

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 025**

51 Int. Cl.:

B41M 5/24 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2015** **E 15001405 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2946938**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento con láser de recubrimientos**

30 Prioridad:

23.05.2014 EP 14001813

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

18.09.2017

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**QUENZER, MATTHIAS y
KLEIN, SYLKE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 633 025 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

Procedimiento para el tratamiento con láser de recubrimientos

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento con láser de recubrimientos que contienen pigmentos de efecto, recubrimientos elaborados con el mismo, así como su aplicación en productos decorativos y de seguridad.

El uso de radiación láser para el tratamiento de plásticos se conoce desde hace tiempo y ha encontrado su aplicación en diversos sectores, p. ej. para marcado o para soldadura. Por marcado láser se entiende el marcado o la inscripción de plásticos y superficies de barniz con ayuda de un rayo láser intenso.

A partir de la bibliografía se conocen procedimientos para la inscripción con láser de sistemas en capas que se basan en fenómenos como el espumado o carbonizado de la matriz polimérica del sistema en capas, el carbonizado/oscurcimiento del aditivo láser (EP 1 215 233 B), la decoloración de los pigmentos de efecto (WO 2011/107271) y el cambio de color de aditivos termocrómicos o fotocromicos sensibles a láser.

Además, los marcados láser se pueden producir en un sistema en capas de barniz a través de la ablación de la capa superior de barniz. La ablación puede producirse a través de aditivos que absorben o reflejan la luz láser, los cuales se encuentran en la propia capa de barniz o en una capa de sacrificio aplicada debajo de la capa de barniz (T. Schauer, R. Maurer, H. Greisiger, Kunststoffe 9 (2008), pág. 102-107).

El documento W02004/045857 revela un procedimiento para modificar las características ópticas de un recubrimiento que contiene pigmentos de efecto que incluye la irradiación con un láser de IR de un recubrimiento que contiene un pigmento de efecto, un aglutinante y un componente que absorbe la radiación IR. Mediante el efecto de la radiación láser, el recubrimiento que contiene pigmentos de efecto se elimina de las zonas irradiadas del recubrimiento.

Pueden producirse imágenes y motivos tridimensionales en capas que contienen pigmentos de efecto a través de la modificación de la orientación espacial de los pigmentos de efecto en la capa como, por ejemplo, mediante estampación (US 4,675,212 y GB 2 272 848 A), orientación magnética (US 7,047,883 y EP 428 933 B1) o mediante el procedimiento conocido como Kiss-Printing (WO 2012/079674).

Sin embargo, todavía hace falta un procedimiento para manipular las propiedades del barniz, en particular para aplicar dibujos bien visibles y ricos en contraste en recubrimientos que contienen pigmentos.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto un nuevo procedimiento con el que se pueden manipular las propiedades ópticas de recubrimientos que contienen pigmentos de efecto y que es apropiado, en particular, para aplicar dibujos o marcados, p.ej., como característica de seguridad.

El objeto de la invención es un procedimiento para modificar las propiedades ópticas de un recubrimiento que contiene pigmentos de efecto que incluye la irradiación con un láser de IR de un recubrimiento (A) que contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR en el que, a través del efecto de la radiación láser, el componente que absorbe la radiación IR se elimina parcial o completamente de las zonas irradiadas del recubrimiento (A) y el pigmento de efecto se deja al descubierto parcial o completamente y el pigmento de efecto es un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido.

Al descubierto, en el sentido de la presente invención, significa que el pigmento de efecto no está cubierto ni tapado, o solo parcialmente, con el componente que absorbe la radiación IR.

Otros objetos de la invención son recubrimientos que contienen dibujos ópticos, preferentemente que se pueden obtener con el nuevo procedimiento, productos que contienen este tipo de recubrimientos, así como su uso en productos decorativos y de seguridad.

Con el procedimiento según la invención es posible modificar las propiedades ópticas de un recubrimiento. El procedimiento puede aplicarse en una superficie extensa para modificar el brillo o sparkle (destello) de un recubrimiento o en forma de imagen para conseguir un dibujo óptico.

Con el nuevo procedimiento se puede facilitar preferentemente un producto que en una de sus superficies, la cual puede estar compuesta por materiales variados, presente un recubrimiento que a su vez presente un dibujo como, por ejemplo, imágenes, marcados, inscripciones, etc. En particular, con la invención pueden obtenerse dibujos ricos en contraste, preferentemente tridimensionales.

Además, con el procedimiento pueden obtenerse dibujos permanentes y resistentes al desgaste. Sorprendentemente, se ha descubierto que con el nuevo procedimiento el aglutinante del recubrimiento preferentemente no se carboniza.

5 Una ventaja de la invención es que pueden modificarse las propiedades ópticas de un recubrimiento sin modificar los propios pigmentos de efecto. Además, al mismo tiempo, la orientación espacial de los pigmentos de efecto y/o la rugosidad de la superficie recubierta preferentemente no se modifica o, al menos, no considerablemente.

De forma ventajosa, con la invención puede obtenerse un dibujo bien visible y rico en contraste, pero que no se nota al tacto, preferentemente de aspecto tridimensional. En particular, con ello puede facilitarse una modificación del contraste y del efecto graduada con mucha precisión dentro de las zonas de la capa irradiadas con láser sin dañar el pigmento de efecto. Estos contrastes y tonos continuos graduados con precisión hacen posible incluso imágenes de calidad fotográfica a determinados ajustes del láser.

Es una ventaja especial de la presente invención que con el procedimiento según la invención se proporciona la posibilidad de obtener dibujos, preferentemente tridimensionales, en recubrimientos, el cual puede utilizarse sin grandes costes adicionales en aparatos ni técnicos para la obtención de dibujos, en caso necesario tridimensionales, en recubrimientos que contienen pigmentos de efecto.

15 En particular, con el procedimiento láser, preferentemente asistido por ordenador, puede obtenerse cualquier dibujo en un orden y frecuencia que puede elegirse libremente hasta la señalización individualizada por producto unitario sin tiempos de preparación costosos. Sin embargo, el procedimiento láser según la invención también puede utilizarse en una superficie extensa. Por tanto, la fabricación rápida y reproducible de artículos en serie decorativos o documentos de seguridad es posible mediante el procedimiento según la invención de una forma sencilla y económica. Incluso en capas finas como recubrimientos, barnices e impresiones, son posibles los marcados sin dañar significativamente las capas.

El procedimiento según la invención para modificar las propiedades ópticas de un recubrimiento que contiene pigmentos incluye preferentemente las siguientes etapas:

25 a) aplicación de un recubrimiento (A) que contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR sobre un sustrato, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido,

b) irradiación del recubrimiento (A) aplicado en la etapa a) con un láser de IR en la que, a través del efecto de la luz láser, el componente que absorbe la radiación IR se decolora, oxida y/o suprime, parcial o completamente,

30 c) en caso necesario, aplicación de una capa protectora (B) sobre el recubrimiento (A) tratado de acuerdo con la etapa b).

Así, un sustrato habitual, como se describe con más detalle a continuación, se provee en primer lugar de un recubrimiento que contiene el pigmento de efecto y el componente que absorbe la radiación IR y este, en caso necesario, se seca al aire correspondientemente y/o, en caso necesario, se seca y, en caso necesario, se endurece, se cuece o se cura. En caso necesario, el recubrimiento (A) y la capa protectora (B) pueden solidificarse simultáneamente.

40 Entonces, el dibujo, en caso necesario tridimensional, se marca con láser en el recubrimiento, lo cual, de acuerdo con los parámetros seleccionados del láser, produce la decoloración, oxidación y/o supresión parcial o total del componente del recubrimiento que absorbe la radiación IR. De esta forma el pigmento de efecto queda al descubierto parcial o completamente, es decir, no está tapado ni cubierto, o tan solo parcialmente, por el componente que absorbe la radiación IR.

En las zonas irradiadas con láser, el entorno modificado correspondientemente de forma óptica en cuanto a contraste alrededor de los pigmentos de efecto como, por ejemplo, fondos gradualmente más claros, y/o la reflexión de los pigmentos de efecto que no están orientados en paralelo a la superficie de la capa pueden hacer que el dibujo obtenido parezca tridimensional, lo cual todavía se intensifica mirándolo desde distintos ángulos de observación. Con esto, no se modifica la propia rugosidad superficial del recubrimiento.

Así, la energía del rayo láser y las características del recubrimiento que contiene pigmentos de efecto se determinan de modo que el componente que absorbe la radiación IR se elimina, preferentemente se suprime, oxida y/o decolora, parcial o completamente. Con esto, el pigmento de efecto queda al descubierto sin que se modifique el propio pigmento de efecto ni su orientación espacial en el recubrimiento.

Pueden utilizarse láseres de IR con una longitud de onda de 0,6 – 50 μm . Preferentemente se utilizan láseres de IR de la región del infrarrojo cercano (0,65 – 10,6 μm), por ejemplo, con la longitud de onda de 1064 nm. Preferentemente los láseres se hacen funcionar en modo de pulsación, en particular en frecuencias de pulsos de 40-100 kHz. Preferentemente la potencia del láser es > 20 %, en particular 30-50 %. La velocidad puede ser de 200-6000 mm/s. Se pueden utilizar los aparatos convencionales disponibles en el mercado, preferentemente el láser Nd:YAG y el láser YVO₄.

Un componente fundamental de la invención es un recubrimiento (A) que contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido. Este componente se elimina parcial o completamente con el láser. Preferentemente, a través del efecto de la radiación láser, el componente que absorbe la radiación IR se suprime parcial o completamente de las zonas irradiadas del recubrimiento (A) y el pigmento de efecto queda al descubierto parcial o completamente. También es posible que el componente que absorbe la radiación IR se decolore y/o se oxide parcial o completamente a través del efecto de la radiación láser. Esto puede suceder adicionalmente o en lugar de la supresión del componente que absorbe la radiación IR.

Con esto, se obtiene un dibujo, en caso necesario tridimensional, en el recubrimiento a través de la eliminación parcial o completa del componente que absorbe la radiación IR, preferentemente a través de supresión, en caso necesario también o solamente a través de decoloración y/u oxidación, y se hace visible mediante los efectos ópticos de los pigmentos de efecto. Con esto, la imagen del dibujo, en caso necesario tridimensional, está acentuada de una forma muy clara y rica en contraste y, a determinados ajustes, puede alcanzar calidades fotográficas sin que los pigmentos de efecto experimenten una desviación de su posición original.

Para el éxito de la presente invención, los efectos de color y/o de brillo que pueden conseguirse a través de los pigmentos de efecto no son decisivos en sí mismos. Más bien, el éxito según la invención se consigue a través de la modificación del efecto ópticamente perceptible de los pigmentos de efecto, preferentemente en forma de escamas, en los lugares del recubrimiento que se han irradiado con láser y, con ello, se han modificado en su contraste con el entorno a través de distintas escalas de luminosidad.

Además, mediante la eliminación del componente que absorbe la radiación IR a través de supresión, decoloración y/u oxidación, también se puede contribuir a la reflexión de los pigmentos de efecto que no están paralelos respecto a la superficie de la capa, es decir, que no reflejan en el ángulo de Bragg pero que a ángulos de observación planos ahora están en posición de reflexión y, por consiguiente, pueden proporcionar una impresión tridimensional.

Por lo tanto, en las zonas de la capa irradiadas con láser se intensifican los efectos ópticos de los pigmentos de efecto, intensificándose fundamentalmente, según el tamaño de las partículas y el tipo de pigmentos de efecto utilizados, efectos como el brillo de perla, el sparkling (destello) y/o el resplandor y/o modificándose el color de efecto, lo cual intensifica la impresión tridimensional sin modificar los propios pigmentos de efecto ni su orientación espacial en la capa. Preferentemente, mediante el efecto de la radiación láser pueden intensificarse el brillo de perla, el sparkling (destello) y/o el resplandor del recubrimiento (A).

Esto se puede medir en el aumento de los valores L o en el aumento de la Sparkling Intensity (intensidad de destello) S_i y del Sparkling Area (área de destello) S_a en la zona irradiada con láser.

En general, el efecto sparkling (destello) solo se percibe bajo irradiación solar directa y depende del ángulo de observación.

Por lo tanto, el registro metrológico del efecto sparkling (destello) se lleva a cabo bajo iluminación de la muestra con luces LED muy claras y bajo tres ángulos de iluminación distintos (15°, 45° y 75°) con el aparato Byk-mac i. En perpendicular respecto a la muestra, una cámara CCD de alta resolución toma cada vez una fotografía. Los pigmentos destelleantes se ven aquí en forma de puntos claros, se registran en la escala de luminosidad (= Sparkling Intensity S_i) correspondiente y en su superficie (Sparkling Area S_a) y se analizan con un programa de tratamiento de imágenes. La evaluación del efecto sparkling (destello) se lleva a cabo mediante la comparación de la muestra con un estándar estipulado. Por eso, los valores de medición se registran en forma de valores \square (BYK-Gardner Digital Katalog 2013 D "Das objektive Auge" N.º 1309 225 015 710, página 97).

Si los recubrimientos irradiados con láser se evalúan en cuanto al color, en general muestran valores L más elevados que las zonas no irradiadas con láser, puesto que el componente que absorbe la radiación IR se ha suprimido, decolorado y/u oxidado mediante el efecto del láser. Si se utiliza un pigmento de efecto con efecto sparkling (destello) como los del tipo Xirallic®, aumenta además también la Sparkling Intensity (intensidad de destello) S_i y el Sparkling Area (área de destello) S_a . En particular, se muestra una diferencia positiva que aumenta más, cuanto más plano es el ángulo de observación. Esto significa que en la zona irradiada con láser también entran en reflexión los pigmentos

de efecto que no están paralelos respecto a la superficie de la capa pero que se han dejado al descubierto a través del efecto del láser.

Como pigmentos de efecto se utilizan de acuerdo con la invención, pigmentos nacarados, pigmentos de interferencia, pigmentos de efecto metálico y/o pigmentos de cristal líquido.

- 5 Preferentemente, los pigmentos de efecto se utilizan con un soporte en forma de escamas, el cual comprende opcionalmente al menos un recubrimiento de un óxido metálico, oxihidrato metálico o sus mezclas, un óxido mixto metálico, subóxido metálico, oxinitruro metálico, fluoruro metálico o un polímero.

10 Los pigmentos nacarados se componen de escamas transparentes con un índice de refracción elevado y en una orientación paralela muestran un brillo de perla característico por reflexión múltiple. Aquellos pigmentos nacarados que también muestran colores de interferencia se denominan pigmentos de interferencia.

15 Aunque naturalmente también sean adecuados principalmente los pigmentos nacarados clásicos como escamas de TiO_2 , carbonato de plomo básico, pigmentos de BiOCl o pigmentos de brillo de plata, en el sentido de la invención se utilizan preferentemente como pigmentos de efecto pigmentos de interferencia o pigmentos de efecto metálico en forma de escamas, los cuales presentan sobre un soporte en forma de escamas al menos un recubrimiento de un óxido metálico, oxihidrato metálico o sus mezclas, un óxido mixto metálico, subóxido metálico, oxinitruro metálico, fluoruro metálico o un polímero.

El soporte en forma de escamas está compuesto preferentemente por mica natural o sintética, caolín u otro silicato en capas, por vidrio, borosilicato de calcio y aluminio, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , escamas de polímero. Se prefieren en especial soportes en forma de escamas de mica, vidrio, borosilicato de calcio y aluminio, grafito, SiO_2 , Al_2O_3 .

- 20 El tamaño del soporte en forma de escamas no es crítico en sí mismo. Por regla general, los soportes presentan un grosor de entre 0,01 y 5 μm , en particular entre 0,05 y 4,5 μm y de forma especialmente preferida de 0,1 hasta 1 μm . La extensión en la longitud o el ancho se encuentra generalmente entre 1 y 500 μm , preferentemente de 1 hasta 200 μm y en particular de 5 hasta 125 μm . Por regla general, poseen una relación de aspecto (relación del diámetro medio con el grosor de partícula medio) de 2:1 hasta 25000:1, preferentemente de 3:1 hasta 1000:1 y en particular de 6:1 hasta 250:1.

Las medidas mencionadas para los soportes en forma de escamas son válidas principalmente también para los pigmentos de efecto recubiertos utilizados de acuerdo con la invención, ya que, por lo general, los recubrimientos adicionales son de tan solo unos pocos cientos de nanómetros y, por lo tanto, no influyen fundamentalmente en el grosor o la longitud o el ancho (tamaño de las partículas) de los pigmentos.

- 30 Preferentemente, un recubrimiento aplicado sobre el soporte se compone de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos, subóxidos metálicos o fluoruros metálicos y, en particular, de óxidos metálicos incoloros o de color seleccionados entre TiO_2 , subóxidos de titanio, nitruros de titanio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CuO , NiO o sus mezclas.

Como fluoruro metálico se utiliza preferentemente MgF_2 .

- 35 Se prefieren en especial los pigmentos de efecto, los cuales presentan un soporte en forma de escamas de mica natural o sintética, vidrio, borosilicato de calcio y aluminio, SiO_2 , Al_2O_3 , y al menos un recubrimiento sobre el soporte, el cual se selecciona entre TiO_2 , subóxidos de titanio, nitruros de titanio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CuO , NiO o sus mezclas. En particular, son adecuados pigmentos de efecto en forma de escamas con un soporte de mica natural o sintética, SiO_2 o Al_2O_3 . Preferentemente, se pueden utilizar sustratos de 40 Al_2O_3 .

45 Los pigmentos de efecto pueden presentar una estructura multicapa en la que sobre un soporte no metálico se encuentran, una encima de otra, varias capas que preferentemente se componen de los materiales previamente mencionados y presentan distintos índices de refracción de forma que se encuentran respectivamente al menos dos capas de distinto índice de refracción alternativamente sobre el soporte, diferenciándose los índices de refracción de las capas individuales entre ellos en al menos un 0,1 y preferentemente en al menos un 0,3. Así, las capas que se encuentran encima del soporte pueden ser tanto incoloras como de color, principalmente transparentes, semitransparentes o también opacas.

- 50 Según el material del soporte utilizado y el tipo de capas aplicadas, los pigmentos de efecto obtenidos son también, con ello, incoloros o presentan un color propio o son principalmente transparentes, semitransparentes u opacos. Adicionalmente, a través del sistema de una o varias capas sobre un soporte también son capaces de proporcionar colores de interferencia más o menos intensos y brillantes.

Igualmente, pueden utilizarse como pigmentos de efecto los llamados LCP (Liquid Crystal Pigments) que están compuestos por cristales líquidos colestéricos, orientados y reticulados o también las escamas de polímero o metálicas denominadas pigmentos holográficos.

5 Los pigmentos de efecto descritos anteriormente pueden presentarse en los recubrimientos utilizados según la invención solos o como mezclas de dos o varios. Igualmente pueden utilizarse en mezcla con colorantes o pigmentos colorantes orgánicos y/o inorgánicos y/o en mezclas con mica no recubierta.

10 Así, la proporción en peso de los pigmentos de efecto, preferentemente pigmentos de efecto en forma de escamas, en el correspondiente recubrimiento con aglutinante se encuentra en general entre 1 y 35 por ciento en peso y preferentemente entre 3 y 30 por ciento en peso respecto a la concentración en masa de partículas del sistema en capas seco.

15 Como pigmentos de efecto pueden utilizarse, por ejemplo, los pigmentos funcionales, los pigmentos de interferencia o los pigmentos nacarados comerciales, los cuales se suministran con las denominaciones Iriodin®, Colorstream®, Xirallic®, Miraval®, Ronastar®, Biflair®, Minatec®, Lustrepak®, Colorcrypt®, Colorcode® y Securalic® de la empresa Merck KGaA, Mearlin® de la empresa Mearl, así como pigmentos de efecto ópticamente variables, Helicone® de la empresa Wacker, pigmentos holográficos de la empresa Spectratec, así como otros pigmentos de efecto comerciales. Se prefieren en especial los pigmentos Xirallic®.

20 Como otro componente fundamental, el recubrimiento según la invención (A) contiene al menos un componente que absorbe el IR. Se pueden utilizar preferentemente pigmentos que absorben el IR, en particular, pigmentos que absorben el IR oscuro. Los negros de carbón colorantes nanométricos o las ftalocianinas han demostrado ser especialmente adecuados y, de todos modos, ya se utilizan en muchas recetas de pintura como pigmentos colorantes. Encuentran aplicación, por ejemplo, los tipos de negro de carbón colorantes de Rhône Capital LLC y los tipos de azul Hostaperm® de la empresa Clariant, los tipos de azul Heliogen® de la empresa BASF, entre otros.

25 Así, la proporción en peso del componente que absorbe el IR se encuentra en general entre 0,1 y 10 por ciento en peso y preferentemente entre 0,2 y 5 por ciento en peso y, en particular, entre 0,5 y 3 por ciento en peso respecto a la concentración en masa de partículas del sistema en capas seco.

La preparación del recubrimiento para el recubrimiento (A) también contiene, además de los pigmentos de efecto y del componente que absorbe la radiación IR, al menos un aglutinante así como, opcionalmente, al menos un disolvente y, dado el caso, uno o varios excipientes.

30 Como aglutinantes entran en consideración en general aglutinantes convencionales para preparaciones de recubrimiento, en particular aquellos basados en nitrocelulosa, basados en poliamida, basados en acrílo, basados en butiral de polivinilo, basados en PVC, basados en PUR o mezclas adecuadas de estos, y en particular aglutinantes en base a temple con UV (temple radicalario o catiónico). Es obvio que para el procedimiento según la invención se seleccionan preferentemente aglutinantes para las preparaciones de recubrimiento que sean transparentes tras la solidificación de la capa correspondiente, de modo que los dibujos formados, en caso necesario tridimensionales, del recubrimiento (A) irradiado con láser se puedan reconocer ópticamente bien.

Si sobre una de estas capas debe aplicarse una capa protectora (B) sin pigmentos de efecto, esta contiene preferentemente un aglutinante igualmente transparente tras la solidificación. Esta capa protectora no se modifica a través del recubrimiento (A) irradiado con láser que se encuentra debajo. Los aglutinantes correspondientes son conocidos por el especialista y se pueden seleccionar de los aglutinantes anteriormente mencionados.

40 Además, la preparación de recubrimiento para el recubrimiento (A) y, en caso necesario, para la capa protectora (B) también contiene opcionalmente al menos un disolvente, el cual está compuesto de agua y/o disolventes orgánicos o de mezclas de disolventes orgánicos.

45 Como disolventes orgánicos pueden utilizarse todos disolventes normalmente utilizados en los procesos de recubrimiento mencionados, por ejemplo, alcoholes lineales o ramificados, compuestos aromáticos o ésteres de alquilo, como etanol, 1-metoxi-propanol, 1-etoxi-2-propanol, acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, etc., o sus mezclas.

50 Igualmente a la preparación o preparaciones de recubrimiento pueden añadirse aditivos corrientes en general como cargas, otros pigmentos colorantes o colorantes, estabilizadores de UV, inhibidores, retardantes de llama, lubricantes, dispersantes, redispersantes, antiespumantes, agentes de control de flujo, formadores de película, agentes de adhesión, aceleradores del secado, inhibidores del secado, fotoiniciadores, etc.

5 Es evidente que la preparación material concreta de la correspondiente preparación de recubrimiento y su viscosidad dependen del tipo de procedimiento de recubrimiento seleccionado y del correspondiente sustrato de recubrimiento. Así, el contenido de sólidos de la preparación de recubrimiento se ajusta según el procedimiento utilizado, la temperatura de recubrimiento, la velocidad de recubrimiento y el tipo de aglutinante, aditivos y tipo de sustrato de modo que la viscosidad de la preparación de recubrimiento sea suficiente para conseguir una aplicación lo más óptima posible de la preparación de recubrimiento con el correspondiente equipo de recubrimiento sobre el sustrato o sobre la primera capa. El ajuste de la viscosidad se realiza directamente en la máquina de recubrimiento y puede realizarse sin la intervención según la invención en base a los datos del fabricante de la preparación de recubrimiento o a los conocimientos del impresor o del experto en recubrimientos.

10 El presente procedimiento puede utilizarse para elaborar marcados sobre todas las superficies, preferentemente sobre superficies barnizadas o impresas. Puede utilizarse tanto con fines decorativos, como para la elaboración de características de seguridad. Los marcados elaborados con el procedimiento son adecuados tanto para zonas interiores como para zonas exteriores. Pueden elaborarse, por ejemplo, señalización, codificación, logotipos, denominación de tipo y otros marcados individuales. El procedimiento es especialmente adecuado también para el marcado de barnices, en particular, de barnices de automoción y barnices industriales.

15 Como sustratos para la elaboración del recubrimiento según la invención entran en consideración una multitud de sustratos, como los que se utilizan habitualmente para la elaboración de los más variados productos decorativos y productos de seguridad.

20 Así, en el sentido de la presente invención, el concepto producto decorativo comprende una amplia gama de materiales de embalaje, artículos de papelería, papeles especiales, materiales textiles, materiales de decoración, materiales publicitarios, materiales didácticos, artículos de broma, artículos de regalo, láminas o papeles de recubrimiento de muebles, así como materiales para el recubrimiento funcional y/o la decoración artística y señalización de edificios o partes de edificios, carreteras, letreros, coches y aviones, objetos de arte y similares. Son también productos especialmente preferidos según la invención, entre otros, los automóviles o piezas de automóviles.

25 En el sentido de la presente invención, como productos de seguridad se consideran, por ejemplo, etiquetas, entradas, pasajes, pasaportes, documentos de identidad, billetes, cheques, tarjetas de crédito, acciones, sellos postales, tarjetas chip, carnés de conducir, certificados, certificados de comprobación, bonos, precintas fiscales, matrículas de vehículos, adhesivos de derechos de peaje, pegatinas de ITV, placas de partículas en suspensión o sellos, por nombrar solo los productos típicos.

30 Como consecuencia, los sustratos utilizados según la invención se componen de materiales como papel, cartón, laminados, madera, metales, en particular láminas y chapas metálicas, polímeros, en particular láminas poliméricas, productos para la impresión de seguridad o materiales que contengan componentes de varias de estas sustancias. Como siempre en el caso de papeles, láminas poliméricas y sustratos metálicos, el sustrato puede tratarse previamente de forma opcional electrostáticamente y/o proveerse de una capa de imprimación y/u otra capa de fondo.

35 Evidentemente se prefieren en especial aquellos materiales de sustrato que se recubren normalmente mediante procedimientos de barnizado o impresión también en una cantidad elevada de unidades y mediante procedimientos continuos, por consiguiente todos los tipos de papeles y cartón así como láminas poliméricas o metálicas, chapas metálicas y materiales compuestos de dos o varios de estos.

40 Como procedimiento de aplicación para el recubrimiento (A) y también para la capa protectora (B) se dispone principalmente de todos los procedimientos que se utilizan habitualmente sobre los sustratos ya mencionados anteriormente, como por ejemplo, barnizados mediante pulverización, rociado, inmersión, pintura, enrollado, atomización electrostática (barnizado en polvo) y revestimiento de bobinas, procedimientos de impresión como huecograbado, impresión flexográfica, serigrafía, impresión offset así como procedimientos de recubrimiento de papel de los pigmentos en forma de escamas.

45 La aplicación de la preparación de recubrimiento sobre el sustrato puede realizarse, según el resultado deseado, sobre toda la superficie o sobre una parte de la superficie.

50 También es objeto de la presente invención un recubrimiento sobre un sustrato que contiene un dibujo ópticamente visible, en el que el recubrimiento contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR, y el componente que absorbe la radiación IR no está presente en las subzonas del dibujo óptico y el pigmento de efecto está al descubierto parcial o completamente en las zonas irradiadas, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido.

Se prefiere un recubrimiento en el que el componente que absorbe la radiación IR esté suprimido, oxidado y/o decolorado parcial o completamente en las subzonas del dibujo óptico.

Preferentemente, el dibujo ópticamente visible se consigue a través del distinto brillo de perla, sparkling (destello) y/o resplandor en las zonas irradiadas y no irradiadas del recubrimiento (A).

5 En particular, se prefiere un recubrimiento cuyo dibujo óptico no se aprecie al tacto.

Es también objeto de la presente invención el uso del recubrimiento según la invención como elemento decorativo, como elemento funcional o como característica de seguridad sobre un producto.

10 Es también objeto de la presente invención un producto que presenta una superficie que presenta un dibujo, preferentemente tridimensional, en un recubrimiento (A) sobre un sustrato de papel, un cartón, un laminado, madera, un polímero, un metal, una lámina polimérica, una lámina metálica, un producto para la impresión de seguridad o de un material que contiene componentes de varias de estas sustancias, y en el que opcionalmente el sustrato previamente se trata electrostáticamente y/o está provisto de una capa de imprimación y/u otra capa de fondo, y en el que el recubrimiento (A) presenta opcionalmente una capa protectora (B), en el que el recubrimiento (A) contiene al menos un pigmento de efecto, preferentemente un pigmento de efecto en forma de escamas, y al menos un componente que absorbe la radiación IR.

15 Este tipo de productos pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la invención descrito con anterioridad y presentan los dibujos, preferentemente tridimensionales, descritos con más detalle arriba.

20 También es objeto de la presente invención el uso de los productos elaborados de acuerdo con el procedimiento según la invención como o para materiales decorativos o productos de seguridad. Los detalles con respecto a esto ya se han descrito igualmente con anterioridad.

Es una ventaja especial de la presente invención que con el procedimiento según la invención se proporciona un procedimiento para la obtención de dibujos tridimensionales en recubrimientos, el cual puede utilizarse sin grandes costes en aparatos ni técnicos adicionales para la obtención de dibujos tridimensionales en recubrimientos que contienen pigmentos de efecto en forma de escamas.

25 Con el procedimiento láser asistido por ordenador puede obtenerse cualquier dibujo en un orden y frecuencia que puede elegirse libremente hasta la señalización individualizada por producto unitario sin tiempos de preparación costosos. Por tanto, la fabricación rápida y reproducible de artículos en serie decorativos o documentos de seguridad es posible mediante el procedimiento según la invención de una forma sencilla y económica.

30 En la descripción y en los ejemplos los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Todos los compuestos utilizados se conocen o son comerciales. Los ejemplos siguientes explican más detalladamente la presente invención sin limitar su ámbito de protección.

Ejemplos

Ejemplo 1:

35 Para preparar un sistema en capas que se aplique mediante rociado, se utiliza un sistema de barniz de restauración convencional con la siguiente receta.

1. Barniz que contiene el pigmento de efecto

2,64 % en peso Xirallic® Crystal Silver (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

34,90 % en peso Standard Thinner XB 383 (empresa DuPont)

16,23 % en peso barniz base Centari 6000 XB 165 (empresa DuPont)

40 46,23 % en peso barniz base negro oscuro Mix 571 (empresa Standox)

2. Barniz claro (opcional)

90 % en peso 1K-Hightec Clearcoat (empresa PPG)

10 % en peso diluyente Solvesso 100 (empresa Exxon Mobil Chemicals)

5 Primero se introduce el pigmento de efecto y se incorpora con el diluyente. A continuación se añaden las pastas de pigmento y, en caso necesario, los aglutinantes y se homogeneiza con un agitador de palas. Mediante la adición del diluyente se ajusta la viscosidad lista para rociar y se aplica el barniz sobre una chapa con una máquina de rociado de la empresa Oerter.

10 Después de secar al aire la capa de barniz, ahora se irradia con láser el dibujo deseado con los parámetros del láser descritos abajo. Por último, se aplica opcionalmente todavía otro barniz claro como capa protectora y el sistema en capas se cura en un horno a 130 °C durante 30 min.

Se obtienen dibujos bien visibles y ricos en contraste.

Ejemplo 2:

Para la elaboración de un sistema en capas que se aplica mediante rociado también pueden utilizarse en el barniz varios pigmentos de efecto o stylings de pigmentos de efecto con otros pigmentos colorantes.

15 Mientras que en el ejemplo 1 solo se utiliza un pigmento de efecto y negro de carbón como pigmento que absorbe el IR, se ensayan a modo de ejemplo las siguientes recetas de pigmentos con varios pigmentos de efecto y ftalocianinas.

Receta de pigmento 1

10,9 % en peso Colorstream® F20-00 WNT Autumn Mystery (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

5,1 % en peso Xirallie® SW Crystal Silver (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

20 1,3 % en peso TiO₂ Kronos 2310 (empresa Kronos)

0,7 % en peso negro de carbón FW 200 (empresa Rhône)

Receta de pigmento 2

10,8 % en peso Xirallie® SW Sunbeam Gold (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

7,8 % en peso verde Monastral Grün 6Y spez. (empresa Heubach)

25 3,6 % en peso azul Heliogen Blau 7080 (empresa BASF)

1,2 % en peso Bayferrox 3920 FF (empresa Lanxess)

0,9 % en peso negro de carbón FW 200 (empresa Rhône)

La incorporación de los pigmentos en el barniz, así como el barnizado por rociado, se llevan a cabo como en el ejemplo 1. Se obtienen dibujos bien visibles y ricos en contraste.

30 **Ejemplo 3:**

Para la elaboración de un sistema en capas que se aplica mediante un barnizado en polvo se elabora una mezcla denominada Dry-Blend de la siguiente preparación.

5 % en peso Iriodin® 9119 (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

95 % en peso negro Alesta IP Black (empresa DuPont)

35 Además, se pesan el barniz en polvo que contiene negro de carbón y el pigmento de efecto en un recipiente de plástico y, a continuación, se mezclan hasta que quede homogéneo en un mezclador de varilla.

Después del barnizado en polvo se cuece el barniz en polvo a 200 °C, 20 min. A continuación, se irradia con láser el dibujo deseado con los parámetros descritos abajo. Se obtienen dibujos bien visibles y ricos en contraste.

Ejemplo 4:

5 Para la elaboración de un sistema en capas que se aplica mediante un sistema de impresión se utiliza la siguiente receta para un colorante de serigrafía.

10 % en peso Xirallic® Crystal Silver (pigmento de efecto, empresa Merck KGaA)

5 % en peso negro Follmann FS 10-801 (empresa Follmann)

85 % en peso Follmann FS 10-931 acuoso (empresa Follmann)

10 El pigmento de efecto se introduce bajo agitación en el aglutinante de serigrafía y se transforma en un colorante de serigrafía homogéneo con la pasta de tinción negra. La serigrafía se realiza con una malla 61 T sobre distintos sustratos, como papel/papel fotográfico recubierto así como también sobre papel no recubierto. Después de irradiar con láser el dibujo deseado con los parámetros descritos abajo, se puede realizar opcionalmente una sobreimpresión con un barniz UV, por ejemplo, con el aglutinante Weilburger 363030. Se obtienen dibujos bien visibles y ricos en contraste.

15 Los siguientes parámetros láser se utilizan para un láser de IR de estado sólido (láser YVO₄, tipo Vmc 5) de la empresa Trumpf con la longitud de onda 1064 nm y la potencia media de 12 W en el modo de pulsos.

Parámetros del láser Escrito sobre planchas barnizadas por rociado (Fig. 1-3)

Ancho de vía: 0,05mm

Potencia: 35 %

20 Velocidad: 300 mm/s

Frecuencia de pulsos: 80 kHz

Parámetros del láser Imagen sobre planchas barnizadas por rociado (Fig. 4)

Resolución: 800ppp

Ancho de vía: 0,05mm

25 Potencia: 33%

Velocidad: 5000 mm/s

Frecuencia de pulsos: 100 kHz

Parámetros del láser Escrito sobre serigrafías (sustrato: papel fotográfico)

Ancho de vía: 0,05mm

30 Potencia: 40%

Velocidad: 2500 mm/s

Frecuencia de pulsos: 80 kHz

35 Si los dibujos irradiados con láser de las figuras 1-3 se evalúan respecto al color, en general muestran valores L más elevados que las zonas no irradiadas con láser, puesto que el pigmento oscuro de absorción de IR se decolora/oxida o suprime mediante el efecto del láser.

5 Si se utiliza un pigmento de efecto con efecto sparkling (destello) como los del tipo Xirallic[®], aumenta además también la Sparkling Intensity (intensidad de destello) S_i y el Sparkling Area (área de destello) S_a . En particular, se muestra una diferencia positiva que aumenta más, cuanto más plano es el ángulo de observación. Esto significa que en la zona irradiada con láser también entran en reflexión los pigmentos de efecto que no están paralelos respecto a la superficie de la capa pero que se han dejado al descubierto a través del efecto del láser.

En la tabla 1 se recopilan los valores diferenciales ΔL , ΔS_i y ΔS_a para zonas de recubrimiento irradiadas con láser en comparación con zonas no irradiadas con láser con los pigmentos de efecto Xirallic[®] Crystal Silver y Xirallic[®] Micro Silver para distintos ángulos de observación.

10 El ángulo de irradiación es de 45°. Los datos para los ángulos de observación se refieren a la diferencia respecto al ángulo de Bragg (Fig. 7).

Tabla 1: Valores diferenciales de los valores L, Sparkling Intensity (intensidad de destello) S_i y Sparkling Area (área de destello) S_a , determinados con un aparato de medición BykMac

$$(\Delta L = L_{\text{irradiado}} - L_{\text{no irradiado}}, \Delta S_i = S_i_{\text{irradiado}} - S_i_{\text{no irradiado}}, \Delta S_a = S_a_{\text{irradiado}} - S_a_{\text{no irradiado}})$$

Pigmento/ ángulo de observación	ΔL			ΔS_i			ΔS_a		
	15°	45°	110°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
Xirallic [®] Crystal Silver	8,15	11,82	10,22	6,22	36,50	43,57	-0,04	4,29	13,52
Xirallic [®] Micro Silver	6,03	8,32	5,41	1,92	12,82	20,21	-0,79	2,57	14,25

15 **Figuras**

Fig. 1 muestra una palabra escrita con láser en un recubrimiento que contiene el pigmento de efecto Xirallic[®] Crystal Silver (ángulo de exposición: 75°, ángulo de observación: 0°).

Fig. 2 muestra una palabra escrita con láser en un recubrimiento que contiene el pigmento de efecto Xirallic[®] Crystal Silver (ángulo de exposición: 45°, ángulo de observación: 0°).

20 **Fig. 3** muestra una palabra escrita con láser en un recubrimiento que contiene el pigmento de efecto Xirallic[®] Crystal Silver (fotografía a la luz del sol).

Fig. 4 muestra una imagen obtenida con láser en un recubrimiento que contiene el pigmento de efecto Xirallic[®] Crystal Silver.

25 **Fig. 5** muestra una fotografía de microscopio de la transición desde la zona irradiada con láser (arriba derecha) hasta la zona no irradiada con láser (abajo izquierda) con decoloración completa del negro de carbón.

Fig. 6 muestra una fotografía de microscopio de la transición desde la zona irradiada con láser (mitad inferior de la imagen) hasta la zona no irradiada con láser (mitad superior de la imagen) con desplazamiento del negro de carbón de las líneas irradiadas con láser en los bordes.

30 **Fig. 7** muestra la geometría de medición en un aparato BykMac para la determinación de los valores ΔL , ΔS_i , ΔS_a .

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para modificar las propiedades ópticas de un recubrimiento que contiene pigmentos de efecto que incluye la radiación con un láser de IR de un recubrimiento (A) que contiene al menos un pigmento de efecto y al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR en el que, a través del efecto de la radiación láser, el componente que absorbe la radiación IR se elimina parcial o completamente de las zonas irradiadas del recubrimiento (A) y el pigmento de efecto de las zonas irradiadas se deja al descubierto parcial o completamente y el pigmento de efecto es un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido.
- 10 **2.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que, a través del efecto de la radiación láser, el componente que absorbe la radiación IR se suprime, oxida y/o decolora parcial o completamente de las zonas irradiadas del recubrimiento (A) y el pigmento de efecto queda al descubierto parcial o completamente en las zonas irradiadas.
- 15 **3.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 2 caracterizado por que el recubrimiento (A) contiene al menos un pigmento nacarado y/o un pigmento de interferencia.
- 15 **4.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3 caracterizado por que la irradiación se lleva a cabo en forma de imagen y se obtienen dibujos, preferentemente tridimensionales.
- 20 **5.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4 caracterizado por que incluye las siguientes etapas
- 20 a) aplicación de un recubrimiento (A) que contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR sobre un sustrato, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido, y, en caso necesario, solidificación del recubrimiento (A),
- b) irradiación del recubrimiento (A) aplicado en la etapa (a) con un láser de IR,
- 25 c) en caso necesario, aplicación de una capa protectora (B) sobre el recubrimiento (A) tratado de acuerdo con la etapa b).
- 6.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5 caracterizado por que el recubrimiento (A) y la capa protectora (B) se solidifican simultáneamente.
- 7.** Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6 caracterizado por que como componente que absorbe la radiación IR se utilizan negros de carbón colorantes y/o ftalocianinas.
- 30 **8.** Recubrimiento sobre un sustrato que contiene un dibujo ópticamente visible, en el que el recubrimiento contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR, y el componente que absorbe la radiación IR no está presente en las subzonas del dibujo óptico, y el pigmento de efecto está al descubierto parcial o completamente en las zonas irradiadas, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido.
- 35 **9.** Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado por que el componente que absorbe la radiación IR está suprimido, oxidado y/o decolorado parcial o completamente en las subzonas del dibujo óptico.
- 10.** Recubrimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 8 a la 9 caracterizado por que el dibujo óptico no se aprecia al tacto.
- 40 **11.** Recubrimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 8 a la 10 caracterizado por que el dibujo ópticamente visible se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 7.
- 45 **12.** Recubrimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 8 a la 11 caracterizado por que el sustrato se trata de un papel, un cartonaje, un papel pintado, un laminado, un material textil, madera, un polímero, en particular, una lámina polimérica, un metal, en particular, una lámina metálica, un producto para la impresión de seguridad o de un material que contiene componentes de varias de estas sustancias, y en el que opcionalmente el sustrato previamente se trata electrostáticamente y/o está provisto de una capa de imprimación y/u otra capa de fondo.

13. Uso de un recubrimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 8 a la 12 como elemento decorativo, como elemento funcional o como característica de seguridad sobre un producto.
14. Producto que presenta una superficie que presenta un recubrimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 8 a la 12.
- 5 15. Producto que presenta una superficie que presenta un dibujo obtenido según un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 7 en un recubrimiento sobre un sustrato de papel, un cartón, un papel pintado, un laminado, un material textil, madera, un metal, en particular, una lámina metálica, un polímero, en particular, una lámina polimérica, un producto para la impresión de seguridad o de un material que contiene componentes de varias de estas sustancias, y en el que opcionalmente el sustrato previamente se trata electrostáticamente y/o está provisto de una capa de imprimación y/u otra capa de fondo y en el que el recubrimiento contiene al menos un pigmento de efecto, al menos un aglutinante y al menos un componente que absorbe la radiación IR y el componente que absorbe la radiación IR no está presente en las subzonas del dibujo óptico y el pigmento de efecto está al descubierto parcial o completamente en las zonas irradiadas, siendo el pigmento de efecto un pigmento nacarado, un pigmento de interferencia, un pigmento de efecto metálico y/o un pigmento de cristal líquido.
- 10
- 15 16. Uso de un producto de acuerdo con la reivindicación 14 o 15 como material decorativo o producto de seguridad.

Fig. 1:

Observación: 0°, exposición: 75°



Fig. 2:

Observación: 0°, exposición: 45°



Fig. 3:



Fig. 4:



Fig. 5:



Fig. 6:

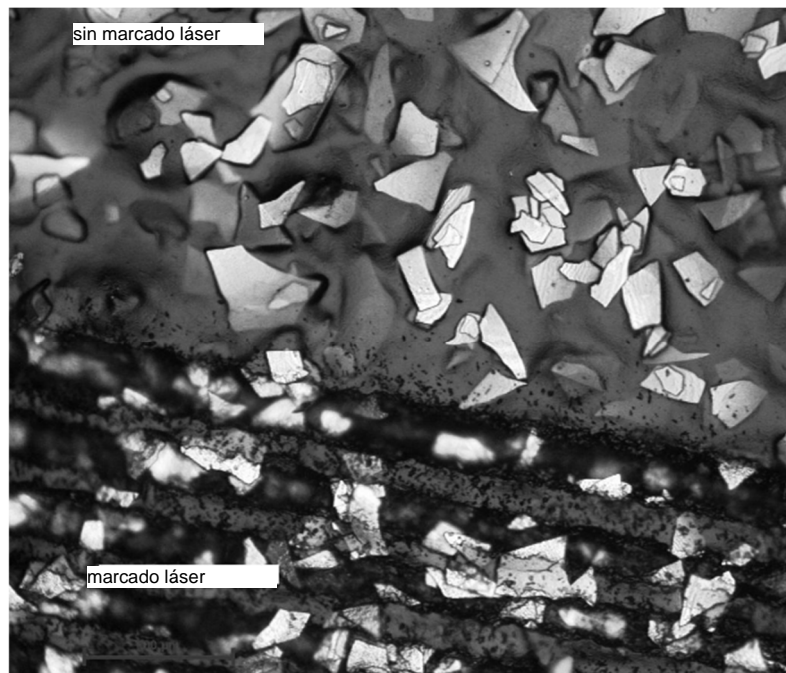


Fig. 7:

