

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 846**

51 Int. Cl.:

B41J 2/435 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2012 PCT/US2012/025150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12115824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2012 E 12750033 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2678164**

54 Título: **Marcado con láser de un polímero**

30 Prioridad:

22.02.2011 US 201113031903

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

04.04.2018

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Blvd.
Mayfield Heights, OH 44124, US**

72 Inventor/es:

**SARVER, JOSEPH, E.;
ROZWOOD, STEPHEN;
SAKOSKE, GEORGE, E.;
WEIR, SEAN, T. y
GILMORE, DENNIS, R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 661 846 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Marcado con láser de un polímero

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la incrustación de pigmentos en revestimientos poliméricos y sustratos utilizando energía láser para formar marcas de alto contraste. Las composiciones y métodos descritos en la presente memoria son particularmente útiles para formar marcas tales como gráficos, texto, marcas de identificación únicas para la trazabilidad tales como matriz de datos y códigos de barras, o numeración en superficies plásticas.

Antecedentes de la invención

Se conocen diversas tecnologías de unión por láser en las que se aplica una composición que contiene un componente polimérico, uno o más aditivos, y pigmento, a la superficie de plásticos y revestimientos con el fin de colorear la superficie. Generalmente, tales composiciones se aplican a una superficie de interés y luego se irradian con luz de alta intensidad, tal como de un láser. Se cree que el aditivo ayuda a absorber la energía del láser. Esto permite que el componente polimérico y el pigmento en estas composiciones se unan y/o se adhieran a la superficie. Se requieren absorbentes junto con pigmentos para otras composiciones y procesos de marcado con láser conocidos.

El documento de la técnica anterior EP 2 050 720 A1 divulga un pigmento que comprende una mezcla y/o productos de reacción que incluyen al menos una sal de bismuto y/o antimonio.

El documento de la técnica anterior WO 2005/056696 A2 enseña sustratos con una modificación superficial usando colorantes, que se caracteriza por estar envueltos en una o varias capas de polímeros LCST y/o UCST inmovilizados.

El documento de la técnica anterior EP 1 418 204 A2 divulga pigmentos marcables con láser que se distinguen por el hecho de que un absorbente está revestido con un marcador y opcionalmente con una barrera de difusión. El absorbente de acuerdo con esta invención es un pigmento inorgánico o una carga.

El documento de la técnica anterior EP 0 659 583 A1 se refiere a un método de marcado con láser, que comprende las siguientes etapas: 1) calentar un artículo base que tiene una película delgada en su superficie, que incluye una composición de marcado con láser que contiene un formador de color y un revelador de color que tiene un punto de fusión de 200 °C o superior, 2) aplicar luz láser a la película delgada.

Aunque satisfactorio en muchos aspectos, el uso requerido de dichos aditivos absorbentes de la luz aumenta generalmente el costo de la composición y limita la aplicación de la tecnología. Además, dado que el pigmento se dispersa dentro de un componente polimérico y se adhiere a la superficie de interés junto con el polímero, la visibilidad y el contraste resultantes de cualquier marca resultante del pigmento generalmente se reduce. Por consiguiente, existe la necesidad de una composición y un método mejorados que eviten las desventajas asociadas con las prácticas previamente conocidas.

45 Sumario de la invención

Las dificultades y los inconvenientes asociados con las composiciones y los métodos conocidos anteriormente se abordan en la presente tecnología para el marcado por láser.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición para formar marcas o impresiones de al menos un agente colorante en forma de partículas encapsuladas y retenidas en una superficie polimérica tras la irradiación con láser. La composición comprende disolvente, al menos un agente colorante en forma de partículas y un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos. La composición está libre de (i) un absorbente de luz o potenciador de la adsorción de luz y (ii) un soporte polimérico.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que consiste esencialmente en de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 65 % de agua, de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 40 % de agente colorante y de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 35 % de tensioactivo/dispersante.

En otro aspecto más, la invención proporciona un método para formar una marca, impresiones, un texto o un diseño sobre una superficie polimérica. El método comprende proporcionar una composición que incluye un disolvente, al menos un agente colorante en partículas seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante; y al menos un agente y combinaciones de los mismos. El método también comprende aplicar la composición a una superficie polimérica para formar un revestimiento. Y, el método comprende adicionalmente irradiar al menos una porción del revestimiento con luz láser de manera que las regiones de la superficie polimérica que subyace al revestimiento aumentan de temperatura y al menos parcialmente encapsulan y retienen el agente colorante

orgánico, en el que la irradiación no degrada térmicamente la partícula de colorante.

En otro aspecto más, la invención proporciona un método para formar una marca, impresiones, un texto o un diseño sobre una superficie polimérica. El método comprende proporcionar una composición que incluye disolvente, al menos un agente colorante en forma de partículas, y al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos. El método también comprende proporcionar un miembro de transferencia que define una primera cara, y una segunda cara enfrentada. Y, el método comprende aplicar la composición a la primera cara del miembro de transferencia para formar un revestimiento. El método comprende adicionalmente secar el revestimiento, y luego poner en contacto el revestimiento seco con la superficie a marcar. Y el método comprende además irradiar al menos una parte de la segunda cara del miembro de transferencia de manera que las regiones de la superficie polimérica que subyacen al revestimiento aumenten de temperatura y al menos parcialmente encapsulan y retienen el agente colorante.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para formar marcas o impresiones en una superficie polimérica. El método comprende proporcionar una composición que comprende (i) disolvente, (ii) al menos un agente colorante en forma de partículas, y (iii) al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos. La composición está exenta tanto de (a) un absorbedor de luz o potenciador de la adsorción de luz, y (b) un soporte polimérico. El método también comprende formar una capa o revestimiento de la composición sobre una superficie de un material polimérico. El método también comprende dirigir la luz emitida desde un láser sobre la capa de la composición. La luz es de una longitud de onda y nivel de energía tal que al menos una porción de la luz pasa a través de la capa de la composición y penetra en el material polimérico dentro de al menos una región subyacente a la capa de la composición provocando un aumento en la temperatura del material polimérico de manera que al menos una porción del agente colorante en la composición se adhiere dentro del material polimérico.

En otro aspecto más, la invención proporciona una composición adaptada para formar marcas o indicios sobre una superficie polimérica tras la irradiación con láser. La composición comprende (i) disolvente, (ii) al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos, y (iii) un pigmento funcionalizado.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método para formar in situ una dispersión de material polimérico y partículas de pigmento funcionalizado. El método comprende proporcionar una composición que incluye partículas de pigmento funcionalizado. El método también comprende formar una capa o revestimiento de la composición sobre una superficie de un material polimérico. Y el método también comprende dirigir luz emitida desde un láser sobre la capa de la composición de tal modo que al menos una porción de la luz pasa a través de la capa de la composición y penetra en el material polimérico dentro de al menos una región subyacente a la capa de la composición provocando de ese modo un aumento de la temperatura del material polimérico. Las partículas de pigmento funcionalizado pueden, en teoría, mejorar la viscosidad de la superficie fundida y ayudar en la migración del pigmento en la porción fluida de la superficie polimérica, de modo que el material polimérico tiene una viscosidad de aproximadamente 0,25 cps a aproximadamente 50.000 cps para formando así una porción fluida del material polimérico. El método comprende adicionalmente permitir que al menos una porción de las partículas de pigmento funcionalizado se dispersen dentro de la porción fluida del material polimérico para formar así una dispersión in situ de material polimérico y partículas de pigmento funcionalizado.

Como se comprenderá, la invención es capaz de otras realizaciones diferentes y sus diversos detalles son susceptibles de modificaciones en varios aspectos, todo ello sin apartarse de la invención. En consecuencia, la descripción debe considerarse como ilustrativa y no restrictiva.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención proporciona métodos y composiciones para producir marcas y/o o impresiones con láser con un contraste relativamente elevado en revestimientos poliméricos y plásticos mediante la incrustación de pigmentos u otros agentes en una superficie polimérica de los plásticos y revestimientos objetivo usando energía láser.

La composición de marcado con láser de la realización preferida comprende (i) agua, (ii) uno o más pigmentos y/o agentes de tipo colorante y (iii) un tensioactivo o dispersante. En el caso de que el pigmento o el agente colorante esté en forma de partículas, las partículas tienen preferiblemente ciertas características de tamaño. La composición se pulveriza o se aplica de otro modo sobre una superficie de un revestimiento o plástico, y se irradia con luz láser u otra fuente de energía para formar marcas en la superficie. Después de la formación de las marcas o diseños deseados, la composición restante o "sobre-pulverización" se elimina luego opcionalmente. Más específicamente, después de la aplicación de la composición de la realización preferida y la dispersión del pigmento sobre la superficie polimérica de interés, la composición y la superficie polimérica se irradian con luz de alta intensidad. La exposición a dicha luz da como resultado la energía de absorción del pigmento, el aumento de la temperatura y la fusión del polímero subyacente para encapsular de ese modo el pigmento al menos parcialmente por debajo de la superficie del polímero.

La mayoría de las prácticas conocidas anteriormente requerían un absorbedor o soporte específico para absorber la energía de la luz y ayudar a unir el pigmento a la superficie de interés. De acuerdo con la presente invención, el agente colorante sirve como un absorbedor en las composiciones de la realización preferida. Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos pigmentos que tienen un tamaño particular de partícula se pueden usar sin absorbedores, soportes u otros agentes en una composición de marcado. Además, la presente invención no requiere un soporte polimérico para unir el pigmento a la superficie o al interés, es decir, el sustrato plástico o el revestimiento polimérico. Aunque no se desea vincularse a ninguna teoría particular, se cree que el pigmento disperso de tamaño de partícula relativamente pequeño absorbe energía de la exposición al láser, derrite el polímero de la superficie a marcar y que subyace al pigmento, y por lo tanto se incrusta en el revestimiento de plástico o polimérico de interés.

Más específicamente, la invención proporciona una composición que se puede aplicar fácil y convenientemente, tal como mediante pulverización, sobre una superficie polimérica. Después de haber depositado un revestimiento o una cantidad efectiva de la composición sobre la superficie de interés, las porciones de la superficie recubierta se irradian con un láser. El láser calienta las partículas de pigmento dispersas y funde el polímero subyacente de la superficie para "encapsular" o de otro modo retener las partículas de pigmento.

Mediante el uso de la presente invención, se puede formar una marca de contraste relativamente alto u otras impresiones utilizando una dispersión concentrada de pigmento o agentes similares. Además, de acuerdo con la invención, el uso de un láser para incrustar pigmentos u otros agentes en una superficie polimérica de interés promueve un mayor contraste de las marcas o impresiones resultantes.

Para ciertas realizaciones de la invención, la relación final entre pigmento y aglutinante para la marca de láser de alto contraste en estas fórmulas no se aplicará ya que esencialmente no hay un soporte polimérico (aglutinante). La mayoría de las pinturas/plásticos tienen un rango de pigmento a aglutinante y la composición de marcado con láser inicial tiene esencialmente una relación de pigmento a aglutinante de infinito ya que no hay aglutinante. En algún punto de la marca de láser fundida final, la relación pigmento/aglutinante excede con mucho a la de las pinturas y plásticos tradicionales, los cuales tienen menores relaciones de pigmento a aglutinante porque deben fluir para la aplicación o la formación.

La presente invención elimina la necesidad de un soporte polimérico que se utiliza generalmente para unir un pigmento a una superficie destinada a marcado. La eliminación del soporte polimérico también aumenta la compatibilidad de las dispersiones de la realización preferida en una amplia gama de polímeros.

Otra ventaja más asociada con la invención se refiere a cómo el pigmento en las composiciones preferidas se retiene en la superficie que va a ser marcada. La incrustación del pigmento en una superficie polimérica también da como resultado al menos parcialmente la encapsulación del pigmento en la superficie, lo que impide el sangrado del color que potencialmente podría producirse al exponerse a disolventes. Por lo tanto, las marcas o diseños formados de acuerdo con la invención exhiben una durabilidad y resistencia relativamente altas a una multitud de factores ambientales.

Como se observa, los procesos de realización preferidos no requieren un absorbedor o un soporte polimérico para unir el material a la superficie. El pigmento se dispersa en un sistema no polimérico que aumenta el contraste de la marca de láser resultante eliminando el soporte polimérico cuando se incrusta mediante energía láser en una superficie polimérica de interés. El uso de los métodos y composiciones preferidos elimina el potencial de incompatibilidad entre la composición y la superficie polimérica de interés. La presente invención abarca una amplia gama de precursores de pigmentos, precursores poliméricos, precursores de vidrio y precursores de partículas que pueden incrustarse en una superficie usando energía láser.

Otra característica de la invención es la provisión de una composición y/o método que permite que la energía del láser pase parcialmente a través de la capa de partículas de pigmento sin absorber demasiada energía (lo que destruiría el pigmento) y luego penetrar lo suficientemente profundo en la capa de plástico/polímero a continuación para fundir y crear una fuerte unión con el sustrato.

Otra característica más de la invención es una composición marcabable por láser que contiene una superficie de pigmento funcionalizado capaz de humedecerse, fluir y unirse eficazmente a la capa de plástico de baja viscosidad calentada que se encuentra debajo formando una marca duradera de alto contraste.

Los pigmentos funcionalizados en combinación con la capa de polímero de baja viscosidad forman un plástico o pintura con alto contenido de pigmento in situ durante el proceso.

Composición

La composición de la realización preferida comprende (i) uno o más agentes colorantes que es preferiblemente un colorante, pigmento o similar, (ii) al menos un tensioactivo o dispersante, y (iii) disolvente. Las composiciones preferidas también pueden comprender componentes adicionales, sin embargo, generalmente están exentas de absorbedores de luz u otros agentes como se conocen en las composiciones de marcado convencionales, y están

exentas de soportes poliméricos. Todos estos aspectos se describen con mayor detalle en la presente memoria.

Los intervalos de concentración típicos y preferidos para los diversos componentes son los siguientes. El agente colorante generalmente constituye de aproximadamente 2 % a aproximadamente 40 %, y preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 35 % en peso de la composición. El tensioactivo o dispersante constituye generalmente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 35 %, y preferiblemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 % en peso de la composición. Y, la composición generalmente comprende disolvente generalmente en una cantidad de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 %, y preferiblemente de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % en peso. El disolvente es preferiblemente agua. Todos los porcentajes indicados en la presente memoria son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Como se observa, la composición puede comprender otros agentes tales como agentes de ajuste de la viscosidad, controladores de flujo, estabilizantes, codisolventes tales como alcoholes, y promotores de la claridad para promover el mantenimiento de las características ópticas de la composición.

Para ciertas aplicaciones, puede ser preferible utilizar una composición que incluye un pigmento que tiene una superficie funcionalizada. Tal pigmento se denomina en la presente memoria "pigmento funcionalizado". El pigmento funcionalizado exhibe una superficie externa que es capaz de humedecer, fluir y unir eficientemente una capa polimérica calentada de baja viscosidad subyacente a una capa o revestimiento de la composición. La capacidad del pigmento funcionalizado para humedecer, fluir y unirse a una superficie polimérica calentada permite la formación de marcas duraderas y de alto contraste en la superficie polimérica. Los ejemplos típicos de pigmentos funcionalizados incluyen, pero no se limitan a, pigmentos con modificaciones superficiales por adición/síntesis de grupos cargados iónicamente, o adición/síntesis de grupos compatibles con la superficie/compatibles con polímeros similares en química al polímero que va ser marcado con láser. Los ejemplos preferidos de pigmentos funcionalizados incluyen pigmentos con grupos acoplados metálicos catiónicos, aniónicos, rosinato u orgánicos en la superficie. Cuando se utiliza un pigmento funcionalizado, generalmente se prefiere que la relación en peso de pigmento a polímero fluido (que resulta del calentamiento de la superficie polimérica mediante irradiación con láser) sea mayor que 50. Sin embargo, de ninguna manera la invención se limita a esta característica particular.

La superficie externa de las partículas de pigmento puede tratarse o procesarse para impartir dicha funcionalidad a las partículas y formar así el pigmento funcionalizado. Aunque no se desea limitarse a ninguna técnica particular, una estrategia para impartir dicha funcionalización a la superficie exterior de las partículas de pigmento es mediante diversas técnicas de deposición, tales como la deposición de vapor y otras.

Agente(s) colorante(s)

Los agentes colorantes pueden ser casi cualquier pigmento o combinación de pigmentos. Como apreciarán los expertos en la materia, ciertos colorantes también podrían usarse para el agente colorante siempre que el colorante precipitara de la composición y formara partículas que luego quedarían incrustadas dentro o debajo de la superficie del sustrato tras la absorción de energía de la irradiación láser. Los ejemplos no limitantes de pigmentos representativos para su uso en la invención incluyen pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, pigmentos de efecto de mica, pigmentos de efecto metálico y combinaciones de los mismos.

El agente colorante preferiblemente incluye compuestos ftalocianinas y/o dicitopirrolpirrol (DPP). Estos pigmentos pueden ser componentes de dispersiones de pigmentos comerciales que pueden absorber energía láser y así incrustarse en el polímero. Los ejemplos no limitantes de ftalocianinas adecuadas incluyen dispersiones comerciales de azul de ftalocianina. Los ejemplos no limitantes de compuestos de DPP incluyen pigmento rojo DPP, que también se conoce como pigmento rojo 254. Una dispersión de pigmento rojo preferida es Rojo 254 disponible en Heubach de Alemania y las dispersiones de pigmento Sun. Ejemplos de otros pigmentos rojos incluyen, pero no se limitan a, pigmentos inorgánicos rojos de óxido de hierro, quinacridonas 101, 121 y violeta 19 y compuestos azo-diazo. Se cree que otros pigmentos rojos como el rojo de perileno 178, 179 y 149; y otros compuestos de perileno exhibirían propiedades similares de absorción de láser. Ejemplos adicionales de agentes colorantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, pigmentos verdes; pigmentos azules tales como azul indantreno 60, pigmentos inorgánicos (azul) de aluminato de cobalto, azul índigo, azules ultramarinos, azules de pigmentos inorgánicos de colores complejos (CCIP), y azul de ftalocianina disponibles en Heubach de Alemania; pigmentos anaranjados tales como naranja 119, naranja DPP 73, pigmento naranja 67, pigmento inorgánico de naranja de sulfuro de cerio y combinaciones de los mismos; y pigmentos amarillos tales como amarillo de isoindolina, pigmento amarillo inorgánico complejo, vanadato de bismuto, ferrita de zinc y combinaciones de los mismos. Los ejemplos representativos de pigmentos verdes incluyen verde de ftalocianina, verdes de cromo, verdes de cobalto, verdes inorgánicos complejos y combinaciones de los mismos. Los Rojo 254 y el azul de ftalocianina comerciales anteriormente disponibles en Heubach se utilizan formulando con un disolvente (como agua o un componente orgánico), uno o más pigmentos y un agente tensioactivo para favorecer la reducción del tamaño de partícula y la estabilidad de la dispersión.

Como se describe en la presente memoria, generalmente se prefiere que el agente o agentes colorantes usados en las composiciones de marcado estén en forma de pigmentos. Como entenderán los expertos en la materia, los pigmentos cambian el color de la luz reflejada o transmitida como resultado de la absorción selectiva de la longitud

de onda. Aunque se prefieren los pigmentos, también se contempla que el agente o los agentes colorantes puedan incluir agentes de fluorescencia, agentes de fosforescencia, agentes de luminiscencia y combinaciones de los mismos. Además, el agente o los agentes colorantes también podrían incluir uno o más tintes siempre que antes de la irradiación con láser, el tinte o los tintes precipiten de la solución y formen partículas que luego podrían incrustarse o al menos parcialmente, en el sustrato de interés.

Preferiblemente, el agente o los agentes colorantes están en forma de partículas y tienen un tamaño de partícula promedio relativamente pequeño. Por ejemplo, para ciertas aplicaciones, se prefiere que el tamaño de partícula promedio para el agente o agentes colorantes en forma de partículas sea de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, y más preferiblemente de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros.

En el mercado existen diversos pigmentos y se pueden usar en las composiciones de realización preferidas. Por ejemplo, un pigmento de efecto perla de mica está disponible en Engelhard-BASF bajo la designación MEARLIN DYNACOLOR RB9639ZV19A. Se apreciará que la invención incluye una amplia gama de otros pigmentos y agentes colorantes comerciales.

Tensioactivo o Dispersante

El agente tensioactivo o dispersante ayuda a recubrir el agente o los agentes colorantes y evita que las partículas se fusionen o aglutinen. Si las partículas se someten a una operación de reducción de tamaño de partícula, el dispersante se puede añadir durante la reducción de tamaño para evitar que las partículas se junten para formar cuerpos más grandes.

Los ejemplos de tensioactivos/dispersantes preferidos incluyen, pero no se limitan a, SOLSPERSE 40.000 y SILCO-SPERSE HLD 5/k, disponibles en Lubrizol Corporation de Wickliffe, Ohio. Otros ejemplos de un dispersante preferido son los disponibles bajo la designación DISPARLON disponible de King Industries, Inc. de Norwalk, CT. Estos son materiales o formulaciones comerciales. Generalmente, cualquier dispersante tensioactivo, dispersante a base de silicio, etc., puede ser adecuado para su uso en las composiciones de realización preferidas. Los dispersantes, tensioactivos, los tensioactivos o agentes tensioactivos no poliméricos y poliméricos se pueden incorporar en la fórmula.

Disolvente

Las composiciones de la realización preferida también comprenden uno o más disolventes. Preferiblemente, los disolventes son agua u otros disolventes de base acuosa, o uno o más disolventes orgánicos. Si se selecciona agua como disolvente, preferiblemente, el agua es agua purificada. Los ejemplos de tipos preferidos de agua purificada incluyen, pero no se limitan a, agua destilada y agua desionizada (DI).

Los ejemplos no limitantes de otros disolventes acuosos incluyen alcoholes tales como etanol.

Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos incluyen cetonas, alcanos tales como butano (tal como en forma líquida como resultado de la presurización tal como se puede usar para aplicaciones de pulverización), y disolventes orgánicos aromáticos tales como xilenos.

Sin inclusión de absorbedores ni potenciadores

Una característica de la presente invención es que los absorbedores de luz o "potenciadores de la absorción de luz" no son requeridos por las composiciones de la realización preferida. Esto se contrapone a las descripciones de la técnica anterior de composiciones que contienen ciertos compuestos orgánicos en combinación con absorbedores de luz o potenciadores de la absorción de luz, los cuales se aplican a superficies para la exposición posterior a la radiación láser, tal como se describe en las patentes US-6.924.077 y US-6.855.910. Por lo tanto, las composiciones de la realización preferida están exentas de absorbedores de luz y potenciadores de la adsorción de la luz.

Muchos, si no todos los absorbedores de luz o potenciadores de la absorción de luz son relativamente caros o son agentes exóticos. La necesidad de su uso en una composición de marcado no es deseable debido a los costos adicionales. Además, ciertos absorbedores o potenciadores pueden tener una estabilidad deficiente y, por lo tanto, pueden necesitar métodos especiales de procesamiento y/o almacenamiento. Además, ciertos absorbedores de luz o potenciadores de la absorción de luz pueden tener problemas de compatibilidad con la superficie a marcar. Este punto puede ser especialmente problemático si se usa la misma composición para marcar superficies múltiples, cada una de ellas con diferente composición. Tras la aplicación de la composición de marcado, la estabilidad del absorbedor de luz o potenciador de la adsorción de luz puede estar comprometida debido a la incompatibilidad. Además, la necesidad de absorbedores o potenciadores en una composición de marcado introduce problemas adicionales de manipulación y procesamiento asociadas con la composición de marcado.

Ciertos absorbedores o potenciadores están en forma de frita de vidrio o son a base de materiales similares al vidrio. La inclusión de tales partículas en una composición de marcado puede limitar el uso de la composición. Por ejemplo, dependiendo del sustrato a marcar, las características deseadas de la marca y los parámetros operativos del láser, la presencia de frita de vidrio puede hacer que la composición de marcado sea inadecuada para ciertas aplicaciones.

Por consiguiente, una característica significativa de la invención es que las composiciones de marcado están exentas de absorbedores de luz o potenciadores de la absorción de luz como las usadas comúnmente en las composiciones de marcado conocidas.

Sin soporte polimérico

Otra característica de la presente invención es que las composiciones de realización preferidas están exentas de soporte polimérico. Las composiciones de marcado son conocidas en la técnica que utiliza soportes poliméricos. Tras la exposición a la irradiación con láser, dichos soportes poliméricos se curan en la superficie del sustrato que se marca. La presencia de soportes poliméricos en una composición de marcado es indeseable debido a que interfieren con el agente o los agentes que son responsables de formar las marcas visibles. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que se pueden producir las marcas con una nitidez, contraste y cualidades estéticas superiores a partir de composiciones de marcado como se describe en la presente memoria que están exentas de soportes poliméricos.

Superficie para marcar con láser

La superficie polimérica a marcar puede ser lisa, texturizada, transparente, opaca o translúcida. Las características de la superficie generalmente no importan debido a que el agente o agentes colorantes de las composiciones de la realización preferida es el único y exclusivo componente que absorbe energía durante la irradiación con láser. En general, se contempla que casi cualquier superficie puede marcarse usando las composiciones y métodos descritos en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de tales superficies incluyen una amplia gama de revestimientos, revestimientos en polvo y sustratos. Como se observa, la superficie es preferiblemente polimérica y, por lo tanto, ejemplos representativos de sustratos poliméricos incluyen polipropileno.

Láseres

Se puede usar una amplia gama de láseres en la presente invención. Los láseres preferidos son los conocidos como láseres de CO₂ y láseres de fibra.

Un láser de CO₂ produce un haz de luz infrarroja con las bandas principales de longitud de onda centradas alrededor de 9,4 y 10,6 micrómetros. Los láseres de CO₂ se pueden adquirir en el mercado en numerosas fuentes. Un láser de CO₂ preferido es un láser de CO₂ Universal M35 de 40 vatios con una longitud de onda de 10 micrómetros.

Un láser de fibra es un láser en el que el medio de ganancia activa es una fibra óptica dopada con elementos de tierras raras como erbio, iterbio, neodimio, disprosio, praseodimio y tulio. Están relacionados con amplificadores de fibra dopada, que proporcionan amplificación de luz sin láser. Los láseres de fibra también se pueden adquirir en el mercado en numerosas fuentes. Un láser de fibra preferido es un láser de fibra de onda continua Paragon de 10 vatios con una longitud de onda de 1 micrómetro.

En general, la intensidad del láser y la longitud de onda particular o intervalo de longitud de onda se seleccionan basándose en las características de la composición y la superficie polimérica a marcar con láser. Configuraciones típicas para un láser de CO₂ de 40 vatios para plásticos y polímeros de revestimiento es de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 % de potencia total a 60 a 20 velocidades. Para la mayoría de los revestimientos, se usa un nivel de potencia de 5 a 10 % y de 30 a 15 ajustes de velocidad. Se puede usar un láser de fibra de 10 vatios a velocidades de 10 a 100 y la potencia puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 vatios. Cuando se utiliza una composición de marcado que contiene una dispersión DPP Rojo 254, sobre polipropileno, se pueden formar marcados adecuados usando un láser ajustado al 5 a 10 % de potencia máxima con un ajuste de velocidad de 25,4 a 127 centímetros por minuto. El término "velocidad", como se usa en la presente memoria, se refiere a la velocidad del cabezal de marcado a medida que se mueve a través de la superficie que se está aplicando. Cuando se usa una composición de marcado que contiene azul de ftalocianina, se pueden hacer marcados adecuados en polipropileno usando un láser ajustado al 5 a 10 % de la potencia máxima con un ajuste de velocidad de 25,4 a 127 centímetros por minuto. Las condiciones de marcado variarán de un láser a otro y lograr un marcado no está limitado a un láser en particular. Cambiar a un láser con más o menos vatios implicaría cambiar los parámetros de marcado, y así se podría marcar a un menor porcentaje de potencia y velocidad más rápida o viceversa. La combinación particular de ajuste de potencia, velocidad de marcado y otros parámetros en el láser de interés se puede determinar mediante pruebas empíricas para identificar los ajustes óptimos.

Los niveles de potencia reales medidos en la superficie a marcar son ligeramente menores que la potencia medida por el láser dada. Por ejemplo, para un láser de CO₂ de 40 vatios, el nivel de potencia en la superficie medido puede estar ligeramente por encima de la potencia nominal, por ejemplo, unos 42 vatios, a aproximadamente 35 vatios o

menos. Como se apreciará, esto se debe principalmente a la eficiencia del tubo láser. Se puede usar una amplia gama de otros láseres, como láseres pulsados YAG, láseres verdes, láseres rojos, láser UV y otros.

Métodos

5 Los diversos métodos preferidos de la invención permiten la formación de marcas oscuras o de alto contraste en una superficie polimérica. Las marcas de alto contraste o marcas oscuras, a los efectos de esta divulgación, significan
10 marcas que son visibles para el ojo humano y/o legibles por máquina, y que son más oscuras que el material circundante. Por ejemplo, una marca de alto contraste u oscura puede aparecer en un material de polímero transparente como una marca negra, marrón, púrpura, azul, verde u otra marca de alto contraste, oscura o de color. Un color oscuro que produce una marca de color claro también es posible con energía láser.

15 Generalmente, los métodos de realización preferidos implican aplicar una composición preferida sobre una superficie polimérica a marcar para formar un revestimiento de la composición, irradiando selectivamente porciones del revestimiento con una fuente de luz de alta energía tal como un láser para producir de ese modo las marcas
deseadas en la superficie. Después de la formación de las marcas, generalmente se prefiere eliminar cualquier revestimiento restante, como por ejemplo, simplemente frotándolo.

20 Las composiciones preferidas están en forma líquida y se pueden aplicar a la superficie de interés de casi cualquier manera. Generalmente, las composiciones se pulverizan, sin embargo, puede usarse el goteo, vertido y otras técnicas de administración de líquidos. La dispersión de color puede pulverizarse sobre una película y luego transferirse al polímero aplicando energía láser a la dispersión seca sobre la película. La administración de la dispersión sobre la película mediante inmersión y vertido podría usarse para realizar la misma aplicación que la pulverización. En el caso de que la composición se pulverice o se aplique de otro modo a una superficie receptora a
25 través de gotitas o microgotitas, podrían usarse parcial o completamente uno o más propelentes tales como butano como el componente disolvente de la composición.

30 El espesor del revestimiento resultante puede ajustarse y/o controlarse mediante el uso de agentes de viscosidad en la composición, el control de la temperatura y el uso de tratamientos opcionales o revestimientos previos en la superficie a marcar. Dependiendo de la concentración del agente o agentes colorantes en la composición y otros factores, se puede usar el ajuste del grosor del revestimiento para controlar al menos parcialmente el contraste u oscuridad de las marcas. Generalmente, el espesor variará dependiendo de la química del revestimiento y de la estabilidad térmica.

35 Después de la formación de un revestimiento de la composición sobre la superficie de interés, el revestimiento y la superficie subyacente se irradian selectivamente con la fuente de energía indicada, que es preferiblemente un láser. La expresión "irradiación selectiva" se refiere a dirigir la energía del láser únicamente a regiones particulares localizadas del revestimiento y a la superficie subyacente. Estas regiones corresponden a la forma y el contorno de las marcas deseadas. El láser se opera preferiblemente como se describió previamente, es decir, a los niveles y velocidades de potencia indicados. La distancia de la fuente de láser desde la superficie a marcar varía dependiendo de la distancia focal del rayo láser. Generalmente, se pueden usar una o más lentes para enfocar el rayo láser, por ejemplo, a 3,81, 5,08 y 10,16 centímetros de la superficie. Para muchas aplicaciones de marcado, una distancia de aproximadamente 3,81 centímetros entre la lente y la superficie a marcar es apropiada para un láser de CO₂ como se describe en la presente memoria.
40

45 Como se explicó anteriormente, y aunque sin desear estar vinculado a ninguna teoría en particular, se cree que la exposición a energía láser relativamente alta da como resultado que el agente o agentes colorantes en partículas aumenten de temperatura. Las regiones de polímero en la superficie destinadas a marcar agente o agentes en partículas adyacentes se calientan después a una temperatura superior a su punto de reblandecimiento y preferiblemente por encima de su punto de fusión. El polímero fluido envuelve o rodea al menos parcialmente las partículas calientes y, al enfriar, retiene los agentes colorantes en partículas, dando así una apariencia coloreada u oscurecida a lo largo de la superficie en las regiones seleccionadas de irradiación con láser. El uso de partículas relativamente pequeñas también aumenta el área superficial total de las partículas y de ese modo aumenta el grado de absorción de energía. Además, la reducción del tamaño de partícula aumenta la relación entre área superficial y masa para una partícula dada. Las partículas que tienen altas relaciones de área superficial respecto a la masa de las partículas se pueden calentar más rápidamente y así exhibir incrementos de temperatura más rápidos al exponerlas a energía láser en comparación con partículas más grandes que tienen relaciones reducidas de área superficial respecto a la masa.
50

60 Otra técnica preferida para marcar con láser implica aplicar la composición de marcado a un miembro de transferencia, una cinta u otro sustrato flexible, permitiendo que la composición se seque, y luego poner en contacto la composición seca con la superficie que se marcará con láser. A continuación, se dirige un láser a la cinta, de modo que la energía del láser hace que la composición de marcado marque o incruste de otro modo la totalidad o una parte del agente o agentes colorantes dentro de la superficie que está siendo marcada. La cinta puede ser
65 transparente, opaca o translúcida. Preferiblemente, una cara de la cinta incluye adhesivo sensible a la presión para retener la cinta que contiene la composición de marcado seca sobre y contra la superficie a marcar.

No es necesario que se use una cinta o película adhesiva. En su lugar, se contempla que podría usarse casi cualquier película única o múltiple siempre que la película no interfiera con la composición de marcado después de la aplicación a la misma, y la energía del láser puede penetrar el espesor de la película para alcanzar la composición de marcado y provocar marcas en la superficie de interés.

5 Después del marcado con láser y la formación de las marcas deseadas en la superficie de interés, cualquier composición restante o en exceso se elimina preferiblemente.

10 Un método preferido de acuerdo con la invención utiliza una composición de la realización preferida aplicada para formar una capa o revestimiento sobre una superficie polimérica a marcar. El método también implica la selección y operación apropiada de un láser por el cual la luz láser pasa parcialmente a través de la capa o revestimiento y específicamente a través de la capa de partículas de pigmento, sin una cantidad excesiva de absorción de energía por el agente o agentes colorantes que destruiría o afectaría negativamente al colorante. Al menos una parte de la luz láser pasa a través de la capa o revestimiento y penetra en la superficie polimérica subyacente por lo que la luz y su energía asociada son absorbidas por el material polimérico dentro de al menos una región subyacente al revestimiento o capa, causando un aumento de temperatura del material polimérico por encima de la temperatura de transición vítrea del material polimérico y, preferiblemente, por encima del punto de fusión del material polimérico dentro de la región indicada. El aumento de la temperatura del material polimérico dentro de la región indicada provoca que el material polimérico se funda y fluya al menos parcialmente y de este modo encapsule y/o cree una fuerte unión entre el agente o agentes colorantes y el material polimérico.

20 Generalmente, de acuerdo con este método preferido, el láser se selecciona y/u opera para emitir luz de una longitud de onda y un nivel de energía apropiados. Las configuraciones de láser típicas son como se describen en la presente memoria.

25 En otro método preferido más de acuerdo con la invención, se utiliza una composición que comprende el pigmento funcionalizado previamente señalado y el láser se configura u opera de tal manera que durante la operación de marcado con láser, el material polimérico se funde suficientemente hasta un estado fluido de baja viscosidad. El material polimérico fluido se mezcla o al menos parcialmente se combina con el pigmento funcionalizado para formar in situ una dispersión del material polimérico en un estado fluido que tiene una carga o proporción de pigmento relativamente alta. Las relaciones de peso típicas entre pigmento y material polimérico (dentro de la región de material polimérico fundido) varían de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 90 %, y preferiblemente varían de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 %. Tras la irradiación con el láser, el material polimérico se calienta suficientemente de manera que el material presenta una viscosidad de aproximadamente 0,25 cps a aproximadamente 50.000 cps, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 cps a aproximadamente 10.000 cps.

40 Con respecto a los aspectos descritos anteriormente, se contempla que el uso de composiciones libres de componentes que absorben energía es particularmente preferido. Esto permite que la luz láser pase al menos parcialmente a través de la composición que contiene el agente o agentes colorantes y/o el pigmento sin que la composición absorba una cantidad excesiva de energía luminica. La luz láser puede pasar a través de la composición y penetrar en el material polimérico subyacente de la superficie del polímero a marcar. Preferiblemente, la luz láser, tras la penetración en el material polimérico, aumenta la temperatura del material polimérico de manera que el material se funde y fluye al menos parcialmente. Esto mejora significativamente la unión a lo largo de la interfaz de la composición y el material polimérico. En el caso de que la composición contuviera uno o más componentes que absorbieran energía excesivamente de la luz láser, el pigmento y/o el agente colorante experimentarían una degradación térmica como resultado del consiguiente aumento de la temperatura de la composición.

50 Aunque sin desear vincularse a ninguna teoría en particular, también se cree que el tamaño de partícula del agente o agentes colorantes y/o pigmento en la composición también es importante. Mediante la selección apropiada del tamaño de partícula, la luz láser se dispersa o se descompone de otra manera para calentar el pigmento sin degradación térmica a la vez que se permite que suficiente luz láser penetre en el material polimérico subyacente y se caliente ese material preferiblemente en un estado fluido.

55 Además, y sin estar ligado a ninguna teoría en particular, también se cree que las composiciones de la realización preferida que comprenden tensioactivo imparten o al menos promueven la superficie funcionalizada descrita previamente para las partículas de pigmento. La superficie del pigmento funcionalizado puede humedecerse de manera eficiente y permite que las partículas de pigmento migren hacia el material polimérico subyacente, que es fluido como resultado del calentamiento mediante la luz láser. Este fenómeno permite la formación in situ de una región altamente cargada de pigmento y material polimérico. En un aspecto particularmente preferido, también se prefiere que la composición utilizada para formar estas regiones altamente cargadas, esté libre de un soporte polimérico. Es decir, el uso de una composición que comprende pigmento y preferiblemente pigmento funcionalizado, y exenta de un soporte polimérico, permite que el pigmento altamente cargado humedezca más eficazmente el material polimérico fluido y calentado de baja viscosidad.

60

65

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Se formó una composición preferida de acuerdo con la presente invención combinando 12 gramos de SOLSPERSE 40.000 (dispersante), 10 gramos de DPP Pigmento Rojo 254 y 20 gramos de agua. Se formó otra composición preferida de acuerdo con la invención combinando 5 gramos de SILCO-SPERSE HLD 5/K (dispersante), 25 gramos de agua y 15 gramos de DPP Pigmento rojo 254.

10 Antes de formar las composiciones, el pigmento se mezcló y se sometió a una operación de reducción del tamaño de partícula durante 30 minutos en un agitador SKANDEX usando perlas de vidrio. Las perlas de vidrio se filtraron después de la dispersión de pigmento resultante. Las composiciones preferidas se pulverizaron uniformemente sobre diversas superficies plásticas y revestidas. Las superficies revestidas fueron luego marcadas con láser de CO₂ y láseres de fibra. Cualquier exceso de exceso de pulverización fue eliminado con agua de la superficie marcada con láser.

Ejemplos adicionales que ilustran otras composiciones aplicadas a diversas superficies poliméricas seguido de marcado con láser son los siguientes.

Ejemplo 2

20 Se aplicó una dispersión orgánica de ftalocianina azul sobre polipropileno. La superficie revestida se irradió selectivamente usando un láser de fibra para formar marcas de alto contraste.

Ejemplo 3

25 Se aplicó una dispersión orgánica de Pigmento rojo 254 sobre un chip moldeado acrílico. El chip revestido se marcó a continuación usando un láser de fibra.

Ejemplo 4

30 Se aplicó una dispersión orgánica de ftalocianina azul sobre un revestimiento de poliuretano de dos componentes. La superficie de poliuretano revestida se marcó con un láser de CO₂ y un láser de fibra.

Ejemplo 5

35 Se aplicó una dispersión orgánica de Pigmento rojo 254 sobre un revestimiento de poliuretano de dos componentes. La superficie de poliuretano se marcó con un láser de CO₂.

Ejemplo 6

40 Se combinaron Pigmento orgánico rojo 254, SOLSPERSE 40.000 y agua para formar una dispersión. La dispersión se aplicó a un revestimiento de poliuretano y polipropileno moldeado. La superficie revestida se irradió a continuación con láser de CO₂ y láser de fibra. Se produjeron marcas de alto contraste.

45

Ejemplo 7

50 Se combinaron Pigmento orgánico rojo 254, dispersante de silicona y agua para formar una dispersión. La dispersión se aplicó a un revestimiento de poliuretano y polipropileno moldeado. La superficie revestida se expuso después a láser de CO₂ y láser de fibra. Se produjeron marcas de alto contraste.

Ejemplo 8

55 Se aplicó una dispersión orgánica de ftalocianina azul sobre un chip moldeado acrílico. El chip revestido se irradió selectivamente usando un láser de CO₂ para formar marcas.

Ejemplo 9

60 Una composición de pigmento/dispersante/agua como se describe en la presente memoria también se pudo pulverizar sobre una cinta o película. La cinta revestida se pudo aplicar a continuación a una superficie de plástico e irradiarse. Tras marcar con láser, el color se transfiere a la superficie del polímero.

Ejemplo 10

65 Se aplicó una dispersión orgánica de Pigmento rojo 254 sobre nylon moldeado. Se formaron varias marcas de láser usando un láser de CO₂.

Ejemplo 11

5 Se preparó otra composición de acuerdo con la invención combinando 25 gramos de etanol como disolvente, 0,5 gramos de DISPARLON AQ-200 y 25 gramos de pigmento de aluminato de cobalto. Se formaron marcas con láser de fibra y CO₂ usando esta composición.

Ejemplo 12

10 Se preparó otra composición adecuada para formar efectos metálicos usando la composición indicada en el Ejemplo 11 pero reemplazando el pigmento de aluminato de cobalto con pigmentos normalmente usados para efectos metálicos.

Ejemplo 13

15 Se formó una composición para formar un efecto de mica perlada sobre un sustrato de polipropileno combinando 10 gramos de MEARLIN DYNACOLOR RB9639ZV19A de Engelhard-BASF, 25 gramos de etanol y 0,5 gramos de DISPARLON AQ-200. La composición se aplicó a una superficie polimérica a marcar. El sustrato y la composición aplicada sobre ellos se irradiaron selectivamente con luz procedente de un láser de CO₂ de 40 vatios. El sustrato marcado con láser exhibió un efecto perlado iridiscente.

Ejemplo 14

25 En este ejemplo, se realizó el marcado con láser utilizando un soporte de cinta. Se preparó una composición de marcado que contenía DPP Pigmento rojo 254, dispersante y agua. La composición de marcado se pulverizó a continuación sobre una cinta y se dejó secar. Una vez seco, la cara de la cinta que contiene la composición de marcado se puso en contacto con una superficie de plástico, tal como un chip de plástico. A continuación, se dirigió un láser de fibra a la cara cubierta de cinta de la superficie de plástico para marcar con láser la superficie de plástico. La cinta se eliminó de la superficie de plástico. Se formó una marca de alto contraste a partir de las partículas de pigmento que se habían incrustado en la superficie de plástico mediante la energía del láser.

30 A partir de la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología se harán sin duda evidentes muchos otros beneficios.

35 Todas las patentes, solicitudes publicadas y artículos indicados en este documento se incorporan aquí por referencia en su totalidad.

Se entenderá que una o más características o componentes de una realización descrita en la presente memoria se pueden combinar con una o más características o componentes de otra realización. Por lo tanto, la presente invención incluye cualquiera y todas las combinaciones de componentes o características de las realizaciones descritas en la presente memoria.

40 Como se describió anteriormente, la presente invención resuelve muchos problemas asociados con prácticas y composiciones previas. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la materia pueden realizar diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones de los componentes, los cuales se han descrito e ilustrado en la presente memoria con el fin de explicar la naturaleza de la invención, sin apartarse del principio y alcance de la invención, como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición para formar marcas o impresiones de al menos un agente colorante en forma de partículas encapsulado y retenido en una superficie polimérica tras la irradiación con láser, comprendiendo la composición:
- disolvente;
 al menos un agente colorante en forma de partículas;
 al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos;
- 10 en donde la composición está exenta de (i) un absorbedor de luz o un potenciador de la adsorción de luz y (ii) un soporte polimérico.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el disolvente es agua.
- 15 3. La composición de la reivindicación 2, en donde la composición comprende:
- de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 65 % de agua;
 de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 40 % de agente colorante; y
 de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 35 % de tensioactivo/dispersante.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que las partículas de agente colorante tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente colorante se selecciona del grupo que consiste en pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, pigmentos de efecto mica, pigmentos de efecto metálico y combinaciones de los mismos.
- 30 6. Un método para formar una marca, impresiones, un texto o un diseño sobre una superficie polimérica, comprendiendo el método:
- proporcionar una composición exenta (i) de un absorbedor de luz o un potenciador de la adsorción de luz, y (ii) un soporte polimérico, incluyendo la composición disolvente, al menos un agente colorante en forma de partículas y al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un dispersante y combinaciones de los mismos;
- 35 aplicar la composición a una superficie polimérica para formar un revestimiento;
 irradiar al menos una porción del revestimiento con luz láser de manera que las regiones de la superficie polimérica subyacentes al revestimiento aumenten de temperatura y al menos parcialmente encapsulen y retengan las partículas de agente colorante,
 en donde la irradiación no provoca la degradación térmica de las partículas de agente colorante.
- 40 7. El método de la reivindicación 6, en el que el disolvente es agua.
- 45 8. El método de la reivindicación 7, en el que la composición comprende de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 65 % de agua; de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 40 % de agente colorante; y de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 35 % de tensioactivo/dispersante.
9. El método de la reivindicación 8, en el que las partículas de agente colorante tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.
- 50 10. El método de la reivindicación 6, en el que la operación de aplicación incluye:
- proporcionar un miembro de transferencia que define una primera cara y una segunda cara dirigida en sentido opuesto;
 aplicar la composición a la primera cara del miembro de transferencia para formar un revestimiento;
 55 secar el revestimiento;
 poner en contacto el revestimiento seco con la superficie a marcar.
- 60 11. El método de la reivindicación 6, en el que la luz láser es de una longitud de onda y un nivel de energía tal que al menos una porción de la luz láser pasa a través del revestimiento y penetra en la superficie polimérica dentro de al menos una región subyacente al revestimiento, provocando así un aumento de temperatura de la superficie polimérica de manera que al menos una porción de las partículas de agente colorante en la composición estén al menos parcialmente encapsuladas y retenidas dentro de la superficie polimérica.
- 65 12. El método de la reivindicación 11, en el que el aumento de la temperatura de la superficie polimérica es hasta una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea de la superficie polimérica.

13. El método de la reivindicación 12, en el que el aumento de la temperatura de la superficie polimérica es hasta una temperatura mayor que el punto de fusión de la superficie polimérica.

14. El método de la reivindicación 6, en el que el agente colorante es un pigmento funcionalizado.

5 15. Un método para formar in situ una dispersión de material polimérico y partículas de pigmento funcionalizado, comprendiendo el método:

10 proporcionar una composición exenta (i) de un absorbedor de luz o de un potenciador de la adsorción de luz y (ii) un soporte polimérico, incluyendo la composición partículas de pigmento funcionalizado;
formar una capa o un revestimiento de la composición sobre una superficie de un material polimérico;
dirigir luz emitida desde un láser sobre la capa de la composición de modo que al menos una porción de la luz
15 pasa a través de la capa de la composición y penetra en el material polimérico dentro de al menos una región subyacente a la capa de la composición, provocando así un aumento de temperatura del material polimérico de modo que el material polimérico tenga una viscosidad de aproximadamente 0,25 cps a aproximadamente 50.000 cps, para formar de este modo una porción fluida del material polimérico;
permitir que al menos una porción de las partículas de pigmento funcionalizado se dispersen dentro de la porción fluida del material polimérico para formar así in situ una dispersión de material polimérico y partículas de pigmento funcionalizado.