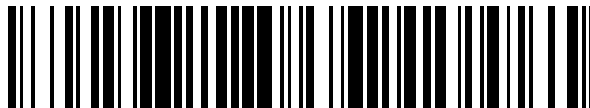


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 703**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

B41M 5/26 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

B41M 5/30 (2006.01)

B41M 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08788780 .8**

96 Fecha de presentación: **10.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2331340**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Aplicación de imágenes por láser y su uso en aplicaciones de seguridad**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.09.2012

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

72 Inventor/es:
JARVIS, Anthony N. y
WYRES, Christopher Anthony

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 387 703 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

Aplicación de imágenes por láser y su uso en aplicaciones de seguridad

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la aplicación de imágenes por láser y su uso en aplicaciones de seguridad.

5 Antecedentes de la invención

Existe una demanda creciente en la marcación de artículos con marcas encubiertas para evitar falsificaciones, adulteraciones y robo de identidad. Esto incluye documentos oficiales, tal como pasaportes, tarjetas de identificación, papel moneda, bienes de marca de alto valor, composiciones farmacéuticas, alimentos y números PIN u otros códigos de acceso.

10 US 5719939 describe la creación de un diseño único de fibras individuales superpuestas que están integradas en un material de base transparente, de modo que las fibras forman configuraciones geométricas diferentes que son escaneables ópticamente a través de una superficie del material de base transparente. Este sistema presenta varios inconvenientes; especialmente, el mismo no puede ponerse en práctica en una línea de producción con un movimiento rápido.

15 WO 98/40224 describe un método para marcar un material polimérico termoplástico vítreo con una marca sub-superficial. La radiación láser se dirige a la superficie del material, y esto produce tensiones localizadas en el interior del material que no pueden ser detectadas en la superficie a simple vista, pero que pueden ser visibles bajo luz polarizada.

20 No obstante, en todas estas técnicas, las marcas se disponen abiertamente en el artículo. Las marcas que no pueden verse a simple vista son incluso más difíciles de reproducir que las que son visibles.

EP 0987121 describe un método de formación de una marca de código de barras invisible en un artículo que comprende una capa negra exterior opaca y una capa interior en la que puede ser aplicada una imagen por láser, comprendiendo el método irradiar el artículo con un láser a 248 nm, pasando la radiación láser a través de la capa opaca y provocando que la capa fotosensible de leuco tinte en la que puede ser aplicada una imagen por láser cambie de color.

25 En JP 61248785, JP 02153782 y DE 10115949 se encuentran descripciones similares.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la presente invención consiste en un método de formación de una marca invisible en un artículo que comprende una capa opaca exterior y una capa interior en la que puede ser aplicada una imagen por láser, que comprende irradiar el artículo con un láser, pasando la radiación láser a través de la capa opaca y provocando que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser cambie de color; en el que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser comprende un formador de color que es un oxianión de metal o un diacetileno.

35 En un segundo aspecto, la presente invención consiste en un artículo que comprende una capa opaca exterior y una capa interior que comprende o que está recubierta por una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser y en la que o sobre la que se han formado imágenes, en el que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser comprende un formador de color que es un oxianión de metal o un diacetileno.

40 La capa exterior es generalmente opaca a simple vista pero transparente a la radiación láser. La marca se produce en la capa interior en la que puede ser aplicada una imagen por láser, aunque la misma no puede verse a través de la capa exterior opaca a simple vista.

La aplicación de imágenes/marcación por láser resulta especialmente ventajosa para esta aplicación, ya que la misma permite aplicar en un artículo información con una variedad infinita.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos que se acompañan (Figura 1) son una representación esquemática de una realización de la invención.

45 Descripción de realizaciones preferidas

Una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser utilizada en esta invención comprende cualquier sustancia o combinación de sustancias que cambia su aspecto o perfil de absorción al ser irradiada por un láser. La composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser puede estar incluida en el interior del artículo, tal como un artículo de plástico moldeado realizado usando una técnica de mezcla básica, o puede añadirse a un papel durante la fabricación o aplicarse directamente en el artículo, tal como a través de pulverización, o

aplicarse en el artículo como parte de una aplicación por recubrimiento usando una técnica de impresión.

Ejemplos preferidos de composiciones en las que puede ser aplicada una imagen por láser que forman parte de la presente invención se describen en WO 02/068205, WO 02/074548, WO 04/043704, WO 2005/012442, WO 2005/068207, WO 2006/018640, WO 2006/051309, WO 2006/129086, WO 2006/129078, WO 2007/045912 y WO 2007/063339. También es posible encontrar ejemplos en WO 2006/063165, US 2007032569, US 7169471, US 5413629, US 5955224, WO 2006/052843, WO 2005/026247 y WO 2005/047010. Ejemplos especialmente preferidos de componentes de las composiciones en las que puede ser aplicada una imagen por láser son octamolibdato de amonio (AOM), leuco tintes, carbazoles, diacetilenos y agentes de deshidratación con compuestos que contienen hidroxilo.

Al utilizar un láser cercano al infrarrojo, es deseable incorporar una sustancia absorbente cercana al infrarrojo en la formulación. Ejemplos incluyen compuestos absorbentes cercanos al infrarrojo, tal como los que tienen una absorbencia máxima similar a la longitud de onda de la radiación cercana al infrarrojo utilizada y, preferiblemente, tienen un color casi invisible o invisible. Ejemplos adecuados incluyen compuestos de cobre, tal como fosfato de hidroxilo de cobre (II) (CHP), comercializado como Fabulase 322 por Budenheim, compuestos de óxido de metal mezclados, especialmente versiones reducidas no estequiométricas, tal como óxido de estaño e indio reducido (tal como los productos AdNano de Degussa) u óxido de estaño y antimonio reducido, polímeros orgánicos, tal como el producto polímero conductor Baytron[®] P, comercializado por HC Starck, partículas inorgánicas recubiertas que incluyen micas recubiertas de óxido de estaño y antimonio y los productos Lazerflair e Iriodin, comercializados por Merck, y moléculas orgánicas absorbentes cercanas al infrarrojo, conocidas por los expertos en la técnica como tintes/pigmentos NIR. Tipos de tintes/pigmentos NIR que pueden ser usados comprenden, aunque no de forma limitativa: familias de metalo-porfirinas, metalo-tiolenos y politiolenos, metalo-ftalocianinas, variantes aza de los mismos, variantes aneladas de los mismos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas y cianinas de indolenina.

Ejemplos de compuestos orgánicos que pueden ser usados en la presente invención se describen en US 6911262, y pueden encontrarse en "Developments in the Chemistry and Technology of Organic dyes", J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984, y "Infrared Absorbing Dyes", M Matsuoka (ed), New York: Plenum Press, 1990. Otros ejemplos de tintes o pigmentos NIR de la presente invención pueden encontrarse en la serie Epolight[™], comercializada por Epolin, Newark, NJ, Estados Unidos; la serie ADS, comercializada por American Dye Source Inc, Quebec, Canadá; las series SDA y SDB, comercializadas por HW Sands, Jupiter, FL, Estados Unidos; la serie Lumogen[™], comercializada por BASF, Alemania, especialmente Lumogen[™] IR765, IR788 y IR1055; y la serie de tintes Pro-Jet[™], comercializada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, Reino Unido, especialmente Pro-Jet[™] 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI, y los productos Filtron[™], comercializados por Gentex Corp, de Carbondale, PA.

Otros componentes absorbentes de energía incluyen absorbentes de UV, tintes y pigmentos visibles y agentes que absorben energía de 10,6 micrómetros, tal como partículas inorgánicas, tal como sales de calcio, tal como fosfato, hidroxifosfato y carbonato, talco, arcillas, micas, dióxido de titanio, molibdatos, tal como octamolibdato de amonio, y similares.

Una capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser también puede comprender un agente generador de ácido o base. El agente generador de ácido puede ser un agente generador de ácido por temperatura o luz. Ejemplos incluyen compuestos de tipo 'onio', especialmente agentes de sulfonio y yodonio, tal como sales de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio en carbonato de propileno al 50%.

Cada marca puede comprender formas de 2 dimensiones, tal como líneas, puntos, círculos, elipses, polígonos, etc. o combinaciones de los mismos. Las formas pueden ser geométricas o no geométricas. Las formas pueden ser monocromas, multicolor o combinaciones de ambos. La marca puede ser cualquier marca conocida por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen códigos legibles por personas o máquinas, tal como símbolos, códigos de barras o códigos de matriz.

La invención resulta especialmente adecuada para la generación de códigos legibles por máquinas, tal como códigos de barras, ya que ello permite identificar y seguir los artículos automáticamente en todo su ciclo de vida hasta un nivel individual. De este modo, esto permite obtener la base de un sistema de "seguimiento y trazabilidad" para los artículos.

Una definición de un código de barras y otras simbologías que forman parte de la presente invención puede encontrarse en <http://en.wikipedia.org/wiki/Barcode>.

Es posible incorporar una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser en una estructura situada debajo de un sub sustrato que es opaco a la luz visible pero transparente a la luz NIR. Esto permite crear una marca de color de la presente invención en la composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser usando un láser NIR, que no es visible a simple vista, pero que puede ser detectada usando un escáner NIR, tal como una cámara.

El perfil del rayo láser puede adaptarse a cualquier forma, tamaño o distribución de energía determinados usando

óptica de formación de rayos.

5 El láser puede tener una longitud de onda de emisión en la región de 200 nm - 20 μm. Los láseres preferidos son láseres de dióxido de carbono, láseres NIR, láseres de banda visible y láseres UV. Los láseres NIR, tal como láseres DPSS, láseres de fibra, láseres de diodo y láseres de matriz de diodos, resultan especialmente preferidos. Es posible usar láseres de onda pulsada y continua. También es posible usar radiación no coherente y de banda ancha. En este caso, las imágenes pueden producirse usando una máscara.

10 El artículo puede ser cualquier sustrato, tal como vidrio, película, papel, plástico, madera, alimentos, fármacos o cualquier sustancia en la que puede incorporarse un agente sensible al láser. El agente sensible al láser también puede estar formulado en una tinta, pintura o laca y ser aplicado posteriormente al sustrato usando cualquier técnica adecuada. Los sustratos especialmente preferidos son los que pueden ser usados para producir papel moneda, la carcasa exterior de fármacos en comprimidos, timbres, documentos de identidad y de alto valor, tal como pasaportes y permisos de conducción, para envasar bienes de consumo y para divulgar números PIN y códigos de acceso.

15 La presente invención consiste en la creación de marcas en un artículo usando una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser, provocando un láser que la composición cambie de color a través de una capa opaca a simple vista pero transparente a la radiación láser. Esto se muestra esquemáticamente en el dibujo que se acompaña (Figura 1).

20 Tal sistema resulta útil en aplicaciones de seguridad en las que es posible crear en un artículo marcas, tal como códigos de barra y similares, y otra información, tal como números PIN y texto legibles por personas, pero que no pueden ser leídas o vistas a simple vista debido a la capa opaca superpuesta. No obstante, tales marcas e información pueden ser leídas a través de la capa opaca superpuesta usando un dispositivo de escaneo adecuado. En caso deseado, la capa opaca puede ser retirable; su retirada revelará las marcas e información del artículo a un dispositivo de escaneo adecuado o a la vista.

25 La capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser puede ser cualquier capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser según la presente invención. La capa opaca es preferiblemente opaca a simple vista pero transparente a la radiación láser. Un sistema especialmente preferido se basa en un láser cercano al infrarrojo (NIR), comprendiendo una capa superior transparente a NIR pero opaca a simple vista y una capa interior en la que puede ser aplicada una imagen por NIR en el artículo a marcar. Es posible crear una capa superior transparente a NIR pero opaca a simple vista recubriendo un sustrato sustancialmente transparente a radiación NIR, tal como PET transparente o BOPP transparente, con un recubrimiento de tinta opaco a simple vista pero transparente a radiación NIR. Una tinta especialmente preferida es una del mismo color que las marcas/información creadas en la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser y transparente a radiación NIR. Las tintas que comprenden pigmentos de perileno son especialmente preferidas debido a su alto grado de transparencia a NIR. C.I. Pigment Black 31 es un ejemplo adecuado de este tipo de tinta. El agente opaco a simple vista/transparente a radiación láser también puede estar formulado directamente en el volumen de la capa, así como recubierto en su superficie. Esto podría realizarse extruyendo una película que comprende el agente mezclado en el polímero que comprende la película.

35 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Compuestos químicos:

- Paranol T-6320 (resina acuosa acrílico-uretano) - ex. Para-Chem.
- Octafoam E-235 (antiespumante) - ex. Octel.
- 40 Yamada ETAC (leuco tinte negro/verde) - ex. Yamada Chemical Co. Ltd.
- P-hidroxibenzoato de bencilo - comercializado por Acros.
- Fosfato de hidroxilo de cobre (II) (CHP) - comercializado por Budenheim como Fabulase 322.
- N-etil carbazol - comercializado por Aldrich.
- Nitrocelulosa DLX3-5 - comercializada por Nobel Enterprises nitrocellulose.
- 45 Elvacite 2028 (aglutinante acrílico) - comercializado por Lucite International.
- Cyracure 6974 (un generador fotoácido) - comercializado por Dow Chemicals.
- 10,12-ácido pentacosadiinoico - comercializado por Aldrich.
- Polvo ITO reducido AdNano, comercializado por Degussa.
- Paliogen Black S 0084, CI Pigment Black 31, comercializado por BASF.

50

Sustratos:

Papel de recubrimiento superior natural

Película PET blanca 50 µm - comercializada por HiFi.

Película PET transparente 50 µm - comercializada por HiFi.

5 Láseres:

Un láser 30W Videojet CO₂ conectado a un cabezal de escaneado de un galvanómetro y controlado por un PC y software compatible con IBM.

Un láser de fibra 10W SPI 1550nm conectado a un cabezal de escaneado de un galvanómetro y controlado por un PC y software compatible con IBM.

10 Un láser de fibra 10W SPI 1066nm conectado a un cabezal de escaneado de un galvanómetro y controlado por un PC y software compatible con IBM.

Un láser 3W Avia-Coherent 266nm bombeado por diodo, en estado totalmente sólido, de conmutación Q, conectado a un cabezal de escaneado de un galvanómetro y controlado por un PC y software compatible con IBM.

Ejemplo A - Capa negra opaca

15 Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Nitrocelulosa DLX3-5 disuelta en etanol/acetato de etilo (15%) 3:1 = 90 g

Paliogen Black S 0084 = 10 g

20 Voltear usando un molino de bolas Eiger-Torrance 50 ml durante 15 minutos y usar como recubrimiento en una película PET transparente usando una Impresora de pruebas RK equipada con una barra K-3 (para obtener aproximadamente 8 g/m²).

Ejemplo 1

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Paranol T-6320 = 44 g

Octafoam E-235 = 1 g

AOM = 55 g

La tinta se preparó usando una mezcladora de alta velocidad Silverson durante 15 minutos antes de su aplicación en el sustrato.

25 Ejemplo 2

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Paranol T-6320 = 44 g

Octafoam E-235 = 1 g

AOM = 35 g

CHP = 20 g

La tinta se volteó usando un molino de bolas Eiger-Torrance (50 ml) durante 15 minutos antes de su aplicación en el sustrato.

Ejemplo 3

30 Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Paranol T-6320 = 59 g

Octafoam E-235	= 1 g
AOM	= 35 g
Polvo ITO reducido AdNano	= 5 g

La tinta se volteó usando un molino de bolas Eiger-Torrance (50 ml) durante 15 minutos antes de su aplicación en el sustrato.

Ejemplo 4 - Comparativa

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Paranol T-6320	= 79 g
Octafoam E-235	= 1 g
Yamada ETAC	= 5 g
BHB	= 15 g

- 5 La tinta se preparó usando una mezcladora de alta velocidad Silverson durante 15 minutos antes de su aplicación en el sustrato.

Ejemplo 5 - Comparativa

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Paranol T-6320	= 59 g
Octafoam E-235	= 1 g
Yamada ETAC	= 5 g
BHB	= 15 g
CHP	= 20 g

- 10 La tinta se volteó usando un molino de bolas Eiger-Torrance (50 ml) durante 15 minutos antes de su aplicación en el sustrato.

Ejemplo 6 - Comparativa

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Nitrocelulosa DLX3-5 15% en MEK	= 80 g
N-Etil carbazol	= 5 g
Cyracure 6974	= 15 g

La tinta se preparó removiendo la formulación anterior durante 2 horas antes de su aplicación en el sustrato.

Ejemplo 7

- 15 Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Elvacite 2028 15% en MEK	= 80 g
10,12- ácido pentacosadiinoico	= 5 g
Cyracure 6974	= 15g

La tinta se preparó removiendo la formulación anterior durante 2 horas antes de su aplicación en el sustrato.

5 Cada formulación preparada en los Ejemplos 1 a 7 se usó como recubrimiento en un recubrimiento superior natural y en película PET blanca usando una impresora de pruebas RK equipada con una barra K-3 para obtener un peso de recubrimiento aproximadamente de 6 a 8 g/m². A continuación, los sustratos recubiertos se cubrieron con la capa negra opaca preparada usando la tinta Paliogen Black. A continuación, se aplicó una imagen por láser en la composición de sustrato de doble capa a través de la capa negra opaca exterior.

Se usaron las siguientes combinaciones láser/sustrato:

En los Ejemplos 1 y 4 se aplicó una imagen con el láser de CO₂.

En los Ejemplos 2 y 5 se aplicó una imagen usando el láser de fibra 1066nm NIR.

En el Ejemplo 3 se aplicó una imagen usando el láser de fibra 1550nm NIR.

10 En los Ejemplos 6 y 7 se aplicó una imagen usando el láser UV 266nm.

En cada caso, se aplicaron un código legible por máquinas y un número PIN de 4 dígitos legible por personas.

Después de aplicar la imagen, no fue posible ver la imagen en la capa interior en la que puede ser aplicada una imagen situada debajo de la capa negra opaca. No obstante, la retirada de la capa negra opaca exterior permitió revelar la capa interior con la imagen aplicada.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de formación de una marca invisible en un artículo que comprende una capa opaca exterior y una capa interior en la que puede ser aplicada una imagen por láser, que comprende irradiar el artículo con un láser, pasando la radiación láser a través de la capa opaca y provocando que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser cambie de color; en el que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser comprende un formador de color que es un oxianión de metal o un diacetileno.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la capa opaca es opaca a simple vista, preferiblemente, en el que la capa opaca es negra.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la capa opaca comprende un colorante de perileno.
- 10 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser está dispuesta en el interior de un artículo que comprende la capa interior o forma la capa interior por recubrimiento en un artículo.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el láser tiene una longitud de onda de emisión en la región de 200 nm a 20 micrómetros.
- 15 6. Método según la reivindicación 5, en el que el láser es un láser cercano al infrarrojo con una longitud de onda de emisión en la región de 700 nm a 2500 nm, preferiblemente, en el que el láser cercano al infrarrojo es un láser de fibra, diodo o matriz de diodos.
- 20 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la marca se selecciona de uno o varios de los siguientes elementos: texto legible por personas, dispositivos, números o líneas, puntos, círculos, polígonos o elipses.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende formar una pluralidad de marcas que comprenden cada una formas en 2 dimensiones, siendo las marcas distintas para distintos artículos.
- 25 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa exterior es opaca a simple vista pero transparente a una radiación láser con una longitud de onda de emisión en la región de 700 a 2500 nm, y en la capa interior puede ser aplicada una imagen por dicha radiación láser de 700 a 2500 nm.
- 30 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oxianión de metal es un molibdato, tal como octamolibdato de amonio.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa interior comprende un aditivo absorbente cercano al infrarrojo.
- 30 12. Método según la reivindicación 11, en el que el aditivo absorbente cercano al infrarrojo es fosfato de hidróxido de cobre (II), un óxido de metal mezclado no estequiométrico, tal como óxido de estaño e indio reducido, un polímero conductor o un tinte/pigmento orgánico.
- 35 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa en la que puede ser aplicada una imagen comprende además un agente generador de ácido.
14. Artículo que comprende una capa opaca exterior y una capa interior que comprende o que está recubierta por una composición en la que puede ser aplicada una imagen por láser y en la que o sobre la que se han formado imágenes, en el que la capa en la que puede ser aplicada una imagen por láser comprende un formador de color que es un oxianión de metal o un diacetileno.
- 40 15. Método de comprobación de la autenticidad de un artículo según la reivindicación 14, que comprende escanear el artículo y determinar la presencia de las imágenes.

Figura 1

