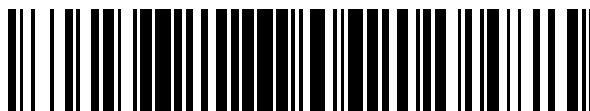


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 852**

51 Int. Cl.:
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)
B41M 5/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08787124 .0**
96 Fecha de presentación: **12.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2181163**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **Composición de revestimiento sensible al láser**

30 Prioridad:
22.08.2007 EP 07114742
07.09.2007 EP 07115872

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
DataLase Ltd
Unit 3, Wheldon Road Widnes
Cheshire WA8 8FW , GB

72 Inventor/es:
CAMPBELL, Jonathan;
MAMAK, Marc y
COLES, Clifford, John

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 377 852 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 de revestimiento sensible al láser.

5 La presente invención se refiere a las composiciones de revestimiento sensibles al láser, a un procedimiento para la preparación de estas composiciones, a los procedimientos para preparar sustratos revestidos con estas composiciones de revestimiento, a sustratos revestidos con estas composiciones, a los procedimientos para marcar los sustratos revestidos con estas composiciones, y a los sustratos marcados que pueden obtenerse mediante estos procedimientos.

10 Los sustratos producidos en líneas de producción, por ejemplo papel, cartón o plástico, se marcan usualmente con información tal como logos, códigos de barras o números de lote. Tradicionalmente, el marcado de estos sustratos se ha conseguido mediante diversas técnicas de impresión, por ejemplo impresión de chorros de tinta o de transferencia térmica. Sin embargo, estas técnicas de impresión son sustituidas cada vez más por el marcado con láser, ya que éste es más barato desde el punto de vista de los aspectos económicos absolutos y muestra unos beneficios en prestaciones tales como alta velocidad y marcado libre de contacto, marcado de sustratos con superficie desiguales y creación de marcas que son tan pequeñas que resultan invisibles o casi invisibles para el ojo humano. Asimismo, los sustratos consumibles tales como pastillas o píldoras se han marcado recientemente utilizando la radiación láser.

20 Los sustratos que se deben marcar por radiación láser son en sí mismos sensibles al láser o están revestidos con una composición sensible al láser.

25 Por ejemplo, la patente US nº 5.560.769 describe tintas de cerámica basadas en agua para marcar superficies metálicas tras la radiación láser. Las tintas comprenden un fosfato y un colorante inorgánico, por ejemplo dióxido de titanio.

30 La patente US nº 6.429.889 describe artículos consumibles tales como pastillas y píldoras que contienen una capa que comprende dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, cuya capa puede marcarse cuando es expuesta a radiación láser.

35 La desventaja de la capa de dióxido de titanio de la patente US nº 6.429.889 es que el marcado es creado preferentemente por radiación láser ultravioleta y se dice que la radiación láser infrarroja destruye físicamente el sustrato.

40 Sin embargo, los láseres infrarrojos tienen costes de compra y mantenimiento menores que los láseres ultravioleta y son también mucho más convenientes en términos de requisitos de seguridad.

45 Así, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar composiciones de revestimiento que produzcan marcados estables de alta precisión y alto contraste tras su exposición a radiación láser infrarroja.

La composición de la presente invención comprende dióxido de titanio en la forma de anatasa, un aglutinante polimérico y (i) un óxido de tungsteno y/o (ii) un tungstato según la reivindicación 1.

50 En la naturaleza se presenta dióxido de titanio en la forma de anatasa (denominada también octaedrita), un mineral tetragonal de forma dominante dipiramidal. El dióxido de titanio en la forma de anatasa puede presentar un tamaño de partículas en el intervalo de 0,001 a 1.000 μm (1 nm a 1 mm). Preferentemente, el tamaño de partículas se encuentra en el intervalo de 0,01 a 10 μm , más preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,01 a 1 μm y muy preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,5 μm .

55 Los ejemplos de aglutinantes poliméricos son polímeros acrílicos, polímeros de estireno, productos hidrogenados de polímeros de estireno, polímeros de vinilo, derivados de polímeros de vinilo, poliolefinas, poliolefinas hidrogenadas, poliolefinas epoxidizadas, polímeros de aldehído, derivados de polímeros de aldehído, polímeros de cetona, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliisocianatos, polímeros basados en sulfona, polímeros basados en silicio, polímeros naturales y derivados de polímeros naturales.

60 Los polímeros acrílicos pueden ser polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos un monómero acrílico y, opcionalmente, otro monómero etilénicamente insaturado, tal como monómero de estireno, monómero de vinilo, monómero de olefina o monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado, por polimerización de los respectivos monómeros.

65 Los ejemplos de monómeros acrílicos son ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de dimetilaminoetilo y acrilato de dietilaminoetilo. Los ejemplos de monómeros de estireno son estireno, 4-metilestireno y 4-vinilbifenilo. Los ejemplos de monómeros de vinilo son alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil-isobutil-éter y acetato de vinilo. Los ejemplos de monómeros de olefina

son etileno, propileno, butadieno e isopreno y derivados clorados o fluorados de los mismos, tal como tetrafluoretileno. Ejemplos de monómeros de ácido carboxílico α,β -insaturado son ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico y maleimida.

- 5 Ejemplos de polímeros acrílicos son poli(metilmetacrilato) y poli(butilmetacrilato), ácido poliacrílico, copolímero de estireno/acrilato de 2-etilhexilo, copolímero de estireno/ácido acrílico.

Los polímeros de estireno pueden ser polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos un monómero de estireno y, opcionalmente, por lo menos un monómero de vinilo, un monómero de olefina y/o un monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado, por polimerización de los respectivos monómeros. Ejemplos de polímeros de estireno son poliestireno (PS), polímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno, polímeros de bloques de estireno-etileno-butadieno, polímero de bloques de estireno-etileno-propileno-estireno y copolímeros de estireno anhídrido-maleico. Las denominadas "resinas hidrocarbonadas" son usualmente también polímeros de estireno.

15 Los polímeros de vinilo pueden ser polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos un monómero de vinilo y, opcionalmente, por lo menos un monómero de olefina y/o un monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado, por polimerización de los respectivos monómeros. Ejemplos de polímeros de vinilo son cloruro de polivinilo (PVC), polivinilpirrolidona, fluoruro de polivinilideno, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y copolímeros de metil-vinil-éteranhídrido maleico. Ejemplos de derivados de polímero de vinilo son alcohol polivinílico modificado por carboxi, alcohol polivinílico modificado por acetoacetilo, alcohol polivinílico modificado por diacetona y alcohol polivinílico modificado por silicio.

20 Las poliolefinas pueden ser polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos un monómero de olefina y, opcionalmente, por lo menos un monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado, por polimerización de los respectivos monómeros. Ejemplos de poliolefinas son polietilenos de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), polibutadieno, perfluoroetileno (Teflon) y copolímero de isopropileno-anhídrido maleico.

25 Los polímeros de aldehído pueden ser polímeros formados a partir de por lo menos un monómero o polímero de aldehído y por lo menos un monómero o polímero de alcohol, un monómero o polímero de amina y/o un monómero o polímero de urea. Ejemplos de monómeros de aldehído son formaldehído, furfural y butiral. Ejemplos de monómeros de alcohol son fenol, cresol, resorcinol y xilenol. Un ejemplo de un polialcohol es alcohol polivinílico. Ejemplos de monómeros de amina son anilina y melamina. Ejemplos de monómeros de urea son urea, tiurea y dicianidamida. Ejemplos de polímeros de aldehído son polivinilbutiral formado a partir de butiral y alcohol polivinílico, polímero de melanina-formaldehído y polímero de urea-formaldehído. Los polímeros de aldehído formados a partir de fenol y un aldehído se denominan resinas de fenol. Ejemplos de derivados de polímeros de aldehído son polímeros de aldehídos alquilados.

30 Un ejemplo de polímero de cetona es la resina de cetona, un producto de condensación de metilciclohexanona y/o ciclohexanona.

Los polímeros de epóxido pueden ser polímeros formados a partir de por lo menos un monómero de epóxido y por lo menos un monómero de alcohol y/o un monómero de amina. Ejemplos de monómeros de epóxido son epiclorhidrina y glicidol. Ejemplos de monómeros de alcohol son fenol, cresol, resorcinol, xilenol, bisfenol A y glicol. Un ejemplo de polímero de epóxido es la resina fenoxi, que se forma a partir de epiclorhidrina y bisfenol A.

45 Las poliamidas pueden ser polímeros formados a partir de por lo menos un monómero que tiene un grupo amida o amino, así como un grupo carboxi, o a partir de por lo menos un monómero que tiene dos grupos amino y por lo menos un monómero que tiene dos grupos carboxi. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo amida es caprolactama. Un ejemplo de una diamina es 1,6-diaminohexano. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalendicarboxílico. Ejemplos de poliamidas son polihexametilenadipamida y policaprolactama.

50 Los poliésteres pueden formarse a partir de por lo menos un monómero que tiene un grupo hidroxilo y un grupo carboxi, un grupo anhídrido o un grupo lactona, o a partir de un monómero que tiene dos grupos hidroxilo y por lo menos un monómero que tiene dos grupos carboxi, grupos anhídrido o un grupo lactona. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo hidroxilo y un grupo carboxi es el ácido adípico. Un ejemplo de un diol es el etilenglicol. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo lactona es la caprolactona. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalendicarboxílico. Un ejemplo de un poliéster es polietilentereftalato (PET). Los poliésteres formados a partir de un alcohol y un ácido o un anhídrido de ácido se denomina "resinas alquídicas".

55 El poliuretano puede ser polímeros formados a partir de por lo menos un monómero de diisocianato y por lo menos un monómero de polioliol y/o un monómero de poliamina. Ejemplos de monómeros de diisocianato son hexametilendiisocianato, toluendiisocianato, isoforondiisocianato y difenilmetandiisocianato.

Ejemplos de polímeros basados en sulfona son poliarilsulfona, polietersulfona, polifenilsulfona y polisulfona. Un ejemplo de una polisulfona es un polímero formado a partir de 4,4-diclorodifenilsulfona y bisfenol A.

5 Ejemplos de polímeros basados de silicio son polisilicatos, resina de silicona y polisiloxanos.

Ejemplos de polímeros naturales son almidón, celulosa, gelatina, caseína, colofonia, resina terpénica, goma laca, copal de Manila, asfaltos, goma arábiga y caucho natural. Ejemplos de derivados de polímeros naturales son dextrina, almidón oxidizado, copolímeros de injerto de almidón-acetato de vinilo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, acetilcelulosa, acetilpropionilcelulosa, acetilbutirilcelulosa, propionilcelulosa, butirilcelulosa y caucho clorado.

Muchos aglutinantes poliméricos están comercializados o pueden prepararse por técnicas de polimerización conocidas en la técnica.

15 Preferentemente, los aglutinantes poliméricos son un polímero acrílico, un polímero de estireno tal como una "resina hidrocarbonada", poliestireno y un copolímero de estireno/ácido maleico, un polímero de vinilo tal como acetato de polivinilo y alcohol polivinílico, un polímero de aldehído tal como resina de fenol y polivinilbutiral, un derivado de polímero de aldehído tal como resina de urea-formaldehído alquilada y resina de melamina-formaldehído alquilada, una resina de cetona, un polímero de epóxido, una poliámidida, una poliimida, un poliéster tal como una "resina alquídica", un poliuretano, un poliisocianato, un polímero basado en silicio tal como resina de silicona, un polímero natural tal como colofonia, resina terpénica, goma laca, copal de Manila, asfaltos, almidón y goma arábiga, un derivado de polímero natural tal como dextrina, nitrocelulosa, etilcelulosa, acetilcelulosa, acetilpropionilcelulosa, acetilbutirilcelulosa, propionilcelulosa, butirilcelulosa y carboximetilcelulosa.

25 Más preferentemente, el aglutinante polimérico es un acrílico, un polímero de estireno, un polímero de vinilo o una mezcla de los mismos.

Muy preferentemente, el aglutinante polimérico es un polímero de vinilo, un derivado del mismo o una mezcla de aglutinantes poliméricos que comprenden un polímero de vinilo o un derivado del mismo. Por ejemplo, el aglutinante polimérico es un copolímero de acetato de vinilo y un monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado, tal como un copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico.

30 La composición de la presente invención puede comprender también un disolvente. El disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o mezclas de los mismos.

Ejemplos de disolventes orgánicos son éster de alquilo C_{1-6} de ácido fumárico o acético, alcanoles C_{1-4} , polioles C_{2-4} , cetonas C_{3-6} , éteres C_{4-6} , nitrilos C_{2-3} , nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirolidona y sulfolano, en donde los alcanoles C_{1-4} y los polioles C_{2-4} pueden estar sustituidos con alcoxi C_{1-4} . Ejemplos de ésteres de alquilo C_{1-6} de ácido fumárico o ácido acético son etilfumarato, etilacetato, propilacetato y butilacetato. Ejemplos de alcanoles C_{1-4} son metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol y terbutanol. Ejemplos de derivados de alcoxi C_{1-4} de los mismos son 2-etoxietanol y 1-metoxi-2-propanol. Ejemplos de polioles C_{2-4} son glicol y glicerol. Ejemplos de cetonas C_{3-6} son acetona y metiletilcetona. Ejemplos de éteres C_{4-6} son dimetoxietano, diisopropiletilo y tetrahydrofurano. Un ejemplo de un nitrilo C_{2-3} es acetónitrilo.

45 Preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona de entre el grupo constituido por éster de alquilo C_{1-6} de ácido fumárico o acético, alcanoles C_{1-4} , polioles C_{2-4} , cetonas C_{3-6} , dimetilformamida y dimetilacetamida, en donde los alcanoles C_{1-4} y los polioles C_{2-4} pueden estar sustituidos con alcoxi C_{1-4} .

50 Más preferentemente, el disolvente orgánico es un éster de alquilo C_{1-6} de ácido acético. Muy preferentemente, es propilacetato.

La composición de la presente invención puede comprender también componentes adicionales.

55 Los componentes adicionales que pueden incluirse en la composición pueden ser cualquier componente adecuado para mejorar las prestaciones de la composición. Ejemplos de componentes adicionales son absorbentes de infrarrojos, catalizadores, pigmentos, estabilizadores, antioxidantes, modificadores de reología, agentes humectantes, biocidas, supresores de humo, compuestos de formación de carbón y marcadores. Los marcadores son diversas sustancias añadidas a un producto para indicar su fuente de fabricación.

60 Los absorbentes de IR pueden ser orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de absorbentes de IR orgánicos son fosforotionatos de trifenilo alquilados, por ejemplo como los vendidos bajo el nombre comercial Ciba® Irgalube® 211, o negro de carbono, por ejemplo como el vendido bajo los nombres comerciales Ciba® Microsol® Black 2B o Ciba® Microsol® Black C-E2. Ejemplos de absorbentes de IR inorgánicos son óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos y fosfatos de metales tales como cobre, bismuto, hierro, níquel, estaño, cinc, manganeso, circonio, tungsteno, lantano y antimonio, incluyendo mica dopada con óxido de antimonio(V) y mica dopada con óxido de estaño (IV).

- 5 Especialmente, la adición de absorbentes de IR específicos, como polvo de hexaboruro de lantano (< 10 micrones, suministrado por Sigma Aldrich) o, preferentemente, subóxido de tungsteno, tungsteno-bronce o mezclas que comprenden trióxido de tungsteno, tungsteno-bronce y tungsteno metálico, tiene un efecto excelente sobre la sensibilidad al láser.
- 10 Por tanto, la invención se refiere especialmente a una composición que comprende, además de dióxido de titanio en la forma de anatasa y un aglutinante polimérico, subóxido de tungsteno, tungsteno-bronce o mezclas de trióxido de tungsteno, tungsteno-bronce o tungsteno metálico.
- 15 Los polvos de subóxido de tungsteno (por ejemplo, $WO_{2,7}$) están comercializados como polvos finos (5-20 micrones), por ejemplo por Osram Sylvania.
- 20 Los subóxidos de tungsteno y los tungstatos son movidos como material de apantallamiento de infrarrojos. Las publicaciones EP 1 676 890 y US 2007/0187653 (Sumitomo Metal Mining Company) describen una dispersión de nanopartículas de apantallamiento de infrarrojos que comprende trióxido de tungsteno con un contenido de oxígeno reducido.
- 25 Las composiciones preferidas, especialmente para sistemas incoloros, blancos o transparentes, son nuevas mezclas que comprenden subóxidos de tungsteno o tungsteno-bronce porque, debido a su sorprendente alta eficiencia de conversión de radiación de IR en calor, este material de óxido de tungsteno puede aplicarse a una concentración tan baja que su propio color sea aceptable para la mayor parte de las aplicaciones. Esto mismo es cierto para la transparente: el material (plásticos, revestimientos) que comprende este material de óxido de tungsteno sigue siendo también altamente transparente.
- 30 Así, la invención se refiere a composiciones que comprenden dióxido de titanio en la forma de anatasa, un aglutinante polimérico y un óxido de tungsteno de la fórmula WO_{3-x} , en la que W es tungsteno, O es oxígeno, "3-x" significa "3 menos x" y x es 0,1-1, es decir "3-x" es un valor de 2,0 a 2,9, y/o un tungstato de la fórmula $M_qW_yO_z$, en la que M es uno o más grupos o elementos seleccionados de entre amonio, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, Fe, Sn, Mo, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In y Ti; W es tungsteno, O es oxígeno, $0,001 \leq q/y \leq 1$ y $2,0 < z/y \leq 3,0$. Preferentemente, y es 1. Los tungstatos de la fórmula $M_qW_yO_z$ se denominan también tungsteno-bronce. Son ejemplos: $Na_{0,33}WO_3$, $K_{0,33}WO_3$, $Cs_{0,33}WO_3$, $Ba_{0,33}WO_3$, $Rb_{0,33}WO_3$. Son particularmente preferidos los tungstatos de la fórmula $M_qW_yO_z$ en donde M representa hidrógeno. Un ejemplo nuevo particularmente preferido es $H_{0,53}WO_3$. Ejemplos de óxidos mixtos son: $Na_{0,8}Mo_{0,05}W_{0,95}O_3$ o $Rb_{0,3}M_{0,5}W_{0,5}O_3$.
- 35 Resulta preferido el uso de W_yO_z , resultando especialmente preferido el $WO_{2,7}$.
- 40 El $WO_{2,7}$ está comercializado o puede prepararse reduciendo el tungstato de amonio en un reactor de plasma. El $WO_{2,7}$ comercializado puede dispersarse y, a continuación, esta dispersión se muele en un molino, por ejemplo un molino *Dynomill* con bolas de circonio de 0,4 micrómetros, para obtener partículas con un tamaño de partícula de entre 10 nm y 1 μ m, preferentemente entre 10 nm y 500 nm, más preferentemente entre 10 y 200 nm.
- 45 Aún más preferidas son mezclas nuevas que comprenden trióxido de tungsteno (WO_3), un tungstato que comprende hidrógeno (por ejemplo, $WO_3H_{0,53}$) y tungsteno (metálico). Dichas mezclas nuevas pueden ser preparadas reduciendo el paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}H_{20}O_{42} \cdot 4H_2O]$ vendido por *Osram Sylvania* en un reactor de plasma a 5.000-10.000 K (Kelvin) con hidrógeno. Las mezclas así obtenidas contienen aproximadamente 25-55% en peso de $WO_3H_{0,53}$, 35-60% de WO_3 y 3-35% de tungsteno, entendiéndose que la suma de estos tres componentes es 100%, por ejemplo 35% de $WO_3H_{0,53}$, 56% de WO_3 y 9% de tungsteno.
- 50 La cantidad de óxido de tungsteno, de tungstato o de las mezclas nuevas anteriores que se añaden a la tinta está entre 0,01 y 2,0% en peso, especialmente es de 0,05 a 0,15%, preferentemente es de 0,1% en peso. En esta cantidad, el color azul claro del óxido de tungsteno y el color negro impartido por el tungsteno no son relevantes.
- 55 El catalizador puede ser cualquier catalizado que aumente la sensibilidad de la composición para el marcado con láser de modo que puedan obtenerse marcas a mayores velocidades o menores energías. Por ejemplo, si la marca es un resultado de un proceso de reducción inducido por láser, pueden añadirse agentes reductores como catalizadores.
- 60 Pueden añadirse pigmentos como absorbentes de IR inorgánicos para un contraste mejorado entre áreas no convertidas en imagen y áreas convertidas en imagen o como característica de seguridad.
- Ejemplos de pigmentos que funcionan como absorbentes de IR inorgánicos son caolín, caolín calcinado, mica, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos de aluminio, talco, sílice amorfa y dióxido de silicio coloidal.
- 65 Ejemplos de pigmentos que pueden añadirse para contraste mejorado entre áreas no convertidas en imagen y áreas convertidas en imagen son dióxido de titanio en la forma de rutilo, sulfuro de cinc, carbonato de calcio, sulfato de

bario, resina de poliestireno, resina de urea-formaldehído, pigmento plástico hueco.

Ejemplos de pigmentos que pueden añadirse como característica de seguridad son pigmentos fluorescentes o pigmentos magnéticos.

5 Ejemplos de modificadores de reología son goma xantana, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o polímeros acrílicos, tales como los vendidos bajo los nombres comerciales Ciba® Rheovis® 112, Ciba® Rheovis® 132 y Ciba® Rheovis® 152.

10 Un ejemplo de un agente humectante es Ciba® Irgaclear® D, un agente clarificante basado en sorbitol.

Ejemplos de biocidas son Acticide® MBS, que incluye una mezcla de clorometilisotiazolinona y metilisotiazolinona, Biocheck® 410, que incluye una combinación de 2-dibromo-2,4-dicianobutano y 1,2-bencisotiazolin-3-ona, Biocheck® 721M, que incluye una mezcla de 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano y 2-bromo-2-nitro-1,3-propandiol y Metasol® TK 100, que incluye 2-(4-tiazolil)-bencimidazol.

15 Un ejemplo de un supresor de humo es octamolibdato de amonio.

Ejemplos de compuestos de formación de carbón son carbohidratos tales como monosacáridos, disacáridos y polisacáridos y derivados de los mismos, en donde el grupo carbonilo se ha reducido a un grupo hidroxilo, los llamados azúcar-alcoholes. Un compuesto de formación de carbón preferido particular es la sacarosa.

La composición de la presente invención es preferentemente una composición de revestimiento o impresión.

25 La composición de la presente invención puede comprender de 1 a 90%, preferentemente de 10 a 80%, más preferentemente de 20 a 70%, muy preferentemente de 30 a 60% en peso de dióxido de titanio en la forma de anatasa, basado en el peso de la composición total.

30 La composición de la presente invención puede comprender de 1 a 90%, preferentemente de 10 a 80%, más preferentemente de 20 a 70%, muy preferentemente de 30 a 60% en peso seco del aglutinante, basado en el peso de la composición total.

35 La composición de la presente invención puede comprender de 0 a 70%, preferentemente de 1 a 50%, más preferentemente de 5 a 30%, muy preferentemente de 5 a 20% en peso del disolvente, basado en el peso de la composición total.

La composición de la presente invención puede comprender de 0 a 10%, preferentemente de 0 a 5% en peso de los componentes adicionales, basado en el peso de la composición total.

40 Forma asimismo parte de la presente invención un procedimiento para preparar la composición de la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en mezclar dióxido de titanio en la forma de anatasa y el aglutinante, opcionalmente en presencia de un disolvente.

45 Forman asimismo parte de la invención las partículas poliméricas que comprenden una matriz polimérica que comprende uno o más polímeros insolubles en agua y dióxido de titanio en la forma de anatasa, encapsulados en la matriz polimérica.

Un polímero es insoluble en agua si se disuelven menos de 5 g de polímero en 100 g de agua neutra (pH=7).

50 Las partículas poliméricas pueden presentar un tamaño de partícula en el intervalo de 0,001 a 1000 µm (1 nm a 1 mm). Preferentemente, el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 0,01 a 500 µm, más preferentemente se encuentra en el intervalo de 1 a 100 µm y muy preferentemente se encuentra en el intervalo de 10 a 20 µm.

55 Los polímeros insolubles en agua pueden seleccionarse de entre el grupo que comprende polímeros acrílicos, polímeros de estireno, productos hidrogenados de polímeros de estireno, polímeros de vinilo, derivados de polímeros de vinilo, poliolefinas, poliolefinas hidrogenadas, poliolefinas epoxidizadas, polímeros de aldehído, derivados de polímeros de aldehído, polímeros de cetona, polímeros de epóxido, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliisocianatos, polímeros basados en sulfona, polímeros basados en silicio, polímeros naturales y derivados de polímeros naturales.

60 Se han proporcionado anteriormente definiciones de los polímeros mencionados.

Si la matriz polimérica comprende dos polímeros, los polímeros pueden formar un polímero de núcleo-cáscara, en donde un polímero es la cáscara y el otro el núcleo.

65 Los polímeros mencionados anteriormente pueden estar reticulados o sin reticular.

Resulta preferido que la matriz de polímero comprenda por lo menos un polímero reticulado.

5 Preferentemente, la matriz polimérica comprende uno o más polímeros seleccionados a partir del grupo que comprende polímeros acrílicos, polímeros de estireno tales como poliestireno, polímeros de vinilo tales como polivinilpirrolidona y alcoholpolivinílico, polímeros de aldehído tales como resina de urea-formaldehído y resina de melanina formaldehído, polímeros de epóxido, poliamidas, poliuretanos, polímeros a base de silicio, tales como polisilicatos, resinas de silicona y polisiloxanos, polímeros naturales tales como gelatina y derivados de polímeros naturales tales como derivados de celulosa, por ejemplo etilcelulosa.

10 Más preferentemente, la matriz polimérica comprende uno o más polímeros seleccionados del grupo constituido por polímeros acrílicos y polímeros de aldehído.

15 Más preferentemente, la matriz polimérica comprende i) copolímero de estireno/ácido acrílico y estireno/metilmetacrilato, ii) poliacrilamida reticulado o iii) polímero de melamina-formaldehído y copolímero de acrilato de sodio/acrilamida, y iv) copolímero de estireno reticulado/ácido acrílico y copolímero de estireno/metilmetacrilato. Muy preferentemente, la matriz polimérica comprende copolímero de estireno/ácido acrílico y estireno/metilmetacrilato.

20 Las partículas poliméricas de la presente invención pueden comprender también componentes adicionales.

El componente adicional puede ser absorbentes de IR, absorbentes de UV, pigmentos, supresores de humo y marcadores. Los marcadores son diversas sustancias añadidas a un producto para indicar su fuente de fabricación.

25 Las partículas poliméricas pueden comprender de 10 a 90% en peso del dióxido de titanio en la forma de anatasa, de 10 a 90% en peso de la matriz polimérica y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso seco de las partículas poliméricas.

30 Preferentemente, las partículas poliméricas comprenden de 20 a 80% en peso del dióxido de titanio en la forma de anatasa, de 20 a 80% en peso de la matriz polimérica y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso seco de las partículas poliméricas.

35 Más preferentemente, las partículas poliméricas comprenden de 30 a 70% en peso del dióxido de titanio en la forma de anatasa, de 30 a 70% en peso de la matriz polimérica y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso seco de las partículas poliméricas.

40 Muy preferentemente, las partículas poliméricas comprenden de 40 a 60% en peso del dióxido de titanio en la forma de anatasa, de 40 a 60% en peso de la matriz polimérica y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso seco de las partículas poliméricas.

45 Asimismo, forma parte de la presente invención un procedimiento para la preparación de las partículas poliméricas de la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en i) mezclar el dióxido de titanio en la forma de anatasa con una mezcla de monómeros, un prepolímero o un polímero solubles en agua, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles en agua, e ii) formar un polímero insoluble en agua a partir de la mezcla de monómeros, el prepolímero o el polímero solubles en agua, y efectuar así el encapsulamiento del dióxido de titanio en la forma de anatasa en una matriz polimérica.

Un polímero es soluble en agua si 5 g o más de 5 g de polímero se disuelven en 100 g de agua neutra (pH=7).

50 Un polímero es insoluble en agua si menos de 5 g de polímero se disuelven en 100 g de agua neutra (pH=7).

55 En una primera forma de realización del procedimiento para la preparación de las partículas poliméricas, el dióxido de titanio en la forma de anatasa se mezcla con una mezcla de monómeros soluble en agua, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles en agua, y el polímero insoluble en agua se forma a partir de la mezcla de monómeros soluble en agua por polimerización de la mezcla de monómero en presencia de un iniciador.

60 Preferentemente, la mezcla de monómeros comprende monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros acrílicos, monómeros de estireno, monómero de vinilo, monómeros de olefina o monómeros de ácido carboxílico α,β -insaturado. Más preferentemente, la mezcla de monómeros comprende por lo menos un monómero acrílico. Un monómero etilénicamente insaturado particularmente preferido es la acrilamida.

65 La polimerización de la mezcla de monómeros puede conseguirse por la adición de un iniciador adecuado. El iniciador puede ser, por ejemplo, un peróxido, un persulfato, un azocompuesto, un par redox o mezclas de los mismos. Ejemplos de peróxidos son peróxido de hidrógeno, peróxido de terbutilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzoilo. Ejemplos de persulfatos son persulfato de amonio, sodio o potasio. Ejemplos de azocompuestos son 2,2'-azobisisobutironitrilo y 4,4'-azobis(ácido 4-cianoalélico). Ejemplos de pares redox son

peróxido de terbutilhidrógeno/sulfito de sodio, persulfato de sodio/hidrogenosulfito de sodio o clorato de sodio/hidrogenosulfito de sodio.

5 La mezcla de monómeros comprende preferentemente un agente reticulante portador de dos grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo N,N'-metilbisacrilamida. La mezcla de monómeros puede comprender de 0,001 a 20%, preferentemente de 0,1 a 10% en peso de un agente reticulante, basado en el peso de la mezcla de monómeros.

10 Dichos uno o más polímeros insolubles en agua que pudieran estar opcionalmente presentes podrían ser cualquier polímero soluble en agua.

15 En una segunda forma de realización del procedimiento para la preparación de las partículas poliméricas, el dióxido de titanio en la forma de anatasa se mezcla con un prepolímero soluble en agua, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles en agua y el polímero insoluble en agua se forma a partir del prepolímero soluble en agua por reticulación del prepolímero.

20 El prepolímero puede ser cualquier prepolímero que pueda formar un polímero insoluble en agua, por ejemplo un polímero de aldehído soluble en agua, tal como un polímero de melamina-formaldehído soluble en agua o un polímero de urea-formaldehído soluble en agua. La reticulación y la formación de polímeros de melamina-formaldehído o de urea-formaldehído insolubles en agua pueden resultar afectadas por un tratamiento con calor y/o con ácido.

El prepolímero puede ser preparado por polimerización de monómeros adecuados utilizando técnicas de polimerización conocidas en la materia.

25 El uno o más polímeros insolubles en agua que pudieran estar opcionalmente presentes, podría ser cualquier polímero soluble en agua, siendo preferentemente un polímero acrílico, por ejemplo un copolímero de acrilato de sodio/acrilamida.

30 En una tercera forma de realización del procedimiento para la preparación de las partículas poliméricas, el dióxido de titanio en la forma de anatasa se mezcla con un polímero soluble en agua que lleva grupos funcionales acídicos o básicos en sus formas de sal, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles en agua, y el polímero insoluble en agua se forma a partir del polímero soluble en agua alterando el pH.

35 Un ejemplo de un grupo funcional acídico en su forma de sal es el grupo $-\text{COO}^- \text{NH}_4^+$. Un ejemplo de un grupo funcional básico en su forma de sal es el grupo $-\text{NH}_4^+ \text{HCOO}^-$. Un ejemplo de un polímero soluble en agua portador de grupos funcionales acídicos es un copolímero de estireno/sal de amonio de ácido acrílico, por ejemplo, un copolímero 65/35 (p/p) de estireno/sal de amonio de ácido acrílico.

40 El pH podría alterarse por la adición de un ácido o una base o, alternativamente, por la retirada de un ácido o una base; por ejemplo, cuando el grupo funcional acídico o básico en sus formas de sal presenta contraiones volátiles (por ejemplo, con un punto de ebullición a presión atmosférica inferior a 130°C), por ejemplo NH_4^+ o HCOO^- , se podría eliminar por destilación la respectiva base (NH_3) o el respectivo ácido (HCOOH).

45 El polímero soluble en agua portador de grupos funciones acídicos o básicos en sus formas de sal puede prepararse por polimerización de monómeros adecuados utilizando técnicas de polimerización conocidas en la materia.

50 Dichos uno o más polímeros insolubles en agua que pudieran estar opcionalmente presentes podrían ser cualquier polímero soluble en agua, siendo preferentemente un polímero acrílico y siendo más preferentemente un copolímero de estireno/metilmetacrilato, por ejemplo un copolímero 70/30 (p/p) de estireno/metilmetacrilato.

55 En una cuarta y preferida forma de realización del procedimiento para la preparación de las partículas poliméricas, el dióxido de titanio en la forma de anatasa se mezcla con un polímero soluble en agua portador de grupos funcionales que pueden reticularse con un agente reticulante, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles al agua, y el polímero insoluble en agua se forma a partir del polímero soluble en agua portador de los grupos funcionales por adición de un agente reticulante.

60 Ejemplos de grupos funcionales son carboxi ($-\text{COOH}$), hidroxilo ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$) y cloro ($-\text{Cl}$). Ejemplos de polímeros portadores de grupos funcionales son ácidos poliacrílicos, copolímero de estireno/ácido acrílico, cloruro de polivinilo (PVC) y alcoholpolivinílico.

65 Ejemplos de agentes reticulantes que pueden reaccionar con grupos funcionales son derivados de silano tales como vinilsilano, derivados de carbodiimida tales como N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e hidrocioruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), derivados de aziridina, derivados de epóxido o sales metálicas multivalentes tales como óxido de cinc o carbonato de amonio-circonio.

Los grupos funcionales preferidos son los grupos carboxi ($-\text{COOH}$) o las sales de los mismos, tal como un

copolímero 65/35 (p/p) de estireno-sal de amonio de ácido acrílico. Los agentes reticulantes preferidos que pueden reaccionar con grupos carboxi son sales metálicas multivalentes tales como óxido de cinc o carbonato de amonio-circonio.

5 El polímero soluble en agua portador de grupos funcionales puede ser preparado por polimerización de monómeros adecuados que utilicen técnicas de polimerización conocidas en la materia.

10 Dichos uno o más polímeros insolubles en agua que pudieran estar opcionalmente presentes, podrían ser cualquier polímero soluble en agua, siendo preferentemente un polímero acrílico y siendo más preferentemente un copolímero de estireno/metilmetacrilato, por ejemplo un copolímero 70/30 (p/p) de estireno/metilmetacrilato.

15 El dióxido de titanio en la forma de anatasa se mezcla preferentemente con la mezcla de monómeros, el prepolímero o el polímero solubles en agua, opcionalmente en presencia de uno o más polímeros insolubles en agua y/o uno o más componentes adicionales, en presencia de una fase acuosa, una fase oleosa y, opcionalmente, una estabilizador anfifático.

20 La fase acuosa es usualmente agua. La fase oleosa puede ser cualquier fase oleosa que puede formar un sistema de dos fases con agua, por ejemplo un aceite mineral, una mezcla de hidrocarburos desaromatizados, por ejemplo como la vendida bajo el nombre comercial Exxon[®] D40, un aceite vegetal e hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno.

La relación en peso de fase acuosa/fase oleosa es usualmente de 10/1 a 1/10, preferentemente de 5/1 a 1/5, más preferentemente de 1/1 a 1/4.

25 Usualmente, la fase acuosa y la fase oleosa se mezclan bajo alta cizalladura para formar una emulsión de agua en aceite que comprende la fase acuosa en forma de gotitas que presenta un tamaño medio de 1 a 20 μm , dispersas en la fase oleosa.

30 Se han proporcionado anteriormente ejemplos de componentes adicionales.

Puede utilizarse cualquier estabilizador anfifático adecuado, por ejemplo un copolímero 90/10 (p/p) de estearilmetacrilato/ácido metacrílico con un peso molecular de 40.000 g/mol.

35 Después de la formación del polímero insoluble en agua a partir de la mezcla de monómeros, el prepolímero o el polímero solubles en agua, las partículas poliméricas pueden ser retiradas por filtración. Preferentemente, la fase acuosa y opcionalmente también parte de la fase oleosa se retiran antes de la filtración.

40 Asimismo, forma parte de la presente invención una composición que comprende las partículas poliméricas de la presente invención y un aglutinante polimérico.

Resulta preferido que el aglutinante polimérico sea diferente de los uno o más polímeros insolubles en agua de la matriz polimérica.

45 Se han proporcionado anteriormente ejemplos de aglutinantes poliméricos.

La composición de la presente invención puede comprender también un disolvente. Se han proporcionado anteriormente ejemplos de disolventes.

50 La composición de la presente invención puede comprender también componentes adicionales. El componente adicional puede ser absorbentes de IR, absorbentes de UV, pigmentos, estabilizadores, antioxidantes, modificadores de reología, agentes humectantes, biocidas, supresores de humo y marcadores.

55 La composición puede comprender de 1 a 90% en peso de las partículas poliméricas, de 1 a 90% en peso seco del aglutinante polimérico, de 1 a 90% en peso del disolvente y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso de la composición.

60 Preferentemente, la composición comprende de 20 a 90% en peso de las partículas poliméricas, de 1 a 60% en peso seco del aglutinante polimérico, de 10 a 70% en peso del disolvente y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso de la composición.

Más preferentemente, la composición comprende de 30 a 80% en peso de las partículas poliméricas, de 1 a 40% en peso seco del aglutinante polimérico, de 15 a 60% en peso del disolvente y de 0 a 10% en peso de componentes adicionales, basado en el peso de la composición.

65 Muy preferentemente, la composición comprende de 35 a 70% en peso de las partículas poliméricas, de 5 a 20% en peso seco del aglutinante polimérico, de 25 a 50% en peso del disolvente y de 0 a 10% en peso de componentes

adicionales, basado en el peso de la composición.

Asimismo, forma parte de la invención un procedimiento para preparar la composición de la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento la etapa que consiste en mezclar las partículas poliméricas de la presente invención y un aglutinante polimérico, opcionalmente en presencia de un disolvente y componentes adicionales.

Asimismo, forma parte de la presente invención un procedimiento para formar una capa de revestimiento sensible al láser sobre un sustrato, cuyo procedimiento comprende las etapas de i) aplicar las composiciones de la presente invención al sustrato e ii) formar una capa de revestimiento sensible al láser.

El sustrato puede ser una lámina o un objeto tridimensional, puede ser transparente u opaco y puede tener una superficie uniforme o irregular. Un ejemplo de un sustrato que tiene una superficie irregular es una bolsa de papel llena, tal como una bolsa de papel para cemento. El sustrato puede ser papel, cartón, metal, madera, textiles, vidrio, cerámica o un polímero o mezclas de los mismos. El sustrato puede ser también una pastilla farmacéutica o un material comestible. Ejemplos de polímeros son tereftalato de polietileno, polietileno de baja densidad, polipropileno, polipropileno orientado, polipropileno biaxialmente orientado, poliéster-sulfona, cloruro de polivinilo-poliéster y poliestireno. Preferentemente, el sustrato es papel, cartón o un polímero.

Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse al sustrato utilizando una aplicación de revestimiento estándar tal como una aplicación por revestidor de barra, aplicación por rotación, aplicación por pulverización, aplicación por cortina, aplicación por inmersión, aplicación por aire, aplicación por cuchillo, aplicación por cuchilla o aplicación por rodillo. Las composiciones pueden aplicarse también al sustrato por diversos métodos de impresión tales como impresión por serigrafía, impresión por fotograbado, impresión *offset* y flexoimpresión. Si el sustrato es papel, las composiciones pueden aplicarse también en la prensa de encolado o en la sección extrema húmeda de la máquina papelera.

Después de aplicarse, pueden secarse las composiciones, por ejemplo a temperatura ambiente o elevada.

El espesor de la capa de revestimiento obtenida es seleccionado usualmente de modo que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1000 μm . Preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1 a 500 μm . Más preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1 a 200 μm . Muy preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1-20 μm .

Asimismo, forma parte de la presente invención un sustrato que tiene una capa de revestimiento sensible al láser que puede obtenerse por el procedimiento anterior.

forma asimismo parte de la presente invención un procedimiento para formar una capa de revestimiento protector sobre el sustrato revestido con la composición de la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento la etapa que consiste en aplicar una composición de revestimiento protector al sustrato que tiene la capa de revestimiento sensible al láser con el fin de formar una capa de revestimiento protector encima de la capa de revestimiento sensible al láser.

Puede utilizarse cualquier composición de revestimiento protector adecuada. Idealmente, la composición de revestimiento protector es una composición de revestimiento que produce una capa de revestimiento protector que no se absorbe a la longitud de onda del láser de marcado de modo que la capa de revestimiento sensible al láser puede conformarse como imagen a través de la capa de revestimiento protector sin dañar ni marcar la capa de revestimiento protector. Asimismo, la capa de revestimiento protector es seleccionada idealmente de modo que no dé como resultado una coloración de la capa de revestimiento sensible al láser antes de la radiación láser.

Usualmente, la composición de revestimiento protector comprende un aglutinante y un disolvente.

El aglutinante de la composición de revestimiento protector puede ser cualquiera de los aglutinantes mencionados anteriormente. Preferentemente, el aglutinante es un polímero de poliuretano.

El disolvente puede ser cualquiera de los disolventes mencionados anteriormente. Preferentemente, es una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Más preferentemente, es una mezcla de agua y un alcohol C_{1-4} sustituido con alcoxi C_{1-4} , por ejemplo etoxipropanol. Preferentemente, la relación en peso de agua/disolvente orgánico está en el rango de 0,5/1 a 1/0,5.

La composición de revestimiento protector puede comprender de 1 a 99%, preferentemente de 20 a 99%, más preferentemente de 40 a 99%, muy preferentemente de 70 a 95% en peso del aglutinante, basado en el peso de la composición total.

La composición de revestimiento protector puede comprender de 1 a 50%, preferentemente de 1 a 30%, más preferentemente de 5 a 29% en peso del disolvente, basado en el peso de la composición total.

La composición de revestimiento protector puede aplicarse al sustrato revestido con la composición de la presente

invención utilizando una aplicación de revestimiento estándar enumerada anteriormente.

Después de aplicarse, la composición de revestimiento protector puede secarse, por ejemplo a temperatura ambiente o elevada.

5 El espesor de la capa de revestimiento protector obtenida es seleccionado usualmente de modo que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1000 μm . Preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1 a 500 μm . Más preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1 a 200 μm . Muy preferentemente, se encuentra en el intervalo de 1-20 μm .

10 Forma asimismo parte de la invención un sustrato con una capa de revestimiento sensible al láser y, encima, una capa de revestimiento protector obtenible por el procedimiento anterior.

15 Asimismo, forma parte de la invención un procedimiento para preparar un sustrato marcado que comprende las etapas que consisten en i) proporcionar el sustrato anterior que presenta una capa de revestimiento sensible al láser o el sustrato anterior que presenta una capa de revestimiento sensible al láser y, encima, una capa de revestimiento protector, e ii) exponer las partes del sustrato de la etapa i) en las que se desea un marcado, a radiación láser con el fin de generar un marcado.

20 Usualmente, el lado revestido del sustrato de la etapa i) se expone a radiación láser. Sin embargo, si el sustrato es transparente, también el lado no revestido podría exponerse a radiación laser.

La radiación láser puede ser radiación laser ultravioleta, visible o infrarroja. Preferentemente, la radiación láser es radiación laser infrarroja.

25 La radiación láser infrarroja puede ser producida por láseres adecuados tales como láseres de CO_2 , láseres de Nd:YAG y láseres semiconductores de IR. Resulta particularmente preferida la radiación utilizando un láser de Nd:YAG a una longitud de onda de 1.064 nm.

30 Típicamente, la potencia exacta del láser de IR y la velocidad lineal resultan determinadas por la aplicación y son seleccionadas de modo que sean suficientes para generar el marcado.

Todavía otro aspecto de la invención es el sustrato marcado que se obtiene por el procedimiento anterior.

35 Asimismo, forma parte de la invención un procedimiento para preparar un sustrato comercializado A que comprende las etapas que consisten en i) proporcionar el sustrato anterior que presenta una capa de revestimiento sensible al láser o el sustrato anterior que tiene una capa de revestimiento sensible al láser y, encima, una capa de revestimiento protector, ii) colocar el lado revestido del sustrato de la etapa i) contra el sustrato A e iii) exponer las partes del lado no revestido del sustrato de la etapa i), en las que se desea un marcado de sustrato opuesto A, a radiación láser con el fin de generar un marcado sobre el sustrato A.

El sustrato A puede ser cualquiera de los sustratos mencionados anteriormente. Preferentemente, es cartón.

45 En este caso, el sustrato que tiene la capa de revestimiento sensible al láser es preferentemente transparente, siendo más preferentemente un polímero transparente.

Asimismo, es parte de la invención un sustrato A marcado que puede obtenerse por el procedimiento anterior.

50 Los sustratos que presentan la capa de revestimiento sensible al láser o los sustratos que tienen la capa de revestimiento sensible al láser y, encima, una capa de revestimiento protector podrían revestirse adicionalmente con una capa de revestimiento adhesivo con el fin de utilizarlos como etiqueta. La capa de revestimiento adhesivo se forma usualmente sobre el lado no cubierto del sustrato. Sin embargo, si el sustrato es transparente, la capa de revestimiento adhesivo podría formarse también encima de la capa de revestimiento sensible al láser o respectivamente, encima de la capa de revestimiento protector.

55 La composición de la presente invención tiene la ventaja de que produce marcados estables de alta precisión y alto contraste tras la exposición a radiación láser infrarroja.

60 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una composición que comprende dióxido de titanio en la forma de anatasa (tinta de fotograbado blanca) (Ejemplo de referencia)

65 Se preparó un barniz mezclando entre sí resina Vinnapas[®] C501 fabricada por Wacker Chemie AG, un copolímero sólido de acetato de vinilo y ácido crotonico con un índice de acidez de 7,5 mg KOH/g, un peso molecular de 170.000 g/mol y una Tg (temperatura de transición vítrea) de aproximadamente 43°C, (20 partes), y acetato de

propilo (80 partes). Se añade después Tioxide® A-HR, un dióxido de titanio en la forma de anatasa que tiene un tamaño de cristal de 0,15 µm, comercializado por Huntsman, (45 partes), al barniz preparado previamente (55 partes) durante 5 minutos para preparar una tinta de fotograbado blanca.

5 **Ejemplo 2: Tinta de fotograbado blanca sobre cartón de tabaco (Ejemplo de Referencia)**

La tinta del Ejemplo 1 se aplica a cartón de embalar tabaco estándar utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. La formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona un marcado de excelente calidad.

10 **Ejemplo 3: Tinta de fotograbado blanca sobre cartón de tabaco con una capa de revestimiento protector (laca de acabado protector) (Ejemplo de Referencia)**

15 La tinta preparada en el Ejemplo 1 se aplica a cartón de embalar tabaco estándar utilizando una barra K2 estándar y es secada a continuación. Una laca de acabado, que se prepara a partir de Neorez R-1010, una dispersión de uretano vendida por DSM Neoresins, (90 partes), agua (5 partes) y etoxipropanol (5 partes), es aplicada después sobre la impresión utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. A pesar de la capa superior protectora, la formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona todavía unos marcados oscuros de excelente calidad sobre un fondo blanco.

20 **Ejemplo 4: Etiqueta virtual sobre cartón kraft con laca de acabado protector (Ejemplo de Referencia)**

25 La tinta preparada en el Ejemplo 1 se aplica a cartón kraft utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. La laca de acabado descrita en el Ejemplo 3 se aplica entonces sobre la impresión utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. A pesar de la capa superior protectora, la formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona todavía unos marcados oscuros de excelente calidad sobre un fondo blanco.

30 **Ejemplo 5: Tinta de fotograbado blanca sobre papel cubierto con laca de acabado protector (Ejemplo de Referencia)**

35 La tinta preparada en el Ejemplo 1 se aplica a papel revestido utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. La laca de acabado descrita en el Ejemplo 3 se aplica entonces en la impresión utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. A pesar de la capa superior protectora, la formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona todavía unos marcados oscuros de excelente calidad sobre un fondo blanco.

40 **Ejemplo 6: Tinta de fotograbado blanca sobre película opaca de polipropileno orientado con laca de acabado protector (Ejemplo de Referencia)**

45 La tinta preparada en el Ejemplo 1 se aplica a una película opaca de polipropileno orientado utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. La laca de acabado descrita en el Ejemplo 3 se aplica entonces sobre la impresión utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. A pesar de la capa superior protectora, la formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona todavía unos marcados oscuros de excelente calidad sobre un fondo blanco.

50 **Ejemplo 7: Transferencia de láser de impresión inversa a cartón de tabaco (Ejemplo de Referencia)**

55 La tinta preparada en el Ejemplo 1 se aplica a una película transparente de polipropileno orientado utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. Esta lámina de transferencia de láser se coloca entonces contra cartón de tabaco con el lado revestido en contacto con el cartón de tabaco. La formación de una imagen con un láser de Nd:YAG desde el lado no revestido del polipropileno no sólo marca el polipropileno, sino que también la imagen se transfiere para proporcionar unos marcados de alto contraste sobre el cartón de tabaco.

60 **Ejemplo Comparativo 1: Preparación de una composición que comprende dióxido de titanio en la forma de rutilo (tinta de fotograbado blanca)**

65 Se prepara un barniz mezclando entre sí resina Vinnapas® C501 (véase el Ejemplo 1) (20 partes) y acetato de propilo (80 partes). Se añade a continuación Tioxide® R-XL, un dióxido de titanio en la forma de rutilo vendido por Huntsman (45 partes), al barniz preparado previamente (55 partes) durante 5 minutos para preparar una tinta de fotograbado blanca.

Ejemplo Comparativo 2: Tinta de fotograbado blanca del Ejemplo Comparativo 1 sobre cartón de tabaco

La tinta del Ejemplo Comparativo 1 se aplica a cartón de embalaje tabaco estándar utilizando una barra K2 estándar y es secada a continuación. La formación de imagen con un láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona un marcado que es más débil (de contraste inferior) que el marcado obtenido en el Ejemplo 2.

Ejemplo 8: Preparación de partículas poliméricas que comprenden dióxido de titanio encapsulado en la forma de anatasa (Ejemplo de Referencia)

Se prepara una fase acuosa diluyendo 100 g de una microemulsión de polímero al 46% en peso que contiene 32% en peso de un copolímero 70/30 (p/p) de estireno-metilmacrilato con un peso molecular de 200.000 g/mol, estabilizado con un copolímero 65/35 (p/p) de estireno-ácido acrílico al 14% en peso que presenta un peso molecular de 6.000 g/mol, con 100 g de agua, seguido de la dispersión de 50 g de Tioxide® A-HR, un dióxido de titanio en la forma de anatasa con un tamaño de cristal de 0,15 µm, comercializado por Huntsman, y 5 g de óxido de cinc, que funciona como reticulador, en un mezclador de alta velocidad. Por separado, se prepara una fase oleosa mezclando 30 g de una solución al 20% en peso de un copolímero 90/10 (p/p) de metacrilato de estearilo-ácido metacrílico con un peso molecular de 40000 g/mol, que funciona como estabilizador anfifático, y 500 g de Isopar G, una isoparafina con un rango de destilación de 155 a 179°C, disponible en ExxonMobil. La fase acuosa anterior se añade a la fase oleosa en un homogenizador de alta cizalladura para formar una emulsión de agua en aceite con un tamaño medio de partículas de gotitas acuosas de 10 a 20 µm. La emulsión formada se transfiere a un frasco de 1 litro preparado para destilación. La emulsión se somete a destilación en vacío para eliminar la mezcla de agua/Isopar G. La destilación en vacío continúa a 100°C hasta que no se recoja agua adicional en el destilado. A continuación, el contenido del frasco se enfría a 25°C y las partículas poliméricas que comprenden dióxido de titanio encapsulado en la forma de anatasa se aíslan por filtración y se secan en horno a 90°C. El producto final son partículas poliméricas de color blanco que fluyen libremente y que presentan un tamaño de diámetro de partícula medio de 14 µm.

Ejemplo 9: Preparación de una composición que comprende unas partículas poliméricas que contienen dióxido de titanio encapsulado en la forma de anatasa (tinta de fotograbado blanca) (Ejemplo de Referencia)

Se prepara un barniz mezclando entre sí resina Vinnapas® C501 (véase el Ejemplo 1) (20 partes) y acetato de propilo (80 partes). Las partículas poliméricas que comprenden dióxido de titanio encapsulado en la forma de anatasa del Ejemplo 8 (90 partes) se añaden a continuación al barniz preparado previamente (55 partes) durante 5 minutos para preparar una tinta de fotograbado blanca.

Ejemplo 10: Tinta de fotograbado blanca sobre cartón de tabaco (Ejemplo de Referencia)

La tinta del Ejemplo 9 se aplica a cartón de embalaje de tabaco estándar utilizando una barra K2 estándar y a continuación es secada. La formación de una imagen con láser de Nd:YAG a 1064 nm proporciona unos marcados claramente legibles.

Ejemplo 11: Tinta blanca que comprende dióxido de titanio y tungsteno-bronce

Descripción (según la invención)

La tinta blanca basada en dióxido de titanio tiene una excelente fotosensibilidad a la formación de imagen con láser a 1064 nm.

Formulación de la tinta

Componentes	% en peso
Barniz C501	54,9
TiO ₂ anatasa A-HR	45,0
Tungsteno-bronce WOx-03F	0,1

El barniz C501 se describe en el Ejemplo 1.

Si se desea, una vez que se ha aplicado la tinta anterior, por ejemplo a cartón, y ha sido secada, ésta puede ser cubierta por una laca de acabado como se describe en el Ejemplo 3.

La formulación anterior puede ser mejorada adicionalmente para la estabilidad en prensa e imprimibilidad, y las adiciones a la formulación pueden incluir cargas de disolvente, plastificadores, cera, promotores de adhesión, sílice, antiespuma, tensioactivos, modificadores de superficie, ajustadores de pH, etc.

Fabricación de tungsteno-bronce WOx-03F

Es arrastrado polvo de paratungstato de amonio ((NH₄)₁₀W₁₂H₂₀O₄₂·4H₂O, *Osram Sylvania*) en gas portador de argón por un alimentador de polvo de tipo vibratorio que funciona a 10 g/minuto. El polvo fluidizado se alimenta a un reactor de plasma con un soplete de plasma Tekna PL-50 en funcionamiento a una potencia de 65 kW. El intervalo de temperatura alcanzado típicamente en la zona caliente del plasma del reactor se encuentra entre 5.000-10.000 K. Una mezcla de 100 slpm de argón y 2 slpm de hidrógeno [slpm = litros estándar por minuto; las condiciones estándar para el cálculo de slpm se definen como: Tn 0°C (32°F), Pn=1,01 bares (14,72 psi)] es utilizada para el gas

de envoltura. El vapor de los reaccionantes es enfriado por un gas de enfriamiento brusco y el polvo resultante es recogido en un filtro de bolsa. El polvo resultante es analizado por difracción de rayos X en el polvo, microscopía electrónica y espectroscopia de UV frente a NIR, y se detecta su composición de 35,59% en peso de $WO_3H_{0,53}$ (un "hidrógeno-tungsteno-bronce" específico), 55,73% en peso de WO_3 y 8,69% en peso de W.

Ajustes del láser

Rofin, vanadato de neodimio-itrio (Nd:YVO4) 1064 nm 10 w 1.500 mms 20 kHz relleno 60; la potencia varía de 10-25A

Los ajustes del láser pueden variar en velocidad, potencia y frecuencia dependiendo del diseño y la calidad requeridos.

Ejemplo 12: Tinta blanca que comprende dióxido de titanio y hexaboruro de lantano (Ejemplo de Referencia)

Formulación de la tinta

Componentes	%	Proveedor
Barniz C501	54,9	
TiO ₂ anatasa A-HR	45,0	Huntsman Tioxide
Polvo de hexaboruro de lantano < 10 micrones (241857)	0,1	Sigma Aldrich

El barniz C501 se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 13: Comparación de prestaciones relativas del láser

La tinta descrita en el Ejemplo 11, que contiene como absorbente de IR 0,1% de una mezcla constituida por $WO_3H_{0,53}$, WO_3 y W (designada a continuación como tinta Z), y una tinta compuesta de 45,0% en peso de TiO₂ anatasa A-HR (descrito en el Ejemplo 1), 53,6% en peso de barniz C501 (descrito en el ejemplo 1) y 1,4% (no 0,1% como se describe en el Ejemplo 12) de hexaboruro de lantano (denominada a continuación como tinta Y), respectivamente, se comparan con la tinta análoga que no comprende dichos absorbentes (denominada a continuación tinta X).

Cada una de dichas tintas X, Y y Z se aplica a cartón de embalaje blanco utilizando una barra K2 estándar y es secada. Además, la laca de acabado descrita en el Ejemplo 3 puede aplicarse, si se desea, y secarse. A continuación, un área de 1 cm cuadrado de cada uno de los cartones de embalaje obtenidos es tratada con láser (relleno 60, 1.500 mms, 20 Khz). La densidad óptica de las áreas convertidas en imagen se mide a continuación junto con la blancura de fondo. Como puede apreciarse en la tabla siguiente, se requieren 1,4% de LaB₆ para alcanzar un incremento decente en la densidad óptica, pero, debido a su color, se detectan problemas desde el punto de vista de blancura de fondo. Por el contrario, se observa una mejor densidad de imagen con sólo 0,1% de la tinta del Ejemplo 11 (tinta Z) y también la blancura CIE del área no convertida en imagen permanece alta en 99,15.

Tinta	Absorbente de IR	Densidad de imagen	Blancura de fondo (CIE)
X	ninguno	0,37	99,54
Y	LaB ₆ (1,4%)	0,49	92,54
Z*	Tungsteno-bronce WOx-03F (0,1%)	0,62	99,15
*de la invención			

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende dióxido de titanio en la forma de anatasa, un aglutinante polimérico y
- 5 (i) un óxido de tungsteno de la fórmula WO_{3-x} , en la que W es tungsteno, O es oxígeno, "3-x" significa "3 menos x" y x es 0,1-1,
- y/o
- 10 (ii) un tungstato de la fórmula $M_qW_yO_z$, en la que M es uno o más grupos o elementos seleccionados de entre amonio, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, Fe, Sn, Mo, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In y Ti; W es tungsteno, O es oxígeno, $0,001 \leq q/y \leq 1$ y $2,0 < z/y \leq 3,0$.
- 15 2. Procedimiento para formar una capa de revestimiento sensible al láser sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento la etapa que consiste en i) aplicar la composición según la reivindicación 1 al sustrato e ii) formar una capa de revestimiento sensible al láser.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el sustrato es papel, cartón o polímero.
- 20 4. Sustrato que presenta una capa de revestimiento sensible al láser obtenible por el procedimiento según la reivindicación 2 ó 3 y, si se desea, encima, una capa de revestimiento protector.
5. Procedimiento para preparar un sustrato marcado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en i) proporcionar el sustrato según la reivindicación 4 e ii) exponer las partes del sustrato de la etapa i) en las que se desea un marcado, a radiación de láser con el fin de generar un marcado.
- 25 6. Procedimiento para preparar un sustrato marcado A, que comprende las etapas que consisten en i) proporcionar el sustrato según la reivindicación 4, ii) colocar el lado revestido del sustrato de la etapa i) contra el sustrato A e iii) exponer las partes del lado no revestido del sustrato de la etapa i) en las que se desea un marcado del sustrato opuesto A, a radiación de láser con el fin de generar un marcado sobre el sustrato A.
- 30