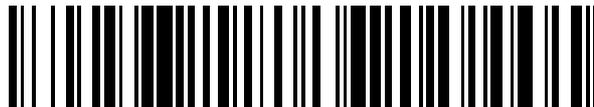


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 722**

51 Int. Cl.:

B41M 5/26 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
A01K 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2011 E 11700009 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2521653**

54 Título: **Poliuretano transparente, rotulable por láser**

30 Prioridad:

05.01.2010 EP 10150111

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

20.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;
DÜVEL, NICOLE y
GLINKA, ALEKSANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 722 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

Poliuretano transparente, rotulable por láser

La presente invención se refiere a un poliuretano transparente, rotulable por láser y preferentemente termoplástico, a su preparación y a su uso.

5 La identificación de bienes de producción se ha vuelto cada vez más importante en casi todos los sectores industriales. Así deben aplicarse con frecuencia por ejemplo datos de producción, datos de caducidad, códigos de barras, logotipos de empresa, números de serie etc. sobre estos artículos. Actualmente se realizan estas
10 marcaciones de manera múltiple aún con técnicas convencionales tales como impresión, acuñado, estampado y etiquetado. Sin embargo gana en importancia creciente la marcación sin contacto, muy rápida y flexible con láseres, en particular en productos y envases de plástico. Con esta técnica es posible aplicar marcas, por ejemplo rotulaciones gráficas tales como códigos de barras, con alta velocidad también sobre una superficie no plana. Dado que la rotulación se encuentra en el propio cuerpo de plástico, ésta es permanente, estable a la abrasión y segura frente a la falsificación.

15 Para la identificación con láser de plásticos se usan además de láseres de CO₂ cada vez más láser de Nd-YAG y láser de excímeros. Muchos plásticos tales como por ejemplo poliolefinas y poliestirenos, sin embargo no pueden marcarse en absoluto o sólo difícilmente con láseres sin una modificación adicional. Así por ejemplo un láser de CO₂, que emite luz en el intervalo de infrarrojos a 10,6 µm, produce en poliolefinas y poliestirenos incluso con muy altas potencias únicamente una marcación débil, apenas legible. En poliuretanos y poliésteres no se produce
20 igualmente ninguna interacción con láseres de Nd-YAG. Para obtener una buena marcación, el plástico ni debe reflejar completamente la luz láser ni debe dejarla pasar completamente, dado que no se produce entonces ninguna interacción. Por lo contrario con una absorción de energía demasiado intensa puede evaporarse el plástico en la zona irradiada, resultando entonces un grabado y ninguna identificación gráfica visible.

25 Se sabe hacer rotulable por láser plásticos, añadiéndoles correspondientes absorbentes, por ejemplo partículas de pigmentos absorbentes, como aditivos. La luz láser irradiada se convierte entonces en calor, de modo que aumenta intensamente la temperatura de las partículas de pigmentos en el intervalo de fracciones de segundos. Si mediante la luz láser absorbida se genera en una zona localizada de manera estrecha del plástico más calor del que puede emitirse al mismo tiempo al entorno, entonces se produce un calentamiento local intenso y o bien una carbonización del plástico o una reacción química del plástico y/o del absorbedor o una formación de gas, por ejemplo de CO₂. Estos procesos conducen a una modificación del color, transparencia y/o ángulo de refracción para la luz incidente y
30 con ello a una marcación del plástico.

Se sabe usar colorantes y pigmentos orgánicos para la modificación de plásticos para hacer que éstos puedan marcarse por láser.

35 El documento EP-A-684144 A1 describe una composición para la tinción de piezas de plástico mediante radiación láser, que contiene una mezcla de al menos un opacificante y al menos un compuesto cromógeno. A este respecto se seleccionan los opacificantes entre mica, TiO₂ en nanoescala y óxidos metálicos a base de óxido de antimonio.

El documento WO 01/00719 A1 describe una composición polimérica que contiene un polímero y un aditivo que permite la marcación por láser. Para ello se usa trióxido de antimonio con un tamaño de partícula > 0,5 µm en una concentración de al menos un 0,1 % en peso.

40 El documento WO 95/30546 A1 describe plásticos que pueden marcarse por láser, en particular poliuretanos termoplásticos que contienen pigmentos que están revestidos con dióxido de estaño dopado.

El documento WO 2006/065611 A1 describe un material de un poliuretano termoplástico, un óxido de bismuto opacificante y eventualmente un colorante y el uso de este material en una marcación por láser.

Los procedimientos mencionados anteriormente presentan al menos uno de los siguientes inconvenientes:

- 45 - se usan pigmentos cuyos tamaños de partícula se encuentran en el intervalo de µm (≥ 1000 nm) y que presentan por tanto una considerable dispersión en la zona espectral visible, que tiñen la matriz de plástico, tienen un color propio o se usan en concentraciones que provoca una tinción cubriente. Por consiguiente no pueden rotularse plásticos transparentes.
- La absorción del agente dopante no es máxima en la longitud de onda de láser usada para la identificación. Por consiguiente es necesaria una cantidad de uso más alta del agente dopante, que con frecuencia se
50 encuentra por encima del 0,1 %.
- El uso de agentes dopantes que contienen antimonio es indeseable debido a la carga de metales pesados indeseada de los plásticos dopados.
- Algunos de los pigmentos usados hasta ahora como agente dopante, tales como óxido de estaño dopado

con antimonio, son eléctricamente conductores. Mediante su uso se eleva la conductividad del plástico y por consiguiente se reduce su resistencia a las corrientes de fuga, lo que es desfavorable para determinadas aplicaciones.

5 La invención se basaba en el objetivo de facilitar materiales mejorados a base de poliuretanos preferentemente termoplásticos (TPU).

Es objeto de la invención un poliuretano preferentemente termoplástico (TPU), transparente que contiene un óxido de bismuto como medio de contraste y que puede rotularse por medio de radiación rica en energía, caracterizado porque el óxido de bismuto presenta un tamaño de grano promedio $< 1,5 \mu\text{m}$ y está contenido en una cantidad $< 0,5 \%$ en peso con respecto al poliuretano.

10 Por un poliuretano transparente se entiende en particular un poliuretano, preferentemente poliuretano termoplástico, en el que la transmisión de luz de una longitud de onda de 400 nm a 800 nm de una placa moldeada por inyección de 2 mm de espesor es $>$ que el 80 %, preferentemente $> 85 \%$, es más preferentemente $> 90 \%$ y de manera especialmente preferente $> 95 \%$.

15 El tamaño de grano se determina preferentemente por medio de microscopía de electrones de transmisión mediante medición de un corte de una probeta de poliuretano. El corte tiene a este respecto preferentemente un espesor de 2 mm. En caso del tamaño de grano promedio se trata preferentemente del promedio en número. En una forma de realización preferente presenta el óxido de bismuto un tamaño de grano promedio $< 0,5 \mu\text{m}$.

20 El óxido de bismuto significa preferentemente un compuesto de fórmula Bi_2O_3 . Está contenido en una cantidad inferior al 0,5 % en peso, con respecto al poliuretano y de manera especialmente preferente en una cantidad inferior al 0,1 % en peso en el poliuretano.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de poliuretanos transparentes rotulados preferentemente termoplásticos, caracterizado porque se irradia en forma de imagen el poliuretano preferentemente termoplástico de acuerdo con la invención con una radiación rica en energía.

25 Por irradiación en forma de imagen se entiende a este respecto que la irradiación se realiza de manera dirigida únicamente en sitios seleccionados, de modo que pueden generarse preferentemente números, letras u otras marcaciones.

30 La invención se refiere además a un poliuretano preferentemente termoplástico rotulado en forma de imagen, que puede obtenerse mediante rotulación en forma de imagen del poliuretano preferentemente termoplástico aún no rotulado de acuerdo con la invención. La invención se refiere en particular a un poliuretano preferentemente termoplástico, rotulado que está caracterizado porque es transparente en puntos no rotulados y presenta entre puntos rotulados y no rotulados un valor de contraste según la norma DIN66236 de al menos 68, preferentemente de al menos 70.

35 El óxido de bismuto usado preferentemente puede obtenerse libremente en el comercio, por ejemplo como óxido de bismuto (III) de la empresa Sigma-Aldrich. En una forma de realización preferente presenta las siguientes propiedades:

pureza: 99,9 %
tamaño de grano: $< 10 \mu\text{m}$

40 Si los óxidos de bismuto se encuentran en un granulado no adecuado, pueden llevarse mediante molienda y tamizado al tamaño de grano de acuerdo con la invención de 1500 nm a menos de 500 nm. El óxido de bismuto puede incorporarse en el poliuretano preferentemente termoplástico de varias maneras. Los tipos de incorporación preferentes son:

45 1. adición del óxido de bismuto a un componente de partida ya durante la preparación del poliuretano preferentemente termoplástico, preferentemente al poliisocianato o polioliol o alargadores de cadena.

50 2. Incorporación del óxido de bismuto en el poliuretano preferentemente termoplástico TPU-1 recién formado durante el procedimiento de extrusión o moldeado por inyección, por medio de un concentrado de óxido de bismuto en un poliuretano preferentemente termoplástico que contiene del 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 % en peso de óxido de bismuto. El poliuretano (TPU-2) usado en el concentrado es en una forma de realización preferente el mismo o esencialmente el mismo que TPU-1, sin embargo también es posible ajustar TPU-2 de manera algo más blanda.

En caso de los poliuretanos que van a usarse de acuerdo con la invención se trata preferentemente de poliuretanos termoplásticos (TPU). Éstos se conocen generalmente y su preparación se describe de manera múltiple. Ésta se

realiza habitualmente mediante reacción de isocianatos bivalentes y superiores o de correspondientes análogos de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos. La preparación se realiza según procedimientos habituales, preferentemente en el procedimiento directo (*one-shot*) o según el procedimiento de prepolímero, por ejemplo en moldes, en una prensa extrusora de reacción o también una instalación de cinta. El procedimiento de moldeo por inyección en reacción (RIM) representa un procedimiento de fabricación especial, que se usa preferentemente para la preparación de poliuretanos con un núcleo espumado o compacto y una superficie predominantemente compacta no porosa. El compuesto (I) y sus derivados son adecuados de manera ventajosa para todos estos procedimientos.

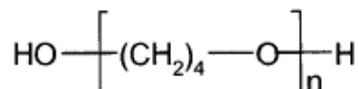
Los poliuretanos están constituidos en general por al menos un poliisocianato y al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato por molécula. Los poliisocianatos adecuados tienen preferentemente de 2 a 5 grupos NCO. Los grupos reactivos frente a grupos isocianato se seleccionan preferentemente entre grupos hidroxilo, mercapto, amino primario y secundario. A esto pertenecen preferentemente polioles bivalentes o superiores.

Poliisocianatos adecuados son isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Los diisocianatos aromáticos adecuados son en particular diisocianato de 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. Los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos comprenden en particular diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, 2-metil-pentametileno-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o 2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicro-hexilmetano. Ciertos ejemplos preferentes de isocianatos de funcionalidad superior son triisocianatos, por ejemplo trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, además los cianuratos de los diisocianatos mencionados anteriormente, así como los oligómeros que pueden obtenerse mediante reacción parcial de diisocianatos con agua, por ejemplo los biureth de los diisocianatos mencionados anteriormente, además oligómeros que pueden obtenerse mediante reacción dirigida de diisocianatos semibloqueados con polioles que presentan en promedio más de 2 y preferentemente 3 o más grupos hidroxilo.

Como componentes de polioliol se usan a este respecto para espumas duras de poliuretano que pueden presentar eventualmente estructuras de isocianurato, polioles de funcionalidad alta, en particular poliéterpolioles a base de alcoholes de funcionalidad alta, alcoholes de azúcar y/o sacáridos como moléculas de partida. Para productos de poliadición de poliisocianato flexibles, por ejemplo espumas blandas de poliuretano o materiales RIM, se prefieren poliéterpolioles 2- y/o 3-funcionales a base de glicerina y/o trimetilolpropano y/o glicoles como moléculas de partida como polioles y poliésterpolioles 2- y/o 3-funcionales a base de glicerina y/o trimetilolpropano y/o glicoles como alcoholes que van a esterificarse como polioles. Los poliuretanos termoplásticos se basan habitualmente en poliésterpolialcoholes y/o poliéterpolialcoholes predominantemente difuncionales, que presentan preferentemente una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,5, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1.

En caso del poliuretano se trata además del poliésterpoliuretano preferentemente de un poliéterpoliuretano, se prefiere especialmente un politetrahidrofurano-poliéterpoliuretano.

La preparación de los poliéterpolioles se realiza a este respecto según una tecnología conocida. Los óxidos de alquileo adecuados para la preparación de los polioles son en particular óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, y en particular óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse de manera individual, de manera alterna uno tras otro o como mezcla. Preferentemente se usan óxidos de alquileo que conducen a grupos hidroxilo primarios en el polioliol. De manera especialmente preferente se usan como polioles aquéllos que para terminar la alcoxilación se alcoxilaron con óxido de etileno y presentan con ello grupos hidroxilo primarios. Otros poliéteroles adecuados son politetrahidrofuranos y polioximetilenos. Los poliéterpolioles tienen una funcionalidad de preferentemente 2 a 6 y en particular de 2 a 3 y un peso molecular numérico medio (Mn) de 200 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 8000 g/mol. Los politetrahidrofuranos adecuados son compuestos de fórmula general



con $n = 2$ a 200, preferentemente de 3 a 150, y mezclas de los mismos. Estos politetrahidrofuranos presentan preferentemente un peso molecular numérico medio Mn en el intervalo de 200 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente de 250 g/mol a 8000 g/mol. Pueden prepararse politetrahidrofuranos adecuados mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, tales como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. El experto conoce procedimientos de preparación de este tipo.

Pueden prepararse poliésterpolioles adecuados en particular a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

Los poliésterpolioles tienen preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 2 a 3, y un peso molecular numérico medio (Mn) de 480 g/mol a 3000 g/mol, preferentemente de 600 g/mol a 2000 g/mol y en particular de 600 g/mol a 1500 g/mol.

5 Además puede comprender el componente polioliol también dioles o alcoholes superiores. Los dioles adecuados son glicoles con preferentemente de 2 a 25 átomos de carbono. A esto pertenecen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,5,2,2-dimetilpropanodiol-1,3,1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B) o 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol C).
10 Ciertos alcoholes superiores adecuados son por ejemplo alcoholes trivalentes (trioles), tetravalentes (tetroles) y/o alcoholes pentavalentes (pentoles). Éstos presentan por regla general de 3 a 25, preferentemente de 3 a 18 átomos de carbono. A esto pertenecen glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol y sus alcoxilatos.

15 Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede resultar ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes reticulantes, agentes de detención o eventualmente también mezclas de los mismos. Los agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes presentan preferentemente un peso molecular numérico medio (Mn) de 40 g/mol a 300 g/mol. Se tienen en consideración preferentemente dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxiethyl)-
20 hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas de partida. Los agentes de detención adecuados comprenden preferentemente alcoholes monofuncionales o aminas secundarias.

25 En una forma de realización especialmente preferente, el poliuretano de acuerdo con la invención está constituido por fases duras y fases blandas, en el que

a) las fases blandas están estructuradas de manera simétrica y se basan en polioles con un peso molecular numérico medio $M_n < 2000$ g/mol o no son simétricas y

b) las fases duras presentan un diámetro promedio < 700 nanómetros.

En una forma de realización preferente están constituidas según esto las fases blandas a) a base de poliéterpolioles.

30 Por poliuretanos preferentemente termoplásticos se entiende según esto también poliureas que pueden obtener de manera conocida mediante poliadición de diaminas y diisocianatos.

Los poliuretanos preferentemente termoplásticos de acuerdo con la invención pueden contener al menos un aditivo que preferentemente se selecciona entre colorantes, antioxidantes, fotoestabilizadores, desactivadores metálicos, agentes antiestáticos, sustancias de refuerzo y cargas, agentes que impiden el revestimiento, biocidas y agentes
35 antiestáticos.

El término colorante comprende en el contexto de la invención esencialmente sustancias colorantes orgánicas, por ejemplo compuestos orgánicos que presentan una fluorescencia en la parte visible del espectro electromagnético tales como sustancias colorantes fluorescentes. Son adecuados en principio todos los colorantes que permiten una
40 marcación por láser de piezas de plástico con adición de los mismos.

40 Como estabilizadores UV pueden usarse compuestos habituales en el comercio. El componente estabilizador puede añadirse en forma sólida o líquida antes, durante y tras la preparación del polímero. El componente estabilizador puede incorporarse antes, durante o tras la preparación del polímero.

Habitualmente, la composición polimérica de acuerdo con la invención contiene al menos un estabilizador UV en una
45 cantidad del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 2,5 % en peso y en particular preferentemente del 0,01 % al 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención puede contener además al menos un aditivo seleccionado entre antioxidantes, desactivadores metálicos, agentes antiestáticos, sustancias de refuerzo y cargas, agentes que impiden el revestimiento, biocidas y agentes antiestáticos.

50 Los poliuretanos preferentemente termoplásticos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para la identificación por medio de radiación rica en energía, en particular por medio de láser. La rotulación con el láser se realiza preferentemente de manera que la probeta se lleva a la trayectoria del haz de un láser, preferentemente de un láser pulsado. Se prefiere el uso de un láser de Nd-YAG. Además es posible una rotulación con un láser de excímeros, por ejemplo por medio de una técnica de máscara. Sin embargo pueden conseguirse los resultados deseados también con otros tipos de láser convencionales que presenten una longitud de onda en un intervalo de
55 alta absorción del absorbedor usado, tales como por ejemplo láseres de CO_2 . La marcación obtenida se determina

mediante el tiempo de irradiación (o número de pulsos en caso de láseres pulsados) y la potencia de la irradiación del láser así como del sistema de plástico usado. La potencia del láser usado depende del uso respectivo y puede determinarse sin más en el caso particular por el experto.

5 El uso de los TPU de acuerdo con la invención puede realizarse en todos los campos donde se usan hasta ahora procedimientos de impresión habituales para la rotulación de plásticos. Preferentemente pueden usarse cuerpos moldeados del TPU de acuerdo con la invención en la industria eléctrica, electrónica y automovilística. La identificación y rotulación de por ejemplo cables, conductos, molduras o piezas funcionales en el sector de calefacción, ventilación y refrigeración o interruptores, enchufes, palancas y empuñaduras, que están compuestos del TPU de acuerdo con la invención, pueden marcarse incluso en puntos de difícil accesibilidad con ayuda de la luz láser. Adicionalmente puede usarse el TPU de acuerdo con la invención debido a su baja proporción en metales pesados en envases en el sector de alimentos o en el sector de juguetes. Las marcaciones en los envases se caracterizan porque pueden aplicarse de manera permanente y resistente al rayado, de manera estable a procedimientos de esterilización posteriores y de manera puramente higiénica en el procedimiento de marcación. Pueden aplicarse imágenes de etiqueta completas de manera permanente sobre el envase para un sistema de múltiples vías. Otro campo de uso importante para la rotulación por láser son marcas de plástico para la identificación individual de animales, las denominadas etiquetas para ganado (*Cattle Tags*) o marcas en la oreja. Por medio de un sistema de código de barras se almacena la información que corresponde específicamente al animal. Ésta puede consultarse entonces en caso de necesidad de nuevo con ayuda de un escáner. La rotulación debe ser muy permanente, dado que las marcas permanecen parcialmente durante varios años en los animales.

20 Ejemplos

Sustancias de partida

Se usaron sustancias de partida de acuerdo con la siguiente tabla 1:

Tabla 1, sustancias de partida

Denominación	Composición química	Fuente
BiO	óxido de bismuto, Bi ₂ O ₃	Sigma-Aldrich
Iso	diisocianato de 4,4'-metilendifenileno	BASF
Poliol	politetrahydrofurano, Mn ¹⁾ : 1000, índice de OH: 111,1	BASF
KV	1,4-butanodiol, alargador de cadena	BASF
AO	antioxidante	BASF
1) Mn es el peso molecular numérico medio		

25 Preparación de óxido de bismuto

El óxido de bismuto se trituró antes de su uso en un molino de bolas y se homogeneizó y presentaba después de esto las siguientes propiedades:

Polvo blanco amarillento
Tamaño de grano promedio: < 500 nm

30 Preparación de un poliuretano termoplástico

PU1

35 En un cubo de hojalata de 2 l se pesaron 850 g de polioliol y 107,8 g de KV y se calentaron hasta 80 °C. A continuación se añadieron con agitación a 220 r/min 14 g de AO y 6,7 g de BiO. Tras una etapa de agitación de 2 min para la homogeneización se añadieron a la disolución 510 g de Iso y se agitó durante tanto tiempo (45 s) hasta que la disolución hubiera alcanzado una temperatura de 110 °C. A continuación se vertió la masa de reacción en una bandeja plana y se mantuvo a 125 °C en una placa de calefacción durante 10 min. Después se maleabilizó la corteza producida en una estufa durante 24 h a 100 °C.

PU2

40 En un cubo de hojalata de 2 l se pesaron 850 g de polioliol y 107,8 g de KV y se calentaron hasta 80 °C. A continuación se añadieron con agitación a 220 r/min 14 g de AO y 1,4 g de BiO. Tras una etapa de agitación de 2 min para la homogeneización se añadieron a la disolución 510 g de Iso y se agitó durante tanto tiempo (45 s) hasta

ES 2 438 722 T3

que la disolución haya alcanzado una temperatura de 110 °C. A continuación se vertió la masa de reacción en una bandeja plana y se mantuvo a 125 °C en una placa de calefacción durante 10 min. Después se maleabilizó la corteza producida en una estufa durante 24 h a 100 °C.

5 El material así fabricado se trituró y se procesó en una máquina de moldeo por inyección para obtener placas moldeadas por inyección de 2 mm.

Medición del valor de contraste

10 Las placas obtenidas se rotularon por medio de un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm de acuerdo con la tabla 2. Según esto se usó un láser de una potencia CW típica de 50 W y una potencia QS típica de 10 kW/pulso a 10 kHz. Las placas de TPU mostraron después una escritura oscura sobre fondo transparente, encontrándose la escritura “dentro de” la placa de prueba y no existiendo ningún defecto de superficie.

Tabla 2 valores de contraste

Muestra [placa moldeada por inyección]	Flujo de láser [A]	Frecuencia de pulso [kHz]	Contraste [norma DIN 66236]
PU1	26	3	71,5
PU2	30	4	70,5

Valor de contraste

15 Para el cálculo de los valores de contraste se consultó el punto más claro y el más oscuro de la rotulación y el fondo. En muestras transparentes se usó un fondo blanco.

$$\text{Valor de contraste según la norma DIN 66236} = \frac{\text{Fondo- rotulación}}{\text{Fondo}} \times 100$$

A partir de un valor de contraste de 70 se considera que los materiales se pueden rotular bien por láser.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano transparente que puede rotularse por medio de radiación rica en energía y contiene un óxido de bismuto como medio de contraste, **caracterizado porque** el óxido de bismuto presenta un tamaño de grano promedio $< 1,5 \mu\text{m}$ y está contenido en una cantidad $< 0,5 \%$ en peso con respecto al poliuretano.
- 5 2. Poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizado porque** es un poliuretano termoplástico (TPU).
3. Poliuretano según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el óxido de bismuto presenta un tamaño de grano promedio $< 0,5 \mu\text{m}$.
4. Poliuretano según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el óxido de bismuto tiene la fórmula Bi_2O_3 .
- 10 5. Poliuretano según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido por fases duras y fases blandas, en el que
 - a) las fases blandas están estructuradas de manera simétrica y se basan en polioles con un peso molecular numérico medio $M_n < 2000 \text{ g/mol}$ o no son simétricas y
 - b) las fases duras presentan un diámetro promedio < 700 nanómetros.
- 15 6. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** las fases blandas a) están constituidas a base de poliéterpolioles.
7. Procedimiento para la preparación de un poliuretano preferentemente termoplástico según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el óxido de bismuto se añade en forma de un concentrado en un poliuretano preferentemente termoplástico.
- 20 8. Procedimiento para la preparación de poliuretano preferentemente termoplástico, rotulado y transparente, **caracterizado porque** se irradia en forma de imagen un poliuretano preferentemente termoplástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores con una radiación rica en energía.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como radiación rica en energía se usa la radiación de un láser.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** se usa un láser de Nd:YAG.
11. Poliuretano preferentemente termoplástico, rotulado en forma de imagen que puede obtenerse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** es transparente en puntos no rotulados y entre puntos rotulados y no rotulados presenta un valor de contraste según la norma DIN 66236 de al menos 68, preferentemente de al menos 70.
- 30 12. Uso de poliuretano preferentemente termoplástico, rotulado en forma de imagen de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de marcas de identificación, en particular para animales.