

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 619**

51 Int. Cl.:

B41M 5/26 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2011 PCT/US2011/024278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11100386**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2011 E 11705750 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2533981**

54 Título: **Material microporoso que se puede marcar con láser**

30 Prioridad:

09.02.2011 US 201113023689
12.02.2010 US 303979 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2017

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

PARRINELLO, LUCIANO M.;
BOYER, JAMES L. y
BENENATI, PAUL L.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 629 619 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

Material microporoso que se puede marcar con láser

5 La presente invención se refiere a un material microporoso con carga, por ejemplo, un material de lámina microporoso que contiene sílice y que es susceptible al marcado con láser, y a artículos multicapa que comprenden tal material microporoso.

10 A partir del material microporoso se pueden formar documentos, tales como tarjetas de identificación, tarjetas de crédito, tarjetas bancarias, permisos de conducir, algunos billetes de banco, documentos de seguridad, tarjetas de seguridad, etc., y artículos multicapa que comprenden tal material microporoso. El marcado de estos documentos con marcas de identificación, tales como códigos de fecha, códigos de lotes, códigos de barras, imágenes, texto, marcas funcionales, tales como caracteres de teclado de ordenador, y marcas decorativas, es una práctica común para impedir falsificaciones y permite detectar fácilmente documentos falsos. El marcado o grabado con láser es un
15 medio bien conocido para inscribir de forma rápida y limpia estas marcas de identificación sobre de estos documentos y dentro de ellos.

20 El uso de un láser para proporcionar un documento con información escrita o grabada tiene una serie de ventajas sobre la impresión con tinta convencional. Por ejemplo, el uso de un láser para proporcionar un grabado que tiene una sensación táctil puede ser un autenticador de datos útil que puede ser difícil de falsificar o alterar. Además, el grabado con láser no requiere por lo general el uso de tinta, lo que reduce el coste de los productos consumibles usados para fabricar tales documentos. El grabado con láser puede ser también más duradero que la impresión con tinta y más resistente a la abrasión, lo cual puede ser útil si un falsificador intenta borrar la información aplicada con tinta. La calidad de resolución y de impresión proporcionada por el grabado con láser normalmente es mejor que la
25 de la impresión convencional basada en tinta. El proceso de grabado con láser puede ser también un proceso de marcado más ecológico que la impresión con tinta ya que no se usan disolventes ni otros productos químicos asociados a las tintas de impresión.

30 A pesar de las ventajas de usar un láser para grabar información sobre un documento y, por tanto, inhibir la falsificación o alteración del documento, algunos tipos de materiales no producen un contraste y/o una resolución adecuados de la información grabada cuando se graban con un láser. Adicionalmente, aunque algunos materiales, tales como el policarbonato, pueden proporcionar un contraste y/o una resolución adecuados cuando se marcan con láser, tales materiales pueden no ser fácilmente "imprimibles" usando una amplia variedad de técnicas de impresión. Existe, por tanto, en la industria la necesidad de un material fácilmente imprimible, tal como un material de poliolefina
35 microporoso con carga, que proporcione un contraste y/o una resolución adecuados cuando se marca con un láser.

La presente invención proporciona un material microporoso que tiene una capacidad de marcado con láser mejorada. El material microporoso se define en la reivindicación 1.

40 La presente invención se dirige también a un artículo multicapa tal como se define en la reivindicación 13.

A pesar de que los parámetros e intervalos numéricos que describen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se dan lo más precisamente posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la
45 desviación típica encontrada en las mediciones de ensayo respectivas, incluyendo la encontrada en el instrumento de medición. Asimismo, se ha de entender que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, incluyendo los mismos, es decir, un intervalo que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Puesto que
50 los intervalos numéricos divulgados son continuos, estos incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente de otro modo, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente descripción son aproximaciones.

55 Tal como se usa en la descripción y las reivindicaciones siguientes, los términos que siguen tienen los significados indicados:

"Documento" significa cualquier documento, tal como un documento de identificación o un dispositivo de transacción financiera que incluye, si bien no se limitan a los mismos, tarjetas de identificación (ID) nacional, tarjetas ID escolar, tarjetas de seguro sanitario, insignias y pases, tarjetas de titularidad tales como tarjetas de
60 descuento y tarjetas de membresía, tarjetas con circuito integrado, permisos de conducir, pasaportes, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, tarjetas bancarias, documentos para almacenar registros permanentes y de larga duración, tal como registros médicos, y todo tipo de tarjetas de seguridad.

65 Información de "marca" o "marcas" se refiere a información grabada o marcada sobre un documento o dentro del mismo, por ejemplo, mediante el uso de uno o más láseres. La información de marcas pueden ser marcas visiblemente perceptibles adecuadas para lectura humana, marcas adecuadas para lectura con máquinas, o marcas

no visibles al ojo humano, por ejemplo, marcas solo visibles bajo radiación infrarroja, ultravioleta u otra radiación no visible.

"Artículo multicapa" se refiere a un artículo que comprende al menos dos capas, chapas o láminas separadas de material, una de las cuales, para los fines de la presente invención, es un material microporoso que es adecuado para inscripción con láser. La expresión "artículo multicapa" incluye artículos compuestos por materiales de lámina y de película, que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, artículos multicapa (por ejemplo, laminados) que contiene polímeros esencialmente transparentes y/o adhesivos esencialmente transparentes, o que tienen polímeros esencialmente transparentes y/o adhesivos esencialmente transparentes como parte de su estructura.

Las expresiones "grabado con láser", "marcado con láser" e "inscripción con láser" se usan de forma indistinta en el presente documento, y se refieren al proceso de introducir información en un documento, o sobre el mismo, mediante el uso de uno o más láseres. El proceso láser incorpora información en un sustrato, o sobre el mismo, por ejemplo, una película, lámina o artículo multicapa que comprende una película o películas o una lámina o láminas, mediante modificación térmica del sustrato irradiado resultante de la absorción de la energía del haz del láser por el sustrato, modificación que produce cambios locales en las propiedades ópticas del sustrato.

Las expresiones "marcas de láser" o "grabados de láser" se refieren a información incorporada en un documento, o sobre el mismo, mediante grabado con láser, marcado con láser o inscripción con láser.

La expresión "material microporoso" (o expresiones o términos de alcance similar) se refiere a un material o composición microporoso de poliolefina, por ejemplo, polietileno.

El término "lámina" incluye materiales de tipo lámina y película, por ejemplo, un sustrato independiente o autónomo que es fino en comparación con su longitud y anchura.

En un aspecto de la presente invención, el material microporoso es un material microporoso que comprende (a) un material de matriz de poliolefina, por ejemplo, una poliolefina de peso molecular ultraelevado (UHMW) esencialmente lineal, tal como polietileno; (b) una carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua, distribuida por todo el material de matriz, comprendiendo la carga al menos un 50 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua de partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua silíceas y una cantidad positiva de dióxido de titanio; (c) una red de poros interconectados que se comunican a través de todo el material microporoso, constituyendo los poros de un 10 a un 80 por ciento en volumen del material microporoso; y (d) opcionalmente, un cantidad mejoradora del contraste de un material mejorador del contraste específico. Cabe señalar que el dióxido de titanio es una carga conocida para materiales microporosos de poliolefina. Sin embargo, el dióxido de titanio se usa generalmente en cantidades inferiores a un 3 por ciento en peso (por ejemplo, un 2,0-2,5 por ciento en peso) basado en el peso total del material microporoso. En los materiales microporosos de la presente invención, la suma del porcentaje en peso del dióxido de titanio que comprende el material microporoso y el porcentaje en peso del material mejorador del contraste opcional que comprende el material microporoso es de al menos un 3 por ciento en peso basado en el peso total del material microporoso.

El material de matriz de poliolefina que comprende el material microporoso puede comprender una mezcla de (1) una poliolefina de peso molecular ultraelevado esencialmente lineal, por ejemplo, polietileno, y (2) una poliolefina de menor peso molecular, por ejemplo, polietileno de alta densidad. Tal como se discutirá con más detalle a continuación en el presente documento, las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua pueden comprender partículas silíceas y/o no silíceas. En una realización particular de la presente invención, el material de matriz de poliolefina comprende una mezcla de (a) un 1 a un 99 por ciento en peso de un polietileno de peso molecular ultraelevado esencialmente lineal; y (b) de un 99 a un 1 por ciento en peso de polietileno de alta densidad, basado en el peso total de material de matriz de poliolefina presente en el material microporoso.

Tal como se ha mencionado previamente, el material microporoso contiene una cantidad mejoradora del contraste de un material mejorador del contraste. Una cantidad mejoradora del contraste de tal material es una cantidad que es suficiente para mejorar el contraste, por ejemplo, la legibilidad, de la composición cuando se graba con un láser, vis a vis, en comparación con el mismo material microporoso que no contiene una cantidad mejoradora del contraste de un material mejorador del contraste. La anterior cantidad de material mejorador del contraste se puede denominar "cantidad eficaz", es decir, una cantidad que es suficiente y eficaz para mejorar el contraste y/o la resolución (denominada también legibilidad), de un material microporoso grabado con láser cuando está en forma de una película, lámina o artículo multicapa que comprende tal película o lámina.

Se ha de mencionar que se ha observado que niveles de dióxido de titanio superiores al 3 por ciento en peso mejoran la capacidad de marcado con láser de un material microporoso en el que se ha incorporado el dióxido de titanio, incluso en ausencia de un material mejorador del contraste (tal como se define en el presente documento). Niveles de dióxido de titanio superiores al 3 por ciento en peso adecuados para este fin pueden variar ampliamente siempre que no influyan negativamente en las otras propiedades físicas del material microporoso. Los niveles adecuados de dióxido de titanio se discuten a continuación en el presente documento. El dióxido de titanio en

partículas es un pigmento blanco disponible en el mercado muy bien conocido. Por lo general, el dióxido de titanio usado es dióxido de titanio rutilo. El dióxido de titanio pigmentario está disponible en muchos proveedores tales como E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc. (dióxido de titanio Ti-pure®); NL Chemicals (dióxido de titanio Titanox®); Kerr McGee Chemical Corp. (dióxido de titanio Tronox®) y Tioxide S.A. (dióxido de titanio Tioxide®).

5 La cantidad eficaz de material mejorador del contraste (distinto al dióxido de titanio) usado para mejorar el contraste (o la capacidad de marcado con láser) de un material de lámina microporoso puede variar, y dependerá de la composición del material microporoso particular y/o el tipo de artículo que se va a formar a partir de dicho material microporoso, así como del propio material mejorador del contraste. En general, una cantidad eficaz de material
10 mejorador del contraste será al menos de aproximadamente un 3 por ciento en peso, por ejemplo, de un 3 a un 20 por ciento en peso del material microporoso, o de un 3 a un 15 por ciento en peso, o de un 4 a un 10, o de un 4,5 a un 7,5 por ciento en peso. Una cantidad eficaz del material mejorador del contraste se puede expresar también como un porcentaje del volumen de la composición microporosa o del material de lámina o película que comprende el material microporoso. Normalmente, el material mejorador del contraste representa al menos un 0,4 por ciento en volumen del material de lámina microporoso que contiene sílice, por ejemplo, de un 0,45 a un 3,0 por ciento en volumen, o de un 0,45 a un 2,0 por ciento en volumen. Se pueden usar mayores cantidades de material mejorador del contraste si así se desea.

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, la suma del porcentaje en peso del dióxido de titanio presente en el material microporoso y el porcentaje en peso del material mejorador del contraste presente en el material microporoso es superior al 3 por ciento en peso, tal como superior al 5 por ciento en peso o superior al 7 por ciento en peso, basado en el peso total del material microporoso. En una realización particular, el material mejorador del contraste no está presente, y el dióxido de titanio está presente en una cantidad que varía de un 3 a un 20 por ciento en peso basado en el peso total del material microporoso. Normalmente, el dióxido de titanio está presente en una
25 cantidad que varía de un 5 a un 15 por ciento en peso, y el material mejorador del contraste está presente en una cantidad que varía de un 0,01 a un 10 por ciento en peso, basado en el peso total del material microporoso.

Los materiales mejoradores del contraste (distintos al dióxido de titanio) adecuados para su uso en materiales microporosos que se pueden marcar con láser de la presente invención están normalmente en forma de partículas.
30 Materiales mejoradores del contraste adecuados incluyen óxido de antimonio (III) y óxido de tungsteno (por ejemplo, óxido de tungsteno reducido tal como WO_n , en el que n varía de 2 a menos de 3); pigmentos de brillo perlado, tales como mica recubierta con óxido de estaño o cualquier otro número de mica, óxido de metal u otros óxidos recubiertos con óxido de estaño y antimonio, dióxido de titanio más otros óxidos de metal; caolín, cretas, alúminas, filosilicatos, carbono, negro de carbono, nanopartículas de carbono, nanofibras de carbono, pigmentos metálicos,
35 aluminio, cobre, yoduro de potasio, yoduro de cobre, sulfuro de zinc, sulfuro de bario, benzotriazoles, sulfonatos de alquilo, tioésteres. Los materiales mejoradores del contraste adecuados para su uso en la presente invención están normalmente en forma de composiciones que contienen los materiales mejoradores del contraste mencionados anteriormente además de un vehículo (por ejemplo, un disolvente, resina o dispersante) para estos materiales. En una realización particular de la presente invención, los materiales mejoradores del contraste comprenden óxido de
40 antimonio, óxido de tungsteno reducido, óxido de estaño y antimonio, casiterita gris de estaño-antimonio, y mezclas de los mismos.

La poliolefina de UHMW esencialmente lineal es polietileno de UHMW (UHMWPE) esencialmente lineal que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 10 decilitros/gramo, polipropileno de UHMW (UHMWPP) esencialmente lineal
45 que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 6 decilitros/gramo, o mezclas de tales poliolefinas de UHMW. Tal como se ha indicado, la viscosidad intrínseca del UHMWPE es de al menos 10 decilitros/gramo, por ejemplo, de al menos 14 decilitros/gramo. Con frecuencia la viscosidad intrínseca es de al menos 18 decilitros/gramo y, en muchos casos, es de al menos 19 decilitros/gramo. Si bien no hay una limitación particular del límite superior de la viscosidad intrínseca, con frecuencia la viscosidad intrínseca está en el intervalo de 10 a 39 decilitros/gramo, por ejemplo, de 14
50 a 39 decilitros/gramo. En algunos casos, la viscosidad intrínseca está en el intervalo de 18 a 39 decilitros/gramo, por ejemplo, en el intervalo de 18 a aproximadamente 32 decilitros/gramo.

Tal como se ha indicado, la viscosidad intrínseca del polipropileno de UHMW es de al menos 6 decilitros/gramo. En algunos casos, la viscosidad intrínseca es de al menos 7 decilitros/gramo. Si bien no hay una limitación particular del
55 límite superior de la viscosidad intrínseca del polipropileno de UHMW, esta está generalmente en el intervalo de 6 a 18 decilitros/gramo, por ejemplo, de 7 a 16 decilitros/gramo. El polipropileno de UHMW esencialmente lineal es generalmente polipropileno isotáctico. El grado de isotacticidad de tal polímero es de al menos un 95 por ciento, por ejemplo, de al menos un 98 por ciento.

60 La viscosidad intrínseca del UHMWPE se determina mediante extrapolación a concentración cero de las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes de diversas soluciones diluidas del UHMWPE, en las que el disolvente es decahidronaftaleno recién destilado al cual se ha añadido un 0,2 por ciento en peso de éster de neopentantetraílo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico [N.º de registro CAS 6683-19-8]. Las viscosidades reducidas o las viscosidades inherentes del UHMWPE se determinan a partir de las viscosidades
65 relativas obtenidas a 135 °C usando un viscosímetro Ubbelohde N.º 1 de acuerdo con los procedimientos generales de la norma ASTM D 4020-81, a excepción de que se usan varias soluciones diluidas de concentración diferente. La

norma ASTM D 4020-81 se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia.

El peso molecular nominal del polietileno de UHMW está relacionado empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$M = 5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,37}$$

5 en la que M es el peso molecular nominal y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polietileno de UHMW expresada en decilitros/gramo. Análogamente, el peso molecular nominal del polipropileno de UHMW está relacionado empíricamente con la viscosidad intrínseca del polímero de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$M = 8,88 \times 10^4 [\eta]^{1,25}$$

10 en la que M es el peso molecular nominal y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno de UHMW expresada en decilitros/gramo.

En la realización en la que la poliolefina que comprende el material microporoso es una mezcla de (1) una poliolefina de peso molecular ultraelevado esencialmente lineal, por ejemplo, polietileno, y un polietileno de menor peso molecular, el polietileno de menor peso molecular puede tener un índice de fluidez según la condición E de la norma ASTM D 1238-86 inferior a aproximadamente 50 gramos/10 minutos, y un índice de fluidez según la condición F de la norma ASTM D 1238-86 de al menos 0,1 gramos/10 minutos.

15 El polietileno de menor peso molecular (LMWPE) es termoplástico y se conocen muchos tipos diferentes. Un método para clasificar los productos de LMWPE es por su densidad De acuerdo con la norma ASTM D 1248-84 (reaprobada en 1989), la densidad del polietileno de baja densidad (LDPE) varía de 0,910 a 0,925 gramos/centímetro cúbico; la densidad del polietileno de densidad media (MDPE) varía de 0,926 a 0,940 gramos/centímetro cúbico y la densidad del polietileno de alta densidad (HDPE) varía de 0,941 a 0,965 gramos/centímetro cúbico. Se puede usar cualquiera de estos polietilenos como el LMWPE en la mezcla con el UHMWPE. Por lo general, se usa el HDPE ya que normalmente tiende a ser más lineal que el MDPE o que el LDPE. La norma ASTM D 1248-84 (reaprobada en 1989) se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia.

20 Tal como se ha indicado, el índice de fluidez según la condición E de la norma ASTM D 1238-86 (es decir, 190 °C y carga de 2,16 kilogramos) del LMWPE es inferior a 50 gramos/10 minutos. Con frecuencia, el índice de fluidez según la condición E es inferior a 25 gramos/10 minutos, por ejemplo, inferior a 15 gramos/10 minutos. El índice de fluidez según la condición F de la norma ASTM D 1238-86 (es decir, 190 °C y carga de 21,6 kilogramos) del LMWPE es al menos de 0,1 gramos/10 minutos. Por lo general, el índice de fluidez según la condición F es al menos de 0,5 gramos/10 minutos, por ejemplo, al menos 1,0 gramo/10 minutos. La norma ASTM D 1238-86 se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia.

35 También pueden estar presentes uno o más polímeros orgánicos termoplásticos en el material microporoso de poliolefina siempre que su presencia no influya materialmente en las propiedades del material microporoso de forma negativa. La cantidad del otro polímero o polímeros termoplásticos que pueden estar presentes en el material microporoso que contiene sílice depende de las propiedades físicas del tal otro polímero o polímeros termoplásticos. Ejemplos de polímeros orgánicos termoplásticos que pueden estar presentes opcionalmente incluyen, si bien no se limitan a los mismos, poli(tetrafluoroetileno), poli(carbonato de propileno), poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) amorfo, poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PETG), poliamidas, poliuretanos, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y ácido acrílico, y copolímeros de etileno y ácido metacrílico. Si se desea, todos o una parte de los grupos carboxilo de los copolímeros que contienen carboxilo se pueden neutralizar con sodio, zinc, y similares.

40 En una realización particular de la presente invención, el material mejorador del contraste puede contener cualquiera de los polímeros orgánicos termoplásticos mencionados anteriormente en forma de partículas recubiertas con uno o más de los materiales mejoradores del contraste analizado anteriormente. Por ejemplo, el material mejorador del contraste puede comprender partículas de poliamida recubiertas con óxido de antimonio.

45 En la mayoría de los casos, el UHMWPE y el LMWPE juntos constituyen al menos el 65 por ciento en peso del polímero, por ejemplo, poliolefina, presente en el material microporoso que contiene sílice (MSCM). Con frecuencia, el UHMWPE y el LMWPE juntos constituyen al menos el 85 por ciento en peso del polímero del MSCM. En una realización particular de la presente invención, el UHMWPE y el LMWPE juntos constituyen sustancialmente el 100 por ciento en peso del polímero de poliolefina del material microporoso.

50 El LMWPE, por ejemplo, HDPE, puede comprender de un 30 a un 80 por ciento en peso del MSCM, tal como de un 40 a un 80 por ciento en peso, por ejemplo, de un 50 a un 80 por ciento en peso. Por poliolefina "de alta densidad", por ejemplo, HDPE, se entiende una poliolefina que tiene una densidad superior a 0,940 g/cm³, tal como de 0,941 a

0,965 g/cm³. Tales poliolefinas de alta densidad son conocidas en la técnica y están disponibles en el mercado. Ejemplos de tales materiales incluyen, si bien no se limitan a los mismos, FINA 1288, que está disponible en Total Petrochemicals (fabricado por Atofina), y MG-0240, que está disponible en Braskem.

- 5 La carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua puede incluir tanto materiales silíceos como no silíceos en forma de partículas. Las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua pueden estar en forma de partículas primarias, agregados de partículas primarias, o una combinación de ambos.

10 Normalmente, con respecto a las partículas silíceas, al menos un 90 por ciento en peso de las partículas silíceas usadas en la preparación del material microporoso tienen tamaños promedio de partículas grandes en el intervalo de 1 a 300 micrómetros, tal como de 3 a 100, o de 5 a 50 micrómetros, tal como se determina mediante el uso de un contador Coulter modelo TALL (Coulter Electronics, Inc.) de acuerdo con la norma ASTM C 690-80 aunque modificada agitando la carga durante 10 minutos en electrolito Isoton II (Curtin Matheson Scientific, Inc.) usando un agitador de hélice de cuatro palas y 4,445 centímetros de diámetro. Ventajosamente, al menos un 90 por ciento en peso de las partículas tienen tamaños promedio de partículas grandes en el intervalo de 10 a 30 micrómetros. Se espera que los tamaños de los aglomerados de carga se puedan reducir durante el procesado de los ingredientes para preparar el material microporoso. De acuerdo con esto, la distribución de tamaños promedio de partículas grandes en el material microporoso puede ser menor que en la propia carga silícea sin procesar. La norma ASTM C 690-80 se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia.

20 Las partículas de carga no silícea finamente dividida sustancialmente insoluble en agua pueden estar en forma de partículas primarias, agregados de partículas primarias, o una combinación de ambos. En la mayoría de los casos, al menos un 75 por ciento en peso de las partículas de carga no silícea usadas en la preparación del material microporoso de poliolefina que contiene sílice tienen tamaños promedio de partículas grandes en el intervalo de 0,1 a 40 micrómetros, tal como se determina usando un dispositivo Micromeritics Sedigraph 5000-D (Micromeritics Instrument Corp.) de acuerdo con el manual de funcionamiento adjunto. El tamaño de partícula grande puede variar de una carga a otra. Se espera que el tamaño de la carga no silícea se pueda reducir durante el procesado de los ingredientes para preparar el material microporoso. Por tanto, la distribución de tamaños promedio de partículas grandes en el material microporoso puede ser menor que en la propia carga no silícea sin procesar.

30 Ejemplos adecuados de partículas silíceas pueden incluir, aunque no se limitan a las mismas, partículas de sílice, mica, montmorillonita, caolinita, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice-alúmina y partículas de vidrio. Habitualmente, se usan sílice y arcillas como partículas silíceas. De las sílices, las que se usan con mayor frecuencia son la sílice precipitada, el gel de sílice o la sílice pirógena. Normalmente, la carga silícea finamente dividida sustancialmente insoluble en agua que se usa es la sílice precipitada.

35 Se pueden usar diferentes sílices precipitadas para preparar el material microporoso de poliolefina que contiene sílice de la presente invención, aunque generalmente la sílice precipitada usada se obtiene mediante precipitación en una solución acuosa de silicato de sodio que se neutraliza usando un ácido adecuado, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o dióxido de carbono. Dichas sílices precipitadas son bien conocidas y procesos para la producción de las mismas se describen con detalle en las patentes de Estados Unidos N.^{os} 2 657 149, 2 940 830, y 4 681 750. La sílice precipitada en partículas está disponible en el mercado a partir de muchas fuentes. Por ejemplo, sílices precipitadas Hi-Sil® de diversas calidades están disponibles en PPG Industries, Inc.

45 Normalmente, el tamaño promedio de partícula primaria (independientemente de si las partículas primarias se aglomeran o no) de sílice precipitada es inferior a 0,1 micrómetros, tal como se determina mediante microscopía electrónica de transmisión. Con frecuencia el tamaño promedio de partícula primaria es inferior a 0,05 micrómetros, por ejemplo, inferior a 0,03 micrómetros. La sílice precipitada tiene normalmente un área superficial BET (5 puntos) que varía de 20 a 400 m²/gramo, tal como de 50 a 250 m²/gramo, más normalmente de 100 a 200 m²/gramo, por ejemplo, de 140 a 180 m²/gramo. La absorción de aceite de la sílice precipitada puede variar de 1 a 500 ml/100 gramos, por ejemplo, de 50 a 400 ml/100 gramos. Más en particular, la absorción de aceite puede variar de 100 a 350 ml/100 gramos, tal como de 150 a 320 ml/100 gramos, por ejemplo, de 190 a 205 ml/100 gramos. La absorción de aceite puede variar entre cualquiera de los valores inferiores mencionados anteriormente para un intervalo dado y 55 cualquiera de los valores superiores para un intervalo dado.

60 Ejemplos de materiales no silíceos adecuados (es decir, distintos al dióxido de titanio) pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de antimonio, zirconia, óxido de magnesio, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, así como partículas de carga retardante de la llama finamente dividida sustancialmente insoluble en agua tales como partículas de etilen-bis(tetra-bromoftalimida), óxido de octabromodifenilo, óxido de decabromodifenilo, y etilen-bis(dibromonorborno) dicarboxiimida.

65 Al menos un 50 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua del material microporoso son partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua silíceas. En muchos casos al menos un 65 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente

insoluble en agua son partículas de carga silíceas. Con frecuencia, al menos un 75 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua son silíceas, por ejemplo, al menos un 85 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua son silíceas.

5 Se pueden incluir otros materiales cuando se desee en la producción del sustrato microporoso (por ejemplo, un sustrato en forma de una película o lámina), tales como lubricantes, plastificantes de procesamiento, líquidos orgánicos de extracción, tensioactivos, agua y similares, pueden estar presentes en el sustrato de lámina microporoso acabado. Otros materiales que se introducen para fines particulares pueden estar presentes
10 opcionalmente en el material microporoso. Ejemplos de tales materiales pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, materiales sensibles a la energía de ondas infrarrojas y de luz visible, fibras de refuerzo tales como hebra de fibra de vidrio cortada, colorantes, otros pigmentos, mezclas de colorantes y pigmentos, y similares.

15 Asimismo, además de los materiales mejoradores del contraste descritos previamente, o en lugar de los mismos, pueden estar presentes opcionalmente otros aditivos absorbentes de energía láser (aditivos mejoradores de láser). Ejemplos no limitantes de tales aditivos mejoradores de láser pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, carbono, nanopartículas de carbono, nanofibras de carbono, cobre, yoduro de potasio, yoduro de cobre, sulfuro de zinc, sulfuro de bario, sulfonato de alquilo, y tioéster. Otros materiales mejoradores de láser pueden estar presentes en cantidades que varían de un 0,001 a un 15 por ciento en peso, tal como de un 0,1 a un 15 por ciento en peso. El
20 balance del material microporoso (excluyendo la carga y cualquier recubrimiento, tinta de impresión, o impregnante aplicados para uno o más fines específicos) es esencialmente el polímero orgánico termoplástico de poliolefina.

Sobre una base sin recubrimiento, sin tinta de impresión, sin impregnante y pre-unión, los poros constituyen aproximadamente un 10 por ciento en volumen de la matriz microporosa. En muchos casos, los poros constituyen al
25 menos un 20 por ciento en volumen del material microporoso, por ejemplo, aproximadamente un 80 por ciento en volumen. Normalmente, los poros constituyen al menos de un 10 por ciento a un 80 por ciento en volumen del material microporoso, por ejemplo, de un 60 a un 75 por ciento en volumen. Tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, la porosidad (conocida también como volumen de vacío) de la matriz microporosa, expresada como porcentaje en volumen, se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = 100 [1 - d_1/d_2]$$

30 en la que d_1 es la densidad de la muestra, determinada a partir del peso de la muestra y el volumen de la muestra, tal como se establece a partir de las mediciones de las dimensiones de la muestra, y d_2 es la densidad de la porción sólida de la muestra, que se determina a partir del peso de la muestra y el volumen de la porción sólida de la muestra. El volumen de la porción sólida se puede determinar usando un estereopícnómetro Quantachrome
35 (Quantachrome Corp.) de acuerdo con el manual de funcionamiento adjunto.

El diámetro promedio en volumen de los poros del material microporoso se puede determinar mediante porosimetría de mercurio usando un porosímetro Autosacan (Quantachrome Corp.) de acuerdo con el manual de funcionamiento adjunto. El radio de poro promedio en volumen para una única exploración se determina automáticamente mediante
40 el porosímetro. Al poner en funcionamiento el porosímetro, se efectúa una exploración en el intervalo de presiones altas (desde 138 kilopascales absolutos hasta 227 megapascales absolutos). Si el 2 por ciento o menos del volumen total intruido se produce en el extremo inferior (de 138 a 250 kilopascales absolutos) del intervalo de presiones altas, el diámetro de poro promedio en volumen se toma como dos veces el radio de poro promedio en volumen determinado por el porosímetro. De otra manera, se realiza una exploración adicional en el intervalo de presiones
45 bajas (de 7 a 165 kilopascales absolutos) y el diámetro de poro promedio en volumen se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$d = 2 (v_1 r_1 / w_1 + v_2 r_2 / w_2) / (v_1 / w_1 + v_2 / w_2)$$

en la que d es el diámetro de poro promedio en volumen, v_1 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de presiones altas, v_2 es el volumen total de mercurio intruido en el intervalo de presiones bajas, r_1 es el radio de
50 poro promedio en volumen determinado a partir de la exploración a presiones altas, r_2 es el radio de poro promedio en volumen determinado a partir de la exploración a presiones bajas, w_1 es el peso de la muestra sometida a la exploración a presiones altas, y w_2 es el peso de la muestra sometida a la exploración a presiones bajas.

Por lo general, sobre una base sin recubrimiento, sin tinta de impresión, sin impregnante y pre-unión, el diámetro promedio en volumen de los poros está en el intervalo de 0,02 a 0,5 micrómetros. Con mucha frecuencia, el diámetro promedio en volumen de los poros está en el intervalo de 0,04 a 0,3 micrómetros, por ejemplo, de 0,05 a 0,25 micrómetros. En el curso de la determinación del diámetro de poro promedio en volumen del procedimiento anterior, a veces se observa el radio de poro máximo detectado. Este se toma de la exploración en el intervalo de
55 bajas presiones, si se lleva a cabo; de otra manera, se toma de la exploración en el intervalo de altas presiones. El diámetro de poro máximo es dos veces el radio de poro máximo. Los parámetros con respecto a la porosidad, el
60

diámetro promedio en volumen de los poros y el diámetro de poro máximo se determinan para la matriz microporosa antes de aplicar cualquier proceso de recubrimiento, impresión o unión a la matriz.

5 El sustrato microporoso de poliolefina se puede producir de acuerdo con los procedimientos y principios generales descritos en la patente US 5 196 262. En general, las partículas de carga, los materiales mejoradores del contraste (si se desean), los otros materiales mejoradores de láser (cuando se empleen), los polvos de polímero orgánico termoplástico, el plastificante de procesamiento y cantidades deseadas de lubricante y antioxidante se mezclan hasta que se obtiene una mezcla sustancialmente uniforme. La proporción en peso de carga con respecto al polvo de polímero empleado en la formación de la mezcla es esencialmente la misma que la del sustrato microporoso que se va a producir. La mezcla, junto con plastificante de procesamiento adicional, se introduce en el cilindro calentado de una extrusora de tornillo. Normalmente se une un troquel de laminado al extremo de la extrusora.

15 Una lámina continua formada por el troquel de laminado se dirige sin extraerla hacia un par de cilindros de calandra calientes que operan cooperativamente para formar una lámina continua de menor espesor que la lámina continua que sale del troquel de laminado. La lámina continua procedente de la calandra pasa después a una primera zona de extracción en la que el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico que es un buen disolvente para el plastificante de procesamiento, un disolvente lento para el polímero orgánico, y más volátil que el plastificante de procesamiento. Normalmente, aunque no necesariamente, tanto el plastificante de procesamiento como el líquido orgánico de extracción son sustancialmente inmiscibles con agua. La lámina continua pasa después a una segunda zona de extracción en la que el líquido orgánico de extracción residual se elimina sustancialmente mediante vapor y/o agua. La lámina continua pasa a continuación a través de un secador de aire forzado para la eliminación sustancial del agua residual y del líquido orgánico de extracción residual remanente. Desde el secador la lámina continua, que es el sustrato microporoso, pasa a un rodillo de recogida.

25 Si se desea, el material de lámina se puede desenrollar del rodillo de recogida y estirar biaxialmente mediante un primer estiramiento uniaxial en la dirección de mecanizado, por ejemplo, usando una unidad de estiramiento en la dirección de mecanizado (MDS) de rodillo a rodillo y de etapa única, y después estirando esencialmente de modo uniaxial en dirección transversal usando un bastidor tensor de pinza móvil como unidad de estiramiento en dirección transversal (TDS). Normalmente se emplea un rodillo precalentado con la unidad de MDS para calentar la lámina antes del estiramiento. En la unidad de TDS, la lámina se puede calentar mediante calentadores de radiación infrarroja.

35 El plastificante de procesamiento tiene poco efecto de solvatación sobre el polímero orgánico termoplástico a 60 °C, solo un efecto de solvatación moderado a temperaturas elevadas del orden de 100 °C, y un efecto de solvatación significativo a temperaturas elevadas del orden de 200 °C. Es un líquido a temperatura ambiente y normalmente es un aceite de proceso, tal como aceite parafínico, aceite nafténico, o aceite aromático. Aceites de proceso adecuados incluyen aquellos que cumplen los requisitos de la norma ASTM D 2226-82, Tipos 103 y 104. Normalmente se usan aceites que tienen un punto de fluidez inferior a 22 °C, de acuerdo con la norma ASTM D 97-66 (reaprobada en 1978), por ejemplo, un punto de fluidez inferior a 10 °C. Ejemplos de aceites adecuados incluyen aceite Shellflex® 412, aceite Shellflex® 371 (Shell Oil Co.), que son aceites hidrotratados y refinados con disolventes derivados de crudo nafténico. Ejemplos adicionales de aceites adecuados incluyen aceite ARCOPrime® 400 (Atlantic Richfield Co.) y aceite Kaydol® (Witco Corp.), que son aceites minerales blancos. Las normas ASTM D 2226-82 y ASTM D 97-66 (reaprobadas en 1978) se incorporan ambas en el presente documento en su totalidad como referencia. DSe espera que otros materiales que incluyen plastificantes de ésteres ftalato, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisodécilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de butil bencilo, y ftalato de ditridecilo, funcionen satisfactoriamente como plastificantes de procesamiento. Existen muchos líquidos orgánicos de extracción que se pueden usar en el proceso. Ejemplos de líquidos orgánicos de extracción adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, 1,1,2-tricloroetileno; percloroetileno; 1,2-dicloroetano; 1,1,1-tricloroetano; 1,1,2-tricloroetano; cloruro de metileno; cloroformo; 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano; alcohol isopropílico; éter dietílico; acetona; hexano; heptano y tolueno. También se pueden usar uno o más azeótropos de hidrocarburos halogenados seleccionados entre trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano, y/o 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. Tales materiales están disponibles en el mercado como VERTREL® MCA (un azeótropo binario de 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-dihidrodcafluoropentano y trans-1,2-dicloroetileno 62 %/38 %) y VERTREL® CCA (un azeótropo ternario de 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-dihidrodcafluoropentano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, y trans-1,2-dicloroetileno: 33 %/28 %/39 %); VERTREL® SDG (mezcla 80-83 % de trans-1,2-dicloroetileno y 17-20 % de hidrofluorocarburos) disponibles todos en MicroCare Corporation

60 En el proceso descrito anteriormente para producir un material microporoso de poliolefina, se facilitan la extrusión y el calandrado cuando las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua contienen mucho del plastificante de procesamiento. La capacidad de las partículas de carga para absorber y contener el plastificante de procesamiento es una función del área superficial de la carga. Por tanto, la carga o cargas tienen normalmente una elevada área superficial. Las cargas de elevada área superficial son materiales de tamaño de partícula muy pequeño o de alta porosidad o materiales que exhiben ambas de estas características físicas. Normalmente, el área superficial de al menos las partículas de carga silíceas está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 400 metros cuadrados por gramo, tal como se determina mediante el método de Brunauer,

Emmett, Teller (BET) de acuerdo con la norma ASTM C 819-77 usando nitrógeno como adsorbato pero modificado desgasificando el sistema y la muestra durante una hora a 130 °C.

5 En la medida en que sea deseable retener esencialmente la carga en el material microporoso, las partículas de carga sustancialmente insolubles en agua serán generalmente sustancialmente insolubles en el plastificante de procesamiento y sustancialmente insolubles en el líquido orgánico de extracción cuando el material microporoso se produce mediante el proceso anterior.

10 El contenido de plastificante de procesamiento residual del material microporoso de poliolefina puede ser inferior a un 10 por ciento en peso de la lámina microporosa, y este nivel se puede reducir incluso más mediante extracciones adicionales usando el mismo o diferente líquido orgánico de extracción. Para algunas aplicaciones, el contenido de plastificante de procesamiento residual puede ser superior, por ejemplo de un 10 a un 20 por ciento en peso de la lámina microporosa. Con frecuencia, el contenido de plastificante de procesamiento residual es inferior a un 5 por ciento en peso de la lámina microporosa, y este nivel se puede reducir incluso más mediante extracciones adicionales. El material de lámina microporosa de poliolefina producido del modo descrito anteriormente tiene normalmente una densidad que varía de 0,5 a 0,9 g/cm³, por ejemplo, de 0,6 a 0,9 g/cm³, y un caudal de aire de al menos 300 segundos Gurley, por ejemplo de al menos 500 segundos Gurley, o de al menos 1000 segundos Gurley, por ejemplo, de al menos 1100 segundos Gurley, tal como de 1200 a 1800 segundos Gurley, por ejemplo, de 1300 a 4000 segundos Gurley.

20 Los materiales de lámina microporosos de poliolefina del tipo descrito anteriormente, aunque sin la cantidad mejoradora del contraste de un material mejorador del contraste, están disponibles en PPG Industries, Inc. Tales materiales se comercializan con la marca comercial TESLIN®. Ejemplos de tales materiales son el sustrato TESLIN SP700 y el sustrato TESLIN 1100 HD.

25 Cabe señalar que el material mejorador del contraste, tal como cualquiera de los descritos previamente, puede estar incluido como ingrediente en la mezcla de poliolefina usada para formar el material microporoso, tal como se ha mencionado previamente, y/o el material mejorador del contraste puede estar incluido como componente en un recubrimiento aplicado sobre una superficie del material microporoso en forma de una película o lámina.

30 El material microporoso de poliolefina, por ejemplo, una lámina, se puede usar como tal o en un artículo multicapa. El artículo multicapa puede comprender 2 o más capas de composiciones plásticas diferentes. Por ejemplo, el material de lámina microporoso de poliolefina se puede usar como material central de un artículo multicapa y se puede recubrir, es decir, laminar a una o más láminas de un polímero transparente, o con una de las mismas, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) (PVC), policarbonato o poliéster, sobre una o ambas caras expuestas (superior e inferior). El material de lámina microporoso de poliolefina se puede imprimir con información, por ejemplo, mediante impresión por transferencia y/o serigrafía usando tinta de impresión, antes de ser incorporado al artículo multicapa, y antes de ser grabado con láser. Tal como se ha indicado, el artículo multicapa puede comprender una pluralidad de capas, las cuales pueden incluir adhesivos para unir una o más de las capas entre sí, y una pluralidad de varias películas de polímero. El espesor del artículo multicapa final no es crítico y depende de los requisitos de uso del artículo final. En muchos casos, cada una de las capas del artículo multicapa puede variar en espesor, por ejemplo, de 1 a 20 milésimas. La laminación de las capas individuales del artículo multicapa se puede conseguir usando cualquier proceso de laminación convencional que es conocido por los expertos en la producción de documentos, tales como documentos de identificación.

45 El marcado con láser es un medio importante y bien conocido para inscribir de forma rápida y limpia superficies plásticas, por ejemplo, documentos, que tienen una superficie plástica reactiva al láser (ya sea una superficie interna [subsuperficie] o una superficie externa del documento) con imágenes o marcas de identificación, tales como códigos de fecha, códigos de lotes, códigos de barras, números de pieza, marcas funcionales, tales como caracteres de teclado de ordenador, y marcas gráficas y decorativas, tales como imágenes fotográficas y logos de empresa. Tal marcado de denomina con frecuencia personalización del documento. Se puede usar cualquier láser adecuado para marcar el material microporoso que contiene sílice descrito anteriormente o un artículo que incorpora el material microporoso que contiene sílice. El tipo de láser usado dependerá del tipo de marcas que se van a ser inscritas y de la composición de la superficie que se va a inscribir.

50 En general, el láser usado será un láser pulsado que tiene parámetros de variable fácilmente ajustables que controlan las características energéticas del láser, tales como el contenido de pulsos, la duración de los pulsos y la frecuencia de los pulsos, y los ajustes DPI (puntos por pulgada). Normalmente, el láser tendrá una longitud de onda en el infrarrojo cercano (780 nm a 2000 nm), el espectro visible (380 nm a 780 nm) o el espectro del ultravioleta cercano (150 nm a 380 nm). Tales láseres incluyen, si bien no se limitan a los mismos, láseres pulsados en estado sólido, láseres de vapor de metal pulsados, láseres de excímero y láseres de onda continua con modificación de pulso tales como el láser Nd:YAG [granate de itrio y aluminio dopado con neodimio] (longitud de onda 1064 nm); el láser Nd:YAG de frecuencia duplicada (longitud de onda 532 nm); el láser Nd:YVO₄ de frecuencia triplicada, y el láser de excímero (longitud de onda 193 nm-351 nm) disponibles en el mercado. La velocidad de exploración del láser puede variar de aproximadamente 150 a 350 nm/segundo y la frecuencia del pulso de aproximadamente 0,1 Hz a 30 kHz, por ejemplo, de 1 a 15 kHz para el láser Nd:YAG y de 0,1 a 200 Hz para el láser de excímero. Los

intervalos de intensidad de corriente son normalmente de 1 a 20 amperios para el láser Nd:YAG.

Los procesos de marcado con láser son bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, usando un láser Nd:YAG disponible en el mercado asociado a un sistema de transporte de documentos y un sistema informático adecuado con un software apropiado, el documento es transportado por debajo de un láser y la porción de capa reactiva al láser del documento es grabada (escrita o marcada) por el láser. Modificando la potencia del láser, el láser puede crear efectos especiales, tales como características táctiles. Tras escribir por un lado, se puede girar el documento hacia el lado opuesto para marcar el otro lado. Se pueden usar múltiples láseres con características energéticas variables para aumentar la producción o para crear otros efectos especiales. Una vez inscrita la información necesaria sobre el documento, este se puede enviar al usuario final.

La presente invención se describirá con más detalle junto con los siguientes ejemplos, que han de ser considerados ilustrativos más que limitantes, y en los que todas las partes son partes en peso y todos los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique específicamente lo contrario.

Ejemplos

La Parte I describe la preparación y el ensayo de los materiales de lámina microporosos de los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos (CE) 1-4 que se grabaron con una imagen láser de una mujer. La Parte II describe la preparación y el ensayo de los Ejemplos 5-10 y CE-1 grabados con un láser y una imagen diferentes. La Parte III describe la preparación y el ensayo de los Ejemplos 11-18 y CE-1 grabados con un láser diferente. La Parte IV describe la preparación y el ensayo de los Ejemplos 19 y 20 y CE-1 en una construcción de laminado grabada con un láser diferente y una imagen de una mujer. La Parte V describe la preparación de los Ejemplos 21-24 mediante un proceso de recubrimiento; la formación de un laminado grabado con el láser y la imagen usados en la Parte II.

Parte I - Preparación de los materiales de lámina microporosos de los Ejemplos 1-4 y CE 1-4

En los siguientes Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos (CE) 1-4, las formulaciones usadas para preparar los materiales de lámina microporosos que contienen sílice de la Parte I se enumeran en la Tabla 1. Los ingredientes secos se pesaron en una mezcladora de cuchilla de arado FM-130D Littleford con una cuchilla de mezclado de estilo corte de alta intensidad en el orden y las cantidades [gramos (g)] especificados en la Tabla 1. Los ingredientes secos se mezclaron previamente durante 15 segundos usando únicamente las cuchillas de arado. Se bombeó a continuación el aceite de proceso mediante una bomba de doble diafragma a través de una boquilla de pulverización en la parte superior de la mezcladora, con las cuchillas de arado únicamente en funcionamiento. El tiempo de bombeo para los ejemplos varió entre 45 y 60 segundos. Se conectó la cuchilla de corte de alta intensidad, junto con las cuchillas de arado, y se mezcló la mezcla durante 30 segundos. La mezcladora se apagó y se descartaron los lados internos de la mezcladora para asegurar que todos los ingredientes estaban mezclados uniformemente. Se volvió a conectar la mezcladora tanto con las cuchillas de corte de alta intensidad como con las cuchillas de arado conectadas, y se mezcló la mezcla durante unos 30 segundos adicionales. Se apagó la mezcladora y la mezcla se vertió en un recipiente de almacenamiento.

Tabla 1

| Ingredientes | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | CE-1 | CE-2 | Ej. 4 | CE-3 | CE-4 |
|---|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| Sílice ^(a) , gramos | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 |
| CaCO ₃ ^(b) , gramos | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 887 | 887 | 0 |
| TiO ₂ ^(c) , gramos | 273 | 182 | 137 | 91 | 45 | 148 | 75 | 0 |
| UHMWPE ^(d) , gramos | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 839 | 839 | 631 |
| HDPE ^(e) , gramos | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 774 | 774 | 631 |
| Antioxidante ^(f) , gramos | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Lubricante ^(g) , gramos | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 24 | 24 | 22,7 |
| Aceite de proceso ^(h) , gramos | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 4550 | 4550 | 3815 |

(a) Se usó sílice precipitada Hi-Sil® SBG y se obtuvo comercialmente de PPG Industries, Inc. Se informó de que esta sílice tiene un área superficial (BET-5 puntos) de 140 a 180 metros cuadrados/gramo, un valor de absorción de aceite de 190 a 205 ml/100 gramos, y un tamaño medio/promedio de partícula de 10 a 20 micrómetros.

(b) Se usó carbonato de calcio Camel-Wite® y se obtuvo comercialmente de IMERYS.

(c) Dióxido de titanio TIPURE® R-103, obtenido comercialmente de E.I. du Pont de Nemours and Company.

(d) Polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) GUR® 4130 obtenido comercialmente de Ticona Corp y se informó de que tiene un peso molecular de aproximadamente 6,8 millones de gramos por mol.

(e) Polietileno de alta densidad (HDPE) FINA® 1288, obtenido comercialmente de Total Petrochemicals.

- | |
|--|
| (f) Antioxidante CYANOX® 1790, Cytec Industries, Inc. |
| (g) Lubricante de estearato de calcio, calidad técnica. |
| (h) Aceite de proceso TUFFLO® 6056, obtenido comercialmente de PPC Lubricants. |

Las mezclas de los ingredientes especificados en la Tabla 1 se extruyeron y se calandraron en forma de láminas usando un sistema de extrusión que incluía los sistemas de alimentación, extrusión y calandrado descritos a continuación. Se usó un sistema de alimentación de pérdida de peso gravimétrico (K-tron modelo # K2MLT35D5) para alimentar cada una de las respectivas mezclas a una extrusora de doble tornillo de 27 milímetros (Leistritz Micro-27 mm). El cilindro de la extrusora estaba compuesto por ocho zonas de temperatura y un adaptador calentado para el troquel de la lámina. El puerto de alimentación de la mezcla de extrusión estaba localizado justo antes de la primera zona de temperatura. Una válvula atmosférica estaba localizada en la tercera zona de temperatura. Una válvula de vacío estaba localizada en la séptima zona de temperatura.

Se alimentó cada mezcla a la extrusora a una velocidad de 90 gramos/minuto. Se inyectó también aceite de proceso adicional en la primera zona de temperatura, según se requirió, para conseguir un contenido de aceite total deseado en la lámina extruída. El aceite contenido en la lámina extruída (extruído) que se descargó de la extrusora se denomina en el presente documento la fracción en peso de aceite extruído, la cual se basa en el peso total de la muestra. La media aritmética de la fracción en peso de aceite extruído para todas las muestras era de 0,59. El extruído del cilindro se descargó en un troquel de lámina de 38 centímetros de ancho con una apertura de descarga de 1,5 milímetros. La temperatura de fusión de la extrusión era de 203-210 °C.

Se realizó el proceso de calandrado usando una pila de calandrado vertical de tres rodillos con un punto de presión y un rodillo de refrigeración. Cada uno de los rodillos tenía una superficie de cromo. Las dimensiones de los rodillos eran aproximadamente 41 centímetros de longitud y 14 centímetros (cm) de diámetro. Se mantuvo la temperatura del rodillo superior de 132 °C a 141 °C (269 °F a 285 °F). Se mantuvo la temperatura del rodillo medio a una temperatura de 137 °C a 138 °C (279 °F a 280 °F). El rodillo inferior era un rodillo de refrigeración en el que la temperatura se mantuvo de 10 °C a 21 °C (50 °F a 70 °F). El extruído se calandró en forma de lámina y se pasó sobre el rodillo inferior refrigerado con agua y se enrolló. La lámina tenía un espesor de aproximadamente 10 milésimas. Se determinó el espesor usando un calibre de espesor Ono Sokki EG-225. Se cortaron dos ejemplares de 11,43 cm x 12,7 cm (4,5 x 5 pulgadas) de cada muestra y se midió el espesor de cada ejemplar en doce lugares (al menos un % de 1,91 cm (una pulgada) desde cualquier borde).

Una muestra de lámina cortada a una anchura de aproximadamente 18 cm y una longitud aproximada de 150 cm se enrolló junto con una malla metálica de acero inoxidable en forma de cilindro, se colocó en un bote cilíndrico y se expuso a 1,1,2-tricloroetileno líquido a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora para extraer el aceite de la muestra de lámina. La fracción en peso del contenido de aceite residual en las muestras se calculó basándose en el peso total de la lámina. La lámina extraída se secó al aire y se sometió a los métodos de ensayo descritos en lo sucesivo en el presente documento. Los resultados se dan en la Tabla 2. Las muestras eran aproximadamente un 15 por ciento más finas, en promedio, tras la extracción.

Cada una de las muestras de lámina se grabó con láser usando un láser Nd/YVO₄ (Láseres DPSS, Serie Inc-3500; Santa Clara, CA) con una longitud de onda de 355 nm (nanómetros), una frecuencia de pulso de 30 kHz (kilohercios), una longitud de pulso de 25 ns (nanosegundos), y una energía de pulso de 30 μJ (microjulios). Cada una de las muestras de lámina se grabó con cuatro imágenes faciales de una mujer, estando cada imagen a un ajuste de resolución diferente, es decir, 200, 300, 500 and 700 DPI (puntos/pulgada). Las imágenes marcadas se evaluaron visualmente en cuanto a contraste y resolución de la imagen y se calificaron usando una escala de 1, 2 o 3, siendo 1 la peor (imagen no discernible) y 3 la mejor (imagen fácilmente discernible y relativamente clara). Si la imagen es discernible pero su resolución es baja, por ejemplo, la imagen es borrosa, se le da una calificación de 2. Si una imagen parece mejor que otras imágenes calificadas como 2 pero no tan buena como una imagen calificada como 3, se le da una calificación de 2/3. El mismo tipo de calificación (1/2) se aplicó cuando una imagen parecía mejor que otras imágenes calificadas como 1, pero no tan buena como una imagen calificada como 2. Una calificación de 3 era la más deseable. Nótese que este proceso de calificación se aplicó en cada Parte de los Ejemplos y refleja la peor y la mejor de cada Parte, aunque no es comparable entre las diferentes Partes de los Ejemplos. Por ejemplo, el CE-1 fue calificado como 2 en la Parte I y como 1 en la parte II.

Las propiedades físicas medidas en las muestras extraídas, secadas y marcadas se enumeran en la Tabla 2. La densidad (gramos/centímetros cúbicos) de las muestras se determinó dividiendo el peso de muestra promedio por el volumen de muestra promedio de un ejemplar de cada muestra. Se determinó el peso promedio de una muestra pesando dos ejemplares de 11 cm x 13 cm de cada muestra redondeado al segundo decimal en una balanza analítica y a continuación dividiendo por 2. Se determinó el volumen promedio para los mismos ejemplares multiplicando la longitud x la anchura x el espesor para cada uno de los ejemplares y a continuación dividiendo por 2 para obtener un volumen de muestra promedio. Después se dividió el peso de muestra promedio por el volumen de muestra promedio para dar la densidad de la muestra (g/cm³).

Se determinó la Porosidad dada en la Tabla 2 usando un densímetro Gurley, modelo 4340, fabricado por GPI Gurley Precision Instruments of Troy, Nueva York. La Porosidad dada era una medida de la velocidad del flujo de aire a

través de una muestra o su resistencia a un flujo de aire a través de la muestra. La unidad de medida es un "segundo Gurley" y representa el tiempo en segundos para pasar 100 centímetros cúbicos de aire a través de un área de 2,54 centímetros cuadrados (1 pulgada cuadrada) usando un diferencial de presión de 1,2 kPa (4,88 pulgadas) de agua. Los valores inferiores equivalen a menos resistencia al flujo de aire (se permite que pase más aire libremente). Se completaron las mediciones usando el procedimiento enumerado en el manual, Manual de Instrucciones del Ensayador de fluidez y Densímetro Automático MODELO 4340. También se puede hacer referencia al método TAPPI T 460 om-06-Resistencia al Aire del Papel, para los principios básicos de la medición.

Tabla 2

| Propiedad | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | CE-1 | CE-2 | Ej. 4 | CE-3 | CE-4 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| Densidad, g/cm ³ | 0,62 | 0,62 | 0,62 | 0,61 | 0,61 | 0,68 | 0,65 | 0,61 |
| Porosidad, s ⁽ⁱ⁾ | 1539 | 1466 | 1454 | 1534 | 1504 | 1344 | 1331 | 1505 |
| Aceite resid., % p/p | 7,1 | 7,3 | 7,6 | 8,7 | 8,1 | 7,2 | 7,5 | 8,9 |
| Calificación | 3 | 3 | 2/3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 1 |
| ⁽ⁱ⁾ Segundos Gurley | | | | | | | | |

Parte II - Preparación y ensayo de los Ejemplos 5-10 y CE-1 con un láser diferente

Se prepararon los Ejemplos 5-10 y CE-1 de la misma manera que la descrita en la Parte I, excepto por que cada una de las muestras de lámina se grabó con láser usando un láser Nd:YAG (Rofin-Sinar, tipo de modelo: EasyMark, emisión máxima de 10 vatios) que tenía una longitud de onda de 1064 nm (nanómetros). Las muestras de lámina se grabaron con un patrón de rejilla de pequeños cuadrados que representaban un gráfico de la energía frente a la frecuencia de pulso. El patrón de rejilla se preparó con una energía que variaba de 22 a 33 amperios y una frecuencia de 1000 a 80 000 Hz. Los patrones marcados se evaluaron visualmente en cuanto a contraste y resolución del patrón y se calificaron usando una escala de 1, 2 o 3, siendo 1 el peor (patrón no discernible) y 3 el mejor (patrón fácilmente discernible y relativamente claro). Si el patrón es discernible pero la resolución es baja, por ejemplo, la porción del patrón es borrosa, se le da una calificación de 2. Una calificación de 3 es la más deseable. Tal como se ha mencionado en la Parte I, las calificaciones de cada Parte no son comparables. La formulación específica para cada uno de los Ejemplos 5-10 y CE-1 se enumera en la Tabla 3 y la propiedad de cada lámina así como una calificación de la imagen grabada se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 3

| Ingredientes | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | CE-1 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| Sílice ^(a) , gramos | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 |
| CaCO ₃ ^(b) , gramos | 0 | 887 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| TiO ₂ ^(c) , gramos | 273 | 273 | 273 | 273 | 273 | 273 | 91 |
| UHMWPE ^(d) , gramos | 631 | 839 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 |
| HDPE ^(e) , gramos | 631 | 774 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 |
| Antioxidante ^(f) , gramos | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Lubricante ^(g) , gramos | 22,7 | 24 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 |
| Aceite de proceso ^(h) , gramos | 3815 | 4550 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 |
| Microgránulos azules ⁽ⁱ⁾ , gramos | 0 | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MICAB® A208 ^(k) , gramos | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PEAN 631210 ^(l) , gramos | 0 | 0 | 40 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| PEAN 631211 ^(m) , gramos | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 | 80 | 0 |

⁽ⁱ⁾ Microgránulos azules, azul ultramarino en poliolefina, obtenido de Techmer PM.

^(k) MICAB®A208, aditivo de marcado láser, obtenido de EMD Chemicals Inc.

^(l) PEAN 631210, aditivo de marcado láser, obtenido de Clariant Corporation

^(m) PEAN 631211, aditivo de marcado láser, obtenido de Clariant Corporation

Tabla 4

| Propiedad | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | CE-1 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Densidad, g/cm ³ | 0,710 | 0,814 | 0,704 | 0,697 | 0,669 | 0,691 | 0,653 |
| Porosidad, s ^(f) | 2279 | 2339 | 2198 | 2257 | 2436 | 2106 | 2104 |
| Aceite resid., % p/p | 10,9 | 7,6 | 11,3 | 9,0 | 11,1 | 8,6 | 9,3 |
| Calificación | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |

Parte III - Preparación y ensayo de los Ejemplos 11-18 y CE-1 con un láser diferente

- 5 Se prepararon los Ejemplos 11-18 y CE-1 de la misma manera que la descrita en la Parte I, excepto por que cada una de las muestras de lámina se grabó con láser usando un láser Nd:YAG (Control Laser Corporation, tipo de modelo: SCRIPT 75, 75 vatios) que tenía una longitud de onda de 1064 nm (nanómetros). Cada una de las muestras de lámina se grabó con un patrón de rejilla de pequeños cuadrados que representaban un gráfico de la energía frente a la frecuencia de pulso, de la misma manera que la efectuada en la Parte II. Las rejillas resultantes también se calificaron de la misma manera. La formulación específica para cada uno de los Ejemplos 11-18 y CE-1 se enumera en la Tabla 5 y la propiedad de cada lámina así como una calificación de la imagen grabada se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 5

| Ingredientes | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | CE-1 | Ej. 18 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|
| Sílice ^(a) , gramos | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 |
| TiO ₂ ^(c) , gramos | 273 | 400 | 273 | 273 | 0 | 0 | 130 | 91 | 0 |
| UHMWPE ^(d) , gramos | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 | 631 |
| HDPE ^(e) , gramos | 631 | 631 | 436 | 436 | 290 | 290 | 290 | 631 | 484 |
| Antioxidante ^(f) , gramos | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Lubricante ^(g) , gramos | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 |
| Aceite de proceso ^(h) , gramos | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 |
| PolyOne® CC-10057869WE ⁽ⁿ⁾ | 0 | 0 | 195 | 0 | 195 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PolyOne® CC-10108220WE ^(o) | 0 | 0 | 0 | 195 | 0 | 195 | 195 | 0 | 0 |
| PolyOne® CC-101222070C ^(p) | 0 | 0 | 0 | 0 | 420* | 420* | 420* | 0 | 420* |

(n) PolyOne® CC10057869WE, aditivo de marcado con láser, obtenido de PolyOne Corporation.
(o) PolyOne® CC10108220WE, aditivo de marcado con láser, obtenido de PolyOne Corporation.
(p) PolyOne® CC101222070C, dióxido de titanio, del que se informó que era aproximadamente un 65 por ciento en peso de poliolefina, obtenido de PolyOne Corporation.
* Nótese que 420 gramos de PolyOne® CC101222070C proporcionan aproximadamente 273 gramos de dióxido de titanio, aproximadamente 6,8 millones de gramos por mol.

- 15 Los Ejemplos 15, 16 y 18 no son de acuerdo con la invención.

Tabla 6

| Propiedad | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | CE-1 | Ej. 18 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Densidad, g/cm ³ | 0,684 | 0,714 | 0,693 | 0,679 | 0,727 | 0,701 | 0,720 | 0,699 | 0,700 |
| Porosidad, s ^(f) | 3224 | 3580 | 2854 | 2237 | 2874 | 2327 | 2682 | 4631 | 2862 |
| Aceite resid., % p/p | 8,9 | 9,1 | 9,9 | 6,4 | 7,2 | 8,8 | 7,2 | 10,2 | 7,3 |
| Calificación | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1/2 |

- 20 Parte IV - Preparación y ensayo de los Ejemplos 11, 19 y 20 y CE-1 en una construcción de laminado con un láser diferente

- 25 Se prepararon los Ejemplos 11, 19 y 20 y CE-1 de la misma manera que la descrita en la Parte I, excepto por que cada una de las muestras de lámina se ensamblaron en construcciones de laminado y después se grabaron con láser usando un láser Nd:YAG (FOBA, tipo de modelo: GS-20, 20 vatios) que tenía una longitud de onda de 1064 nm

(nanómetros). Los laminados se prepararon teniendo una capa externa de Bayer DE1-1, de la que se notificó que era un película de policarbonato transparente de 10 milésimas, suministrada por Bayer Corporation y una capa interna de una película de la que se notificó que era una película de poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol de 2 milésimas de espesor suministrada por Valeron Corporation en contacto con las caras superior e inferior de las láminas de los Ejemplos 11, 19 y 20 y CE-1. Las construcciones resultantes, que tenían 2 capas superiores y 2 capas inferiores sobre el material de lámina de los Ejemplos y el CE, se laminaron a 143,3 °C (290 °F) a 70,3 kilogramos-fuerza/cm² (1000 psi) durante 15 minutos.

Cada una de las construcciones de laminado resultantes se grabó por un lado con una imagen facial de una mujer. Las imágenes marcadas se evaluaron visualmente en cuanto a contraste, calidad tonal y resolución de la imagen y se calificaron usando una escala de 1, 2 o 3, siendo 1 la peor (imagen no discernible) y 3 la mejor (imagen fácilmente discernible, con buena calidad tonal y relativamente clara). Si la imagen era discernible pero la calidad tonal era inferior a la de la imagen calificada como 3, se le daba una calificación de 2. Una calificación de 3 es la más deseable. La formulación específica para cada uno de los Ejemplos 11, 19 y 20 y CE-1 se enumera en la Tabla 7, el ajuste de láser usado para cada ejemplo se describe en la Tabla 8 y la propiedad de cada lámina así como la calificación de la imagen grabada se enumeran en la Tabla 9.

Tabla 7

| Ingredientes | Ej. 11 | Ej. 19 | Ej. 20 | CE-1 |
|---|--------|--------|--------|------|
| Sílice ^(a) , gramos | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 |
| TiO ₂ ^(c) , gramos | 273 | 273 | 130 | 91 |
| UHMWPE ^(d) , gramos | 631 | 631 | 631 | 631 |
| HDPE ^(e) , gramos | 631 | 631 | 290 | 631 |
| Antioxidante ^(f) , gramos | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Lubricante ^(g) , gramos | 22,7 | 22,7 | 22,7 | 22,7 |
| Aceite de proceso ^(h) , gramos | 3815 | 3815 | 3815 | 3815 |
| MICAB® A208 ^(k) , gramos | 120 | 120 | 0 | 0 |
| Laser Flair® 825 ^(q) | | 40 | 40 | 0 |
| PolyOne® CC-0057869WE ⁽ⁿ⁾ | 0 | 0 | 140 | 0 |
| PolyOne® CC-0108220WE ^(o) | 0 | 0 | 60 | 0 |
| PolyOne® CC-101222070C ^(p) | 0 | 0 | 420 | 0 |

^(q)Laser Flair® 825, aditivo de marcado con láser, obtenido de EMD Chemicals Inc.

20

Tabla 8

| ID de Muestra | Ajustes de láser | | |
|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| | Energía, amperios | Velocidad, mm/s | Frecuencia, kHz |
| CE-1 | 20 | 800 | 12 |
| Ej. 11 | 17 | 800 | 12 |
| Ej. 19 | 16 | 800 | 9 |
| Ej. 20 | 16,25 | 800 | 12 |

Tabla 9

| Propiedad | Ej. 11 | Ej. 19 | Ej. 20 | CE-1 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|-------|
| Densidad, g/cm ³ | 0,710 | 0,700 | 0,722 | 0,689 |
| Porosidad, s ^a | 2279 | 1425 | 1355 | 1410 |
| Aceite resid., % p/p | 10,9 | 10,0 | 11,24 | 10,1 |
| Calificación | 2 | 2 | 3 | 1 |

Parte V- Preparación de los Ejemplos 21-24 mediante un proceso de recubrimiento y ensayo con el láser de la Parte II

- 5 Los Ejemplos 21-24 se prepararon aplicando la formulación de recubrimiento enumerada en la Tabla 10 sobre una cara del material microporoso TESLIN® SP (21,59 por 27,94 cm, o 8,5 por 11 pulgadas, con un espesor de 10 milésimas) colocado sobre una superficie de vidrio y recubierto con una varilla envuelta en alambre (disponible en Gardco). Las condiciones específicas de recubrimiento se dan en la Tabla 11. Las láminas recubiertas se secaron a 110 °C durante 3 minutos. Cada una de las muestras de lámina se prepararon en una construcción de laminado con una capa externa de una película no porosa de poliéster que tenía una capa interna de un adhesivo de fusión en caliente de acetato de etilenvinilo (Transilwrap7/3KRTY) en contacto con las caras superior e inferior de las láminas de los Ejemplos 21-24. Las construcciones resultantes que tenían Transilwrap7/3KRTY / Ej. # / Transilwrap7/3KRTY se laminaron a 162,8 °C (325 °F) con 2 pases a través de un laminador de rodillo doble (Card/Guard Modelo 6100 de Jackson-Hirsch, Inc.).
- 10
- 15 Las muestras de laminado se grabaron con un patrón de rejilla de pequeños cuadrados que representaban un gráfico de la energía frente a la frecuencia de pulso usando un láser Nd:YAG (Rofin-Sinar, tipo de modelo: EasyMark, emisión máxima de 10 vatios) que tenía una longitud de onda de 1064 nm (nanómetros). El patrón de rejilla se preparó con una energía que variaba de 22 a 33 amperios y una frecuencia de 1000 a 80 000 Hz. Los patrones marcados se evaluaron visualmente en cuanto a contraste y resolución del patrón y se calificaron usando una escala de 1, 2 o 3, siendo 1 el peor (patrón no discernible) y 3 el mejor (patrón fácilmente discernible y relativamente claro). Si el patrón es discernible pero su resolución es baja, por ejemplo, la porción del patrón es borrosa, se le daba una calificación de 2. Una calificación de 3 era la más deseable. Se usó una película sin recubrir de material microporoso TESLIN® SP como control en la Tabla 12 la cual enumera la cantidad calculada de aditivo mejorador de láser y la calificación.
- 20
- 25

Tabla 10

| Ingredientes | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Witcobond® W234 ^(f) , gramos | 13,5 | 15,1 | 13,5 | 17 |
| Laser Flair® 825 ^(g) , gramos | 1 | 2,5 | 4 | 5 |
| Agua, gramos | 36 | 33 | 33 | 29 |
| Sólidos totales, % | 10 | 15 | 16 | 20 |

^(f)Witcobond® W234 se notificó que era una dispersión de poliuretano alifático producida por Witco Chemical.

Tabla 11

| ID de Recubrimiento | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Varilla # | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Pases | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Peso recubrimiento húmedo estimado, g | 1 | 1 | 1 | 1 |

30

Tabla 12

| | Control | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|
| Cantidad calculada de aditivo mejorador de láser sobre la superficie, gramos | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,08 | 0,10 |
| Calificación | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |

REIVINDICACIONES

1. Un material microporoso que tiene una capacidad de marcado con láser mejorada, comprendiendo el material microporoso:

- 5 (a) un material de matriz de poliolefina;
 (b) una carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua, distribuida por todo el material de matriz, comprendiendo la carga al menos un 50 por ciento en peso de las partículas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua de partículas silíceas de carga finamente dividida sustancialmente insoluble en agua y una cantidad positiva de dióxido de titanio;
 10 (c) una red de poros interconectados que se comunican a través de todo el material microporoso, constituyendo los poros de un 10 a un 80 por ciento en volumen del material microporoso, determinado de acuerdo con la ecuación:

$$\text{Porosidad} = 100 [1 - d_1/d_2],$$

15 en la que d_1 es la densidad de la muestra, determinada a partir del peso de la muestra y el volumen de la muestra, tal como se establece a partir de las mediciones de las dimensiones de la muestra, y d_2 es la densidad de la porción sólida de la muestra, que se determina a partir del peso de la muestra y el volumen de la porción sólida de la muestra; y

20 (d) opcionalmente, un cantidad mejoradora del contraste de un material mejorador del contraste seleccionado entre óxido de antimonio (III) y óxido de tungsteno, pigmentos de brillo perlado; caolín, cretas, alúminas, filossilicatos, carbono, negro de carbono, nanopartículas de carbono, nanofibras de carbono, pigmentos metálicos, aluminio, cobre, yoduro de potasio, yoduro de cobre, sulfuro de zinc, sulfuro de bario, benzotriazoles, sulfonatos de alquilo, tioésteres, óxido de estaño y antimonio, casiterita gris de estaño-antimonio, en donde la suma del porcentaje en peso del dióxido de titanio que comprende el material microporoso y el porcentaje en peso del material mejorador del contraste opcional que comprende el material microporoso es de al menos un 3 por ciento en peso, basado en el peso total del material microporoso.

2. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material de matriz de poliolefina comprende una mezcla de:

- 30 (a) polietileno de peso molecular ultraelevado y esencialmente lineal; y
 (b) polietileno de alta densidad.

3. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material de matriz de poliolefina comprende una mezcla de:

- 35 (a) de un 1 a un 99 por ciento en peso de polietileno de peso molecular ultraelevado y esencialmente lineal; y
 (b) de un 99 a un 1 por ciento en peso de polietileno de alta densidad.

4. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material mejorador del contraste no está presente y el porcentaje en peso del dióxido de titanio presente varía de un 3 a un 20 por ciento basado en el peso total del material microporoso.

5. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que la suma del porcentaje en peso del dióxido de titanio que comprende el material microporoso y el porcentaje en peso del material mejorador del contraste opcional que comprende el material microporoso es de al menos un 5 por ciento en peso basado en el peso total del material microporoso.

6. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que

- 50 (a) el dióxido de titanio está presente en una cantidad que varía de un 3 a un 20 por ciento en peso; y
 (b) el material mejorador del contraste está presente en una cantidad que varía de un 0,01 a un 10 por ciento en peso.

7. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material mejorador del contraste está presente y distribuido por toda la matriz.

8. El material microporoso de la reivindicación 1, estando el material microporoso en forma de una lámina y el material mejorador del contraste está presente como componente de un recubrimiento aplicado sobre una superficie de la lámina.

9. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material mejorador del contraste comprende óxido de antimonio, óxido de tungsteno reducido, óxido de estaño y antimonio, casiterita gris de estaño-antimonio y mezclas

de los mismos.

10. El material microporoso de la reivindicación 1, en el que el material de matriz de poliolefina comprende adicionalmente un polímero orgánico termoplástico distinto a la poliolefina.
- 5 11. El material microporoso de la reivindicación 10, en el que el polímero orgánico termoplástico se selecciona entre poli(tetrafluoroetileno), poli(carbonato de propileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol, poliamidas, poliuretanos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.
- 10 12. El material microporoso de la reivindicación 10, en el que el polímero orgánico termoplástico está presente en forma de partículas recubiertas con óxido de antimonio y/u óxido de tungsteno reducido.
13. Un artículo multicapa que comprende:
- 15 (a) al menos una capa del material microporoso de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 5-9 en forma de una lámina; y
(b) al menos una capa transparente de material polimérico distinto al material microporoso de la capa (a) fijada a una superficie de la lámina.
- 20 14. El artículo multicapa de la reivindicación 13 que es un documento seleccionado entre tarjetas de identificación nacional, tarjetas de seguro sanitario, tarjetas de identificación institucional, tarjetas de titularidad, tarjetas de fidelidad, permisos de conducir, pasaportes, tarjetas de membresía, tarjetas de crédito, tarjetas bancarias, tarjetas con información médica y/o tarjetas de seguridad.