



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 911**

51 Int. Cl.:

**B41M 3/14** (2006.01)

**B41M 5/26** (2006.01)

**B41M 5/28** (2006.01)

**B42D 15/00** (2006.01)

**B42D 15/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821943 .3**

96 Fecha de presentación : **29.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094497**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Marcación con láser de sustratos pigmentados.**

30 Prioridad: **07.11.2006 US 857245 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.05.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Cole, Damien Thurber;**  
**Sarver, Joseph E. y**  
**Campbell, Colin Dennis**

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

ES 2 357 911 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

Marcación con láser de sustratos pigmentados

5 Se proporciona un método para marcar con láser un sustrato, método que comprende exponer una composición que comprende un polímero y un pigmento orgánico, p. ej., un pigmento de quinacridona, dicetopirrolpirrol (DPP) o perileno, etc., a una fuente de calor, tal como radiación láser, para producir una marcación fluorescente fácilmente evidente bajo luz UV. La marcación no es discernible cuando se observa bajo luz visible ambiental. La exposición a la fuente de calor cambia al menos una porción del pigmento de un colorante no fluorescente a un colorante fluorescente sin cambiar el color del sustrato cuando se observa bajo luz ambiental. Se proporciona así una nueva composición en la que se presenta una forma fluorescente de un pigmento a una concentración superior en dominios definidos con relación al resto de la composición, que es particularmente útil en aplicaciones de marcación de seguridad.

15 La marcación con láser es un medio muy conocido e importante para inscribir rápida y limpiamente superficies plásticas con marcaciones identificativas, funcionales o decorativas, tales como códigos de fecha, códigos de lote, códigos de barras, números de pieza, letras de teclados de ordenadores y logotipos de compañías. Las marcas con láser más comunes son bien una marca oscura sobre un fondo de color más claro o bien una marca clara sobre un fondo de color oscuro. También se conocen marcaciones con láser coloreadas sobre artículos de plástico.

20 Se sabe que muchos pigmentos pueden alterarse mediante exposición al calor generado por radiación láser. US-4.861.620 divulga pigmentos que sufren un cambio de color cuando se exponen a radiación láser debido a un cambio irreversible o semiirreversible de la estructura interna. Algunos pigmentos se descomponen térmicamente durante el calentamiento y cambian de color debido a reacciones químicas que cambian la estructura molecular; otros pigmentos sufren un cambio de estructura cristalina que cambia su color.

US-6.022.905 divulga un artículo de plástico marcado con láser que comprende al menos dos marcas de láser coloreadas de forma diferente producidas al exponer a diversas energías láser una composición termoplástica que comprende un aditivo absorbente de energía láser y pigmentos de color capaces de cambiar químicamente e irreversiblemente el color original a un segundo color a una temperatura superior a una predeterminada.

25 Existen innumerables tipos diferentes de documentos y artículos que están sometidos a copia o falsificación, y se han desarrollado muchas técnicas y dispositivos diferentes para determinar la autenticidad de un documento o un objeto. Solamente a modo de ejemplo, documentos que necesitan particularmente autenticación incluyen billetes de banco, documentos de identidad, pasaportes, paquetes, etiquetas y pegatinas, permisos de conducir, tiques de admisión y otros tiques, timbres fiscales, timbres de empeño y certificados de acciones.

30 US-6.335.783 divulga precursores de pigmentos solubles útiles en aplicaciones de marcación de seguridad debido a sus propiedades termocromáticas que generan diferentes especies coloreadas cuando se calientan.

35 Se sabe cómo proporcionar elementos asegurados tales como billetes de banco con un elemento de autenticación en la forma de una tinta luminiscente distintiva que, cuando es excitada por una luz de una longitud de onda predeterminada, emitirá una radiación de baja intensidad distintiva que puede detectarse y analizarse como un medio para autenticar un documento asegurado. La Patente Alemana DE-A-41 17911 divulga un sistema tal que incluye una guía de ondas óptica de fibras que se expanden cónicamente y un sistema de procesamiento óptico.

US-6.054.021 y US-6.174.586 divulgan el uso de agentes blanqueadores fluorescentes en papel de seguridad para crear un patrón que es invisible bajo luz ambiental, es decir, luz visible como la encontrada en la iluminación interior o la luz solar, pero se hace visible bajo luz ultravioleta debido a la fluorescencia del agente blanqueador fluorescente.

40 US-5.075.195 divulga un método para marcar con láser un objeto de plástico, en el que el objeto que ha de marcarse contiene un aditivo sensible a la radiación, p. ej., disulfuro de molibdeno, que efectúa un cambio en la reflectancia de la luz para formar una marca de efecto visible sobre dicho objeto cuyo contraste sufre un cambio visual dependiendo del ángulo de incidencia de la luz sobre el mismo y del ángulo con el que sea visible.

45 US-6.372.394 se refiere a un método para marcar artículos mediante un láser y más particularmente a un método para marcar documentos de seguridad u otros documentos que tienen un sustrato transparente cubierto por capas opacificantes.

50 US-5.879.855 divulga composiciones que contienen precursores de pigmento. Cuando se exponen a, por ejemplo, calor, los precursores de pigmento se convierten en pigmentos con características de color visiblemente diferentes. Pueden prepararse patrones coloreados estructurados usando estas composiciones al, por ejemplo, irradiar con un láser, en donde la irradiación láser se produce sobre el patrón deseado. Estos patrones son de un color diferente al resto de la composición y son claramente visibles bajo condiciones de observación habituales.

WO-06/015 962 divulga una composición de tinta de impresión que comprende un polímero y un colorante, colorante que puede activarse mediante irradiación, en donde el colorante es un tinte azoico y la composición impresa es invisible para un observador antes de la irradiación pero visible cuando se irradia.

5 WO-07/057367 es una solicitud de patente de acuerdo con el Art. 54(3) EPC y la Norma 64.3 PCT que divulga pigmentos de tetrabenzodiazadicetoperileno que, cuando se incorporan a un sistema polímero y a continuación se exponen a calor o radiación láser, producen marcas fluorescentes que pueden ser fácilmente evidentes bajo luz ultravioleta pero no son fácilmente evidentes bajo luz ambiental. Tales marcas (o marcaciones), que son visibles solo bajo ciertas condiciones específicas, proporcionan una oportunidad única en, por ejemplo, la marcación de seguridad y la identificación de marcas de fábrica de un envase impreso.

10 Se ha encontrado ahora que otros pigmentos, ya encontrados en aplicaciones de revestimiento y otras de los polímeros, preferiblemente ciertos pigmentos de quinacridona, dicetopirrolpirrol y perileno, también producen marcas fluorescentes cuando se exponen a condiciones de marcación con láser sin cambiar el color aparente de la composición que contiene los pigmentos. Por lo tanto, las marcas son fácilmente evidentes bajo luz ultravioleta pero no son fácilmente evidentes bajo luz ambiental.

15 La exposición de una porción de una composición de polímero que contiene ciertos pigmentos orgánicos a una fuente de calor, por ejemplo radiación láser o serie de diodos, convierte a los pigmentos dentro de la porción expuesta de la composición de especies no fluorescentes en especies fluorescentes sin que las porciones expuestas sufran ningún cambio evidente en el color cuando son observadas bajo luz visible ambiental, es decir, iluminación exterior natural o iluminación interior típica como la encontrada en la vida diaria.

20 Aunque sin querer limitarse por la teoría, se cree que, por ejemplo, la radiación láser eleva la temperatura local en el punto de contacto de la radiación con el polímero pigmentado para incrementarse lo suficiente para hacer que el pigmento sea algo solubilizado por el polímero matriz. Las porciones solubilizadas de estos pigmentos son fluorescentes y están así presentes en concentraciones superiores en las porciones de la composición expuestas a la radiación láser que en las porciones no expuestas.

25 Puede así prepararse un sustrato polimérico que contiene marcaciones que no son visibles bajo las condiciones de iluminación típicas encontradas en la vida diaria, pero marcaciones que son visibles bajo ciertas longitudes de onda de luz ultravioleta debido a la presencia de una concentración superior de la forma fluorescente del pigmento en las áreas marcadas. Por supuesto, las áreas marcadas emitirán fluorescencia solo cuando sean irradiadas por aquellas longitudes de onda de luz ultravioleta que son absorbidas por la especie fluorescente; asimismo, la fluorescencia emitida será de longitudes de onda de luz visible específicas según se determina por la química del colorante. Por lo tanto, mediante la selección apropiada del pigmento, puede elegirse el color de la fluorescencia.

30 La cantidad exacta de pigmento que se convierte en la forma fluorescente variará dependiendo del pigmento, el sustrato polimérico, las condiciones de exposición, etc. En algunos casos, la conversión en la forma fluorescente tendrá lugar solo en la superficie de la composición; en otros casos, la conversión también tendrá lugar en regiones más profundas dentro del polímero. La cantidad de conversión necesaria para la invención es la cantidad que produce una concentración suficientemente alta de la forma fluorescente del pigmento de modo que las porciones marcadas con láser emitan fluorescencia más fuertemente bajo luz UV que la porción restante del sustrato sin cambiar el color observado bajo iluminación ambiental.

35 Se proporciona una composición que comprende un polímero natural o sintético y un colorante, colorante que está presente en toda la composición y colorante que está presente en una forma fluorescente y una forma no fluorescente, en la que

- la forma no fluorescente del colorante es un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos de quinacridona, dicetopirrolpirrol (DPP), perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, y

45 • la forma fluorescente del colorante es de la misma fórmula química que el pigmento y se obtiene a partir del pigmento mediante la exposición de porciones específicas de la composición a calor para formar dominios definidos,

50 en la que la forma fluorescente del pigmento está presente en una concentración superior en dominios definidos con relación al resto de la composición para presentar una marcación fluorescente identificable cuando se expone a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, y en la que los dominios definidos que contienen una concentración superior de la forma fluorescente del colorante son del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE L\*A\*B\* bajo exclusión de luz UV.

El mismo color debe entenderse como una diferencia de color  $\Delta E^*$  de  $\leq 3$ , preferiblemente  $\leq 2$  (espacio de color CIE  $L^*A^*B^*$ ). La cantidad total de colorante es adecuadamente idéntica en los dominios fluorescentes y no fluorescentes de la composición.

5 Los pigmentos usados como colorantes de la invención también pueden ser un cristal mixto o una solución sólida que comprenda los pigmentos anteriores. Por ejemplo, el pigmento se selecciona de un pigmento de quinacridona, DPP o perileno, o un cristal mixto o una solución sólida del mismo.

10 El polímero de la composición de polímero es, por ejemplo, un polímero termoplástico, termoestable, reticulado o inherentemente reticulado. El polímero puede estar, por ejemplo, en la forma de una película, una lámina, un artículo moldeado, una pieza extruida, una fibra, un estratificado, un fieltro o una tela tejida o parte de una composición de revestimiento.

En una realización particular, la composición de polímero es un revestimiento o una película, por ejemplo un revestimiento o una película adheridos a la superficie de un sustrato orgánico o inorgánico.

15 También se proporciona un método para producir una composición de polímero que tiene marcaciones fluorescentes, método que comprende incorporar en un polímero natural o sintético una forma no fluorescente de un colorante seleccionado de pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol, perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, preferiblemente un pigmento de quinacridona, DPP o perileno, y a continuación exponer dominios específicos de la composición de polímero a calor, por ejemplo una serie de diodos o una irradiación láser, para convertir porciones del pigmento en una forma fluorescente del colorante produciendo marcaciones que emiten fluorescencia cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, en el que los dominios específicos que se exponen a calor para producir las marcaciones fluorescentes permanecen del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE  $L^*A^*B^*$  bajo exclusión de luz UV.

25 Por ejemplo, un revestimiento rojo que contiene un pigmento de quinacridona, dicetopirrolopirrol o perileno se marca usando tecnología láser disponible comercialmente como una fuente de calor y no es visible un cambio de color bajo luz ambiental, es decir todo el revestimiento sigue del mismo color rojo. Sin embargo, las marcaciones emiten fluorescencia en un color claro diferente, p. ej., amarillo, bajo una fuente de luz negra (es decir, una fuente de luz ultravioleta).

30 Por ejemplo, la composición presenta un color uniforme ( $\Delta E^* \leq 3$ , preferiblemente  $DE^* \leq 2$ ) cuando se observa bajo una fuente de luz dominada por longitudes de onda en el intervalo de 400 a 700 nm, tal como luz visible ambiental, o cuando se mide con un equipo de medida del color CIE  $L^*A^*B^*$  bajo exclusión de luz UV.

En una realización particular, la composición de polímero del método anterior es un revestimiento o una película.

35 También se proporciona un método para producir un sustrato marcado con láser, método que comprende aplicar a un sustrato o un revestimiento o una película que comprende un polímero y una forma no fluorescente de un colorante seleccionado de pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol, perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, preferiblemente un pigmento de quinacridona, DPP o perileno, y a continuación exponer dominios específicos del revestimiento o la película a calor, por ejemplo una serie de diodos o una irradiación láser, para convertir porciones del pigmento en una forma fluorescente del colorante produciendo marcaciones que emiten fluorescencia cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, en el que los dominios específicos que se exponen a calor para producir las marcaciones fluorescentes permanecen del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE  $L^*A^*B^*$  bajo exclusión de luz UV.

45 Pigmentos conocidos útiles como el colorante de la invención son, por ejemplo, pigmentos de quinacridona tales como C.I. Pigment Violet 19, Pigment Red 122, Pigment Red 192, Pigment Red 202, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 206, Pigment Orange 48, Pigment Orange 49 o Pigment Violet 42, pigmentos de dicetopirrolopirrol tales como Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 283, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73 o Pigment Orange 81, pigmentos de perileno tales como Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 178, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 224, Pigment Violet 29, Pigment Black 31, Pigment Black 32, pigmentos de indantrona tales como Pigment Blue 60 o Pigment Blue 64, pigmentos de antraquinona tales como Pigment Yellow 147, Pigment Red 189, Pigment Red 177 o Pigment Yellow 199, pigmentos azoicos tales como Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 55, Pigment Yellow 61, Pigment Yellow 62, Pigment Yellow 63, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 90, Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 100, Pigment Yellow 104, Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 113, Pigment Yellow 114, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 121, Pigment Yellow 124, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128,

5 Pigment Yellow 129, Pigment Yellow 133, Pigment Yellow 136, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 152, Pigment Yellow 153, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 166, Pigment Yellow 168, Pigment Yellow 169, Pigment Yellow 170, Pigment Yellow 171, Pigment Yellow 172, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 177, Pigment Yellow 179, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 183, Pigment Yellow 188, Pigment Yellow 190, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 13, Pigment Orange 15, Pigment Orange 16, Pigment Orange 17, Pigment Orange 17:1, Pigment Orange 19, Pigment Orange 22, Pigment Orange 24, Pigment Orange 31, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 44, Pigment Orange 46, Pigment Orange 60, Pigment Orange 62, Pigment Orange 65, Pigment Orange 68, Pigment Red 2, Pigment Red 5, Pigment Red 7, Pigment Red 8, Pigment Red 9, Pigment Red 10, Pigment Red 11, Pigment Red 12, Pigment Red 13, Pigment Red 14, Pigment Red 15, Pigment Red 16, Pigment Red 17, Pigment Red 18, Pigment Red 21, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 31, Pigment Red 32, Pigment Red 37, Pigment Red 38, Pigment Red 41, Pigment Red 48:1, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:4, Pigment Red 48:5, Pigment Red 49, Pigment Red 49:1, Pigment Red 49:2, Pigment Red 49:3, Pigment Red 50:1, Pigment Red 51, Pigment Red 52:1, Pigment Red 52:2, Pigment Red 53, Pigment Red 53:1, Pigment Red 53:2, Pigment Red 53:3, Pigment Red 57:1, Pigment Red 58:2, Pigment Red 58:4, Pigment Red 60:1, Pigment Red 63:1, Pigment Red 63:2, Pigment Red 64, Pigment Red 64:1, Pigment Red 66, Pigment Red 67, Pigment Red 68, Pigment Red 95, Pigment Red 111, Pigment Red 112, Pigment Red 114, Pigment Red 119, Pigment Red 136, Pigment Red 144, Pigment Green 10, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 148, Pigment Red 150, Pigment Red 151, Pigment Red 164, Pigment Red 166, Pigment Red 170, Pigment Red 171, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 200, Pigment Red 208, Pigment Red 210, Pigment Red 212, Pigment Red 213, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 222, Pigment Red 223, Pigment Red 237, Pigment Red 238, Pigment Red 239, Pigment Red 240, Pigment Red 242, Pigment Red 243, Pigment Red 245, Pigment Red 247, Pigment Red 247:1, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 258, Pigment Red 261, Pigment Brown 1, Pigment Brown 5, Pigment Brown 25, Pigment Violet 13, Pigment Brown 23, Pigment Violet 25, Pigment Violet 32, Pigment Violet 44, Pigment Violet 50, Pigment Blue 25 o Pigment Green 8, pigmentos de isoindolina tales como Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 185, Pigment Orange 61, Pigment Orange 66, Pigment Orange 69 o Pigment Red 260 y pigmentos de ftalocianina tales como Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15: 4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Green 7, Pigment Green 36 o Pigment Green 37.

30 El sustrato al que se aplica el revestimiento o la película puede ser cualquier sustrato deseado, por ejemplo un artículo de metal, madera, papel, plástico, material compuesto, vidrio o cerámica en cualquier forma sólida.

Otra realización proporciona un artículo marcado con láser que comprende la forma fluorescente y la forma no fluorescente de un colorante como el descrito anteriormente, artículo que contiene marcaciones que son indiscernibles bajo luz visible ambiental pero discernibles cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta específicas, marcaciones que comprenden la forma fluorescente del colorante en una concentración superior que el resto del artículo.

35 En un aspecto útil de la invención, las marcaciones fluorescentes se forman mediante exposición a la radiación térmica proporcionada por un láser.

40 Las marcaciones fluorescentes de la invención son luminescentes, y por lo tanto fácilmente visibles cuando se exponen a luz ultravioleta, siendo la ultravioleta aquella parte del espectro electromagnético con longitudes de onda entre aproximadamente 200 nm y 400 nm. Las marcaciones pueden ser cualesquiera marcaciones incluyendo letras, números, códigos de barras, formas geométricas, otras figuras incluyendo logotipos y otros diseños. Las marcaciones resultan de dominios del sustrato que tienen una cantidad superior de la forma fluorescente de un colorante que en otros dominios.

45 La concentración de la forma fluorescente del colorante en los dominios marcados de la composición o el artículo puede variar mucho con tal que haya una cantidad suficientemente superior de la forma fluorescente de modo que las marcaciones sean claramente discernibles de las restantes porciones de la composición o el artículo bajo la radiación UV apropiada.

50 Los "dominios definidos" o "dominios marcados" de la presente composición son las porciones de la composición que contienen la concentración superior de colorante fluorescente, es decir, dominios fluorescentes. Estos se correlacionan con los "dominios específicos" que están sometidos a calor en el presente método. Los dominios definidos que contienen la forma fluorescente del colorante pueden entenderse como la región tridimensional bajo e incluyendo el área de la superficie que se expone a calor que se extiende en profundidad tanto como penetra el calor necesario para formar la especie fluorescente. Según se indica anteriormente, la cantidad total de colorante es adecuadamente idéntica en los dominios fluorescentes y no fluorescentes de la composición.

55 La cantidad de forma fluorescente del colorante dentro de los dominios fluorescentes de la composición no está fácilmente definida por un porcentaje en peso cuantitativo específico, sino en cambio por los efectos fluorescentes y

5 cromáticos observados según se detalla anteriormente. Por ejemplo, a medida que un láser penetra en un sustrato, la cantidad de radiación que impacta en regiones inferiores del sustrato puede ser menor que la cantidad de radiación que impacta en la superficie. Por lo tanto, puede formarse un gradiente de concentración de forma fluorescente bajo el área que está marcada, existiendo la mayor concentración de especie fluorescente donde es mayor la cantidad de calor generado por la radiación láser.

10 La cantidad de forma fluorescente dependerá en gran parte de la cantidad de calor aplicada, por ejemplo, el tiempo y la intensidad de la radiación láser. Sin embargo, la forma fluorescente puede degradarse bajo muchas condiciones ambientales, tales como exposición a la luz, más rápidamente que el pigmento no fluorescente. Además, una concentración demasiado alta de una especie fluorescente puede alterar la apariencia del sustrato en modos que son manifiestos bajo condiciones de iluminación que contienen solo una pequeña cantidad de luz UV, p. ej. luz solar, o incluso puede conducir a una disminución en la fluorescencia debido, por ejemplo, a extinción vibracional. La alteración excesiva del ambiente físico del colorante también puede provocar un cambio de color visible de las áreas marcadas.

15 Por lo tanto, es conveniente elegir las condiciones de exposición a calor con cuidado de modo que se cree justo suficiente especie fluorescente dentro del dominio expuesto para una detección UV clara, mientras se mantienen al mínimo otros cambios no deseables del sustrato. Esto puede efectuarse mediante la experimentación más habitual.

20 Naturalmente, la fluorescencia solo se producirá cuando el colorante fluorescente se exponga a aquellas longitudes de onda del ultravioleta que son absorbidas por el colorante. Además, el color de la fluorescencia dependerá de las longitudes de onda de la luz que son emitidas desde el colorante durante la fluorescencia. Por lo tanto, pueden usarse diferentes colorantes, incluso colorantes que tienen el mismo color bajo luz ambiental, para generar marcaciones con diferente fluorescencia coloreada, o que emiten fluorescencia cuando se exponen a diferentes porciones del espectro UV.

25 Según se indica, las marcaciones fluorescentes no son fácilmente evidentes bajo luz ambiental. "Luz ambiental", "Luz visible ambiental" o "condiciones de iluminación ambientales" son las condiciones encontradas en la iluminación exterior o interior típica, por ejemplo, dominadas por aquella parte del espectro electromagnético con longitudes de onda entre aproximadamente 400 y 800 nm, aunque frecuentemente está presente alguna luz ultravioleta con longitudes de onda entre 400 nm y radiación IR por encima de 800 nm.

30 "No fácilmente evidente bajo luz ambiental", "no discernible bajo luz ambiental" o "no fácilmente discernible bajo luz ambiental" significa que no hay diferencia visible en el color bajo condiciones de iluminación exterior o interior normales de la porción marcada con láser del sustrato y que cualquier cambio visiblemente discernible en la apariencia del sustrato como resultado de la marcación con láser, por ejemplo, un cambio en el brillo o el color, está ausente o es perceptible sólo bajo un examen riguroso o exposición a luz UV. Normalmente, una diferencia de color  $\Delta E^*$  de  $\leq 3$ , preferiblemente  $\leq 2$  (espacio de color CIE  $L^*A^*B^*$ ), no es reconocida por la gran mayoría de los seres humanos.

35 Por ejemplo, cuando un revestimiento rojo que contiene un pigmento de quinacridona rojo, tal como Pigment Red 202, se marca con un láser, las marcaciones no son visibles bajo luz ambiental, es decir todo el revestimiento permanece rojo, sin embargo, las marcaciones emiten fluorescencia de un color amarillo bajo una fuente de luz negra (es decir, una fuente de luz ultravioleta).

40 Asimismo, cuando un revestimiento rojo que contiene un pigmento de DPP rojo, tal como Pigment Red 283, se marca con un láser, las marcaciones no son visibles bajo luz ambiental, es decir todo el revestimiento permanece rojo, sin embargo, ahora las marcaciones emiten fluorescencia de un amarillo más verdoso bajo una fuente de luz negra (es decir, una fuente de luz ultravioleta).

De ahí que ninguna marcación sea visible bajo condiciones de observación ambientales, pero patrones de colores seleccionados son fácilmente evidentes cuando se observan bajo la radiación ultravioleta apropiada. Esta es una característica útil, por ejemplo, en aplicaciones de marcaciones de seguridad.

45 Por supuesto, se entiende que una cierta cantidad finita de pigmento o especie fluorescente disuelta derivada del pigmento puede estar presente en todo el sustrato pigmentado que se somete a, por ejemplo, la marcación con láser de esta invención. No es realista asumir que el pigmento sea una sola especie pura sin contaminar o que absolutamente nada del pigmento se disuelva o se convierta de otro modo en una especie fluorescente durante el procesamiento. Los sustratos marcados de esta invención se caracterizan porque la concentración de la forma fluorescente del colorante derivada del pigmento seleccionado es superior en los dominios fluorescentes que en el resto del sustrato.

50 En la práctica de la invención, es deseable que el pigmento permanezca insoluble a lo largo del procesamiento del sustrato polímero pigmentado para evitar fluorescencia no deseada en todo el artículo. Esto permite un mayor contraste entre las porciones marcadas con láser y no marcadas cuando se exponen a luz ultravioleta.

Una realización particular de la invención trata de revestimientos pigmentados que como resultado de la marcación con láser tienen marcaciones fluorescentes. Los revestimientos pueden aplicarse a muchos sustratos, y generalmente las temperaturas encontradas al aplicar y curar el revestimiento no son suficientemente altas para disolver la partícula de pigmento o provocar una degradación excesiva del pigmento.

- 5 Otra realización de la invención trata de otros sustratos polímeros pigmentados, tales como películas y artículos moldeados, que tienen marcaciones fluorescentes como resultado de la marcación con láser.

10 Los colorantes están presentes en la composición marcable con láser en una "cantidad eficaz", esto es una cantidad que tanto proporciona el nivel deseado de pigmentación o coloración de la composición como que también la hace apta para la marcación inducida por calor, p. ej., la marcación con láser, bajo condiciones de irradiación aceptables. Por ejemplo, antes de la marcación con láser, el pigmento de quinacridona, DPP o perileno seleccionado está presente en una cantidad tan baja como de 0,01 a 15% en peso basado en el peso total de la composición, por ejemplo de 0,1 a 10% basado en el peso total de la composición, pero puede estar presente en cantidades muy superiores, por ejemplo tan altas como de 50% a 99%, especialmente cuando se usa como parte de una composición de revestimiento o está impregnado en la superficie de un artículo.

15 De acuerdo con esto, la cantidad de colorante, incluyendo las formas no fluorescente y fluorescente, en una composición puede ser de 0,01 a 99% en peso, basado en el peso total de la composición; la cantidad de polímero en una composición puede ser de 1 a 99,99% en peso, basado en el peso total de la composición. La composición también puede comprender componentes adicionales, tales como los descritos posteriormente, en cantidades, por ejemplo, de 0,001 a 90% en peso de componentes adicionales, basado en el peso total de la composición.

20 Típicamente, un revestimiento comprende antes de la marcación inducida por calor, 0,01 - 50% en peso del pigmento basado en el peso total del aglutinante sólido, por ejemplo, 0,1-30%, o 0,1 - 10% en peso, basado en el peso total del aglutinante sólido.

25 La composición de polímero que tiene marcaciones con láser fluorescentes de la presente invención comprende un polímero sintético o presente en la naturaleza. Por ejemplo, el polímero presente en la naturaleza o sintético puede ser un polímero termoplástico, termoestable, reticulado o inherentemente reticulado, por ejemplo, una poliolefina, una poliamida, un poliuretano, un poliacrilato, una poli(acrilamida), un poli(alcohol vinílico), un policarbonato, un poliestireno, un poliéster, un poliacetil, un caucho natural o sintético o un polímero vinílico halogenado tal como PVC. El polímero puede ser un copolímero, una combinación de polímeros o parte de un material compuesto.

30 La composición de polímero también puede incorporar en la misma otros aditivos tales como antioxidantes, absorbentes UV, una amina impedida u otros estabilizadores frente a la luz, fosfitos o fosfonitos, benzofuran-2-onas, agentes tiosinérgicos, estabilizantes de poliamida, estearatos metálicos, agentes de nucleación, cargas, agentes de refuerzo, lubricantes, emulsionantes, tintes, pigmentos, dispersantes, abrillantadores ópticos, retardadores de la llama, agentes antiestáticos, agentes de soplado y similares, otros agentes de procesamiento o mezclas de los mismos.

35 Ejemplos de polímeros termoplásticos, termoestables, elastómeros, inherentemente reticulados o reticulados en los que pueden incorporarse los colorantes de la presente invención incluyen poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poli(acrilatos), poli(acrilamidas), policarbonatos, poliestirenos, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poliésteres, polímeros vinílicos halogenados tales como PVC, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimidas, polímeros fluorados, polímeros que contienen silicio, polímeros de carbamato y copolímeros de los mismos tales como los listados posteriormente.

40 1. Polímeros de mono- y di-olefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno y también polimerizados de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno; y también polietileno (que opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (HDPEHMW), polietileno de alta densidad de peso molecular ultraalto (HDPE-UHMW), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

45 Las poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas, como las mencionadas a modo de ejemplo en el párrafo precedente, especialmente polietileno y polipropileno, pueden prepararse mediante diversos procedimientos, especialmente mediante los siguientes métodos:

- a) mediante polimerización por radicales libres (habitualmente a alta presión y alta temperatura);
- 50 b) por medio de un catalizador, conteniendo habitualmente el catalizador uno o más metales del grupo IVb, Vb, VIb o VIII. Esos metales tienen generalmente uno o más ligandos, tales como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos, que pueden estar coordinados bien  $\pi$  bien  $\alpha$ . Tales complejos metálicos pueden

- 5 estar libres o fijados a portadores, por ejemplo a cloruro de magnesio, cloruro de titanio(III), óxido de aluminio u óxido de silicio activado. Tales catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser activos como tales en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, por ejemplo alquilos metálicos, hidruros metálicos, alquilhaluros metálicos, alquilóxidos metálicos o alquiloxanos metálicos, siendo los metales elementos del grupo o los grupos Ia, IIa y/o IIIa. Los activadores pueden haberse modificado, por ejemplo, con grupos éster, éter, amina o sililo adicionales.
2. Mezclas de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).
- 10 3. Copolímeros de mono- y di-olefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/buteno-1, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/buteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sales de los mismos (ionómeros), y también terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitropentadieno o etiliden-norborneno; y también mezclas de tales copolímeros entre sí o con polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo copolímeros de polipropileno-etileno/propileno, copolímeros de LDPE-etileno/acetato de vinilo, copolímeros de LDPE-etileno/ácido acrílico, copolímeros de LLDPE-etileno/acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE-etileno/ácido acrílico y copolímeros de polialquileno-monóxido de carbono alternamente o aleatoriamente estructurados y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.
- 15 4. Resinas hidrocarbonadas (por ejemplo C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo resinas adherentes) y mezclas de polialquilenos y almidón.
- 20 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
- 25 6. Copolímeros de estireno o α-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato y metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia a los impactos que consisten en copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácilato, un polímero diénico o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y también copolímeros de bloques de estireno, por ejemplo estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno-butileno/estireno o estireno/etileno-propileno/estireno.
- 30 7. Copolímeros de injerto de estireno o α-metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno/estireno o copolímeros de polibutadieno/acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida de ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno copolímeros, y mezclas de los mismos con los copolímeros mencionados bajo 6), tales como los conocidos, por ejemplo, como polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.
- 35 8. Polímeros que contienen halógeno, por ejemplo policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado de isobutileno/isopreno (caucho halobutílico), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y co-polímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos vinílicos que contienen halógeno, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno); y copolímeros de los mismos, tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 40 9. Polímeros derivados de ácidos α,β-insaturados y derivados de los mismos, tales como poliácilatos y polimetacrilatos, o poli(metacrilatos de metilo), poliácilamidas y poliácilnitrilos modificados con respecto a la resistencia a los impactos con acrilato de butilo.
- 45 10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo (9.) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
- 50



11. Polímeros derivados de alcoholes y aminas insaturados o sus derivados acíclicos o acetales, tales como poli(alcohol vinílico), poli(acetato, estearato, benzoato o maleato de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalato de alilo), polialilmelamina; y los copolímeros de los mismos con las olefinas mencionadas en (1.).
- 5 12. Homo- y co-polímeros de éteres cíclicos, tales como polialquilenglicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de los mismos con éteres bisglicídlicos.
13. Poliacetales, tales como polioximetileno, y también aquellos polioximetilenos que contienen comonomeros, por ejemplo óxido de etileno; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y mezclas de los mismos con polímeros de estireno o poliamidas.
- 10 15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres y polibutadienos que tienen grupos hidroxilo terminales por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra parte, y sus productos iniciales.
- 15 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, tales como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas derivadas de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina e iso- y/o ácido tereftálico y opcionalmente un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenoisofotalamida, copolímeros de bloques de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros olefínicos, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; también poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamidas RIM").
- 20 17. Poliureas, poliimididas, poliamidoimididas, polieterimididas, poliesterimididas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli-(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano), polihidroxibenzoatos, y también polieterésteres de bloques derivados de poliéteres con grupos terminales hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
- 25 19. Policarbonatos y poliester carbonatos.
20. Polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.
21. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, urea o melamina por otra parte, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.
22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 30 23. Resinas de poliéster insaturado derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihidroxilados, y también compuestos vinílicos como agentes de reticulación, y también sus modificaciones que contienen halógeno difícilmente combustibles.
24. Resinas acrílicas reticulables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, p. ej. de epoxiacrilatos, uretanoacrilatos o poliesteracrilatos.
- 35 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
26. Resinas epoxídicas reticuladas derivadas de compuestos glicídlicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p. ej. productos de éteres diglicídlicos de bisfenol-A, éteres diglicídlicos de bisfenol-F, que se reticulan usando endurecedores habituales, p. ej. anhídridos o aminas con o sin aceleradores.
- 40 27. Polímeros naturales, tales como celulosa, caucho natural, gelatina, o derivados de los mismos químicamente modificados homólogos a polímeros, tales como acetatos, propionatos y butiratos de celulosa, y los éteres de celulosa, tales como metilcelulosa; y también resinas de colofonia y derivados.
28. Mezclas (policombinaciones) de los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR

termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

- 5 La composición de polímero que contiene las marcaciones fluorescentes puede ser un revestimiento que se ha aplicado a un sustrato. El revestimiento puede comprender cualquier sistema de revestimiento que tanto se adhiera al sustrato como sea compatible con el pigmento seleccionado, por ejemplo, autorrevestimientos, revestimientos marinos, pinturas, tintas, estratificados, capas receptoras para aplicaciones de impresión, u otros revestimientos protectores o decorativos incluyendo tratamientos para telas y revestimientos o películas usados en aplicaciones de satinado. Un revestimiento o una película en el que el pigmento seleccionado es demasiado soluble hará que el sistema emita fluorescencia sin exposición a calor y no es apropiado para este aspecto de la invención.
- 10 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede aplicarse a cualquier sustrato adecuado, por ejemplo a sustratos de metal, madera, plástico, material compuesto, vidrio o material cerámico, mediante los métodos habituales, por ejemplo mediante aplicación con brocha, pulverización, vertido, extensión ("draw down"), revestimiento giratorio, inmersión o electroforesis; véase además Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, pp. 491-500.
- 15 Típicamente, el revestimiento comprende un aglutinante polimérico que en principio puede ser cualquier aglutinante habitual en la industria, por ejemplo los descritos en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. En general, es un aglutinante pelculígeno basado en una resina termoplástica o termoestable, predominantemente una resina termoestable. Sus ejemplos son resinas alquídicas, acrílicas, de acrilamida, de poliéster, estirénicas, fenólicas, de melamina, epoxídicas y de poliuretano.
- 20 Por ejemplo, ejemplos no limitativos de aglutinantes de revestimiento comunes útiles en la presente invención incluyen polímeros que contienen silicio, polímeros fluorados, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimididas, resinas acrílicas reticulables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, p. ej. de epoxiacrilatos, uretanoacrilatos, poliesteracrilatos, polímeros de acetato de vinilo, alcohol vinílico y vinilamina. Los polímeros aglutinantes de revestimiento pueden ser copolímeros, combinaciones de polímeros o materiales compuestos.
- 25 Los revestimientos están reticulados frecuentemente con, por ejemplo, resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos, resinas epoxídicas, anhídridos, poli-ácidos y aminas, con o sin aceleradores.
- El aglutinante puede ser un aglutinante curable en frío o curable en caliente con tal de que la temperatura no sea suficientemente alta para provocar la disolución del pigmento a partir del cual se producen las marcaciones fluorescentes; la adición de un catalizador de curado puede ser ventajosa. Catalizadores adecuados que aceleran el curado del aglutinante se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p.469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.
- 30 El aglutinante puede ser una resina de revestimiento superficial que se seca al aire o se endurece a temperatura ambiente. Ejemplares de tales aglutinantes son nitrocelulosa, poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), resinas de poliéster insaturado, poli(acrilatos), poliuretanos, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, y especialmente resinas alquídicas. El aglutinante también puede ser una mezcla de diferentes resinas de revestimiento superficial. Con tal de que los aglutinantes sean aglutinantes curables, normalmente se usan junto con un endurecedor y/o acelerador.
- 35 Ejemplos de composiciones de revestimiento que contienen aglutinantes específicos son:
1. revestimientos basados en resinas alquídicas, de acrilato, de poliéster, epoxídicas o de melamina curables en frío o en caliente o mezclas de tales resinas, si se desea con la adición de un catalizador de curado;
  - 40 2. revestimientos de poliuretano de dos componentes basados en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
  3. revestimientos de poliuretano de un componente basados en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados que se desbloquean durante la cocción, si se desea con la adición de una resina de melamina;
  - 45 4. revestimientos de poliuretano de un componente basados en un reticulador de trisalcoxicarboniltriaquina y una resina que contiene grupos hidroxilo tal como resinas de acrilato, poliéster o poliéter
  5. revestimientos de poliuretano de un componente basados en uretanoacrilatos o poliuretanoacrilatos alifáticos o aromáticos que tienen grupos amino libres dentro de la estructura de uretano y resinas de melamina y resinas de poliéter, si es necesario con un catalizador de curado;

6. revestimientos de dos componentes basados en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
7. revestimientos de dos componentes basados en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturado o una resina de poliactetoacetato o un éster metílico de metacrilamidoglicolato;
- 5 8. revestimientos de dos componentes basados en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen carboxilo o amino;
9. revestimientos de dos componentes basados en resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y en un componente polihidroxilado o poliaminado;
10. revestimientos de dos componentes basados en anhídridos que contienen acrilato y poliepóxidos;
- 10 11. revestimientos de dos componentes basados en (poli)oxazolininas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido, o resinas de acrilato insaturado, o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
12. revestimientos de dos componentes basados en poliacrilatos y polimalonatos insaturados;
13. revestimientos de poliacrilato termoplástico basados en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato que se reticulan externamente en combinación con resinas de melamina eterificada;
14. sistemas de pintura basados en resinas de acrilato modificadas con siloxano o modificadas con flúor.
- 15 Los polímeros y copolímeros acrílicos, metacrílicos y de acrilamida dispersables en agua se usan fácilmente como un aglutinante en la presente invención; por ejemplo, polímeros y copolímeros de dispersión acrílicos, metacrílicos y de acrilamida.
- 20 La composición de revestimiento también puede comprender componentes adicionales, siendo ejemplos disolventes, pigmentos, tintes, plastificantes, estabilizantes, agentes tixotrópicos, catalizadores de secado y/o agentes niveladores. Ejemplos de posibles componentes son los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991.
- 25 Posibles catalizadores de secado o catalizadores de curado son, por ejemplo, compuestos organometálicos, aminas, resinas que contienen amino y/o fosfinas. Ejemplos de compuestos organometálicos son carboxilatos metálicos, especialmente los de los metales Pb, Mn, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos metálicos, especialmente los de los metales Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos tales como compuestos de organoestaño, por ejemplo.
- Ejemplos de carboxilatos metálicos son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los correspondientes linoleatos, resinatos o talatos.
- Ejemplos de quelatos metálicos son los quelatos con aluminio, titanio o zirconio de acetilacetona, acetilacetato de etilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o trifluoroacetilacetato de etilo, y los alcóxidos de estos metales.
- 30 Ejemplos de compuestos de organoestaño son óxido de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.
- Ejemplos de aminas son, en particular, aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina o diazabiciclooctano (trietilendiamina) y sales de los mismos. Ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio.
- 35 Las resinas que contienen amino son simultáneamente aglutinante y catalizador de curado. Ejemplos de las mismas son copolímeros de acrilato que contienen amino.
- 40 El catalizador de curado usado también puede ser una fosfina, por ejemplo trifenilfosfina. Las composiciones de revestimiento también pueden ser composiciones de revestimiento curables por radiación. En este caso, el aglutinante comprende esencialmente compuestos monómeros u oligómeros que contienen enlaces etilénicamente insaturados, que después de la aplicación se curan mediante radiación actínica, es decir se convierten en una forma de alto peso molecular reticulada. Cuando el sistema se cura mediante radiación UV, generalmente también contiene un fotoiniciador. Sistemas correspondientes se describen en la publicación anteriormente mencionada Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, páginas 451-453. En composiciones de revestimiento curables por radiación, los nuevos estabilizantes también pueden emplearse sin la adición de aminas estéricamente impedidas.
- 45

El revestimiento también puede ser una formulación libre de disolvente, curable por radiación, de compuestos fotopolimerizables. Ejemplos ilustrativos son mezclas de acrilatos o metacrilatos, mezclas de poliéster insaturado/estireno o mezclas de otros monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados.

5 Las composiciones de revestimiento pueden comprender un disolvente o una mezcla de disolventes orgánicos en la que es soluble el aglutinante. La composición de revestimiento puede ser por el contrario una solución o dispersión acuosa. El vehículo también puede ser una mezcla de disolvente orgánico y agua. La composición de revestimiento puede ser una pintura con alto contenido de sólidos o puede estar libre de disolvente (p. ej. un material de revestimiento en polvo). Revestimientos en polvo son, por ejemplo, los descritos en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., A18, páginas 438-444. El material de revestimiento en polvo también puede tener la forma de una suspensión de polvo  
10 (dispersión del polvo preferiblemente en agua).

Son posibles sistemas de múltiples capas, en los que los pigmentos de la invención residen en un revestimiento (o sustrato) que a continuación se reviste con otro revestimiento, tal como un revestimiento protector.

Cuando se usan en un revestimiento, los pigmentos, por ejemplo los pigmentos de quinacridona, DPP o perileno, se incorporan en el revestimiento a través de técnicas comunes en la especialidad.

15 Los compuestos pueden añadirse como un componente individual durante la combinación, por ejemplo, la combinación en seco de la resina antes del procesamiento, o el compuesto puede añadirse como una combinación, mezcla madre, predispersión ("flush") u otro concentrado en o con otra sustancia antes del procesamiento.

20 Los compuestos pueden añadirse durante las etapas de procesamiento. Etapas de procedimiento estándar para resinas de polímero y formulaciones de revestimiento son muy conocidas en la especialidad e incluyen extrusión, coextrusión, moldeo por compresión, procesamiento del fundido de Brabender, formación de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, otros procedimientos de moldeo y formación de láminas, formación de fibras, impregnación superficial, disolución, suspensión, dispersión y otros métodos conocidos en la tecnología de los plásticos y revestimientos.

25 Cuando la composición de la invención es una película, la película puede ser una película autónoma o puede aplicarse a la superficie de un sustrato mediante, por ejemplo, el uso de un adhesivo, o coextruirse sobre la superficie. Una película puede prepararse, por ejemplo, a partir del fundido de resina, al colar desde una solución o mediante otro método conocido en la especialidad. Una película preformada también puede aplicarse con calor, lo que incluye calandrado, aplicaciones en estado fundido y envolvimiento por contracción.

30 Cuando la fuente de calor usada para formar la especie fluorescente es un láser, puede ser cualquier láser que aporte radiación a longitudes de onda que son absorbidas por la composición de polímero de un modo que caliente discretamente la porción seleccionada del sustrato para dejar la marcación deseada.

Por ejemplo, los láseres usados para producir marcaciones visibles bajo iluminación ambiental son útiles en la presente invención. Véanse, por ejemplo, US-4.861.620, US- 6.022.905, US-5.075.195, WO-07/057 367, EP-0 036 680 y EP-0190 997, así como US-4.307.047.

35 La marcación puede ser cualquier marcación, incluyendo letras, números, códigos de barras, formas geométricas y otras figuras, incluyendo logotipos y otros diseños.

40 Por ejemplo, los láseres usados para producir marcaciones visibles bajo iluminación ambiental son útiles en la presente invención. Como un ejemplo de un láser útil, se forman marcas coloreadas sobre un fondo oscuro mediante un láser de Nd:YAG o un láser de Nd:YAG de frecuencia doblada (longitud de onda 532 nm), empleando una resina de copolímero de poliacetal o una resina de poli(tereftalato de butileno) combinada con un pigmento negro mineral (carbón de huesos, negro de huesos o negro de marfil) que se retira o se destruye mediante el láser, y un pigmento orgánico y/o inorgánico estable al calor o un tinte soluble en polímero. También se consiguen marcas coloreadas con un láser de Nd:YAG sobre termoplásticos que se han coloreado mediante un tinte o pigmento orgánico y un pigmento inorgánico del mismo color, y que también contienen negro de carbono. Estas marcas coloreadas tienen el mismo color que el color de fondo del plástico, pero tienen un tono más claro.

45 Métodos para producir marcas con láser mediante el blanqueo del tinte de composiciones de tinte son conocidos en la especialidad según se describió anteriormente y se modifican fácilmente para adaptarse a las presentes necesidades. Véase además el análisis de US-6.022.905.

Tales láseres son fácilmente adaptables a la presente invención. Otros láseres útiles en la invención se conocen y pueden estar disponibles comercialmente.

Se conocen asimismo métodos para desviar el haz láser a través de una pantalla o dirigirlo de otro modo sobre la superficie del objeto que ha de marcarse, de acuerdo con la forma de la marcación que ha de aplicarse.

Puede usarse más de un pigmento en cualquier composición o método de la presente memoria. También pueden estar presentes otros tipos de pigmentos y colorantes tales como tintes.

5 Merece la pena señalar que además del colorante que sufre la conversión en la forma fluorescente durante la práctica de esta invención, también pueden estar presentes colorantes que no sufren tal cambio. Además, puede estar presente más de un colorante que sufre la conversión en la forma fluorescente durante la práctica de esta invención.

10 La composición también puede incluir un aditivo absorbente de energía láser, tal como negro de carbono, grafito, caolín, mica y similares, que incrementa la velocidad de aumento de temperatura en la porción localizada del polímero expuesta al láser. También se sabe que los aditivos que absorben energía láser provocan blanqueo del tinte u otra transformación del tinte mediante mecanismos de transferencia de energía al tinte directamente.

En una realización de la presente invención, aditivos que absorben energía láser están presentes en la composición marcapable; en otra realización de la invención, aditivos que absorben energía láser no están presentes en la composición marcapable.

15 Ejemplo 1: Una mezcla de un virador que contiene Pigment Red 202 (un pigmento de quinacridona), DISPERBYK® 161, una base de molienda acrílica y un diluyente se muele con cuentas de vidrio de 2 mm usando un molino SKANDEX®. La pintura resultante se separa de las cuentas. Una extensión de la pintura usando una barra recubierta de alambre para películas húmedas de 100 µm y un aplicador de película automático KCC® se prepara y se seca sobre una tarjeta LENETA® y se marca con láser. El revestimiento rojo aparece inalterado bajo luz visible ambiental, pero bajo luz negra (luz UV) la marca emite fluorescencia de color amarillo claro.

20

Ejemplo 2: Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando un virador preparado con Pigment Red 283 (un pigmento de DPP), para proporcionar un revestimiento rojo que se marca con láser. El revestimiento rojo aparece inalterado bajo luz visible ambiental, pero bajo luz negra (luz UV) la marca emite fluorescencia de un tono verde de amarillo.

25 Ejemplo 3: Una mezcla de un virador que contiene Pigment Red 283, POLANE® G (revestimiento de poliuretano de The SHERWIN-WILLIAMS COMPANY) y 100 g de cuentas de vidrio de 2 mm se bate durante 2 horas usando un molino SKANDEX®. La base de molienda resultante se separa de las cuentas. A la base de molienda resultante se añade un tercio en peso de isocianato catalizador seguido por mezclado. La pintura se extiende con una barra de 76,2 µm (3 milésimas de pulgada) sobre una tarjeta LENETA®. El revestimiento se deja curar a temperatura ambiente durante la noche y se marca con láser. El revestimiento rojo aparece inalterado bajo luz visible ambiental, pero bajo luz negra (luz UV) la marca emite fluorescencia de color amarillo.

30

Ejemplo 4: Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 usando un virador preparado con Pigment Red 202 (CINQUASIA® magenta B RT-343-D, un pigmento de quinacridona), para proporcionar un revestimiento rojo que se marca con láser. El revestimiento rojo aparece inalterado bajo luz visible ambiental, pero emite fluorescencia fuertemente bajo luz negra.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero natural o sintético y un colorante, colorante que está presente en toda la composición y colorante que está presente en una forma fluorescente y una forma no fluorescente, en la que
- la forma no fluorescente del colorante es un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol (DPP), perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, y
  - la forma fluorescente del colorante es de la misma fórmula química que el pigmento y se obtiene a partir del pigmento mediante la exposición de porciones específicas de la composición a calor para formar dominios definidos,
- en la que la forma fluorescente del pigmento está presente en una concentración superior en dominios definidos con relación al resto de la composición para presentar una marcación fluorescente identificable cuando se expone a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, y en la que los dominios definidos que contienen una concentración superior de la forma fluorescente del colorante son del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE L\*A\*B\* bajo exclusión de luz UV.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la forma no fluorescente del colorante es un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol y perileno y cristales mixtos o soluciones sólidas de los mismos, y la forma fluorescente del colorante es de la misma fórmula química que el pigmento y se obtiene a partir del pigmento mediante exposición a calor.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el polímero natural o sintético es un polímero termoplástico, termoestable, reticulado o inherentemente reticulado.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el polímero termoplástico, termoestable, reticulado o inherentemente reticulado se selecciona de polímeros del grupo poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poliacrilatos, poliacrilamidas, policarbonatos, poliestirenos, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poliéster, polímeros vinílicos halogenados, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimididas, polímeros fluorados, polímeros que contienen silicio, polímeros de carbamato y copolímeros de los mismos.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en la que la composición de polímero es un revestimiento o una película.
6. Un método para producir una composición de polímero que tienen marcaciones fluorescentes, método que comprende incorporar en un polímero natural o sintético una forma no fluorescente de un colorante seleccionado de pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol, perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, preferiblemente un pigmento de quinacridona, DPP o perileno, y a continuación exponer dominios específicos de la composición de polímero a calor, por ejemplo una serie de diodos o una irradiación láser, para convertir porciones del pigmento en una forma fluorescente del colorante produciendo marcaciones que emiten fluorescencia cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, en el que los dominios específicos que se exponen a calor para producir las marcaciones fluorescentes permanecen del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE L\*A\*B\* bajo exclusión de luz UV.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la forma no fluorescente del colorante incorporado en un polímero natural o sintético se selecciona de pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol y perileno, y cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos.
8. Un método para producir una composición de polímero que tiene marcaciones fluorescentes de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que las marcaciones se forman mediante la exposición a irradiación láser.
9. Un método para producir una composición de polímero que tiene marcaciones fluorescentes de acuerdo con la reivindicación 6, 7 u 8, en el que la composición de polímero es un revestimiento o una película.
10. Un método para producir un sustrato marcado con láser, método que comprende aplicar a un sustrato o un revestimiento o una película que comprende un polímero y una forma no fluorescente de un colorante seleccionado de pigmentos de quinacridona, dicetopirrolopirrol, perileno, indantrona, antraquinona, azo, isoindolina y ftalocianina, así como cristales mixtos y soluciones sólidas de los mismos, preferiblemente un pigmento de quinacridona, DPP o perileno, y a continuación exponer dominios específicos del revestimiento o la película a calor, por ejemplo una serie de

- 5 diodos o una irradiación láser, para convertir porciones del pigmento en una forma fluorescente del colorante produciendo marcaciones que emiten fluorescencia cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta apropiadas, en el que los dominios específicos que se exponen a calor para producir las marcaciones fluorescentes permanecen del mismo color que aquellas partes de la composición que no se exponen a calor cuando se observan bajo una fuente de luz con una longitud de onda de 400 a 700 nm o cuando se miden con un equipo de medida del color CIE L\*A\*B\* bajo exclusión de luz UV.
11. Un artículo marcado con láser que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
12. Un artículo marcado con láser que comprende un sustrato y un revestimiento, en el que el revestimiento comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 13. Un artículo marcado con láser que consiste en una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
14. Un artículo marcado con láser que comprende un sustrato y un revestimiento, en el que el revestimiento consiste en una composición de acuerdo con la reivindicación 1.