenil-1,4-diceto-pirrol[3,4-C] pirrol, que se convierte de colorante amarillo en pigmento rojo (DPP, o CI Pigment Red 254, véase el artículo mencionado anteriormente en Nature) mediante la rotura de los grupos *t*-butoxicarbonilo. Cambiando la estructura química de la unidad de DPP mediante diferentes grupos sustituyentes, puede influirse sobre las propiedades (color) del pigmento. Si se varía la estructura química del grupo protector, pueden cambiarse la solubilidad y el punto de fusión del colorante. Por ejemplo, un grupo protector apolar grande puede dar lugar a un punto de fusión relativamente bajo y a buena solubilidad en polímeros apolares. La ventaja de estos pigmentos latentes es que tienen un punto de transición bien definido, un cambio de color claro y una forma final estable, lo que da lugar, por ejemplo, a una buena fotorresistencia.

El colorante sensible a la radiación puede usarse, en principio, en un intervalo de concentración amplio, dependiendo entre otras cosas de la solubilidad en el material polimérico de la matriz. La composición polimérica según la invención normalmente contiene de 0,001-25% en peso de colorante. Para un color y contraste suficientes la composición polimérica contiene preferiblemente más del 0,01% en peso y, más preferiblemente, más del 0,1% en peso de colorante. En cuanto a las consideraciones sobre el coste, preferiblemente se utiliza no más del 10% en peso y, más preferiblemente, no más del 5% en peso de colorante. La cantidad óptima de colorante depende entre otras cosas del espesor del objeto o de la capa que contiene la composición polimérica según la invención a la que se aplica el marcaje.

La concentración de colorante en los dominios independientes es, en general, claramente superior que en la matriz (o en la composición polimérica). Si los dominios están compuestos principalmente del colorante, por ejemplo en forma de cristales, la concentración en general es superior al 70% en peso, preferiblemente superior al 80% en peso y, más preferiblemente, superior al 90% en peso. Si además del colorante también se presentan uno o más componentes distintos en los dominios, la concentración se elige de modo que las moléculas de colorante desarrollen localmente demasiado calor debido a la absorción de energía en forma de luz láser que la temperatura necesaria para que se alcance el cambio térmicamente inducido en conformación o estructura y, por tanto, se logre el cambio de color deseado y este calor no se disipe en gran medida. Esta concentración puede ser determinada por un experto en la materia mediante experimentos sencillos. Preferiblemente, la concentración del colorante en los dominios es superior a la solubilidad del colorante en los mismos.

Como material polimérico de la matriz, la composición polimérica según la invención puede contener en principio cualquier polímero o mezcla de polímeros conocidos por los expertos en la materia. Pueden utilizarse termodeformables, plásticos termoendurecible, elastómeros así como biopolímeros. En el documento WO 94/12352, entre otros, se proporcionan ejemplos adecuados.

Preferiblemente se elige un polímero que pueda procesarse a una temperatura inferior a la temperatura a la cual el colorante cambia de color; esto es especialmente importante si este cambio es irreversible. En el caso de polímeros termodeformables, la temperatura de procesamiento es la temperatura a la que el polímero se procesa en la fase de fusión; para un polímero termoendurecible normalmente esta es la temperatura a la cual la composición polimérica se endurece. En una realización especial, el material polimérico de la matriz es un polímero que puede endurecerse mediante irradiación, de modo que la temperatura puede permanecer relativamente baja. Ejemplos disponibles de estos materiales poliméricos de matriz son, por ejemplo, polímeros endurecibles con luz UV, y, en particular, composiciones aglomerantes para pinturas en polvo endurecibles, que se describen, entre otros en el informe RadTech, sept/oct 1996, pág. 13-17 y en las referencias citadas en este.

La composición polimérica puede además contener uno o más de los aditivos habituales, como cargas y agentes de refuerzo para mejorar, por ejemplo, las propiedades mecánicas, estabilizantes, aditivos de procesamiento, retardantes de llama, agentes de dispersión, etc.. Si se desea, la composición polimérica también contiene uno o más colorantes que no son sensibles a la radiación para la luz láser utilizada.

Si se desea, la composición polimérica según la invención puede contener también uno o más pigmentos sensibles a la radiación. Una ventaja de una composición polimérica que contiene varios colorantes sensibles a la radiación es la posibilidad de aplicar un marcaje multicolor, como por ejemplo, el descrito en las especificaciones de las patentes WO 96/35585 y WO 98/19868.

La invención también se refiere a un método para preparar una composición polimérica con marcabilidad por láser mejorada, mezclando el material polimérico de la matriz, el colorante sensible a la radiación y, si se desea,

otros componentes en dichas condiciones de tiempo y temperatura de modo que no se observen cambios de color térmicamente irreversibles en el colorante, en el que se inhibe la disolución del colorante normalmente soluble en el material polimérico de la matriz de modo que el colorante está finalmente concentrado en los dominios separados.

Para preparar la composición polimérica según la invención, pueden utilizarse métodos conocidos por los expertos en la técnica mezclando los componentes, como el colorante encapsulado o no encapsulado, por ejemplo, mezclando con ayuda de un rodillo, un extrusor u otros equipos de mezcla o amasado. También es posible, por ejemplo, mezclar los componentes de la composición polimérica en una solución, una suspensión o una emulsión.

En una realización preferida del método según la invención, los dominios se forman porque se añade más colorante del que es soluble en el material polimérico de la matriz en las condiciones de uso y/o procesamiento. Preferiblemente la temperatura de procesamiento (temperatura de mezclado) es más baja que la temperatura de fusión del colorante, puesto que, por otro lado, puede formarse fácilmente un sistema homogéneo debido a la mayor solubilidad del colorante fundido en el polímero fundido. Si se sigue observando demasiada disolución del colorante, la mezcla puede someterse a un programa especial de temperatura, por ejemplo, enfriando lentamente a las condiciones de uso o calentando a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del colorante, de modo que se produzca una segregación de fases de manera que los colorantes se separen debido, por ejemplo, a la cristalización en dominios independientes.

Otra realización es el método en el que los dominios se forman mediante un proceso de separación de fases entre el material polimérico de la matriz y al menos un componente no miscible o no compatible con este, preferiblemente un segundo polímero, y en el que el colorante se presenta en forma concentrada en una fase dispersada del segundo polímero. En una realización adecuada, el colorante se mezcla de antemano con un segundo polímero, tras lo cual la mezcla resultante se dispersa en el material de matriz. El colorante se presenta preferiblemente en forma dispersa en el segundo polímero.

En otra realización adecuada del método según la invención el colorante, que se disuelve bien en el polímero matriz, tiene forma de partículas de colorante “insolubles” mediante encapsulamiento en, por ejemplo, microcápsulas o está disperso en un polímero termoendurecible endurecido y, posteriormente, se mezcla con el material polimérico de matriz, y las partículas no se “rompen”, disuelven ni funden durante el mezclado.

La composición polimérica según la invención puede usarse en las formas habituales para la producción de un producto, que esté compuesto completa o parcialmente por la composición polimérica, por ejemplo mediante modelado por inyección o extrusión, o mediante la aplicación de una capa fina de un sustrato, que puede comprender materiales diferentes, por ejemplo plástico, metal, madera, papel y similares. Al hacer esto, debe tenerse en cuenta la estabilidad del colorante elegido de modo que se asegure que no se produce una conversión completa o parcialmente irreversible de este colorante bajo la influencia del calor ya durante la producción del producto. En una realización adecuada, la composición del polímero se procesa según la invención a través de una solución, emulsión o suspensión. En una realización especialmente adecuada del método según la invención se aplica un recubrimiento marcable por láser sobre un sustrato mediante el endurecimiento de una pintura, por ejemplo, una pintura en polvo que contiene la composición polimérica según la invención con la ayuda de radiación, preferiblemente, radiación UV. La ventaja de este método es que la temperatura puede permanecer relativamente baja, de modo que puede usarse más colorante según la invención.

La invención también se refiere a un método para la aplicación de marcajes mono o multicoloreados a un producto mediante la irradiación de una superficie en forma de marcaje con luz láser de al menos una longitud de onda, consistiendo el objeto en una composición según la invención al menos en el área superficial donde se aplica el marcaje.

En el método según la invención es posible escribir directamente en la superficie en forma de líneas o puntos haciendo uso de un láser, si se desea puede usarse un láser “pulsado”, con un cabezal de escritura, o máscara. Los láseres adecuados son aquellos que emiten radiación con una longitud de onda en el intervalo UV o visible. Preferiblemente, la radiación se utiliza con una longitud de onda que se corresponde o está próximo a la absorción máxima del colorante, especialmente si la concentración del colorante es relativamente baja. Si la composición polimérica contiene más de un colorante sensible a la radiación, pueden obtenerse varios colorantes, por ejemplo, mediante irradiación con luz láser de longitudes de onda diferentes. En principio, pueden usarse los métodos conocidos de marcaje mediante la irradiación con luz láser, como por ejemplo, los descritos en las especificaciones de las patentes mencionadas previamente.

La invención también se refiere a un producto marcaje que contiene la composición polimérica según la invención al menos en el lugar donde se aplica el marcaje y que está provisto de un marcaje mono o multicolor en la forma descrita anteriormente.

A continuación la invención se dilucidará en base a los ejemplos siguientes no limitantes y a experimentos comparativos.

ES 2 342 592 T3

Siempre que no se establezca otra cosa, en estos ejemplos la marcabilidad por láser de las composiciones se evaluaron mediante la irradiación de la superficie de una muestra obtenida a partir de la composición descrita con los láseres siguientes:

5 355 nm Láser Nd:YAG UV de 1,5 W de Lasertec Systems B.V. (Holanda), bombeado por diodo; de 355 nm de longitud de onda; fijado al 99% de la potencia máxima; frecuencia de pulso de 3-5 kHz; 300-800 dpi en las direcciones x e y. Los marcajes se realizaron con la superficie de la muestra enfocada. Enfocada, el diámetro del haz es de aproximadamente 35 micrómetros.

532 nm Láser Nd:YAG de 532 nm (5 W) VectorMark® Compacto de la compañía Haas-laser (Alemania), bombeado por diodo. Se utilizaron los siguientes parámetros en los experimentos (siempre que no se establezca otra cosa): potencia ajustada al 90% de la potencia máxima; frecuencia de pulso de 3 kHz; 300-800 dpi en las direcciones x e y, las marcas se hicieron con la superficie de la muestra enfocada. Enfocada, el diámetro del haz es de aproximadamente 35 micrómetros.

La presencia de partículas de colorante en las muestras, y sus tamaños medios, se estudiaron mediante microscopia óptica y/o microscopía electrónica de transmisión (con un MET CM200 de Philips, voltaje de aceleración de 120 kV, sobre películas de 70 nm a -120°C a partir de muestras incluidas en resina epoxi).

En los ejemplos y experimentos comparativos se utilizaron los pigmentos latentes recogidos en la Tabla 1. Estos colorantes se describen en las especificaciones de patente US-A-5484943 y US-A-5561232, y se obtuvieron de Ciba (Suiza). En la tabla 1 también se proporcionan las temperaturas de fusión del colorante (T_f), determinada como la temperatura del pico de fusión en una medición por DSC. (Mettler DSC 30, controlador TC15 TA, Mettler Toledo Star® System (software versión 6.0), intervalo de medida: 30°C hasta 400°C, 10°C/min, atmósfera N₂ (10 ml/min). El punto de cambio de color (T_o) se determinó a la temperatura inicial del pico exotérmico en la misma determinación de DSC.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1. Resumen de los "pigmentos latentes" utilizados

Código	Nombre	T _m (°C)	T _o (°C)
LP Red 974A	Bis-(1-butyl-pentil)éster del ácido 3,6-bifenil-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	112	262
LP Red 502A	Bis-(1,1-dimetil-propil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol-[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	170	190
LP Red 1106A	Bis-(1-propil-butil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]-pirrol-2,5-dicarboxílico	160	255
LP Red 1110A	Bis-(1-isopropil-2-metil-propil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	264	264
LP Red 1128A	Diisopropiléster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	231	265
LP Red 1131A	Bis-(1-etil-propil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]-pirrol-2,5-dicarboxílico	204	256
LP Red 1133A	Diciclopentiléster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	208	240
LP Red 983A	Bis-(1-butyl-pentil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]-pirrol-2,5-dicarboxílico	123	247
LP Red 1167A	Bis-(1-metil-butyl)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]-pirrol-2,5-dicarboxílico	130	249
LP Red 1105A	Bis-(1-metil-hexil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]-pirrol-2,5-dicarboxílico	120	261
LP Red 1544A	Bis-(1-etil-propil)éster del ácido 3,6-bifenil-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	137	261
LP Red 1548A	Bis-(1,2-dimetil-propil)éster del ácido 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-dioxo-1H,4H-pirrolol-[3,4-c]pirrol-2,5-dicarboxílico	176	230
LP Blue 1632A	3'-(1-propil-butoxicarboniloxi)-1H,1'H-[2,2']biindolil-3-il éster 1 propil-butyl ester del ácido carbónico	179	*

*: Sin pico exotérmico claro

ES 2 342 592 T3

Ejemplo I

Una solución al 10% en peso de polimetilmetacrilato (PMMA; Vink Kunststoffen, Holanda, PM: 80.000) en diclorometano, que contenía el 23% en peso (en relación con PMMA) de LP Red 1131A, se vertió en una placa Petri, tras lo cual el solvente se eliminó en un horno a presión reducida a una temperatura que se elevó hasta un máximo de 130°C. Se obtuvo una película transparente de color amarillo en la que eran visibles cristales amarillos de una dimensión aproximada de 150 μm . La irradiación con láser a 355 y 532 nm daba lugar a un marcaje rojo.

Experimento comparativo A

De forma análoga al Ejemplo I, se preparó una película que contenía LP Red 1131A al 10% en peso. La película era transparente, de color amarillo y fuertemente fluorescente, y se encontró que no era marcapable con láser a 355 y 532 nm. No pudieron observarse partículas con la ayuda de un microscopio óptico.

Calentando la película durante 10 minutos a aproximadamente 220°C se producía un cambio de color a rojo.

Ejemplo II

Con la ayuda de un amasador Brabender (volumen aproximado de 30 cm^3 , elementos de amasado Banbury), se mezcló 1% en peso de LP Red 1131A dentro de PE-LLD (Exact® 2M073 de DEX Plastomers, Holanda) durante 5 minutos a 50 rpm y 100°C, tras lo cual la composición se enfrió rápidamente hasta la temperatura ambiente. La masa resultante se moldeó en forma de varias películas, cuyo espesor oscilaba de aproximadamente 0,1 a 2 mm (prensa de Fonteijne (Holanda); temperatura aproximada de la plancha 100°C, presión de moldeo 5 MPa, durante 5 minutos).

Se encontró que se obtenían marcas rojas sobre las muestras amarillas mediante la irradiación con luz láser de 355 nm o de 532 nm. Con la ayuda de un microscopio óptico se observaron partículas aciculares con una longitud media de aproximadamente 20 μm en la composición antes de la irradiación con láser.

Ejemplo III

De forma análoga al Ejemplo II, se obtuvo una composición a 140°C. Se encontró que se obtenían marcas rojas sobre la película amarilla mediante irradiación con luz láser de 355 nm o de 532 nm. Con la ayuda de un microscopio óptico se observaron partículas aciculares con una longitud media de aproximadamente 10 μm en la película antes de la irradiación con láser.

Ejemplo IV

De forma análoga al Ejemplo II, se obtuvo una composición a 160°C. Se encontró que se obtenían marcas rojas apenas visibles sobre la película amarilla mediante irradiación con luz láser de 355 nm o de 532 nm. Con la ayuda de un MET se observaron partículas aciculares con una longitud media de aproximadamente 0,1-1 μm en la película antes de la irradiación con láser.

Ejemplo V

La muestra del Ejemplo IV se recalentó a 160°C y, posteriormente, se enfrió lentamente a aproximadamente 1°C/min. Se encontró que se obtenían ahora marcas transparentes rojas sobre la película amarilla mediante la irradiación con luz láser de 355 nm o 532 nm. Con la ayuda de un microscopio óptico se observaron partículas aciculares con una longitud media de aproximadamente 5 μm en la película después del tratamiento con calor y antes de la irradiación láser.

Experimento comparativo B

De forma análoga al Ejemplo II, se obtuvo una composición a 100°C, aunque con el 0,1% en peso de LP Red 1131A. Se comprobó que la película de color amarillo resultante no era marcapable por láser a 355 o 532 nm. No pudieron observarse partículas con la ayuda de un microscopio óptico.

Ejemplo VI

De forma análoga al método del Ejemplo II, se obtuvo una composición a 100°C de 1% en peso de LP Red 1106A en PE-LLD. Se encontró que se obtenían marcas rojas sobre la película de muestra amarilla mediante la irradiación con luz láser de 355 o 532 nm. Con la ayuda de un microscopio óptico se observaron partículas aciculares con una longitud media de aproximadamente 10 μm en la película antes de la irradiación con láser.

Experimento comparativo C

De forma análoga al Ejemplo VI, se obtuvo una composición a 160°C. Se comprobó que la película de color amarillo no era marcapable con láser a 355 ó 532 nm. No pudieron observarse partículas con la ayuda de un microscopio óptico.

ES 2 342 592 T3

Experimento comparativo D

De forma análoga al Ejemplo VI, se obtuvo una composición con el 0,2% en peso de LP Red 1106A. Se comprobó que la película amarilla no era marcapable con láser a 355 o 532 nm. No pudieron observarse partículas con la ayuda de un microscopio óptico.

Ejemplo VII

De forma análoga al método del Ejemplo II, se obtuvieron composiciones a 100°C en PE-LLD al 1% en peso cada vez de LP Red 502A, LP Red 1110A, LP Red 1128A, LP Red 1133A, LP Red 1548A y LP Blue 1632A. Los puntos de fusión y los puntos de cambios de color de estos colorantes están todos bastante por encima de las temperaturas de mezclado y procesamiento. Se comprobó que todas las muestras de películas eran marcables con láser a 355 y a 532 nm. Se obtuvieron marcas rojas sobre un fondo amarillo, excepto en la muestra de LP Blue 1632A, donde se obtuvieron marcas azules sobre un fondo incoloro o ligeramente coloreado.

Experimento comparativo E

De forma análoga al método del Ejemplo II, se obtuvieron composiciones a 100°C en PE-LLD del 1% en peso de LP Red 974A; LP Red 1162A, LP Red 1167A, LP Red 1105A y LP Red 1544A. Los puntos de fusión de estos colorantes están próximos a las temperaturas de mezclado y procesamiento. Se comprobó que todas las muestras de películas eran marcables con láser a 355 nm y a 532 nm.

Experimento comparativo F

De forma análoga al método del Ejemplo II, se prepararon composiciones a 100°C en PE-LLD del 0,1% en peso de LP Red 502A y 0,2% en peso cada vez de LP Red 974A, LP Red 1110A, LP Red 1128A, LP Red 1133A, LP Red 983A, LP Red 1167A, LP Red 1105A, LP Red 1544A y LP Red 1548A. Se comprobó que ninguna de las muestras de película eran marcables con láser a 355 nm y a 532 nm.

Ejemplo VIII

De forma análoga al método del Ejemplo II, se obtuvieron composiciones del 1% en peso de LP Red 1128A en PP (Stamylan P® 312MNX40 de DSM, Holanda) y PE-HD (Stamylan HD® 9630 de DSM, Holanda) a 190°C. Las películas se obtuvieron mediante moldeado a 180°C, 5 MPa, durante 5 minutos. Se encontró que se obtenían marcas rojas sobre las muestras de película amarilla mediante la irradiación con luz láser de 355 o 532 nm.

Experimento comparativo G

De forma análoga al método del Ejemplo II y del Ejemplo VIII, se prepararon composiciones del 0,2% en peso de LP Red 1128A en PP y en PE-HD a 190°C. Se comprobó que las películas no eran marcables con láser a 355 y 532 nm.

Ejemplo IX

Una composición de aglomerante de resina en polvo que contenía 90 partes en peso de Uracros® P3125 (una resina de poliéster insaturada, DSM, Holanda) y 10 partes en peso de diisocianato de isoforona (trímero de IPDI) se mezcló con el 5% en peso de LP Red 1131A sobre una base de resina en un amasador Brabender a 70°C y 50 rpm. Después de triturar y cribar (90 µm), la composición se endureció sobre una placa de metal en un horno a 100°C durante 48 horas a presión reducida, de modo que se obtuvo un recubrimiento transparente de color amarillo.

Se encontró que se obtenían marcas rojas sobre la muestra amarilla mediante la irradiación con luz láser de 355 o 532 nm.

Experimento comparativo H

La composición del Ejemplo IX se aplicó de forma análoga sobre una placa y se endureció a una temperatura de 170°C. Se comprobó que la muestra amarilla no era marcapable con láser con contraste suficiente a 355 o a 532 nm; se observó una decoloración ligeramente naranja.

Ejemplo X

El recubrimiento endurecido del Ejemplo IX se trituró y cribó sobre un cedazo de 90 µm. El polvo amarillo se mezcló con PE-LLD, en una proporción en peso de 21/79, de forma análoga al Ejemplo II. Se encontró que se obtenían marcas rojas con alto contraste sobre la muestra amarilla mediante la irradiación con luz láser de 355 o 532 nm.

Ejemplo XI

De forma análoga al Ejemplo X, se obtuvo una composición al 5% en peso del polvo amarillo en PE-LLD, lo que dio lugar a una película con el 0,25% en peso de LP Red 1131A. La irradiación con luz láser de 355 ó 532 nm no daba lugar a marcas con buen contraste. La muestra también se irradió con luz láser de 440 nm procedente de un láser Nd:YAG Coherent Infinity, de conmutación de Q con una frecuencia doble y triple y equipado con un XPO. Ahora se obtuvieron marcas rojas con alto contraste sobre la muestra amarilla, probablemente porque la longitud de onda del láser se correspondía mejor con la máxima absorción del pigmento.

Experimento comparativo I

De forma análoga al Ejemplo II, se obtuvo una composición a 100°C, aunque con el 0,25% en peso de LP Red 1131A. Se comprobó que la película de color amarillo resultante no era marcable por láser a 355, 532 ni 440 nm (véase el Ejemplo XI). No pudieron observarse partículas con la ayuda de un microscopio óptico.

Ejemplo XII

Se preparó una composición aglomerante de resina en polvo endurecible con UV que contenía 442 g de Uracros® P3125 (DSM, Holanda), 49 g de Uracros® P3307 (un agente de entrecruzamiento éter vinílico, DSM, Holanda), 3 g de Irgacure® 2959 (un fotoiniciador, Ciba, Suiza) y 3 g de LP Red 502A mezclando los componentes en un extrusor de doble tornillo de 16 mm Prism a 70°C y 200 rpm, seguido de molido y cribado usando un cedazo de 90 µm. Se roció una capa delgada de aproximadamente 50 micrómetros de grosor sobre una placa de aluminio, se fundió a aproximadamente 100°C mediante radiación IR y, posteriormente, se endureció mediante irradiación con una lámpara UV Fusión H (aproximadamente 1 J/cm²). Esto dio lugar a un recubrimiento transparente de color amarillo.

Después de la irradiación con luz láser de diferentes fuentes y longitudes de onda se observó lo siguiente:

- a) Cuando se irradiaba el recubrimiento con un láser Nd:YAG bombeado por lámpara Haas VectorMark VM4 de Haas-Laser (Alemania), longitud de onda 532 nm; monomodo 3W; se obtuvieron marcas rojas débiles. Para esto se usó la siguiente configuración: 80% de la potencia máxima; frecuencia de pulso de 3 kHz; 300 dpi (en las direcciones x e y), 1,5 cm de desenfoque. El diámetro del haz era de aproximadamente 80 micrómetros (enfocado);
- b) La irradiación con luz láser de 532 nm (láser Nd:YAG bombeado por diodo, Haas Laser (Alemania); 2 cm de desenfoque, 99% de la potencia máxima a 3 kHz, diámetro del haz de aproximadamente 50 micrómetros (enfocado); daba lugar a marcas de color rojo anaranjado cuando se escribía en un bloque de aproximadamente 3 x 3 mm con una resolución de 300 dpi, 600 dpi o 1.200 dpi en la dirección x así como en dirección y. Cuando se escribían algunas líneas con una resolución de 300 dpi y, por otro lado, la misma configuración, se escribieron letras de color rojo anaranjado sobre el fondo amarillo;
- c) Láser Nd:YAG bombeado por lámpara de Haas-Laser (Alemania) con una longitud de onda de 1.064 nm, 15 W, monomodo. La configuración utilizada fue del 99% de la potencia máxima; frecuencia de pulso de 3 kHz; 300 dpi en la dirección x así como en la dirección y, ambos enfocados y hasta aproximadamente 2 cm desenfocado. El diámetro del haz era de aproximadamente 85 micrómetros enfocado. No se observaron cambios de color: el recubrimiento los eliminaba.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica con marcabilidad por láser mejorada, que contiene un material polimérico de matriz y al menos un colorante sensible a la radiación, **caracterizada** porque el colorante sensible a la radiación puede cambiar de color mediante un proceso fototérmico de irradiación con luz láser y se presenta en forma concentrada en dominios independientes.
2. La composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los dominios están compuestos sustancialmente por colorante.
3. La composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los dominios están compuestos sustancialmente por partículas de colorante encapsuladas.
4. La composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los dominios están compuesto por partículas dispersas de un componente que no es miscible con el material polimérico de matriz, en la que el colorante se presenta en forma concentrada.
5. La composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el colorante se presenta en dominios con un tamaño medio de aproximadamente 0,01-200 μm .
6. La composición polimérica según la reivindicación 5, **caracterizada** porque el tamaño medio es de aproximadamente 0,1-90 μm .
7. La composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el colorante es un pigmento latente.
8. La composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el material polimérico de matriz es un polímero endurecible por radiación.
9. La composición polimérica según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el material polimérico de matriz es un polímero endurecible por UV.
10. La composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizada** porque el material polimérico de matriz es un aglomerante de pintura en polvo endurecible por radiación UV.
11. Un método para preparar una composición polimérica con marcabilidad por láser mejorada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, mezclando el material polimérico de matriz y el colorante sensible a la radiación, en condiciones de tiempo y temperatura tales que el colorante no cambie de color de forma térmicamente irreversible, **caracterizado** porque se inhibe la disolución del colorante normalmente soluble, de modo que este colorante está finalmente concentrado en dominios independientes.
12. El método según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se añade más colorante que es soluble en el material polimérico de la matriz en las condiciones de uso y/o procesamiento.
13. El método según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la mezcla tiene lugar en la fase de fusión del material polimérico de la matriz.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque la concentración de colorante y las condiciones de procesamiento se eligen de modo que durante el enfriamiento a las condiciones de uso, el colorante se separa, por ejemplo, como resultado de la cristalización, en dominios independientes.
15. El método según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el colorante se presenta en forma de partículas encapsuladas.
16. El método según la reivindicación 11, **caracterizado** porque durante el mezclado del colorante y el material polimérico de la matriz, la separación de fases de un componente que no es miscible con el material polimérico de la matriz da lugar a la formación de partículas dispersadas, en las que el colorante está presente en forma concentrada.
17. Un producto que contiene la composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
18. El producto según la reivindicación 17, **caracterizado** porque se proporciona total o parcialmente con un recubrimiento que contiene la composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
19. Un método para aplicar un recubrimiento marcadable por láser sobre un sustrato mediante el endurecimiento de una pintura en polvo que contiene la composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con la ayuda de radiación UV.

ES 2 342 592 T3

20. Un método para aplicar un marcaje a un producto mediante la irradiación de la superficie con luz láser, **caracterizado** porque el producto se encuentra al menos en el área de superficie donde se aplica el marcaje de la composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o se obtiene con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16.

5

21. Un producto marcaje obtenido con el método según la reivindicación 20.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65