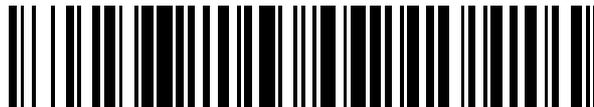


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 813**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/EP2012/075200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12809166 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2797744**

54 Título: **Laminación de AOM**

30 Prioridad:

30.12.2011 SE 1151299

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

30.01.2017

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE SA
(100.0%)**

**70, Avenue Général-Guisan
1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY;
HURDALEK, LADISLAV;
REHBERGER, MARCUS y
WYRES, CHRIS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 598 813 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

Laminación de AOM

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere a un sustrato revestido que se puede marcar con una formulación de tinta, siendo cubierta la formulación de tinta por una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta esté situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico, por lo que la formulación de tinta es protegida. Además, la presente invención se refiere a un método para obtener tal sustrato que se puede marcar y a un método para marcar, por ejemplo imprimiendo, el sustrato.

ANTECEDENTES

10 Se han hecho distintas propuestas en la técnica para conseguir un marcado efectivo de sustrato, provocando un cambio de color en o sobre el sustrato, sobre el que el marcado, imagen o impresión ha de aparecer. En la técnica, se han descrito distintos componentes de marcado termocrómicos irreversibles, es decir, pigmentos activables. Sustratos revestidos con tales componentes de marcado termocrómicos irreversibles pueden ser coloreados por aplicación de calor, tal como mediante láseres; por ello el sustrato revestido puede ser marcado. El marcado de un sustrato con láser o
15 alguna otra fuente de irradiación, puede ser también señalado por impresión o formación de imágenes, ya que el láser y/o el sustrato es movido típicamente durante el proceso de marcado del sustrato.

20 Como ejemplo, el documento WO 02/01250 describe el uso de distintas sales de óxidos metálicos, tales como octamolibdato de amonio (AOM), como componente de marcado en el marcado con láser. El AOM es un ejemplo de un componente de marcado que puede ser marcado directamente con radiación láser de 10.600 nm. La radiación láser que tiene una longitud de onda de aproximadamente 10 μm puede ser obtenida por ejemplo mediante el uso de láseres de CO₂ de IR medios con una longitud de onda de emisión del orden de 10.000 nm a 12.000 nm. Sin embargo, los láseres de CO₂ de IR medios son menos adecuados para instalación en líneas de producción existentes debido al tamaño de su volumen físico. Así, los láseres de CO₂ de IR medios son menos adecuados para marcar sustratos que han de ser marcados en una línea de producción existente, tal como una línea de producción para envases de alimento líquido.

25 Un láser de fibra NIR puede tener un pequeño cabezal de impresión ajustado a la línea de producción, estando conectado al láser, alejado varios metros, mediante un cordón umbilical. Así, la desventaja de los láseres de CO₂ de IR medios, que son menos adecuados para instalación en líneas de producción existentes debido a su tamaño físico en volumen, puede ser resuelta mediante el uso de un láser NIR (de infrarrojos cercanos) y por adición de un absorbente de NIR a la formulación de tinta. El absorbente de NIR absorberá irradiación de láser de infrarrojos cercanos y la convertirá
30 en calor por conducción. Así, las formulaciones de tinta que comprenden un componente de marcado, por ejemplo AOM, y un absorbente de NIR pueden ser marcadas mediante el uso de un láser NIR en lugar de un láser de IR medios. Un ejemplo común de un láser de NIR es el láser de Nd:Y AG.

35 Los tintes leuco son otro tipo de componentes de marcado. Son incoloros en una forma, pero pueden cambiar a una forma coloreada al producirse la exposición a un estímulo particular. La mayor parte de los tintes leuco son halocrómicos, es decir responden a cambios en el pH, siendo típicamente incoloros en condiciones alcalinas, pero siendo coloreados en un entorno ácido. El cambio de color de los tintes leuco halocrómicos puede ocurrir cuando el tinte leuco es protonado. Tal protonado puede dar como resultado cambios en los sistemas conjugados del tinte leuco, por ello un sistema conjugado puede ser formar, con capacidad para absorber fotones de luz visible, y por ello aparecer coloreado.

40 Combinando un tinte leuco halocrómico y un generador de ácido térmico (TAG) que libera protones al ser calentado, también pueden utilizarse un tinte leuco halocrómico en impresión térmica, tal como en impresión por láser. Un TAG bien conocido y efectivo es el bencil hidroxibenzoato, que en combinación con distintos tintes leuco halocrómicos proporciona una formulación de tinta que tiene una buena capacidad de impresión.

45 Los componentes carbonizables son otro tipo de componentes de marcado. Un carbonizable es una sustancia que al calentar sufre una reacción de carbonización para producir un color marrón oscuro/negro que contraste. Típicamente los compuestos carbonizables comprenden carbono, hidrógeno y oxígeno y al calentar sufren una serie de reacciones que dan como resultado la pérdida de hidrógeno y oxígeno. Ejemplos de compuestos carbonizables incluyen aminoácidos, carbohidratos y sacáridos. Compuestos carbonizables típicos son azúcares y poli-azúcares, tales como glucosa, maltodextrina y sacarosa. Comúnmente, el agente carbonizable es utilizado en combinación con un compuesto ácido o básico, tal como una sal ácida o básica. Ejemplos incluyen sales de amonio tales como fosfatos de amonio y carbonato
50 de sodio y bicarbonato de sodio. El marcado con láser basado en reacciones de carbonización requiere usualmente una fluencia muy elevada $> 4 \text{ J/cm}^3$ con el fin de marcar con un color de contraste suficiente. Además, el uso de compuestos carbonizables es especialmente interesante para utilizar en aplicaciones en conexión con sustancias alimenticias, ya que los carbonizables tales como glucosa, maltodextrina y sacarosa, no son tóxicos y a menudo son utilizados ya actualmente en sustancias alimenticias.

55 En ciertas aplicaciones existe la necesidad de cubrir el sustrato con una capa de polímero termoplástico. Cubriendo el sustrato con una capa del polímero termoplástico, se mejoran ciertas propiedades del sustrato, tales como la

impermeabilidad a los líquidos. Además, puede también utilizarse una capa de polímero termoplástico para proteger una impresión subyacente. Para material de envasado, que es típicamente un estratificado que incluye al menos una capa de papel, cartón, cartulina corrugada, o cartulina, la capa más exterior, o una de las capas exteriores de cobertura, el sustrato es típicamente polietileno de baja densidad (LDPE) o polipropileno extruido por fusión sobre el estratificado. Para tales poliolefinas, es utilizada típicamente una temperatura de 200 a 340 °C en la extrusión por fusión de la poliolefina.

Como ya se ha descrito, los componentes de marcado en la técnica son típicamente activados térmicamente. Típicamente, la decoloración es así vista, debido a la activación del componente de marcado, si tales componentes de marcado son estratificados sobre ellos por extrusión por fusión. Por consiguiente, componentes de marcado activados por calor son así revestidos actualmente sobre la parte superior de la capa más exterior del estratificado del material de envasado, ya que dicha capa típicamente es una capa de poliolefina extruida por fusión, con el fin de evitar la decoloración antes de la impresión. Sin embargo, también tales materiales sufren desventajas, ya que el marcado de tal revestimiento mediante aplicación de calor, típicamente por irradiación láser, puede dañar la capa de polímero termoplástico.

Con el fin de proteger la formulación de tinta, sería deseable tener una formulación de tinta que se puede marcar menos propensa a la decoloración durante la estratificación sobre ella por extrusión por fusión. Además, sería deseable poder marcar un sustrato que tiene una formulación de tinta cubierta por un polímero termoplástico sin dañar la capa de polímero termoplástico.

RESUMEN

Consecuentemente, la presente invención pretende mitigar, eliminar o eludir una o más de las deficiencias antes identificadas en la técnica y desventajas individualmente o en cualquier combinación proporcionando un sustrato revestido con una formulación de tinta, cuya formulación de tinta comprende una sal de oxianión de metal de transición, en la que dicho sustrato es cubierto por una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta esté situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material de envasado de alimento líquido. El material de envasado de alimento líquido comprende una capa de poliolefina más interior para estar en contacto con el alimento líquido, tal como un sustrato como se ha descrito en este documento, y una capa de barrera, tal como una capa de barrera de oxígeno dispuesta entre la capa de poliolefina más interior y el sustrato. La capa de polímero termoplástico es la capa más exterior del material de envasado de alimento líquido. En un aspecto adicional, la invención se refiere a un envase de alimento líquido que comprende tal material de envasado de alimento líquido.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para obtener tal sustrato. Tal método comprende las operaciones de:

- proporcionar un sustrato;
- revestir dicho sustrato con una formulación de tinta como se ha descrito en este documento anteriormente; y
- cubrir dicho sustrato revestido con una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta resulte situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para marcar tal sustrato como se ha descrito en este documento anteriormente. Tal método comprende las operaciones de:

- irradiar aquellas partes del sustrato revestido, en las que se pretende un marcado, con el fin de generar un marcado.

Otras características ventajosas de la invención están definidas en las reivindicaciones dependientes. Además, características ventajosas de la invención son elaboradas en realizaciones descritas en este documento.

RESUMEN DETALLADO DE REALIZACIONES PREFERIDAS

El bencil hidroxibenzoato es un TAG tradicional procedente de la industria del papel térmico. Se ha encontrado que este TAG bien conocido y efectivo cuando es utilizado en combinación con distintos tintes leuco halocrómicos, tales como ETAC, proporciona formulaciones de tinta con una buena capacidad de impresión. Sin embargo, los intentos para cubrir tales formulaciones de tinta con una capa de polímero termoplástico, por extrusión por fusión de una poliolefina, tal como polietileno de baja densidad (LDPE), a aproximadamente 300 °C, han dado como resultado la activación del TAG, por lo que el sustrato se decoloró de manera significativa.

Además, los intentos para utilizar un tipo carbonizable de formulación de tinta han proporcionado una formulación de tinta, que podría ser cubierta por una capa de polímero termoplástico sin decolorar el sustrato en absoluto. Sin embargo, cualquier intento para marcar tal formulación de tinta cubierta con un láser, ha dado como resultado la interrupción de la capa de polímero termoplástico.

Sin embargo, se ha encontrado de forma inesperada que el octamolibdato de amonio (AOM; $\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$) puede ser utilizado para obtener formulaciones de tinta, que solamente son decoloradas en una baja magnitud durante la cobertura por extrusión por fusión de una poliolefina, tal como polietileno de baja densidad (LDPE), a aproximadamente 300 °C. Cuando se ha aprendido a activar el AOM a temperaturas que exceden de 200 °C (véase MA. Eikoh (mayo de 1964)

- 5 "The Thermal Decomposition of Ammonium Polymolibdates. II" ("La Descomposición Térmica de Polimolibdatos de amonio") Boletín de la Sociedad Química de Japón 37(5):648-653), el descubrimiento ha resultado sorprendente. Debería observarse que, aunque el LDPE en principio puede ser extruido a una temperatura tan baja como de aproximadamente 200 °C, la extrusión a una temperatura tan baja da como resultado una adhesión inferior al sustrato sobre el que es extruida la poliolefina.
- 10 Además, se ha encontrado sorprendentemente que tales formulaciones de tinta de cualquier modo pueden ser activadas eficientemente para marcar el sustrato sin interrumpir la capa de polímero termoplástico que cubre la formulación de tinta. La exposición a temperaturas que sobrepasan los 340 °C degradaría normalmente el LDPE.

Tales formulaciones de tinta son por ello bien adecuadas para utilizar en sustratos, tales como materiales de envasado, cuyos sustratos tienen una capa más exterior que es una capa de polímero termoplástico.

- 15 Una realización se refiere así a un sustrato revestido con una formulación de tinta que comprende AOM, en la que dicho sustrato es cubierto por una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta esté situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico.

El AOM pertenece a una clase de sales de oxianión de metal de transición que pueden marcarse después de activación por calor. Otra realización, se refiere así a un sustrato revestido con una formulación de tinta que comprende una sal de un oxianión de metal de transición, en la que dicho sustrato es cubierto por una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta esté situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico. Preferiblemente, la sal de oxianión de metal de transición es una sal que comprende:

- 20 - un oxianión de metal de transición de fórmula $\text{A}_x\text{O}_y^{z-}$, en la que "x" es un número entero de 1 a 18, tal como 7 u 8; "y" es un número entero de 4 a 42, tal como 24 o 26; "z" es un número entero de 1 a 12, tal como 4 o 6; y "A" es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de Mo (molibdeno), Cr (cromo), W (tungsteno) y Va (vanadio); preferiblemente "A" es Mo (molibdeno); y
- 25 - al menos uno, tal como 1, 2, 3, o 4, contraiones, siendo seleccionado cada contraión independientemente del grupo que consiste de cationes de amonio sin sustituir, es decir, NH_4^+ ; alquilaminas protonadas primarias, secundarias y terciarias; y un catión o cationes de amonio sustituidos, que comprenden un átomo de nitrógeno y al menos otro grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH_2 , NHC_{1-5} alquilo, y $\text{N}(\text{C}_{1-5}$ alquilo) $_2$, en el que los dos C_{1-5} alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o de diferentes alquilos.

De acuerdo con una realización, el contraión o contraiones es/son seleccionados independientemente a partir de un catión o cationes de amonio sin sustituir, es decir NH_4^+ , y alquilaminas protonadas primaria, secundaria y terciaria. De acuerdo con tal realización, el contraión o contraiones es/son catión o cationes de amonio, es decir NH_4^+ .

- 35 Ejemplo de alquilaminas primarias incluyen la metilamina, ciclohexilamina, y 2-etilhexilamina. De acuerdo con una realización, las alquilaminas primarias protonadas, son aminas de acuerdo con la siguiente fórmula $\text{HNNH}_2\text{C}_{1-12}\text{alquilo}^+$, tal como $\text{HNNH}_2\text{C}_{1-5}\text{alquilo}^+$, en que el alquilo indica un radical hidrocarburo lineal o ramificado.

- Ejemplos de alquilaminas secundarias incluyen la dimetilamina. De acuerdo con una realización, las alquilaminas secundarias protonadas, son aminas de acuerdo con la siguiente fórmula $\text{HNH}(\text{C}_{1-12}\text{alquilo})_2^+$, tales como $\text{HNH}(\text{C}_{1-5}\text{alquilo})_2^+$, en la que el alquilo indica radial hidrocarburo lineal o ramificado. En tal alquilamina secundaria protonada, los dos grupos $\text{C}_{1-12}\text{alquilo}$ o los dos grupos $\text{C}_{1-5}\text{alquilo}$ pueden ser los mismos o diferentes.
- 40

- Ejemplos de alquilaminas terciarias incluyen la trietilamina. De acuerdo con una realización, las alquilaminas terciarias protonadas, son aminas de acuerdo con la siguiente fórmula $\text{HN}(\text{C}_{1-12}\text{alquilo})_3^+$, tales como $\text{HN}(\text{C}_{1-5}\text{alquilo})_3^+$, en que el alquilo indica radial hidrocarburo lineal o ramificado. En tal alquilamina terciaria protonada, los tres grupos $\text{C}_{1-12}\text{alquilo}$ o los tres grupos $\text{C}_{1-5}\text{alquilo}$ pueden ser los mismos o diferentes. Además, dos grupos $\text{C}_{1-12}\text{alquilo}$, o dos grupos $\text{C}_{1-5}\text{alquilo}$, pueden ser los mismos, y el tercero diferente.
- 45

- Aunque otros metales de transición distintos del molibdeno pueden también proporcionar propiedades de marcado activadas por calor, se prefiere si el oxianión metálico de transición es un oxianión de molibdeno. Especialmente, el oxianión de molibdeno puede ser un anión de molibdato (VI), tal como un anión de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) o un anión de octamolibdato ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$). De forma más preferida, el anión de molibdato (VI) es un anión de octamolibdato ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$).
- 50

- De acuerdo con otra realización, al menos un contraión es seleccionado a partir de cationes de amonio sustituidos, que comprenden un átomo de nitrógeno y al menos otro grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH_2 , NHC_{1-5} alquilo, y $\text{N}(\text{C}_{1-5}$ alquilo) $_2$, en el que los dos C_{1-5} alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o de diferentes alquilos. La inclusión de tal contraión mejorará la solubilidad acuosa de la sal de oxianión de metal de transición. De acuerdo con otra realización, el número de cationes NH_4^+ y alquilaminas protonadas primaria, secundaria y terciaria, no excede del
- 55

número de cationes de amonio sustituidos que comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH₂, NHC₁₋₅ alquilo, y N(C₁₋₅ alquilo)₂, en el que los dos C₁₋₅alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o de diferentes alquilos.

- 5 Ha de observarse que los cationes de amonio sustituidos, en que es seleccionado el otro grupo del grupo que consiste de NH₂, NHC₁₋₅ alquilo, y N(C₁₋₅ alquilo)₂, comprenderá al menos dos átomos de nitrógeno.

De acuerdo con una realización, el catión de amonio sustituido que comprende al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH₂, NHC₁₋₅ alquilo, y N(C₁₋₅ alquilo)₂, en el que los dos C₁₋₅alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o de diferentes alquilos, es un aminoalcohol, un amino azúcar, o un aminoácido.

- 10 Los aminoalcoholes son compuestos que comprenden al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, tal como hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina. Los aminolcoholes preferidos pueden ser representados por la fórmula general (I),



en la que R₁ es C₂₋₅alquilenol; y

- 15 cada R₂ y R₃ es seleccionado independientemente del grupo que consiste de C₂₋₅alquilenol, hidrógeno, y C₁₋₅alquilo. Un ejemplo especialmente preferido de un aminoalcohol es la trietanolamina, es decir, N(CH₂CH₂OH)₃.

Los amino azúcares, que son azúcares, es decir, sacáridos, por ejemplo monosacáridos, en los que uno o más de los grupos de hidroxilo no glicosídicos han sido sustituidos por un grupo amino. Ejemplos preferidos de amino azúcares incluyen la D-glucosamina y galactosamina.

- 20 Los aminoácidos son compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo amino y al menos un grupo carboxilo. Ejemplos preferidos de aminoácidos incluyen; glicina y otros aminoácidos conocidos.

Además, el catión de amonio sustituido que comprende al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH₂, NHC₁₋₅ alquilo, y N(C₁₋₅ alquilo)₂, en el que los dos C₁₋₅alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o diferente, pueden también comprender grupos iónicos adicionales. Ejemplos de tales grupos comprenden grupos de nitrógeno cuaternarios, grupos sulfonato y grupos carboxilato.

- 25 En una realización alternativa menos preferida, los cationes de amonio sustituidos que comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste de OH, COOH, NH₂, NHC₁₋₅ alquilo, y N(C₁₋₅ alquilo)₂, en el que los dos C₁₋₅alquilo pueden ser el mismo tipo de alquilo o diferente, también otras aminas, pueden ser sustituidas por otros tipos de aminas solubles en agua, tales como amino-éteres y amino-poli-éteres, por ejemplo amino-PEG. Ejemplos específicos incluyen 2-metoxietilamina y aminas similares.

- 30 Un ejemplo específico de compuesto de marcado fácilmente soluble en agua es el octamolibdato de tetra-trietanolamonio ((HN(CH₂CH₂OH)₃)₄Mo₈O₂₆) u otros molibdatos que se pueden obtener haciendo reaccionar óxido de molibdeno (VI) con trietanolamina. Un método para obtener sales de oxianión de metal de transición que comprenden un molibdato y trietanolamonio es proporcionado a continuación.

- 35 En tal método, óxido de molibdeno (VI) y trietanolamina son añadidos a una solución acuosa ligeramente ácida de cloruro de amonio (pH de aproximadamente 5). No es necesario añadir el cloruro de amonio antes de otros aditivos. La solución acuosa, a la que es añadido el óxido de molibdeno (VI) y la trietanolamina, es calentada ligeramente a una temperatura de 30-40 °C. Posteriormente a la adición, la temperatura es elevada a 85 a 100 °C. Después de 1 a 5 horas, la temperatura es descendida a 35 a 45 °C y la mezcla es añadida a un exceso (volumen por volumen) de isopropilalcohol. Después de agitar completamente la mezcla a aproximadamente 35 a 45 °C, es dejada sin agitar a temperatura ambiente, tal como aproximadamente a 20 °C, para permitir la precipitación de cristales de un compuesto que comprende un anión molibdato y trietanolamonio. Con el fin de promover la formación de cristales, la mezcla puede ser enfriada a 0 a 10 °C. Después de la cristalización, el disolvente es eliminado por filtrado. Los cristales son secados a continuación bajo vacío a temperatura ligeramente elevada, es decir 40 a 50 °C. Además, en el documento EP 0 015 496, se ha descrito también un procedimiento para obtener amino molibdatos.

- 45 De acuerdo con una realización, el alquilo, como es utilizado aquí, está destinado a significar un radical hidrocarburo saturado recto o ramificado. De acuerdo con una realización, el carboxi, como es utilizado aquí, pretende significar un grupo -COOH o un -COO⁻. De acuerdo con una realización, "alquilenilo" o "alquilenol", como es utilizado aquí, solo o como un sufijo o prefijo, pretende significar grupos hidrocarburo alifáticos saturados de cadena recta; los grupos enlazados por un grupo alquilenol o alquilenilo están destinados a ser fijados al primer y al último carbono del grupo alquilenol o alquilenilo. En el caso de metileno, el primer y el último átomo de carbono son el mismo. Como se ha utilizado aquí, los números enteros "x1" y "x2" en "C_{x1-x2}" se refieren al número de átomos de carbono en el grupo relevante, es decir el grupo contiene desde "x1" a "x2" átomos de carbono. Por ejemplo un grupo "C₁₋₄ alquilo" se refiere a todos los grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, es decir, CH₃⁻, CH₃CH₂⁻, CH₃CH₂CH₂⁻, (CH₃)₂CH⁻, CH₃CH₂CH₂CH₂⁻, CH₃CH₂CH(CH₃)⁻ y (CH₃)₃C⁻. Ejemplos de C₁₋₄-alquilo son metilo, etilo, propilo, ispropilo, butilo, sec-

butilo, isobutilo y terc-butilo. Por ejemplo, un grupo "C₁₋₃alquileo" se refiere a todos los grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, es decir, metileno, etileno, propileno, y 1-metiletileno.

5 En la formulación de tinta descrita en este documento, pueden ser utilizadas distintas cantidades de sales de oxianión de metal de transición, tales como AOM. La formulación de tinta puede comprender de 5 a 75 % en peso, tal como de 10 a 60 % en peso, de una sal de un oxianión de metal de transición, tal como AOM.

Como el uso de láseres de NIR para activar la formulación de tinta es ventajoso en ciertas aplicaciones, tal como la instalación en líneas de producción existentes, la formulación de tinta puede, de acuerdo con una realización, comprender además un absorbente de infrarrojos cercanos. La formulación de tinta puede comprender de 0,1 a 10%, tal como de 0,25 a 5 % en peso de un absorbente de infrarrojos cercanos.

10 Distintos tipos de absorbentes de NIR son conocidos dentro de la técnica y ejemplos de tales comprenden:

- *Tipos de tinte/pigmento orgánico*. Ejemplos de tales absorbentes de NIR están por ejemplo descritos en el documento US 6.911.262 y en el documento WO 2008/050153;

- *Tipos de pigmentos orgánicos estequiométricos*, tales como sales de cobre, por ejemplo fosfato de hidroxilo de cobre (II). Ejemplos de este tipo de absorbentes de NIR están descritos en el documento WO 2005/068207; y

15 - *Polímeros conductores*. Los polímeros conductores son materiales que, en el estado polimerizado, comprenden monómeros enlazados (típicamente anillos) que son conjugados y que pueden por ello permitir la desubicación/conducción de carga positiva o negativa. Ejemplos de este tipo de absorbentes de NIR están descritos en el documento WO 2005/012442.

20 Otros ejemplos de absorbentes de NIR están descritos en los documentos WO 2005/012442, WO 2005/068207, WO 2007/141522 y WO 2008/050153.

Un tipo de absorbente de NIR preferido está descrito en el documento WO 2007/141522. En dicha publicación están descritos distintos tipos de pigmentos inorgánicos no estequiométricos. No estequiométricos se refiere al hecho de que la relación de elementos en el compuesto puede no estar representada por números enteros. Un ejemplo preferido de absorbente de NIR inorgánico no estequiométrico es óxido de indio y estaño reducido (r-ITO).

25 De acuerdo con una realización, la formulación de tinta comprende óxido de indio y estaño reducido, típicamente en forma de un nanopolvo. El óxido de indio y estaño reducido es un compuesto no estequiométrico, que comprende óxido de indio dopado con óxido de estaño, cuyo óxido de indio dopado ha sido reducido. La reducción de óxido de indio y estaño elimina el oxígeno, dejando así un exceso de indio y/o estaño en el estado de oxidación cero, es decir, indio y/o estaño metálico. Si estar unido a ninguna teoría, se cree que crea un electrón libre que es libre de migrar a través de la red sólida. Este electrón libre confiere propiedades de conductividad eléctrica y, en el caso r-ITO de propiedades de absorción de NIR.

30 De acuerdo con una realización, el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO) en la formulación de tinta es r-ITO en forma de polvo que exhibe una luminosidad o claridad (L*), de acuerdo con el espacio (L*, a*, b*) de la CIE 1976, de no más de 50. Preferiblemente, el r-ITO en forma de polvo exhibe una luminosidad (L*) de acuerdo con el espacio (L*, a*, b*) de CIE 1976, de al menos 20.

35 El espacio (L*, a*, b*) de CIE 1976, es un modelo de color adoptado en 1976 por la CIE (Comisión Internacional de Alumbrado). Es un sistema de color oponente basado en un sistema anterior de Richard Hunter, que fue llamado L, a, b. La oposición de color se correlaciona con los descubrimientos a mediados de 1960, que indican que en algún lugar entre el nervio óptico y el cerebro, los estímulos de color retinianos son traducidos en distinciones entre claro y oscuro, rojo y verde, y azul y amarillo. En el modelo de color de espacio (L*, a*, b*) de CIE 1976, esto está indicado por los valores en tres ejes: L*, a*, y b*. El eje vertical central representa luminosidad (significada como L*) y discurre desde 0 (negro) a 100 (blanco). Los ejes de color están basados en el hecho de que un color no puede ser tan rojo como verde, o tan azul como amarillo, debido a que estos colores se oponen entre sí. En cada eje los colores discurren desde positivo a negativo, y sobre el eje a, los valores positivos indican cantidades de rojo, mientras que los valores negativos indican cantidades de verde. Sobre el eje b, los valores positivos indican cantidades de amarillo, mientras que los valores negativos indican cantidades de azul. Para ambos ejes, cero es el gris neutro. Como el (L*, a*, b*) de CIE 1976 es independiente del dispositivo, ha resultado muy importante y es utilizado para gestión del color. Como ejemplo, el espacio (L*, a*, b*) de CIE 1976 es utilizado como un modelo independiente del dispositivo del ICC (Consortio de Color Internacional).

50 El r-ITO es típicamente azul y así presenta típicamente valores de a negativos. Cuando es utilizado en aplicaciones de impresión, debería, en forma de polvo, tener preferiblemente una luminosidad (L*) no mayor de 50, como se ha indicado anteriormente. Preferiblemente, r-ITO para utilizar en aplicaciones de impresión como se ha descrito aquí, debería así ser oscuro, tal como azul oscuro.

La luminosidad (L*) de una muestra de r-ITO puede ser determinada por colorimetría. Como un ejemplo puede ser

utilizado un espectrofotómetro/densitómetro SpectroEye de GretagMacbeth. Para determinar la luminosidad (L^*) de una muestra de r-ITO, puede ser utilizada una celda de polvo. Además, pueden ser utilizados los ajustes siguientes: Tipo de iluminación: D65; y Observador Estándar: 2°.

5 Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, el espacio (L^* , a^* , b^*) de CIE 1976 es un modelo de color independiente del dispositivo, así también pueden ser utilizados otros espectrofotómetros para determinar el color de una muestra de r-ITO.

10 De acuerdo con una realización, más de un 0% molar, tal como al menos 25% molar o al menos 50% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser estaño en el estado de oxidación cero. Además, menos del 100% molar, tal como no más del 75% molar, del estaño en el óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser estaño en el estado de oxidación cero. Además, más del 0% molar, tal como al menos 5% molar, pero no más del 25% molar, o al menos un 5% molar, pero no más del 15% molar, del indio en dicho óxido de indio y estaño reducido (r-ITO), puede ser indio en el estado de oxidación cero.

15 Aunque la luminosidad puede estar relacionada con el grado de reducción, también otros parámetros, por ejemplo estequiometría, tamaño de partícula, contaminaciones, etc., pueden afectar a la luminosidad de r-ITO. Se ha encontrado que la luminosidad (L^*) es un parámetro que es indicativo para la capacidad de impresión de formulaciones de tinta que comprenden absorbentes de NIR.

20 El óxido de indio y estaño reducido está típicamente presente en forma de partículas, es decir, como un polvo. Partículas de óxido de indio y estaño reducido pueden tener un tamaño medio de partícula del orden de desde 10 nm a 10 μm . Además, las partículas pueden ser nano partículas y el tamaño medio de partícula puede ser por consiguiente menor de 1 μm , tal como menos de 250 nm. Las nano partículas pueden tener un tamaño medio de partícula de al menos 10 nm. Disminuir el tamaño medio de partícula mejorará las propiedades de absorción de NIR.

De acuerdo con una realización, el tamaño medio de partícula es determinado de acuerdo con la Norma ISO 9276-2 o 9276-5. Además, las partículas pueden tener un tamaño de partícula basado en volumen de 10 nm a 10 μm , tal como menor de 1 μm o incluso menos de 250 nm. El tamaño de partícula basado en volumen puede ser de al menos 10 nm.

25 Un experto en la técnica apreciará que es posible incorporar aditivos de distintos tipos en la formulación de tinta, y que podría ser beneficioso en ciertas circunstancias. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, aglutinantes polímeros, agentes reductores de manchas para promover el rendimiento de la impresora térmica, colorantes tales como tintes o pigmentos, agentes estabilizadores de la luz tales como absorbentes de UV y estabilizadores de la luz de amina con impedimento estérico (HALS), antioxidantes y otros estabilizadores conocidos, tampones de pH, limpiadores ácidos y bases, materiales anti bloqueantes tales como talco o sílices seleccionados, y materiales absorbentes o reactivos con cualesquiera productos de termolisis de formación de imágenes por láser, surfactantes, promotores de adhesión, ayudas de dispersión, modificadores de flujo/reología de tintas, humectantes, disolventes de secado lento, disolventes de secado rápido, biocidas y similares.

35 La formulación de tinta puede también comprender otros aditivos. Típicamente la formulación de tinta comprenderá un aglutinante. El aglutinante puede ser uno o más de un rango de polímeros de emulsión acua solubles en agua o estabilizados en amina adecuados para utilizar en revestimientos a base de agua o formulaciones de tinta. Como ejemplo, pueden utilizarse polímeros acrílicos. Además la formulación de tinta puede comprender pigmentos, tales como aditivos inorgánicos y orgánicos dispersables en agua tales como carbonato de calcio, etc. La formulación de tinta puede también comprender uno o más de un rango de aditivos, incluyendo surfactantes o lubricantes, tales como estearato de zinc. Además, la formulación de tinta puede comprender agentes anti espuma antes, tales como un agente antiespumantes a base de aceite mineral. La formulación de tinta puede comprender agentes dispersantes y/o modificadores de formación de película. Además, la formulación de tinta puede comprender agentes estabilizadores de luz, tales como absorbentes de UV y aminas impedidas, modificadores de flujo/reología de tinta, modificadores de tasa de secado, tales como disolventes lentos, por ejemplo dietileno glicol, y plastificadores y/o promotores de adhesión, tales como compuestos de titanato.

De acuerdo con una realización, la formulación de tinta es a base de agua, es decir, la formulación de tinta comprende agua. Como ejemplo, la composición puede comprender de 5 a 95 % en peso tal como de 10 a 50% en peso, de un disolvente de base acuosa. El disolvente de base acuosa puede comprender al menos un 10% en peso de agua, preferiblemente al menos un 50% en peso, tal como al menos un 75% en peso, o al menos un 95% en peso, de agua.

50 Las formulaciones a base de agua tienen la ventaja de ser menos insalubres que las formulaciones que comprenden disolventes volátiles. Una formulación de tinta a base de agua puede comprender además disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como C_{1-4} -alcanoles, C_{2-4} - polioles, C_{3-6} -cetonas, C_{4-6} -éteres, C_{2-3} -nitrilos, nitrometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metil pirrolidona y solfolano, por lo que C_{1-4} -alcanoles y C_{2-4} -polioles pueden ser sustituidos con grupos C_{1-4} -alcoxi.

55 Ejemplos de C_{1-4} -alcanoles son el metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, isobutanol, sec-butanol y terc-butanol. Ejemplos de C_{1-4} -alcoxiderivados de los mismos son 2-etoxietanol y 1-metoxi-2-propanol. Ejemplos de C_{2-4} -

polioles son glicol y glicerol. Ejemplos de C₃₋₆-cetonas son acetona y metil etil cetona. Ejemplos de C₄₋₆-éteres son dimetoxietano, diisopropiletil y tetrahidrofurano. Un ejemplo de un C₂₋₃-nitrilo es acetonitrilo. Preferiblemente, el disolvente orgánico miscible en agua es seleccionado del grupo que consiste de C₁₋₄-alcoholes, C₂₋₄- polioles, C₃₋₆-cetonas, dimetilformamida y dimetilacetamida por lo que C₁₋₄-alcoholes y C₂₋₄-polioles pueden ser sustituidos con grupos C₁₋₄-alcoxi.

El polímero que cubre el sustrato es típicamente un polímero transparente, claro. Típicamente el polímero es una poliolefina, tal como polietileno (por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE)) o polipropileno. El grosor de la capa de polímero termoplástico puede ser de 10 a 60 µm, tal como de 12 a 50 µm, o de 15 a 40 µm. Como ejemplo, la capa de polímero termoplástico puede ser aplicada al sustrato por extrusión por fusión. Para poliolefinas, la temperatura del polímero fundido en tal extrusión por fusión puede ser de entre 200 y 340 °C, tal como entre 280 y 330 °C. Aunque puede preferirse utilizar una temperatura menor para la extrusión por fusión para reducir la decoloración resultante de la activación de AOM, la temperatura debería ser preferiblemente alta para proporcionar una buena adhesión de la capa de polímero termoplástico al sustrato. Por consiguiente, el uso de las formulaciones de tinta aquí descritas es ventajoso, ya que pueden ser cubiertas con una capa de polímero termoplástico a aproximadamente 300 °C sin decoloración extensiva, para proporcionar una buena adhesión de la capa de polímero termoplástico al sustrato.

La cobertura del sustrato por el polímero termoplástico, puede ser también conseguida estratificando una película de polímero pre-formada sobre la superficie revestida con la formulación de tinta.

Se prefiere extruir por fusión el polímero sobre el sustrato después de haberlo revestido con la formulación de tinta.

La formulación de tinta puede ser revestida sobre el sustrato por impresión flexográfica. Pueden ser aplicadas distintas cantidades de la formulación de tinta. El peso de revestimiento afectará a la capacidad de impresión así como a otros parámetros del sustrato, incluyendo la resistencia al pelado de la capa de polímero termoplástico. De acuerdo con una realización, puede emplearse un peso de revestimiento en seco de 0,5 a 20 g/m², tal como de 1,0 a 10 g/m², o de 5 a 8 g/m².

En una realización la formulación de tinta es revestida sobre un lado del sustrato solamente. En una realización el lado que comprende la formulación de tinta estará en el lado exterior, cuando es parte de un material de envasado para alimento líquido, no destinado a estar en contacto con el alimento líquido.

El sustrato puede ser de distintos tipos. De acuerdo con una realización, el sustrato puede ser papel, cartón, cartulina corrugada, cartulina, película de plástico, piezas de plástico con crestas, textil, madera, metal, vidrio, o cuero. Además, el sustrato puede ser un estratificado que comprende capas de papel, cartón, cartulina, película de plástico, y/o película metálica. Además, cuando la formulación de tinta es revestida sobre papel, cartón, o cartulina, el papel cartón o cartulina puede ser revestido con arcilla.

Como un ejemplo específico el sustrato puede ser parte de un material de envasado, tal como material de envasado de alimento líquido. De acuerdo con una realización, tal material de envasado comprende una capa más interior (que es opcionalmente una película de múltiples capas) de una poliolefina destinada a estar en contacto con el producto, tal como un alimento líquido. Entre el sustrato y la capa más interior, hay previsto un material de barrera. La capa de polímero termoplástico del sustrato es la capa más exterior del material de envasado de alimento líquido y por ello no está destinado a estar en contacto con el producto. El material de barrera puede ser una barrera de gas tal como una barrera de oxígeno; una barrera de vapor de agua; una barrera de luz o una barrera de olor. Un ejemplo de un material de barrera es una lámina o una película de aluminio que contiene una capa depositada al vapor metálico. Otros materiales de barrera son copolímero de etileno vinilalcohol (EVOH) y poliamida (PA). Opcionalmente una capa adhesiva con el fin de promover la adhesión es utilizada entre por ejemplo la capa de barrera y la capa más interior. El sustrato es seleccionado de papel, cartón, cartulina corrugada, cartulina, película de plástico, tal como una película de múltiples capas, piezas de plástico con crestas, textil, madera, metal, vidrio, o cuero. Opcionalmente una capa de unión está prevista entre el sustrato y el material de barrera. El sustrato normalmente tiene una impresión y es cubierto por una capa de polímero termoplástico exterior, por ejemplo LDPE o mezclas de los mismos.

La capa más interior puede ser un polietileno de baja densidad seleccionado de entre LDPE, LLDPE, mLLDPE y VLDPE o mezclas de los mismos. La capa más interior se puede sellar térmicamente. Independientemente una de otra la capa de adhesivo y la capa de unión pueden ser un copolímero ácido de etileno acrílico (EAA), copolímero ácido de etileno metacrílico o un LDPE.

Otra realización se refiere a un envase de alimento líquido que comprende tal material de envasado de alimento descrito en este documento anteriormente. El envase de alimento líquido puede ser obtenido mediante un sistema de alimentación en rollo en el que el material de envasado es alimentado a la máquina de llenado. La fig. 1 ilustra esquemáticamente una máquina de llenado alimentada por un rollo en la que el material de envasado es esterilizado, plegado a un tubo (61) y sellado longitudinalmente (63). El tubo sellado longitudinalmente es llenado con un producto (64) antes de ser sellado transversalmente (65). El sellado puede hacerse mediante sellado por inducción o sellado ultrasónico. El envase sellado es después de ello cortado y finalmente plegado a un envase (66). Alternativamente el material de envasado puede ser cortado previamente antes de ser utilizado en la máquina de llenado. El material de

envasado cortado previamente es denominado normalmente como piezas elementales y ha sido utilizado por ejemplo en la fabricación de envases del tipo con la parte superior en forma de tejado de dos aguas.

5 En conexión con el llenado del envase de alimento líquido con un alimento líquido y el sellado del envase, puede ser impresa información sobre el sustrato mediante la activación de la formulación de tinta. La esterilización del material de envasado es hecha convencionalmente mediante peróxido de hidrógeno y/o mediante radiación, tal como radiación de UV o EB. Como la formulación de tinta está cubierta por la capa de polímero termoplástico, está protegida durante las operaciones en la máquina de llenado en las que de otra forma la tinta podría verse comprometida, por ejemplo por decoloración.

10 De acuerdo con una realización la formulación de tinta es revestida sobre un sustrato que tiene una superficie de papel más exterior, que está opcionalmente revestida con arcilla.

De acuerdo con otra realización la formulación de tinta es revestida sobre un sustrato que tiene una superficie de plástico más exterior, tal como un sustrato que forma parte de una pieza de plástico con crestas, siendo un sustrato una película de plástico, o siendo el sustrato un estratificado, en el que la capa más exterior es una capa de plástico.

15 Otra realización se refiere a un método para obtener tal sustrato como se ha descrito en este documento. En tal método, el sustrato es revestido con la formulación de tinta. Posteriormente, el sustrato revestido es cubierto por una capa de polímero termoplástico de tal manera que la formulación de tinta resulte situada entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico. Aspectos del revestimiento así como de la cobertura han sido proporcionados en este documento anteriormente.

20 Otra realización se refiere a un método para marcar tal sustrato como se ha descrito aquí. En tal método aquellas partes del sustrato revestido cubierto por una película de polímero termoplástico, en la que se pretende un marcado, son irradiadas con el fin de generar un marcado.

25 De acuerdo con una realización, sólo partes del revestimiento son irradiadas por lo que puede obtenerse un marcado con un diseño definido. Típicamente, aunque no de forma necesaria, al menos parte del sustrato está provista con un revestimiento plano en tal realización. Al irradiar tal revestimiento plano, aparecerá un marcado donde el revestimiento es irradiado. Irradiando sólo partes del revestimiento plano puede obtenerse un marcado con un diseño definido. Hablando en término figurado, éste puede verse como escritura, o grabado, con un haz láser en el revestimiento.

De acuerdo con otra realización, la formulación de tinta es revestida en un diseño definido. En el marcado de tal sustrato revestido, el revestimiento completo, o al menos parte del diseño definido, es irradiado con el fin de generar un marcado. Hablando en término figurado, esto puede verse como desarrollar un diseño revestido con el fin de obtener un marcado.

30 Con el fin de permitir un marcado rápido y preciso, el sustrato es irradiado típicamente mediante un láser. Además de los láseres, también diodos, sistemas de agrupación de diodos acoplados mediante fibra o sistemas de agrupación de diodos pueden ser utilizados para generar un marcado. Como ejemplo, sistemas de agrupación de diodos que pueden emitir tanto luz coherente como no coherente, pueden ser utilizados, ya que son particularmente adecuados para utilizar en formación de imágenes continuas o 'al vuelo' de alta velocidad.

35 Aunque otras longitudes de onda, tales como longitudes de onda de aproximadamente 10 μm , pueden ser utilizadas también, se prefiere si la fuente de radiación, por ejemplo el láser o el sistema de agrupación de diodos tiene un funcionamiento en el rango de longitud de onda de 700 a 2500 nm. Ejemplos de láseres que tienen un funcionamiento en el rango de longitud de onda de 700 a 2500 nm son los láseres de Nd: Y AG y láseres de fibra NIR.

40 De acuerdo con una realización, en la que el sustrato es parte de un envase de alimento líquido, el sustrato es marcado en conexión con el llenado del envase de alimento líquido con un alimento líquido.

Otra realización se refiere a un sustrato marcado. Tal sustrato marcado puede ser obtenido como se acaba de describir.

45 En el marcado de sustratos, el color del sustrato, sobre el que es revestida la formulación de tinta, es típicamente claro con el fin de que el marcado, aparezca típicamente como un marcado con color oscuro, para que contraste y sea visible claramente. Para un sustrato oscuro, puede incluirse un pigmento claro en la formulación de tinta. El sustrato puede ser transparente. Ejemplos de sus tratos transparentes incluyen películas de plástico y sustratos de vidrio. Además, el sustrato puede tener una baja transparencia o incluso ser esencialmente no transparente. Ejemplos típicos de sustratos que tiene baja transparencia o incluso que son esencialmente no transparentes son sustratos de papel o sustratos que comprenden papel, tales como estratificados de envasado. Como el marcado tendrá típicamente un color oscuro, la luminosidad (L^*) del sustrato debería ser preferiblemente elevada con el fin de que el marcado contraste con el fondo y por ello sea claramente visible. Un marcado ennegrecido, un marcado en tonos marrones, o un marcado grisáceo oscuro será claramente visible sobre un sustrato blanco o gris claro que contraste, tal como un sustrato de papel incoloro o revestido con arcilla.

50 Sin otra elaboración, se cree que un experto en la técnica puede, utilizando la descripción precedente, utilizar la presente invención en toda su magnitud. Las realizaciones específicas preferidas descritas aquí, por ello, han de ser consideradas

5 como simplemente ilustrativas y no limitativas del resto de la descripción en forma alguna. Además, aunque la presente invención ha sido descrita anteriormente con referencia a realizaciones específicas, no pretende estar limitada a la forma específica descrita en este documento. En vez de ello, la invención está limitada sólo por las reivindicaciones adjuntas y, son igualmente posibles otras realizaciones distintas de las específicas anteriores dentro del marco de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo, diferentes de las descritas anteriormente.

En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos u operaciones. Adicionalmente, aunque pueden estar incluidas características individuales en diferentes reivindicaciones, éstas pueden posiblemente ser combinadas de forma ventajosa, y la inclusión en reivindicaciones diferentes no implica que una combinación de características no sea factible y/o ventajosa.

10 Además, las referencias singulares no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "uno", "una", "primero", "segundo" etc., no excluyen una pluralidad.

Experimental

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La fig. 1 ilustra esquemáticamente una máquina de llenado alimentada con rollo.

15 Los siguientes ejemplos son simples ejemplos y no deberían ser interpretados como limitativos del marco de la invención. En su lugar, la invención está limitada solamente por las reivindicaciones adjuntas.

Tres componentes de marcado de diferente tipo, es decir, un tinte TAG/Leuco (bencil p-hidroxibenzoato/ETAC), carbonizables (fructosa/sacarosa) y una sal de óxido metálico (AOM) fueron elegidos para evaluar las propiedades de impresión de tales componentes de marcado cuando son superpuestos por una capa de polímero.

20 Así se prepararon tres formulaciones de tinta mezclando previamente los componentes de la tinta, incluyendo agua, utilizando un mezclador Silverson. La tinta mezclada previamente fue a continuación molida utilizando un molino de cuentas Eiger-Torrance hasta que se obtuvo una lectura de tamaño de partícula de calibre de molienda Hegman menor de 5 micrones. Las propiedades de impresión de las formulaciones obtenidas fueron evaluadas. A continuación se han proporcionado detalles relativos a las formulaciones y a los detalles experimentales. En la preparación de las formulaciones de tinta, se utilizaron los siguientes componentes:

- Se utilizó r-ITO (90:10 de In a Sn en peso) en forma de un absorbente de infrarrojos en nano polvo.
- Joncryn LMV7085 (ex. BASF) - Aglutinante de solución de resina de estireno-acrítica
- Dispex A40 (ex. BASF) - Solución de una sal de amonio de un polímero acrílico en agua - agente dispersante.
- ETAC (ex. Yamada) - formador de color de tinte leuco halocrómico.
- 30 • Bencil p-hidroxibenzoato (ex. Sigma-Aldrich) - generador ácido térmico.
- Glascol LS2 (ex. BASF) - aglutinante acrílico acuoso.
- Dispelair CF49 (ex. Blackburn Chemicals) - desespumante a base de aceite mineral.
- Dietilen glicol DEG (ex. Sigma-Aldrich) - retardador de secado .
- Tyzor LA (ex. Dupont) - lactato de titanio en un promotor de adhesión en solución acuosa.
- 35 • Lucidene 198 (ex. Dow) - aglutinante de emulsión de estireno/acrílico acuosa.
- Thor Acticide MBS (ex. Thor) - formulación a base de agua de 2-metil-4-isotiazolina-3-ona (MIT) y
- 1,2-benxisotiazolina-3-ona-biocida.
- Agitan 350 (ex. Munzing) - mezcla de compuestos grasos y alcoxilados modificados, sílice, no iónico, ayuda surfactante - dispersante.
- 40 • Fructosa (ex. Aldrich) - azúcar carbonizable.
- Sacarosa (ex. Aldrich) - azúcar carbonizable.
- Tetrahidrato de metaborato de sodio (ex. Aldrich) - sal básica.

Formulación comparativa 1 (tinte TAG/Leuco)

	Joncryl LMV7085	28% en peso
	Agua	21% en peso
	Dispex A40	0,5% en peso
	r-ITO	1% en peso
5	ETAC (tinte leuco halocrómico)	16,5% en peso
	Bencil p-hidroxibenzoato (TAG)	33% en peso

10 La formulación de tinta comparativa 1 fue aplicada a cartón revestido con arcilla utilizando una técnica de impresión flexográfica a $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ de Anilox. Posteriormente, el sustrato revestido fue sometido a estratificación por extrusión por fusión a una velocidad de 500 m/min con polietileno ($12 \text{ g}/\text{m}^2$) a $325 \text{ }^\circ\text{C}$. El efecto de estratificación sobre el color del fondo del revestimiento fue evaluado utilizando un espectrofotómetro SpectroEye 5000 (D65, 2°) de Gregtag MacBeth. Se obtuvo una diferencia de color (antes y después de estratificado) de acuerdo con espacio de CIE 1976 (L^* , a^* , b^*), en que se obtuvo $\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$, $\Delta E = 16$, que muestra que la estratificación proporcionó una decoloración significativa. Cuanto mayor es ΔE mayor es la diferencia en color entre dos muestras. Un $\Delta E < 1$, en teoría, representa una diferencia de color que no puede ser observada por el observador estándar hipotético.

15 Aunque un marcado con un buen ODB que excede de 1,0 podría ser obtenido de cualquier forma mediante formación de imágenes utilizando un láser de fibra de 5 W, 1550 nm (rango de fluencia de 0 a $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ (velocidad al 100%)) provisto con un cabezal de formación de imágenes a base de espejo galvánico, enlazado a un PC, después de estratificación, la decoloración del sustrato revestido implica que formulaciones de tinta que comprenden ETAC (tinte leuco halocrómico) y bencil p-hidroxibenzoato (TAG), no son adecuadas para un estratificado sobre ella.

20 Como el sustrato se decoloró, no se evaluó el daño por perforación del estratificado posible causado por la formación de imágenes por láser.

Formulación comparativa 2

	Agua	19,8% en peso
	Joncryl LMV7085	24,0% en peso
25	Thor Acticide MBS	0,2% en peso
	Dispex A40	0,3% en peso
	Agitan 350	0,2% en peso
	Sacarosa	13,0% en peso
	Fructosa	5,0% en peso
30	r-ITO	2,5% en peso
	Tetrahidrato de metaborato de sodio	35,0% en peso

La anterior tinta comparativa fue aplicada a un sustrato de cartón revestido con arcilla utilizando una técnica de impresión flexográfica a $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ de Anilox. Posteriormente, el sustrato revestido fue sometido a estratificación por extrusión por fusión a una velocidad de 500 m/min con polietileno ($12 \text{ g}/\text{m}^2$) a $325 \text{ }^\circ\text{C}$.

35 El efecto de estratificación sobre el color del fondo del revestimiento fue evaluado utilizando un espectrofotómetro SpectroEye 5000 (D65, 2°) de Gregtag MacBeth. Se obtuvo una diferencia de color (antes y después de estratificación) de acuerdo con espacio de CIE 1976 (L^* , a^* , b^*), en el que se obtuvo $\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$, $\Delta E = 1,95$, que muestra que la estratificación tenía un pequeño efecto sobre la decoloración.

40 El sustrato estratificado fue a continuación formado con imágenes utilizando un láser de fibra accionado galvánicamente de 20 W, 1550 nm controlado por un PC compatible IBM. Así, se aplicó tinta roja mediante una pipeta al sustrato estratificado después de formación de imágenes. Un cuadrado que mide 1 cm^2 fue formado en imágenes a una fluencia de $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ y se obtuvo una imagen marrón oscuro de ODB = 0,87.

45 Además se utilizó un ensayo de tinta roja para determinar la presencia de daño por perforación del estratificado causado por la formación de imágenes por láser. Así se aplicó tinta roja mediante una pipeta a los sustratos estratificados a continuación de la formación de imágenes. La aplicación dio como resultado una penetración visible de la tinta roja en el

cartón. Además, la posible penetración fue evaluada utilizando un dispositivo PIAS II. Se vio penetración de la tinta en el cartón, confirmando que sustratos revestidos con una formulación de tinta que comprende carbonizables puede no ser marcada sin interrumpir la capa de polímero protectora más exterior.

5 Los sustratos estratificados pueden ser también evaluados de acuerdo con el Método de Ensayo Estándar ASTM F1929 98(2004) para Detectar Fugas del Sellado en Envasado Médico Poroso por Penetración de Tinte.

Formulación 1 (AOM)

	Glascol LS2	13,5% en peso
	Dispelair CF49	1% en peso
	DEG	1% en peso
10	Tyzor LA	1,5% en peso
	r-ITO	2,5% en peso
	Lucidene 198	25,5% en peso
	AOM	55% en peso

15 La formulación de tinta fue aplicada a un sustrato de cartón revestido con arcilla utilizando una técnica de impresión flexográfica a $12 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ de Anilox. Posteriormente, el sustrato revestido fue sometido a estratificación por extrusión por fusión a una velocidad de 500 m/min con polietileno ($12 \text{ g}/\text{m}^2$) a $325 \text{ }^\circ\text{C}$. El efecto de estratificación sobre el color del fondo del revestimiento fue evaluado utilizando un espectrofotómetro SpectroEye 5000 (D65, 2°) de Gregtag MacBeth. Se obtuvo una diferencia de color (antes y después de estratificación) de acuerdo con espacio de CIE 1976 (L^* , a^* , b^*), en el que se obtuvo $\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$, $\Delta E = 0,69$, que muestra que la estratificación tenía un pequeño efecto sobre la decoloración, observable a simple vista, ya que $\Delta E < 1$, no es apreciable típicamente para el observador estándar hipotético.

Puede así deducirse que el efecto sobre la blancura del fondo fue despreciable. En comparación con la decoloración con la formulación Comparativa 1, es decir > 15 , esto es además una mejora verdaderamente significativa.

25 Posteriormente se utilizó un láser de fibra de 20 W, 1550 nm provisto con un cabezal de formación de imágenes basado en un espejo galvánico, enlazados a un PC, para crear un marcado sobre el sustrato revestido/estratificado, que muestra que podría conseguirse un ODB que excede de 1,0 (1,43 a fluencia de $4,98 \text{ J}/\text{cm}^2$). Así, las formulaciones de tinta que comprenden AOM y que son superpuestas por una capa de polímero termoplástico, presentan una buena capacidad de impresión.

30 Además, se utilizó un ensayo de tinta roja para determinar la presencia de daños por perforación del estratificado causado por la formación de imágenes por láser. Así, se aplicó tinta roja mediante una pipeta al sustrato estratificado después de formación de imágenes. La aplicación no dio como resultado una penetración visible de la tinta roja en el cartón. Además, la penetración posible fue evaluada utilizando un dispositivo PIAS II. No se vio penetración de la tinta en el cartón.

35 Puede así concluirse que sustratos revestidos con formulaciones de tinta que comprenden AOM pueden ser cubiertos por una capa de polímero termoplástico sin decolorar el sustrato. Además, la formulación de tinta cubierta puede ser marcada sin interrumpir la capa de polímero protectora más exterior.

Los sustratos estratificados pueden también ser evaluados de acuerdo con el Método de Ensayo Estándar ASTM F1929 98(2004) para Detectar Fugas del Sellado en Envasado Médico Poroso por Penetración de Tinte.

40 El uso de una fluencia de $4,98 \text{ J}/\text{cm}^2$, se ha considerado que provoca el calentamiento de las formulaciones de tinta a temperaturas que sobrepasan los $350 \text{ }^\circ\text{C}$. El descubrimiento de que la capa de polietileno no ha sido interrumpida es así verdaderamente sorprendente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sustrato revestido con una formulación de tinta, comprendiendo dicha formulación de tinta una sal de un oxianión de metal de transición, en el que dicho sustrato revestido es cubierto por estratificación sobre él con una capa de polímero termoplástico, por extrusión por fusión o por estratificación de una película hecha previamente sobre la superficie revestida con formulación de tinta, estando situada la formulación de tinta entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico.
2. El sustrato según la reivindicación 1, en el que dicha formulación de tinta comprende además un absorbente de infrarrojos cercanos, tal como óxido de indio y estaño reducido.
- 10 3. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polímero es una poliolefina, tal como polietileno (por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE)) o polipropileno.
4. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grosor de dicha capa de polímero termoplástico es de 10 a 60 μm , tal como de 12 a 50 μm , o de 15 a 40 μm .
5. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho sustrato es papel, cartón, cartulina corrugada, cartulina, película de plástico, piezas de plástico con crestas, textil, madera, metal, vidrio o cuero.
- 15 6. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta comprende además un aglutinante, un agente estabilizador de la luz, un modificador de flujo/reología de tinta, un modificador de tasa de secado, y/o promotores de adhesión.
7. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha formulación de tinta es a base de agua.
- 20 8. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha sal de un oxianión de metal de transición es octamolibdato de amonio.
9. Un método para obtener un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las operaciones de:
 - proporcionar un sustrato, tal como un sustrato según la reivindicación 6
 - 25 - revestir dicho sustrato con una formulación de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, o 6 a 8; y
 - cubrir dicho sustrato revestido mediante estratificación sobre él con una capa de polímero termoplástico por extrusión por fusión o mediante estratificación de una película hecha previamente sobre la superficie revestida con formulación de tinta, resultando situada la formulación de tinta entre el sustrato y la capa de polímero termoplástico.
- 30 10. El método según la reivindicación 9, en el que dicha operación de revestir el sustrato es realizada por impresión flexográfica.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que dicho polímero es una poliolefina, tal como polietileno (por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE)) o polipropileno.
12. El método según la reivindicación 9 o 10, en el que dicha operación de cubrir dicha formulación de tinta con dicha capa de polímero termoplástico es realizada por extrusión por fusión y la temperatura de fusión del polímero en dicha extrusión por fusión está entre 200 y 340 $^{\circ}\text{C}$, tal como entre 280 y 330 $^{\circ}\text{C}$.
- 35 13. Un método para producir un sustrato revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, cuyo método comprende la operación de:
 - irradiar aquellas partes del sustrato revestido cubiertas por una capa de polímero termoplástico, en las que se pretende un marcado, con el fin de generar un marcado.
- 40 14. El método según la reivindicación 13, en el que el sustrato es irradiado con una fuente de irradiación seleccionada del grupo que consiste de un láser, un diodo, un sistema de agrupación de diodos acoplado con fibra, o un sistema de agrupación de diodos.
15. El método según la reivindicación 14, en el que la fuente de irradiación es un láser Nd:Y AG o un láser de fibra NIR que tiene una longitud de onda operativa del orden de 780 a 2500 nm.
- 45 16. Un material de envasado de alimento líquido que comprende una capa de termoplástico mas exterior, tal como una poliolefina, para estar en contacto con el alimento líquido, un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, de un material de barrera, tal como una capa de barrera de oxígeno, una capa de barrera de la luz y/o una barrera de vapor de agua, dispuestas entre la capa de termoplástico más interior y el sustrato; en el que la capa de polímero

termoplástico del sustrato es la capa mas exterior del material de envasado de alimento líquido.

17. El envase de alimento líquido según la reivindicación 16, en el que el material de barrera es una película de plástico o una lámina de plástico que comprende una capa depositada en forma de vapor metálico o lámina de aluminio.

5 18. Un envase de alimento líquido que comprende, un material de envasado de alimento líquido según cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17.

1(1)

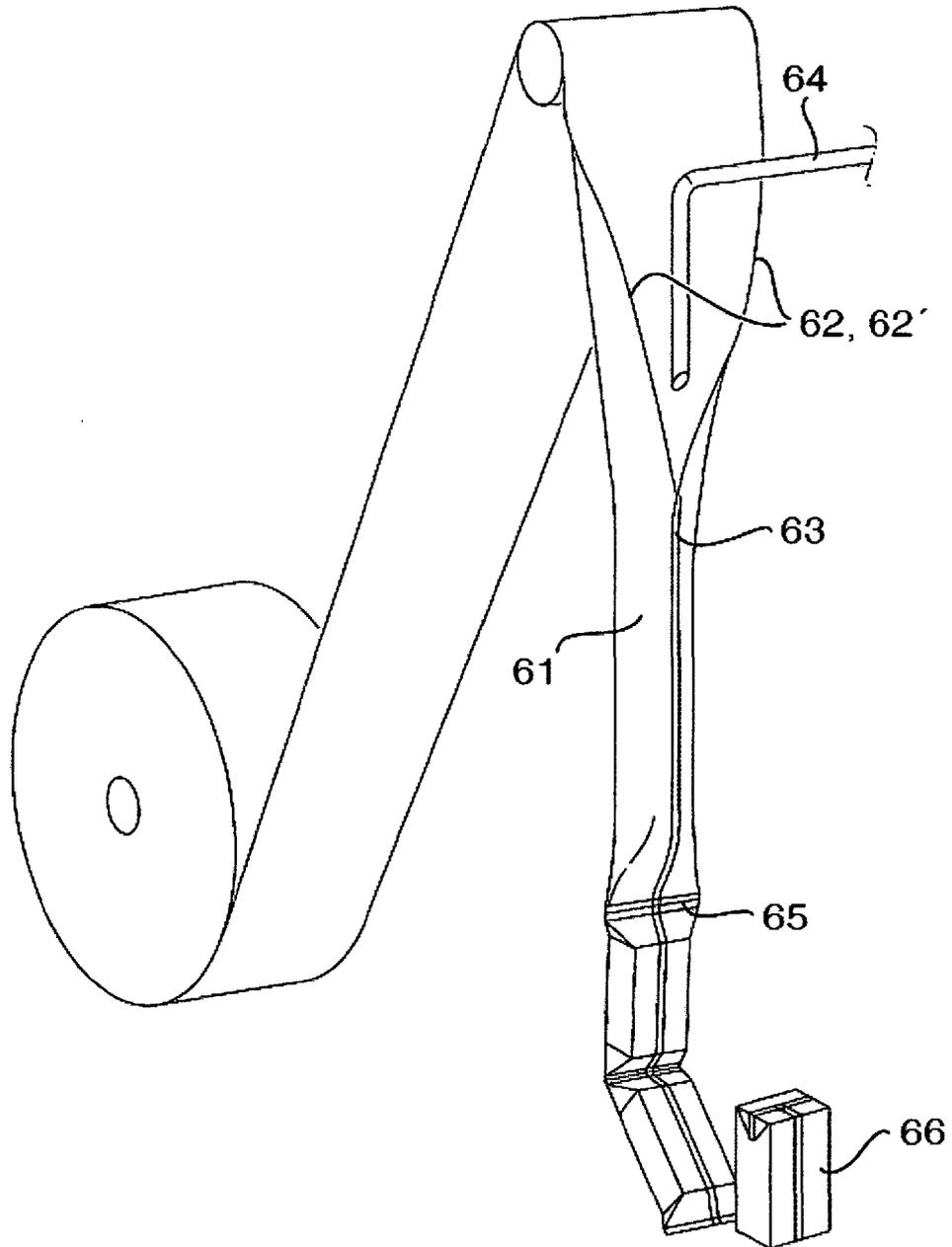


Fig 1.