

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 642**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/26** (2006.01)  
**B41M 5/30** (2006.01)  
**C09D 1/00** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 11/02** (2014.01)  
**B41M 5/32** (2006.01)  
**C08K 3/24** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2006 E 06794881 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1937486**

54 Título: **Marcado de sustratos con láser**

30 Prioridad:

**21.10.2005 GB 0521513**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.07.2014**

73 Titular/es:

**DATALASE LTD (100.0%)  
UNIT 3, WHELDON ROAD  
WIDNES CHESHIRE WA8 8FW, GB**

72 Inventor/es:

**STUBBS, BRIAN y  
GREEN, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 474 642 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

Marcado de sustratos con láser

### Campo de la invención

5 Esta invención concierne en general a la formación de imágenes con láser sobre sustratos tales como papel, cartulina o cartón.

### Antecedentes de la invención

10 Los recientes avances en la fabricación de papel han mejorado las propiedades de archivado y la blancura de papel, cartulina y cartón. Estas ventajas son el resultado de diversas modificaciones, que incluyen la sustitución de aprestos amarillentos derivados de colofonia con aprestos menos coloreados, alcalinos o de pH neutro tales como dímeros de alquilceteno o anhídridos de ácido alquenilsuccínico, la sustitución de aguas ácidas de fabricación de papel con aguas ligeramente alcalinas o de pH neutro, y la sustitución de cargas amarillentas de arcilla con cargas menos coloreadas de carbonato de calcio.

15 Sigue habiendo necesidad de un procedimiento de formación de imágenes en sustratos tales como papel, cartulina y cartón que muestre un marcado eficaz en respuesta a la irradiación por luz láser, pero que también mantenga la práctica blancura estable durante el almacenamiento de los papeles modernos en las áreas no marcadas, y también antes del marcado.

20 El documento WO02/068205 describe un procedimiento para marcar un objeto que comprende un material que incluye un grupo funcional y un compuesto de metal o ácido que provoca una reacción de eliminación tras la irradiación con láser, para formar un producto de reacción de color contrastante, dirigiendo un rayo láser a las áreas del objeto que se ha de marcar. Por ejemplo, usando un carbohidrato y una sal de metal, se puede conseguir un marcado eficaz sobre el revestimiento de una píldora u otro material comestible.

El documento WO2006/067073 (técnica anterior en el Artículo 54(3) EPC) describe una composición de revestimiento marcapapel por láser que comprende un formador de color, una sal de metal de un ácido carboxílico, un aglutinante y una sal orgánica.

25 El documento WO2006/129078 (técnica anterior en el Artículo 54(3) EPC) describe un procedimiento para marcar un objeto, dirigiendo un rayo láser a las áreas del objeto que se ha de marcar, en donde esas áreas al menos comprenden un malonato, gluconato o heptonato.

### Resumen de la invención

30 Según la presente invención, un procedimiento para marcar un papel que contiene polisacárido o un sustrato celulósico, comprende:

revestir el sustrato con una disolución acuosa blanca o incolora de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido débil; e

irradiar áreas del sustrato que se ha de marcar de tal manera que esas áreas cambien de color;

35 con la condición (con respecto al documento WO2006/129078) de que, cuando el sustrato es papel, cartulina o cartón, la sal no es un malonato ni tiene la fórmula parcial  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ .

Esta invención se refiere además al papel, cartulina o cartón marcado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención.

### Descripción detallada de la invención

40 El procedimiento de la invención comienza por revestir un sustrato que se ha de marcar con una disolución blanca o incolora de una sal soluble de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido débil. En esta invención, la expresión "ácido débil" se define como un ácido que tiene un  $\text{pK}_a$  de 3 a 12, por ejemplo, 3 a 7. Preferiblemente, la disolución blanca o incolora es una disolución acuosa de una sal soluble en agua de metal alcalino o alcalinotérreo de ácido débil. Ejemplos de sales solubles en agua de metales alcalinos o alcalinotérreos para uso en la invención, que se denominan sales en lo sucesivo, incluyen carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, citrato de sodio tribásico, metaborato de sodio, fosfato de trisodio, propionato de sodio, tetraborato de sodio, silicato de sodio, sulfato de sodio, molibdato de sodio o molibdato de potasio. Aniones de sales preferidos son carbonatos, bicarbonatos, metaboratos, tetraboratos, acetatos, propionatos, silicatos, fosfatos y molibdatos. Se pueden usar perboratos aunque a veces puede que presenten poca solubilidad en agua, y sulfatos que dan buenas imágenes negras aunque a veces desprenden olor sulfuroso. Los aniones de sales más preferidos son bicarbonatos, carbonatos, metaboratos, tetraboratos, silicatos y molibdatos. Se prefieren cationes de sodio y potasio y se pueden usar de modo intercambiable con algunos de los aniones anteriores, si bien se pueden usar también los cationes alcalinotérreos tal como calcio, por ejemplo en forma de acetato de calcio. Se pueden usar mezclas de sales y, como

se ha manifestado anteriormente, las sales binarias de metal o las sales de monometal pueden ser sales adecuadas. Cuando se usa una sal binaria de metal, el catión es preferiblemente un metal alcalino por ejemplo sodio.

5 Los tipos particularmente preferidos de sales de metal alcalino o alcalinotérreo son solubles en agua. También se pueden usar compuestos similares aunque no sean fácilmente solubles en agua pero que se puedan dispersar en sistemas acuosos. En efecto, también se pueden usar compuestos similares que sean solubles/dispersables en sistemas no acuosos.

10 Todas las sales anteriores pueden ser blancas o incoloras y se pueden aplicar fácilmente a un sustrato por la vía de la aplicación de la disolución acuosa por medios muy conocidos tales como revestimiento sin que cambie sustancialmente el aspecto visible del sustrato. También se pueden fabricar como parches de disolución de sal sobre una fracción de la superficie del sustrato mediante impresión tal como impresión flexográfica, impresión por serigrafía y/o impresión por chorro de tinta. Típicamente, el revestimiento del sustrato que se ha de marcar con una disolución acuosa de la invención inherentemente da como resultado la impregnación de la superficie del sustrato con la disolución.

15 Los sustratos adecuados para uso con la presente invención comprenden un polisacárido. Un polisacárido preferido es la celulosa. Los sustratos adecuados incluyen papel, cartulina o cartón hechos de pasta de madera, o película polimérica. Preferiblemente el sustrato es blanco o de color pálido o incluso transparente. Un papel adecuado comprende fibras de madera tratadas, cargas y aprestos. El apresto se hace típicamente en condiciones alcalinas, para evitar la reacción, por ejemplo, de  $\text{CaCO}_3$ . En efecto, la presente invención preferiblemente evita el uso de materiales ácidos/oxidantes. También se pueden usar otros papeles tales como el papel de arroz y los que comprenden almidón comestible. También se pueden marcar los sustratos que comprenden películas poliméricas tales como película de celulosa. El sustrato también puede ser un material textil tejido, no tejido o tricotado que contenga fibras celulósicas. Las fibras celulósicas pueden ser de algodón, viscosa o liocel y también se pueden mezclar con otras fibras, tanto naturales tales como lana o seda, o artificiales tales como de poliéster, acrílicas o de nailon, o mezclas de ellas. El sustrato también puede comprender madera, tabla o corcho y productos que se hacen con sustratos de este tipo.

25

Una vez que el sustrato que se ha de marcar está revestido con una sal adecuada, el revestimiento se deja secar, o se seca de modo forzado mediante aplicación de calor. En algunos casos puede que sea útil aplicar calor con bastante exceso respecto al que se requiere para el secado, con el fin de "fijar" el revestimiento. Sin embargo, dicho extra de calor debe ser razonable para que se eviten el amarilleamiento y la decoloración del sustrato.

30 Las áreas que se han de marcar se irradian con luz láser. Típicamente, la longitud de onda de esta luz es de 800 nm a 10.600 nm. Se pueden usar láseres de Nd-YAG o láseres de  $\text{CO}_2$ . Puede que sea deseable usar un láser de baja energía, tal como un láser de diodo, que emite típicamente luz a una longitud de onda en el intervalo de 800-1500 nm. En ciertas circunstancias, esta aportación de energía puede que sea insuficiente para provocar un marcado eficaz, y en este caso la disolución acuosa comprende preferiblemente un material absorbente de IR adecuado.

35 Los materiales absorbentes de IR son conocidos. Por regla general, se puede incorporar cualquier material adecuado para los fines de esta invención, y que se puede elegir por un experto ordinario en la técnica. Un absorbedor de IR preferido para uso en la invención es un polímero conductor, con lo que se quiere dar a entender un material que, en el estado polimerizado, comprende monómeros enlazados (típicamente anillos) que están conjugados y que pueden permitir por lo tanto la deslocalización-conducción de carga positiva o negativa. La conjugación permite la variación en la absorción que se puede controlar de tal manera que se aplique a la longitud de onda de irradiación, y que también puede depender de la concentración del polímero.

40

45 El material absorbente de IR también puede ser un compuesto de óxido de metal mixto inorgánico reducido, preferiblemente un óxido de metal mixto inorgánico reducido, tal como óxido de indio estaño reducido u óxido de antimonio estaño reducido. Típicamente los compuestos de este tipo no son estequiométricos. El material absorbente de IR también puede ser un compuesto orgánico colorante/pigmento NIR, o un polímero orgánico. En efecto, se podrá usar cualquier sustrato que absorba suficiente radiación a la longitud de onda del láser. Los tipos preferidos de absorbedores de IR son los que tienen absorción mínima de luz visible y así aparecen incoloros o casi incoloros.

50 Alternativas de materiales absorbentes de IR son las sales de metales, según se describen en el documento WO2005/068207 en particular hidroxilfosfato de cobre (II), pirofosfato de cobre (II), óxido de cobre (II) molibdeno, óxido de cobre (II) tungsteno, óxido de hierro (III) molibdeno y óxido de hierro (III) tungsteno.

55 Sin desear quedar limitados por la teoría, se piensa que la irradiación por luz láser provoca el calentamiento de la sal y la liberación concomitante de agua del sustrato que se ha de marcar, dando así el ión hidróxido que se forma por la hidrólisis de la sal. La hidrólisis de la sal es una propiedad muy conocida de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos débiles en disolución acuosa y se puede poner de manifiesto que ocurre mediante mediciones de pH. Se cree que el ión hidróxido reacciona a continuación con el material celulósico en el sustrato que se ha de marcar para dar, en el caso de la celulosa como material celulósico, "celulosa de sosa" (para las sales de sodio). Se piensa que se genera agua adicional durante esta reacción. La celulosa de sosa es químicamente

mucho más reactiva que la celulosa y se cree por tanto que se oscurece o se ennegrece tras la exposición a la irradiación láser.

Debido a la supuesta interacción entre la sal y el material celulósico del sustrato que se ha de marcar, no es necesario que la sal se descomponga en un producto oscuro por sí mismo tras la exposición a la luz láser. Por tanto es preferible que el anión de la sal no contenga carbono.

El proceso es sencillo para llevarlo a la práctica puesto que las disoluciones acuosas se pueden hacer rápida y fácilmente y se pueden aplicar al sustrato que se ha de marcar para dar revestimientos que se secan sencillamente a continuación para dar un producto que puede formar una imagen mediante láser. Las disoluciones acuosas son de viscosidad baja y se pueden bombear fácilmente. A diferencia con las dispersiones, las disoluciones, ventajosamente, no cambian de composición por decantación ni por espumado. Dichas propiedades hacen que las disoluciones sean muy adecuadas para operaciones semicontinuas tales como revestimiento en velo o impresión en velo.

La invención también es económica de usar puesto que las sales que se usan no son costosas y están disponibles fácilmente con pureza constante. Como ya se ha mencionado, las disoluciones para uso en esta invención proporcionan sustratos sensibles a la luz láser de aspectos que no cambian sustancialmente en comparación con el objeto progenitor que no se hubiera sensibilizado.

Las imágenes producidas mediante el procedimiento de la invención se pueden proteger mediante la aplicación de capas adicionales para mejorar la resistencia de la imagen al rozamiento y al agua. Típicamente, dichas capas se aplican como revestimiento sobre la capa de disolución de sal. Como un ejemplo, se pueden aplicar disoluciones de polímeros que, por ejemplo, se pueden reticular para hacer a las imágenes más resistentes al agua y al rozamiento. Como alternativa, se puede disolver un polímero en la disolución de sal para mejorar la resistencia al agua y al rozamiento. También se pueden emplear dispersiones acuosas de polímeros ya sea como componentes de revestimientos superiores o combinadas en la disolución de sal. Dispersiones adecuadas incluyen, pero no se limitan a ellos, materiales acrílicos, estireno-acrílicos, poli(acetatos de vinilo) y acrílicos de vinilo. Ejemplos incluyen las series Texicryl® suministradas por Scott-Bader Ltd. También se puede estratificar una película sobre el sustrato revestido a fin de proporcionar protección de la imagen por la vía de una película estratificada, pero cualquier adhesivo preferiblemente debería ser sustancialmente transparente a la radiación láser.

Cualquiera que sea la forma de la película adicional que se seleccione, se puede aplicar tanto antes como después de la formación de la imagen inducida por láser.

Como alternativa, se puede proporcionar resistencia al agua y al rozamiento seleccionando en primer lugar silicato de sodio como la sal que ha de estar contenida en la disolución acuosa, y en segundo lugar añadiendo a la disolución acuosa un componente adicional que es otra sal soluble en agua de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido débil, por ejemplo metaborato de sodio. En esta realización, la disolución acuosa blanca o incolora que contiene el silicato de sodio y el componente adicional se aplican al sustrato como una única disolución y, una vez seca y opcionalmente fijada, confiere brillo al objeto que se está revistiendo y además confiere propiedades de barrera que mejoran la resistencia de la imagen al agua y al rozamiento. Parece que la capa de disolución acuosa aplicada se seca para dar una capa insoluble en agua o una capa que se disuelve en agua a velocidad reducida en comparación con una sola capa seca de silicato de sodio. Este procedimiento de mejorar la resistencia de la imagen al agua y al rozamiento es un procedimiento de "un recipiente" y por tanto ventajosamente requiere solamente una única operación de revestimiento.

También es posible usar componentes adicionales que son dispersables en agua en lugar de solubles en agua, por ejemplo óxido de cinc, en donde el componente adicional dispersable en agua se dispersa por medios conocidos en la disolución de silicato de sodio y a continuación la dispersión resultante se aplica al sustrato y se seca y opcionalmente se fija. Este procedimiento representa otra vez un procedimiento de "un recipiente".

En contraste con los procedimientos de "un recipiente" anteriormente descritos, la disolución de silicato de sodio y la disolución/dispersión de un componente adicional (tal como metaborato de sodio u óxido de cinc) se pueden aplicar separadamente. Por ejemplo, se puede aplicar en primer lugar la disolución de silicato de sodio y se puede secar a continuación, y luego la disolución/dispersión del componente adicional se puede aplicar posteriormente y se puede secar a continuación. Como alternativa, se puede aplicar en primer lugar la disolución/dispersión del componente adicional y se puede secar a continuación, y luego la disolución de silicato de sodio se puede aplicar posteriormente y se puede secar a continuación y opcionalmente se puede fijar.

También se pueden añadir otros aditivos tales como cargas, pigmentos, agentes de transferencia de energía, colorantes, polímeros materiales tensioactivos y agentes de blanqueo óptico a la disolución acuosa de la invención. Se pueden añadir polímeros adecuados, por ejemplo para controlar la reología de la disolución acuosa y para facilitar por lo tanto los procesos de revestimiento y/o impresión o para controlar la penetración y extensión sobre el objeto que se ha de revestir. Se pueden usar materiales tensioactivos para ayudar en la humectación de soportes de baja energía superficial tales como las películas de envasado, papeles revestidos y papeles con alto nivel de apresto.

La invención anteriormente descrita se ilustrará ahora por medio de los siguientes Ejemplos 1, 2, 6 y 7 al menos.

### Ejemplo 1

5 Se aplicaron como revestimientos independientemente diversas disoluciones acuosas de sal sobre hojas de papel Xerox separadas usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5 y se secaron a continuación los revestimientos usando aire caliente. Los papeles resultantes fueron todos de aspecto similar al sustrato de papel no revestido.

10 Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet que emitía radiación IR a 10600 nm los papeles dieron imágenes de texto oscuro a potencia del láser entre 60% y 40%. A potencia del láser de 30% se obtuvieron imágenes de texto pardo. Los materiales y los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Sal	Concentración acuosa peso/peso	Color de imagen de texto	Color de fondo	Potencia láser/intervalo formación de imagen
Carbonato de sodio	10%	Negro-marrón	Blanco	60%-25%
Bicarbonato de sodio	7%	Marrón oscuro	Blanco	80%-30%
Acetato de sodio trihidratado	20%	Negro-marrón	Blanco	80%-30%
Citrato de trisodio deshidratado	20%	Negro-marrón	Blanco	80%-30%
Bicarbonato de potasio	20%	Negro-marrón	Blanco	80%-40%
Cloruro de sodio	20%	Sepia pálido	Blanco	60%-30%
Metaborato de sodio	10%	Negro	Blanco	60%-30%

15 Una prueba de control mostró que el propio papel de fotocopias tenía ligeras propiedades de formación de imágenes tras exposición al láser, dando imágenes pardas a potencia entre 60% y 30%. Estas imágenes eran más pálidas que las correspondientes a los colores de las imágenes que se ejemplifican en la tabla de arriba. En una segunda prueba de control, el papel de fotocopias se revistió con agua desionizada usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5 y se secó posteriormente. Tras la exposición al láser el aspecto y el lustre de las imágenes fueron similares a los obtenidos con el papel no revestido. El papel fotocopiado usado estaba cargado con carbonato de calcio según se confirmó por el desprendimiento de gas tras inmersión en ácido acético acuoso.

20 Los resultados de la Tabla 1 muestran que las sales de metales alcalinos de ácidos débiles dieron imágenes oscuras mientras el cloruro de sodio (una sal de sodio de un ácido fuerte) dio una imagen sepia tenue. El metaborato de sodio dio una imagen negra.

### Ejemplo 2

25 Se prepararon diversas disoluciones acuosas de sales en agua desionizada. Estas disoluciones se aplicaron como revestimientos a continuación independientemente sobre hojas de papel Xerox separadas usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5 y se secaron a continuación los revestimientos usando aire caliente. Los papeles resultantes fueron todos de aspecto similar al sustrato de papel no revestido.

30 Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet que emitía radiación IR a 10600 nm, algunos de los papeles dieron imágenes de texto oscuro a potencia del láser entre 60% y 40%. A potencia del láser de 30% se obtuvieron imágenes de texto pardo. Los materiales y los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Sal	Concentración acuosa peso/peso	Color de imagen de texto	Color de fondo	Potencia láser/intervalo formación de imagen
Sulfato de sodio	Saturado	Sepia pálido	Blanco	60%-40%
Silicato de sodio	20%	Negro/gris	Blanco	Negro 60%-50% Gris 40%-30%
Propionato de sodio	20%	Marrón-negro	Blanco	60%-40%
Tetraborato de sodio	Saturado	Negro	Blanco	60%-40%
Trifosfato de pentapotasio	10%	Marrón pálido	Blanco	60%-40%
Perborato de sodio	Saturado	Marrón	Blanco	60%-30%
Fosfato de trisodio dodecahidrato	10%	Marrón	Blanco	60%-30%
Trimetafosfato de sodio	20%	Marrón pálido	Blanco	60%-40%
Sulfito de sodio	10%	Negro	Blanco	60%-30%
Acetato de calcio	10%	Marrón-negro	Blanco	60%-40%
Molibdato de sodio dihidrato	20%	Negro	Blanco	60%-40%

5 Los resultados muestran que el sulfato de sodio no proporciona la intensidad de imagen deseada. Esto es porque es la sal de sodio de un ácido fuerte. Otros compuestos que no mostraron la intensidad deseada fueron el trifosfato de pentasodio y el trimetafosfato de sodio (forma una disolución ligeramente ácida). Una racionalización de por qué el trifosfato de pentasodio que forma una disolución alcalina, no muestra todavía la intensidad deseada, es que se puede hidrolizar tras la exposición al láser para dar ión fosfato.

### Ejemplo 3

10 El metasilicato de sodio es un álcali fuerte y por lo tanto no forma parte de la invención. Se preparó una disolución al 30% peso/peso de metasilicato de sodio (Aldrich) en agua. Se aplicó como revestimiento sobre papel blanco de fotocopias usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5. Se obtuvo un revestimiento amarillo lleno de manchas que se secó usando aire caliente.

15 Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet el papel dio imágenes de texto negruzco a potencia del láser entre 50% y 20%. Aun cuando se puede conseguir una intensidad de imagen adecuada usando metasilicato de sodio con una concentración de 30% peso/peso, el papel revestido no es de aspecto similar al sustrato de papel no revestido.

### Ejemplo 4

20 El metasilicato de sodio es un álcali fuerte y por lo tanto no forma parte de la invención. Una disolución acuosa de metasilicato de sodio al 30% peso/peso se diluyó con agua desionizada para dar disoluciones de metasilicato de sodio al 10% peso/peso, 5% peso/peso y 1% peso/peso. Estas disoluciones se aplicaron como revestimiento a continuación independientemente sobre hojas de papel Xerox separadas usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5 y los revestimientos se secaron a continuación usando aire caliente. Los papeles resultantes fueron de aspecto similar al sustrato de papel no revestido.

25 Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet que emitía radiación IR a 10.600 nm los papeles que se habían hecho usando disolución de metasilicato de sodio de 10% peso/peso y de 5% peso/peso dieron imágenes de texto negruzco a potencia entre 50% y 30%, a la potencia de 20% las imágenes fueron marrones. El papel que se había hecho con la disolución de 1% peso/peso dio imágenes marrones a potencia de 50%. Por tanto, las imágenes producidas por metasilicato de sodio de 10% peso/peso, 5% peso/peso y 1% peso/peso no exhiben el nivel de intensidad deseado a baja potencia de láser.

**Ejemplo 5**

El hidróxido de sodio es un álcali fuerte y por lo tanto no forma parte de la invención. Se preparó una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20% peso/peso en agua desionizada. Se aplicó como revestimiento sobre papel blanco de fotocopias usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5. Resultó un revestimiento amarillo que se secó usando aire caliente para dar una superficie de papel amarilla brillante.

Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet que emitía radiación IR a 10.600 nm el papel dio imágenes de texto negro a potencia del láser entre 60% y 40%. A la potencia del láser de 30% se obtuvieron imágenes de texto pardo. Por tanto, el hidróxido de sodio ni proporciona papel revestido que sea de aspecto similar al papel no revestido, ni el nivel de intensidad deseado a baja potencia de láser.

**Ejemplo 6 - Sistema de silicato de sodio y metaborato de sodio en "un recipiente"**

Se examinó el efecto del peso de revestimiento (mediante barra) y de la relación en masa de disolución de metaborato de sodio:silicato de sodio variables sobre la resistencia de la imagen al rozamiento y a la humedad. La disolución de silicato de sodio que se usó se había obtenido de Aldrich. Su fórmula estaba dada como  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  con un contenido en  $\text{SiO}_2$  de 27%.

En porciones de 10 g de disolución de silicato de sodio de Aldrich:agua desionizada 1:1 peso/peso se disolvieron independientemente 0 g (control), 0,25 g, 0,35 g, 0,4 g, 0,5 g y 1,0 g de metaborato de sodio (Aldrich). Las disoluciones resultantes se aplicaron como revestimiento individualmente sobre hojas de fotocopias, usando barras de revestimiento RK N<sup>os</sup> 1, 2, y 2,5, hojas que se secaron a continuación usando aire caliente.

Los revestimientos de la barra N<sup>o</sup> 1 dieron resistencia mejorada de la imagen al rozamiento según aumentaba el nivel de adición de metaborato de sodio mientras se encontró una resistencia de la imagen a la humedad uniformemente deficiente. Los revestimientos de la barra N<sup>o</sup> 2,5 dieron toda buena resistencia de la imagen al rozamiento mientras la resistencia a la humedad mejoró a niveles de adición de metaborato más altos: específicamente los de 0,35 g, 0,40 g, 0,5 g y 1,0 g. Los revestimientos de la barra-2 fueron comparables a los de la serie de la barra 2,5 particularmente en que se obtuvieron buena resistencia al rozamiento y considerable resistencia de la imagen a la humedad con láser de  $\text{CO}_2$  a niveles de adición de metaborato de sodio más altos.

Así, el peso de revestimiento más alto mejoró la resistencia física de la imagen mientras el aumento del nivel de adición de metaborato mejoró la resistencia de la imagen al agua para los papeles revestidos con las barras 2 y 2,5.

La sensibilidad del papel al láser, según se midió por la formación de imagen negra, también fue mucho mejor para las capas de la barra de 2,5 y la negrura de la imagen aumentó según se aumentaba el nivel de adición de metaborato.

Las disoluciones de silicato de sodio/metaborato de sodio se aplicaron a portaobjetos de microscopio y se secaron a continuación a 90°C durante dos horas al lado de un portaobjetos de control de silicato de sodio al 50% peso/peso. Los portaobjetos secos se sumergieron a continuación en parte en agua desionizada durante 20 minutos en una prueba estática. Se retiraron a continuación los portaobjetos, se dejaron escurrir y se secaron a 55°C durante 2 horas.

Tras inspección visual, la capa de silicato de sodio de control se había disuelto en parte y mostró interrupción de la superficie mientras las muestras experimentales mostraron marcadamente disolución reducida e interrupción de superficie según aumentaban los niveles de metaborato. La muestra que contenía 1 g de metaborato de sodio se agrietó al secarse, indicando la formación de un vidrio quebradizo: como se podría esperar si se reticulara el metaborato o la cadena se extendiera al silicato. Los resultados indican progresivamente el aumento de la resistencia al agua de la capa seca con el aumento de nivel de adición de metaborato.

**Ejemplo 7 - Sistemas de silicato de sodio y metaborato de sodio sobrerrevestidos**

Se aplicó una disolución al 10% peso/peso de metaborato de sodio a papel de fotocopias usando una barra de revestimiento de RK 2,5 y se secó usando aire caliente. Se sobrerrevistió este con disolución de silicato de sodio (Aldrich) usando una barra de RK N<sup>o</sup> 1.

El papel reafirmado resultante fue sensible al láser grabador de IR (10.600 nm) de 10 W de  $\text{CO}_2$  dando imágenes negras a 60-40 W con resistencia al rozamiento y a la humedad muy mejorada cuando se compara al lado de un control no sobrerrevestido.

**Ejemplo 8**

Se mezcló una disolución al 20% peso/peso de metaborato de sodio en agua desionizada (50 ml) con el producto de acrílico en dispersión acuosa UH-5000 (50 ml (de Scott-Bader Ltd)). La formulación de la tinta se hizo bajar al tubo conductor natural superior usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5. El revestimiento se

secó con aire caliente.

Cuando se expuso la imagen en ciernes usando un láser grabador de dióxido de carbono de 10 W Videojet el sustrato tuvo imágenes de texto negruzco a potencia del láser entre 60% y 30%.

**Ejemplo 9**

5 Se disolvió metaborato de sodio (10 g) en agua desionizada (70 g). A esta disolución se añadió hidroxilfosfato de cobre (20 g). La mezcla se molió a continuación en un molino de bolas Eiger-Torrance durante 15 minutos a 4000 rpm. La tinta resultante se hizo bajar a las hojas de papel Xerox usando una barra de revestimiento de alambre enrollado de RK 2,5 y se secó a continuación con aire caliente.

10 A continuación se hizo que el papel formara una imagen usando un láser de diodo a 963 nm y un láser de fibra a 1066 nm, funcionando ambos láseres con una potencia de salida de 3,65 W.

Ambos láseres pudieron inducir imágenes de texto negro legibles en el papel.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para marcar un papel que contiene polisacárido o un sustrato celulósico, que comprende:  
 revestir el sustrato con una disolución acuosa blanca o incolora de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido débil; e
- 5        irradiar áreas del sustrato que se ha de marcar de tal manera que esas áreas cambien de color;  
 con la condición de que, cuando el sustrato es papel, cartulina o cartón, la sal no es un malonato ni tiene la fórmula parcial  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ .
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sal es una sal binaria de metal soluble en agua de un metal alcalino.
- 10    3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde la sal es molibdato de sodio o molibdato de potasio.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sal es una sal de monometal soluble en agua.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en donde la sal es carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, citrato de sodio, metaborato de sodio, bicarbonato de potasio, fosfato de sodio, propionato de sodio, tetraborato de sodio, silicato de sodio, sulfito de sodio o diacetato de calcio.
- 15    6. Un procedimiento según la reivindicación 4, en donde la sal es silicato de sodio.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en donde la disolución comprende además metaborato de sodio u óxido de cinc.
8. Un procedimiento según la reivindicación 4, en donde la sal es metaborato de sodio.
9. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde se deja secar el revestimiento, o se seca de modo forzado, antes de la irradiación.
- 20    10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde se deja secar el revestimiento, o se seca de modo forzado, y a continuación se reviste además con una segunda disolución acuosa de silicato de sodio, antes de ser irradiado.
11. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la disolución incluye un absorbedor de IR que absorbe luz láser a una longitud de onda entre 800 nm y 10.600 nm.
- 25    12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en donde el absorbedor de IR absorbe luz láser a una longitud de onda de aproximadamente 1.200 nm.
13. Un procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, independiente de la condición, en donde el absorbedor de IR es hidroxilfosfato de cobre, o un óxido de metal mixto reducido, o un colorante o polímero orgánico.
- 30    14. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, independiente de la condición, en donde el sustrato comprende un apresto alcalino.
15. Papel marcado que se puede obtener mediante un procedimiento según cualquier reivindicación precedente.