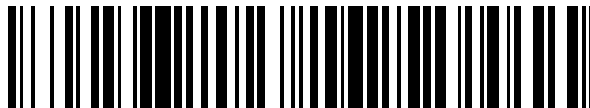


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 144**

51 Int. Cl.:

**C01G 29/00** (2006.01)

**B41M 5/26** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**B41J 2/44** (2006.01)

**C08K 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/003397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15106788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14824783 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3094594**

54 Título: **Pigmentos a base de compuestos de bismuto**

30 Prioridad:

**16.01.2014 DE 102014000359**

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

**09.07.2018**

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)**

**Frankfurter Strasse 250**

**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KNISS, HELGE BETTINA;**

**VAN DUIJNHOFEN, FRANCISCUS GERARDUS**

**HENRICUS y**

**GELISSEN, FRANCISCUS WILHELMUS MARIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 675 144 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

Pigmentos a base de compuestos de bismuto

La presente invención se refiere a pigmentos a base de compuestos de bismuto así como su uso, preferiblemente como aditivo que absorbe láser, así como un procedimiento para su fabricación.

5 La marcación para identificación de productos aumenta más y más su importancia en aproximadamente todas las ramas de la industria. Por ejemplo, frecuentemente es necesario aplicar fechas de fabricación, fechas de expiración, códigos de barras, logos de compañías, números de serie, etc. sobre partes plásticas o láminas plásticas flexibles. Estas marcaciones son ejecutadas actualmente de modo usual mediante el uso de técnicas corrientes, como impresión, estampado en caliente, otros procedimientos de estampado o etiquetado. Sin embargo, en particular para plásticos se da cada vez mayor valor a un procedimiento de marcación con láser, sin contacto, muy rápido y flexible. Con esta técnica se aplican impresiones gráficas, como por ejemplo códigos de barras, con elevada velocidad incluso sobre superficies no planas. Puesto que la marcación tiene lugar en sí misma en el objeto de plástico, es resistente a la abrasión de modo duradero.

15 En general se conoce que determinados materiales como polímeros, por ejemplo plásticos y resinas, por irradiación con luz láser absorben energía de la luz láser y pueden transformar esta energía en calor, en lo cual pueden inducir una reacción de cambio de color (=marcación) en el material. Se usan agentes de absorción de luz láser para mejorar la absorción de la misma, cuando es insuficiente la capacidad intrínseca de un polímero respecto a la absorción de luz láser.

20 Hasta ahora muchos plásticos, por ejemplo poliolefinas y poliestirenos, podrían ser marcados sólo difícilmente o no ser marcados con un láser. Un láser de CO<sub>2</sub>, que emite luz infrarroja en el intervalo de 10,6 μm, da como resultado sólo una marcación muy débil, escasamente legible sobre poliolefinas o poliestirenos, incluso con el uso de una elevada potencia. Para elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéster no existe ninguna interacción con láser de Nd-YAG, pero por uso de láser de CO<sub>2</sub> tiene lugar una estampación. No se permite que un plástico refleje o transfiera luz láser, puesto que entonces no ocurre una interacción. Así mismo, sin embargo no se permite que tenga lugar una fuerte absorción excesiva, puesto que en este caso se evapora el plástico y sólo permanece un realce. La absorción de radiación láser, y por ello de interacción con el material, depende de la estructura química de la composición y de la longitud de onda del láser usado. Frecuentemente se requiere usar aditivos adecuados como agentes de absorción, para hacer que el plástico pueda ser estampado con láser.

25 El agente de absorción exitoso debería exhibir un color inherente muy pálido y/o tener que ser usado sólo en muy bajas cantidades. A partir del estado de la técnica se sabe que el agente de contraste de óxido de triantimonio satisface tales criterios. Sin embargo, el trióxido de antimonio es tóxico y está en sospecha su carácter cancerígeno, y por ello para la estampación con láser, son deseables aditivos libres de antimonio.

30 A partir de la literatura se conocen aditivos libres de antimonio para estampación láser, como se describen por ejemplo en los documentos de patente WO 2011/083100 A1, WO 2011/050934 A2 y WO 2006/065611 A1. En el documento EP 1 190 988 B1 se divulgan compuestos que pueden ser estampados con láser, que contienen bismuto y por lo menos un metal adicional. El documento US 2007/029294 A1 está dirigido a la estampación con láser de polímeros, con compuestos de la fórmula MOCl, en la que M es As, Sb o Bi, así como con BiONO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BiOOH, BiOF, BiOBr, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o BiOC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Ackerman et.al., J.Solid State Chem., 1986, 62(1), 92-104 describen los elementos estructurales cristalográficos de un compuesto del tipo Bi<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub>Cl. El documento WO 35 2011/050934 A2 describe por ejemplo la estabilización de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante extrusión de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un polímero funcionalizado, de modo que el aditivo que contiene Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser incorporado a continuación en polímeros ("matriz") con un punto de fusión que está más arriba de 220 °C, por ejemplo en poliéster, poliamida o policarbonato. La desventaja de este método radica en que el aditivo de bismuto fabricado no puede ser usado de manera universal para toda matriz de polímero, es decir existe una inmiscibilidad de diferentes polímeros, por ejemplo con polietileno y poliamida.

40 La desventaja de aditivos a base de bismuto para marcación con láser es que no son adecuados para todo tipo de plástico. En determinados polímeros de matriz, los compuestos de bismuto muestran una fuerte coloración, cuando se usan elevadas temperaturas de trabajo, es decir > 220 °C. En estos casos no puede usarse Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como formador de color para la marcación con láser de polímeros de matriz, por ejemplo de poliamida, puesto que durante el procesamiento tiene lugar una reacción exotérmica (descomposición), que conduce a una extrema coloración del producto. El producto se torna oscuro y ya no se reconoce una marcación.

45 Por ello, es objetivo de la presente invención, preparar un pigmento que se basa en uno o varios compuestos de bismuto, en una forma que pueda ser incorporada de manera universal como aditivo, preferiblemente como aditivo láser, directamente en todo polímero, sin que tengan lugar reacciones de descomposición con la matriz de polímero. Preferiblemente, el pigmento debería ser incoloro para ser útil de manera universal como aditivo láser.

De manera sorprendente se encontró ahora que pigmentos a base de uno o varios compuestos de bismuto, que son recubiertos con  $TiO_2$  y a continuación son calcinados, no muestran reacciones de descomposición por incorporación en plásticos y además tampoco se observan dificultades en el procesamiento, como por ejemplo falta de miscibilidad. Esto se promueve mediante la formación de fases de  $Bi_aTi_bO_c$  durante la calcinación, como por ejemplo fases de  $Bi_2T_4O_{11}$ ,  $Bi_2Ti_2O_7$  y/o  $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,62}$ .

Con ello, son objetivo de la invención, pigmentos de la fórmula I



en las que

X es halógeno

10 a es 1-15

b es 1-5

c es 1-15,

m es 0-5

n es 1-5

15 o es 1-5

p es 0-5

x es 1-8,

y es 1-10.

20 Así mismo, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de los pigmentos de acuerdo con la invención, así como el uso de los pigmentos como aditivo, entre otros en colorantes, lacas, plásticos, colorantes para impresión así como en formulaciones cosméticas.

25 Como sustrato base entran en consideración todos los compuestos de bismuto no recubiertos de por sí conocidos por los expertos, como por ejemplo  $Bi_2O_3$ ,  $BiOCl$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $BiONO_3$ ,  $Bi_2O_2CO_3$ ,  $BiOOH$ ,  $BiOF$ ,  $BiOBr$ ,  $BiOC_3H_5O_7$ ,  $Bi(C_7H_5O_2)_3$ ,  $BiPO_4$ ,  $Bi_2(SO_4)_3$ ,  $Bi_aM_bO_c$  (con  $M = Zn, Ti, Fe, Cu, Al, Zr, P, Sn, Sr, Si, Y, Nb, La, Ta, Pr, Ca, Mg, Mo, W, Sb, Cr, Ba, Ce$  y  $a = 0,3-70, b = 0,05-8$  y  $c = 1-100$ ). Son sustratos base particularmente preferidos  $Bi_2O_3$ , además  $BiOCl$ ,  $BiOOH$ ,  $BiOF$  y  $BiOBr$ . De modo muy particular, como sustrato se prefiere que el  $Bi_2O_3$ .

En sí mismo, el tamaño del sustrato base no es crítico y puede ser ajustado a su respectivo propósito de aplicación. Por regla general los compuestos de bismuto están presentes como partícula y tienen un tamaño de partícula de  $0,001 - 100 \mu m$ , preferiblemente de  $0,005 - 50 \mu m$ , y en particular de  $0,01 - 10 \mu m$ .

30 Todos los compuestos de bismuto conocidos por los expertos pueden ser usados, independientemente de la forma en la partícula. La forma del sustrato no es crítica y puede tener por ejemplo forma de esfera, oval, de barras, de placas o no tener forma.

El  $Bi_2O_3$  es obtenible comercialmente, por ejemplo de la compañía 5N Plus Lübeck GmbH, Alemania (anteriormente MCP-HEK GmbH), de Poch S.A., Polen o de Merck Millipore GmbH, Alemania.

35 El recubrimiento del sustrato base con  $TiO_2$  ocurre preferiblemente por química húmeda, en la que pueden usarse los procedimientos de recubrimiento por química húmeda desarrollados para la fabricación de pigmentos de brillo perlino. Además, el recubrimiento de  $TiO_2$  puede ocurrir también en un reactor de lecho turbulento mediante recubrimiento en fase gaseosa, en el que pueden aplicarse de manera correspondiente por ejemplo los procedimientos propuestos en los documentos EP 0 045 851 A1 y EP 0 106 235 A1, para la fabricación de pigmentos de brillo perlino.

40 Para la aplicación de dióxido de titanio se usa preferiblemente el procedimiento descrito en el documento US 3,553,001. Al respecto, se añade preferiblemente a una suspensión del sustrato calentada a aproximadamente  $50-100 \text{ }^\circ C$ , en particular  $70-80 \text{ }^\circ C$ , lentamente una solución acuosa de una sal inorgánica de titanio y se mantiene constante el valor de pH en  $0,5$  a  $5$ , en particular  $1,5$  a  $2,5$  mediante dosificación simultánea de una base, de modo que precipita el correspondiente hidrato directamente sobre el sustrato, sin que ocurran precipitaciones secundarias.

A continuación se separan los sustratos recubiertos, se lavan y se secan a 50 - 150 °C por regla general por 6 - 18 h y se calcinan a 300 - 815 °C, preferiblemente a 500 - 800 °C, por regla general por 15 min - 2 h.

5 La fracción de cantidad de TiO<sub>2</sub> referida al sustrato es preferiblemente 0,1-200 %, en particular 5-100 % y de modo muy particular preferiblemente 10-50 %. Dependiendo de la forma y tamaño del sustrato empleado, la capa de TiO<sub>2</sub> exhibe preferiblemente espesores de capa de 1 - 500 nm, en particular preferiblemente de 1 - 300 nm.

De modo opcional, pueden dotarse los pigmentos de acuerdo con la invención aún con una o varias capas adicionales, para alcanzar los efectos de color, a modo de ejemplo.

10 Es decisivo para la estabilización de los compuestos de bismuto, el proceso de calcinación después de la deposición con TiO<sub>2</sub>. La temperatura de calcinación es preferiblemente ≥ 300 °C. Después del proceso de calcinación, el pigmento final exhibe una o varias fases mixtas.

Los pigmentos de acuerdo con la invención preferidos particularmente, contienen uno o varios compuestos elegidos de entre el grupo de los siguientes compuestos de bismuto:

- Bi<sub>2</sub>T<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

- Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

15 - Bi<sub>1,74</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6,62</sub>.

Los pigmentos preferidos de modo muy particular contienen las siguientes fases mixtas:

- BiOCl, Bi<sub>2</sub>T<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, TiO<sub>2</sub> o

- BiOCl, Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o

- BiOCl, Bi<sub>1,74</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6,62</sub> o

20 - BiOCl, Bi<sub>2</sub>T<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.

Los pigmentos de acuerdo con la invención están presentes como partículas y tienen preferiblemente tamaños de partícula de 0,01 - 100,5 μm, preferiblemente de 0,02 - 50 μm, y en particular de 0,01 - 10 μm.

25 Los pigmentos de acuerdo con la invención están presentes como partículas y pueden ser usados con todos los pigmentos conocidos que dan efecto, pigmentos convencionales de absorción y/o pigmentos funcionales, en mezcla en todos los medios conocidos de aplicación y, dependiendo de la composición de la mezcla, dan como resultado excepcionales efectos de color y aplicación, por ejemplo para la marcación con láser de partes plásticas.

30 Los pigmentos de acuerdo con la invención pueden ser aplicados en lacas, por ejemplo lacas para autos e industriales tanto a base de solvente como también a base de agua, y lacas en polvo, en plásticos, colorantes para impresión, esmaltados cerámicos o formulaciones cosméticas. También pueden ser usados en forma de preparaciones (perlas, pastas, empastes), por ejemplo para el uso en colores para impresión o plásticos.

De modo particular se prefiere el uso de los pigmentos de acuerdo con la invención en plásticos con un punto de fusión que es por lo menos tan alto como el del plástico usado, preferiblemente > 220 °C.

35 Por ello, la presente invención se refiere también a una composición que puede ser marcada por láser, que contiene un polímero de matriz y contiene el pigmento de acuerdo con la invención. El pigmento es usado preferiblemente en concentraciones de 0,05 - 5 % en peso, en particular de 0,1- 2 % en peso y de modo muy particular preferiblemente de 0,2 - 1 % en peso, referidas al polímero de matriz que va a ser marcar.

40 Todos los polímeros de matriz conocidos como por ejemplo plásticos, aglutinantes, resinas, etc. pueden ser usados para la marcación por láser y aplicación por soldadura con láser. Los plásticos adecuados son termoplásticos y duroplásticos como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifenilenoéter, poliácrlato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilacetato (PVAC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero injerto de ABS, polibutilentereftalato (PBT), polietilentereftalato (PET), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), policarbonato (PC), polietersulfona, polietercetona, poliuretano termoplástico (TPU), elastómero termoplástico (TPE), resina de epóxido (EP), resina de silicona (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de fenolformaldehído (PF), resina de urea formaldehído (UF), resina de melamina (MF) y copolímeros de ellos y/o mezclas de ellos. El polímero puede ser también un copolímero o copolímero de bloque, etc. También pueden estar presentes aditivos convencionales y adecuados.

El plástico es marcado o soldado como sigue, por medio de irradiación láser adecuada.

El método de marcación con láser es tal que la muestra es colocada en la ruta óptica de un rayo láser pulsante, preferiblemente un láser Nd:YAG. La marcación puede ocurrir también con un láser de CO<sub>2</sub>, por ejemplo usando una técnica de enmascaramiento. Pueden alcanzarse también los resultados deseados con otros tipos convencionales de láser, cuya longitud de onda está dentro del intervalo de alta absorción de las microesferas usadas. La marcación obtenida está determinada por la duración de la irradiación (o número de pulsos en el caso de un láser pulsante) y por la potencia emitida por el láser así como por el sistema de polímero usado. La potencia del láser usado depende de la aplicación específica y en un caso específico puede ser determinada como tal por un experto.

5 En la marcación con láser, el láser usado tiene en general una longitud de onda en un intervalo de 157 nm a 10,6 μm, preferiblemente en un intervalo de 532 nm a 10,6 μm. Son ejemplos que pueden ser mencionados, un láser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm) y un láser Nd:YAG (1064 nm, 532 nm o 355 nm) así como un láser pulsante de UV. Los láser de excimer exhiben las siguientes longitudes de onda: láser de excimer de F<sub>2</sub>: 157 nm, láser de excimer de ArF: 193 nm, láser de excimer de KrCl: 222 nm, láser de excimer de KrF: 248 nm, láser de excimer de XeCl: 308 nm, láser de excimer de XeF: 351 nm así como láser de frecuencia múltiple de Nd:YAG: longitudes de onda de 355 nm (triple frecuencia) o 265 nm (frecuencia múltiple). De modo particular se prefiere el uso de láser de Nd:YAG (1064 o 532 nm) y láser de CO<sub>2</sub>. Las densidades de energía de los láser usados están en general dentro de un intervalo de 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> a 50 J/cm<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> a 10 J/cm<sup>2</sup>.

10 Si se usan láser pulsantes, la frecuencia de pulso está en general dentro de un intervalo de 1 a 150 kHz. Los láser correspondientes, que pueden ser usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, están disponibles comercialmente.

La marcación con el láser es conducida preferiblemente introduciendo el objeto en la ruta óptica de un láser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm) o un láser pulsante, preferiblemente un láser de Nd:YAG o Nd:YVO<sub>4</sub>.

15 Los pigmentos de acuerdo con la invención pueden ser usados en cualquier ámbito, en el cual se usaron hasta ahora procesos convencionales de impresión, para inscripción o marcación de polímero de matriz. Casi todos los objetos plásticos pueden ser obtenidos en una forma que puede ser marcada con láser o inscrita con láser. Todo tipo de objeto que consiste en un polímero de matriz como un plástico, puede ser dotado con fechas de función, códigos de barras, logos, gráficas, imágenes y códigos de identificación. Además, pueden encontrar aplicación por ejemplo

- 20 - en equipamiento medicinal como cánulas, recipientes para muestras de tejidos o líquidos, agujas, vasijas, tapas, catéteres,
- en el campo automotriz por ejemplo en recipientes para líquidos, cableado, componentes,
- en el ámbito de telecomunicaciones y energía y electricidad por ejemplo para partes frontales de sistema global para telecomunicaciones móviles, teclados, microinterruptores,
- 25 - en aplicaciones para seguridad e identificación como por ejemplo tarjetas de crédito, tarjetas de identificación, marcas para identificación de animales, etiquetas, tiras de seguridad,
- en aplicaciones de mercadeo como por ejemplo logos, decoración sobre corchos, pelotas de golf, artículos promocionales,
- en empaques como por ejemplo láminas de una y varias capas, frascos, tapas y cierres, incluyendo tapas rosca para frascos, cierres de seguridad y corchos sintéticos.

30 Por ejemplo pueden usarse moldes de plástico, que contienen el pigmento de acuerdo con la invención, en la industria eléctrica, la industria electrónica e industria de automotores. Con ayuda de los láser es posible generar marcaciones de identificación o marcaciones con inscripción incluso en posiciones, en las cuales es difícil el acceso, por ejemplo sobre cables, tuberías, cintas decorativas o partes funcionales en el sector de la calefacción, aireación y enfriamiento o sobre interruptores, enchufes, palancas o manijas. El sistema de polímero de acuerdo con la invención que contiene pigmentos de la fórmula I puede ser usado también para empaques en el sector de productos alimenticios y bebidas o en el sector de los juguetes. Para las marcaciones sobre el empaque son estables a los jirones o arañazos, estables frente a procesos de esterilización posteriores y pueden usarse de una forma higiénicamente limpia en el proceso de marcación. Pueden aplicarse motivos de etiqueta completa de manera duradera sobre empaques de sistemas reutilizables. Otro sector importante de aplicación de la marcación con láser es la marcación de plásticos para generar marcaciones de identificación individual para animales, que son conocidas como marcas para oreja de vacunos o sólo marca para orejas. Las informaciones específicas relacionadas con el animal son almacenadas mediante un sistema de códigos de barras. Según la necesidad,

puede accederse de nuevo a ellas con ayuda de un escáner. La marcación tiene que ser extraordinariamente estable, puesto que algunas marcas permanecen varios años en los animales.

Con ayuda de los pigmentos de acuerdo con la invención, en la marcación láser se alcanzan marcaciones oscuras en el polímero o el plástico, en los que la marcación exhibe un elevado contraste asociado con una elevada agudeza de borde.

La soldadura por láser con el pigmento de acuerdo con la invención puede ser ejecutada en todos los campos, en los que se usaron procedimientos convencionales de ensamble y en los cuales hasta ahora no era posible usar el proceso de soldadura debido a polímeros porosos al láser o colores pálidos. El proceso de soldadura para plásticos porosos al láser representa también una alternativa a los procedimientos corrientes de ensamble, por ejemplo soldadura por alta frecuencia, soldadura por vibración, soldadura por detrás sonido, soldadura por aire caliente o también adhesión de partes plásticas.

Los siguientes ejemplos son concebidos para aclarar la invención, sin limitarla. Los datos de porcentajes se refieren, cuando no se indica de otro modo, al peso.

### Ejemplos

#### 15 **Ejemplo 1 (100 % de $\text{TiO}_2$ referido al sustrato; temperatura de calcinación 750 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2  $\mu\text{m}$ , compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (400 g de solución de  $\text{TiCl}_4$ ; w= 60 % disuelto en 350 g de agua completamente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota, de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 12 h, se calcina 0,5 h a 750 °C, se tamiza a través de una criba de 100  $\mu\text{m}$  y se examina con ayuda de XRD.

El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado mediante un extrusor, en poliamida al 0,25 %. Se moldea entonces este compuesto en una máquina de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas placas se realizan marcaciones con un láser de Nd:YAG (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 500-5000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-100 kHz) de una malla de prueba, con la cual puede presentarse un ancho grande de banda de diferentes ajustes de láser, respecto a energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del ejemplo 1 muestra al respecto a lo largo de casi todo el espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra homogénea de contraste sobresaliente.

#### **Ejemplo 1 de comparación:**

Incorporación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en poliamida

Se incorpora  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2  $\mu\text{m}$ , compañía 5N Plus Lübeck GmbH) por medio de un extrusor, al 1 % en poliamida. Ya en el procesamiento en el extrusor, ocurren reacciones de descomposición y surge un producto de color oscuro a negro.

El "compuesto" es entonces moldeado en una máquina de moldeo por inyección hasta placas de prueba marrón oscuro a negro. Sobre estas placas con un láser de Nd:YAG (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 500-5000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-100 kHz) se realiza marcación de una malla de prueba. El contraste de la marcación oscura sobre la base oscura es escasamente reconocible con el ojo.

#### 40 **Ejemplo 2 (12.5 % de $\text{TiO}_2$ referido al sustrato; temperatura de calcinación 600 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2  $\mu\text{m}$ , compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (50 g de solución de  $\text{TiCl}_4$ ; w=60 % disuelto en 44 g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 15 h, se calcina por 0,5 h a 600 °C, se tamiza a través de una criba de 100  $\mu\text{m}$  y se examina con ayuda de XRD.

El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado mediante un extrusor, al 0,5 % en poliamida. Se moldea entonces este compuesto en una máquina de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas placas, con un láser de Nd:YAG (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 500-5000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-100 kHz) se realiza marcación de una malla de prueba, con la cual puede presentarse un ancho grande de banda de diferentes ajustes de láser, respecto a energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del ejemplo 2 muestra al respecto a lo largo de casi todo el espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra homogénea de contraste sobresaliente.

**Ejemplo 3 (6,25 % de TiO<sub>2</sub> referido al sustrato; temperatura de calcinación 750 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (25 g de solución de TiCl<sub>4</sub>, w=60 % disuelto en 22 g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 12 h, se calcina por 2 h a 750 °C, se tamiza a través de una criba de 100 µm y se examina con ayuda de XRD.

El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado mediante un extrusor, al 1,0 % en poliamida. Se moldea entonces este compuesto en una máquina de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas placas con un láser de Nd:YAG (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 500-5000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-100 kHz) se marca una malla de prueba, con la cual puede presentarse un ancho grande de banda de diferentes ajustes de láser, respecto a energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del ejemplo 3 muestra al respecto a lo largo de casi todo el espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra homogénea de contraste sobresaliente.

**Ejemplo 4 (6,25 % de TiO<sub>2</sub> referido al sustrato; temperatura de calcinación 600 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%.

Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (25 g de solución de TiCl<sub>4</sub>, w=60 % disuelto en 22 g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 12 h, se calcina por 1 h a 600 °C, se tamiza a través de una criba de 100 µm y se examina con ayuda de XRD.

El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado mediante un extrusor, al 1,0 % en poliamida. Se moldea entonces este compuesto en una máquina de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas placas, con un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 4000-10000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-60 kHz) se marca una malla de prueba, con la cual puede presentarse un ancho grande de banda de diferentes ajustes de láser, respecto a energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del ejemplo 4 muestra al respecto a lo largo de casi todo el espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra homogénea de contraste sobresaliente.

**Ejemplo 5 (50 % de TiO<sub>2</sub> referido al sustrato: temperatura de calcinación 750 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de bismuto, grado varistor fino, promedio de tamaño de partícula 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (200 g de solución de TiCl<sub>4</sub>, w=60 % disuelto en 175g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 12 h, se calcina a 1 h 750 °C, se tamiza a través de una criba de 100 µm y se examina con ayuda de XRD.

El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado mediante un extrusor, al 0,25 % en poliamida. Se moldea entonces este compuesto en una máquina de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas

5 placas, con un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 4000-10000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-60 kHz) se marca una malla de prueba, con la cual puede presentarse un ancho grande de banda de diferentes ajustes de láser, respecto a energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del ejemplo 5 muestra al respecto a lo largo de casi todo el espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra homogénea de contraste sobresaliente.

**Ejemplo 6 (12,5 % de TiO<sub>2</sub> referido al sustrato; temperatura de calcinación 750 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de bismuto, grado varistor; promedio de tamaño de partícula: 4 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

10 Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (50 g de solución de TiCl<sub>4</sub>, w=60 % disuelto en 44 g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca 12 h, se calcina por 0,5 h a 750 °C, se tamiza a través de una criba de 100 µm y se examina con ayuda de XRD.

15 **Ejemplo 7 (25,0 % de TiO<sub>2</sub> referido al sustrato; temperatura de calcinación 750 °C):**

Se calientan a 75 °C, 100 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de bismuto, grado varistor; promedio de tamaño de partícula: 4 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) bajo agitación en 2 litros de agua desmineralizada.

20 Ahora se ajusta el valor de pH de la suspensión a 2,2, con un ácido clorhídrico al 25%. Sigue la dosificación de una solución al 32% de tetracloruro de titanio (100 g de solución de TiCl<sub>4</sub>, w=60% disuelto en 88 g de agua totalmente desmineralizada), en la que se mantiene constante el valor de pH mediante adición simultánea gota a gota de una soda cáustica a 32%.

Una vez la adición está completa, se agita adicionalmente por 0,5 h. Se filtra el producto, se lava, se seca a 15 h, se calcina por 1 h a 750 °C, se tamiza a través de una criba de 100 µm y se examina con ayuda de XRD.

Se encuentran las siguientes fases en los productos de los Ejemplos 1 a 7 de acuerdo con XRD:

25 Tabla:

Ejemplo	Temperatura de calcinación (°C)	TiO <sub>2</sub> (% referido a Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : TiO <sub>2</sub>	Resultado
1	750	100	50 : 50	BiOCl, Bi <sub>2</sub> T <sub>4</sub> O <sub>11</sub> , TiO <sub>2</sub>
2	600	12,5	90 : 10	BiOCl, Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
3	750	6,25	94,6 : 6	BiOCl, Bi <sub>1,74</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>6,62</sub>
4	600	6,25	94,6 : 6	BiOCl, Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
5	750	50	67 : 33	BiOCl, Bi <sub>2</sub> T <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
6	750	12,5	90 : 10	BiOCl, Bi <sub>2</sub> T <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
7	750	25	80:20	BiOCl, Bi <sub>2</sub> T <sub>4</sub> O <sub>11</sub>



REIVINDICACIONES

1. Pigmento de la fórmula I,



en la que

- 5 X es halógeno  
a es 1-15  
b es 1-5  
c es 1-15,  
m es 0-5
- 10 n es 1-5  
o es 1-5  
p es 0-5  
x es 1-8,  
y es 1-10.
- 15 2. Pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque X significa cloro.  
3. Pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque n = 1.  
4. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a = 1-3.  
5. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque b = 2-5.  
6. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque c = 5-20.
- 20 7. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque contiene uno o varios compuestos del grupo de los compuestos  
-  $\text{Bi}_2\text{T}_4\text{O}_{11}$   
-  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$   
-  $\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,62}$ .
- 25 8. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el pigmento contiene las siguientes fases mixtas:  
-  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_2\text{T}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{TiO}_2$  o  
-  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  o  
-  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,62}$  o
- 30 -  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_2\text{T}_4\text{O}_{11}$ .
9. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el pigmento exhibe tamaños de partícula de 0,01 -100,5  $\mu\text{m}$ .
10. Procedimiento para la fabricación del pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se reviste con  $\text{TiO}_2$  un compuesto de bismuto elegido de entre el grupo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BiOOH}$ ,  $\text{BiOF}$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_a\text{M}_b\text{O}_c$  (con M = Zn, Ti, Fe, Cu, Al, Zr, P, Sn, Sr, Si, Y, Nb, La, Ta, Pr, Ca, Mg, Mo, W, Sb, Cr, Ba, Ce y a = 0,3-70, b = 0,05-8 y c = 1-100) y a continuación se calcina a temperaturas de 300-815 °C.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto de bismuto es  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

12. Uso del pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo para la marcación con láser, para la soldadura con láser, en colorantes, lacas, lacas en polvo, colores para impresión, plásticos, en preparaciones, granulados.

5 13. Matriz de polímero que contiene por lo menos un pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.