

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 333**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2015 PCT/EP2015/001058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15188917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015 E 15724177 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3155039**

54 Título: **Materiales poliméricos que pueden marcarse con láser y soldarse con láser**

30 Prioridad:

10.06.2014 DE 102014008186

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

02.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUEGER, REINHOLD y
QUITTMANN, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 333 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

Materiales poliméricos que pueden marcarse con láser y soldarse con láser

La presente invención se refiere a materiales poliméricos que pueden marcarse con láser y pueden soldarse con láser, los cuales se caracterizan porque en calidad de absorbente contienen al menos un óxido de estaño reforzado con flúor (FTO).

El marcado de bienes manufacturados se está volviendo crecientemente más importante en casi todas las ramas de la industria. De esta manera, por ejemplo, las fechas de manufactura, los números de lote, las fechas de expiración, los códigos de barra, los códigos 2D, los logos de la compañía y los números de serie tienen que aplicarse frecuentemente a partes plásticas. En este caso, la marcación sin contacto, muy rápido y flexible, usando láseres gana una importancia creciente. Con esta técnica es posible aplicar inscripciones a alta velocidad, incluso a una superficie no plana. Puesto que la inscripción se localiza dentro del cuerpo plástico mismo, esta es permanentemente resistente a la abrasión.

Puesto que muchos plásticos son transparentes a la luz del láser, a los plásticos habitualmente se adicionan productos sensibles al láser que provocan una decoloración local, bien visible en el material plástico debido a la absorción de la energía del láser, ya sea directamente por interacción con el polímero, o indirectamente con un material adicionado. El producto sensible al láser puede ser un colorante orgánico o un pigmento que absorbe la luz del láser. Para la decoloración puede haber diferentes causas, por ejemplo, la descomposición del polímero o el absorbente mismo se convierte de una forma invisible a una forma visible. Por lo regular ocurre un oscurecimiento del plástico debido a la carbonización como consecuencia de la energía introducida del láser.

Se conocen numerosos aditivos para la marcación de plásticos con láser, por ejemplo, compuestos de boruro por la publicación WO 2006/029677 A1 o fosfato hidróxido de cobre o fosfato de cobre para soldadura de polímeros por medio de un láser por la publicación WO 2006/042623 A1. Para la marcación con láseres de NdYAG (láseres de itrio-aluminio-granate reforzados con neodimio), láser de YVO₄ (láser de itrio-vanadato) y láseres de fibra de 1064 nm son adecuados preferiblemente materiales que absorben la luz con una longitud de onda de 1064 nm y ellos mismos tienen solamente una baja coloración intrínseca. Ejemplos son fosfatos de cobre, óxido de bismuto, oxicluro de bismuto, óxido de estaño reforzado con antimonio sobre mica o metales. En la publicación EP 1377522 A2 se describen aditivos para la marcación de plásticos con láser que se componen de un óxido mixto de antimonio-estaño calcinado, en el cual la concentración de antimonio sobre la superficie es más alta que en las partículas como un todo. El tamaño de partícula es de 0,1 - 10 µm, de preferencia 0,5 - 5 µm. Con el aditivo se obtienen marcaciones oscuras sobre fondos claros. Pero no es posible obtener marcaciones claras.

En la publicación EP 1720712 A1 se describen materiales plásticos muy transparentes, que pueden marcarse con láser y pueden soldarse con láser, que contienen óxidos de estaño reforzados, óxido de antimonio u óxidos de indio con un tamaño de partícula de 1 - 100 nm y su transparencia es de más de 85% a un grosor de 2 mm y presenta menos de 3% de turbiedad. Las marcaciones obtenidas son oscuras.

Sin embargo, las marcaciones oscuras pueden verse solo difícilmente sobre las piezas plásticas tinturadas con varios colores u oscuras. Ejemplos de piezas plásticas de varios colores u oscuras son aislamientos de cables, teclados o tubos plásticos tinturado de color oscuro. Aquí se desea una descripción clara, tan blanca como sea posible porque esta aparece esencialmente más contrastada ante un fondo claro que una marcación gris o negra. Las marcaciones claras pueden generarse espumando plásticos por medio de radiación del láser. Sin embargo, esto es limitado a unos pocos tipos de polímero y conduce a un cambio considerable en la superficie como resultado de la formación de la espuma. De esta manera se reduce la resistencia mecánica de la superficie.

La publicación WO 2011/085779 A1 describe materiales y un procedimiento para la generación de una marcación clara con láser. En este caso se emplean partículas que se componen de un núcleo blanco y una funda preferiblemente negra o gris que puede decolorarse mediante radiación con láser. La funda oscura contiene carbono, por ejemplo, en forma de negro de humo.

Los materiales descritos en la publicación WO 2011/085779 A1 tienen, todos, la desventaja de que son grises oscuros a negros y, por lo tanto, se restringe esencialmente la configuración de color de las partes plásticas. Por lo tanto, los matices rojos, azules y grises no son factibles o sólo de una manera limitada.

Por lo tanto, existe además una necesidad de aditivos de láser que, debido al bombardeo con láser, conducen a una marcación de clara a blanca principalmente en fondos de color u oscuros, la cual se mantiene durante un largo lapso de tiempo incluso bajo carga mecánica.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención encontrar un procedimiento para la generación de marcaciones de alto contraste y mecánicamente estables, de preferencia marcaciones claras, sobre objetos plásticos de varios colores u oscuros. Otro objetivo de la invención es proporcionar un aditivo para la marcación con láser que no presente un color propio, o solamente un color propio ligero y bajo la acción de la luz del láser produce muy buenos resultados de

marcación en el polímero reforzado con este, principalmente marcaciones de alto contraste y nítidas, claras sobre fondo de colores u oscuro y puede emplearse en una amplia gama de plásticos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un aditivo de láser de este tipo.

- 5 De manera sorprendente se ha encontrado que los artículos plásticos coloreados de varios colores u oscuros pueden marcarse mediante irradiación con luz láser si el plástico contiene un óxido de estaño reforzado con flúor (FTO), de preferencia un FTO finamente dividido, en una baja concentración.

10 Es objeto de la invención, por lo tanto, un material polimérico que puede marcarse con láser, el cual se caracteriza porque el polímero contiene en calidad de absorbente un óxido de estaño reforzado con flúor (FTO). Con la ayuda del FTO es posible lograr marcaciones con láser, de bordes nítidos, en polímeros coloreados de varios colores y oscuros.

Un óxido de estaño que conduce electricidad, el cual está reforzado con flúor, se conoce ya por la publicación DE 40 06 044 A1. Por la acción del FTO como aditivo de láser, el refuerzo del óxido de estaño con flúor es de principal importancia para una marcación clara con láser. El contenido de flúor en el óxido de estaño reforzado con flúor en la presente invención es preferentemente de 1 - 15 % molar, principalmente 3 - 10 % molar respecto del óxido de estaño.

- 15 Además, el tamaño de partícula también puede influir en el resultado de la marcación. Marcaciones claras de alto contraste con una alta nitidez en los bordes se obtienen preferentemente si el tamaño de partícula (D_{90}) de las partículas es inferior a 5 μm , preferiblemente inferior a 2 μm . Particular preferencia se da a tamaños de partícula de 1 μm . El tamaño de partícula se determina en esta solicitud por medio de difracción de láser (Malvern).

- 20 En el caso de polímeros, o de plásticos, de colores u oscuros que puede marcarse con láser, el polímero o el plástico contienen, además del aditivo de láser FTO, uno o varios colorantes. Sin un colorante, el plástico es claro y transparente a opaco. Incluso sin colorantes se obtienen marcaciones claras en el polímero en la presencia del FTO según la invención, pero estos pueden verse solamente con dificultad debido al bajo contraste.

La concentración del aditivo de láser en el polímero, preferiblemente termoplásticos, termoestables, elastómeros es por lo regular dependiente del material polimérico empleado.

- 25 La concentración de empleo del FTO para la marcación clara con láser es preferentemente de 0,01 - 1 %, principalmente de 0,05 - 0,5 %, con respecto al plástico o al polímero. Debido a su baja coloración intrínseca y alta transparencia del FTO, las propiedades ópticas del plástico o del polímero marcado con FTO se ven perjudicadas sólo en baja medida por el aditivo de láser. La baja participación del aditivo de láser no modifica esencialmente el sistema de polímero y tampoco influye en su capacidad de tratamiento.

- 30 Por la acción de la luz de láser, el polímero reforzado con FTO muestra una marcación clara con alto contraste y nitidez sobresaliente en los bordes. El espumado que ocurre en otros procedimientos para la marcación clara y no se observa aspereza asociada con esta en la superficie.

- 35 El FTO según la invención tienen preferentemente un tamaño de partícula ponderado en número preferentemente < 5 μm , medido a D_{90} por medio de difracción de láser, de preferencia < 2 μm y de modo particularmente preferido < 1 μm . Las partículas de pigmento aquí consisten preferiblemente en agregados de partículas primarias que tienen un diámetro inferior a 100 nm, de preferencia un diámetro de menos de 50 nm.

- 40 El FTO puede obtenerse como un polvo finamente dividido que tiene tamaños de partícula < 5 μm , ya durante la preparación mediante parámetros adecuados del procedimiento. Pero también es posible molerse finamente partículas más grandes o agregados más grandes con la ayuda de molinos adecuados, por ejemplo, molinos de chorro de aire y/o molinos de perlas. El procedimiento de molienda preferido para la molienda fina es el molino de perlas que permite moler materiales cristalinos y agregados en suspensión a tamaños de partículas de 50 nm.

La molienda se realiza preferiblemente en suspensión acuosa en presencia de uno o más auxiliares de dispersión. De esta manera, son accesibles aproximadamente 50% de suspensiones acuosas del FTO. El FTO finamente dividido puede aislarse como un polvo mediante secado por pulverización o por congelamiento.

- 45 Alternativamente, también es posible convertir los pigmentos finamente molidos desde la suspensión acuosa a una preparación hidrófuga con la ayuda de emulsionantes adecuados o coloides protectores. La preparación de FTO resultante, hidrófuga, pastosa o sólida puede redispersarse luego en disolventes o incorporarse directamente al plástico en forma de virutas.

- 50 Debido a las bajas concentraciones de uso del FTO finamente dividido en las preparaciones plásticas, es ventajoso para la capacidad de dosificación preparar una preparación altamente diluida de FTO. En este caso, el FTO se extiende preferiblemente con una sustancia inerte que no tiene color intrínseco y es compatible con los plásticos. Diluyentes

adecuados son, por ejemplo, sílices precipitadas o sílices pirogénicas o materiales inorgánicos de relleno tales como talco, caolín o mica. Las sustancias pueden adicionarse antes de molerse finamente o también después.

5 En otra forma de realización ventajosa, primero se prepara un lote maestro del plástico que tiene una concentración relativamente alta del FTO y éste se adiciona luego en una pequeña cantidad de gránulos a la composición principal del plástico durante el tratamiento del plástico.

Además, pueden adicionarse colorantes a los polímeros, permitiendo una variación amplia del color, particularmente en los colores rojo, verde y azul. Colorantes adecuados son particularmente pigmentos y tintes orgánicos.

10 Materiales poliméricos adecuados para la marcación con láser son principalmente todos los plásticos conocidos, en particular termoplásticos, además termoestables y elastómeros los cuales se describen, por ejemplo, en Ullmann, volumen 15, página 457 y siguientes, editorial VCH. Polímeros termoplásticos adecuados son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliamidas, poliésteres, poliéter-ésteres, polifenileno-éteres, poliacetales, poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(metacrilato de metilo), polivinilacetato, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), policarbonato, poliéter-sulfonas y poliéter-cetonas, así como sus copolímeros, mezclas y/o mezclas poliméricas tales como, por ejemplo, PC/ABS, MABS.

15 Polímeros termo estables adecuados son, por ejemplo, poliuretanos, resinas de melamina, poliésteres y resinas epóxicas.

20 La incorporación del óxido de estaño reforzado con flúor puede efectuarse, por ejemplo, combinando por medio de un lote maestro, o medio de pastas o mediante adición directa durante la etapa de tratamiento para moldear (pigmentación directa). Uno o más aditivos tales como, por ejemplo, aquellos seleccionados del grupo de auxiliares de tratamiento, estabilizantes, antiespumantes, materiales de relleno y pigmentos que proporcionan color, pueden adicionarse opcionalmente al polímero, preferiblemente gránulos plásticos, al incorporar el absorbente. La preparación en el laboratorio de los gránulos plásticos reforzados se efectúa por lo regular introduciendo inicialmente los gránulos plásticos a un mezclador adecuado, conectando los con uno o más auxiliares de dispersión y luego adicionando e incorporando el absorbente y los pigmentos coloreados requeridos. En la práctica industrial, la coloración y la adición de aditivos al polímero por lo regular se efectúa por medio de un concentrado de color (lote maestro) o compuesto. Para este propósito se dispersan pigmentos coloreados y aditivos al plástico fundido con alto cizallamiento en extrusores (habitualmente extrusores de husillo doble que giran en la misma dirección). El plástico fundido sale a través de una placa perforada sobre la cabeza del extrusor y se convierte en gránulos por medio de dispositivos accesorios adecuados (por ejemplo, procedimientos de formación de pellas o granulación bajo agua). Los gránulos obtenidos de esta manera pueden seguir tratándose directamente en un extrusor o en una máquina de moldeo por inyección. Los artículos moldeados formados durante el tratamiento que exhiben una distribución muy homogénea del absorbente. A continuación, se lleva a cabo la marcación con láser usando un láser adecuado.

35 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los materiales poliméricos reforzados según la invención, caracterizados por que el material polimérico se mezcla con el absorbente y luego se moldea por la acción del calor.

40 Además de las excelentes propiedades ópticas, el contraste y la nitidez en los bordes, el FTO finamente dividido permite una marcación rápida con altas velocidades de pulso y dispone de una gran ventana de tratamiento con respecto a los ajustes del láser. Mediante el ajuste de los parámetros del láser es posible además controlar, de una manera dirigida, la claridad de la marcación hasta marcaciones oscuras. Solamente mediante el control de los parámetros del láser, son accesibles imágenes de medio tono ricas en detalles. El procedimiento para la generación de imágenes también es objeto de la invención.

45 La inscripción del polímero usando el láser se efectúa llevando el espécimen a la trayectoria del rayo de un láser pulsado, preferiblemente un láser de Nd:YAG, un láser de YVO₄ o un láser de fibra de 1064 nm. Además, es posible la inscripción usando un láser de excímero, por ejemplo, mediante una técnica de enmascaramiento. Sin embargo, los resultados deseados también pueden alcanzarse usando otros tipos convencionales de láser que tienen una longitud de onda en una región de alta absorción del pigmento usado. La marcación obtenida se determina por el tiempo de irradiación (o número de pulsos en el caso de láseres pulsados) y la potencia de irradiación del láser, así como del sistema plástico usado. La potencia del láser usado depende de la aplicación respectiva y puede determinarse fácilmente por parte del experto en la materia en el caso particular.

55 El láser usado tiene generalmente una longitud de onda en el intervalo de 157 nm a 10,6 μm, de preferencia en el intervalo de 532 nm a 10,6 μm. Por ejemplo, aquí pueden mencionarse láseres de CO₂ (10,6 μm) y láseres de Nd:YAG (1064 o 532 nm) o láseres pulsados de UV. Los láseres de excímeros tienen las siguientes longitudes de onda: láseres de excímeros de F₂ (157 nm), láseres de excímeros de ArF (193 nm), láseres de excímeros de KrCl (222 nm), láseres de excímeros de KrF (248 nm), láseres de excímeros de XeCl (308 nm), láseres de excímeros de XeF (351 nm), láseres de Nd:YAG de frecuencia multiplicada que tienen longitudes de onda de 355 nm (frecuencia triplicada) o 265 nm (frecuencia cuadruplicada). Particularmente se prefieren láseres de Nd:YAG (1064 o 532 nm), láseres de YVO₄,

láseres de fibra de 1064 nm o láseres de CO₂. Las densidades de energía de los láseres usadas se encuentran generalmente en el intervalo de 0,3 mJ/cm² a 50 J/cm², de preferencia 0,3 mJ/cm² a 10 J/cm². Al usar láseres pulsados, la frecuencia de pulso se encuentra generalmente en el intervalo de 1 a 30 kHz. Láseres correspondientes que pueden usarse en el procedimiento según la invención se encuentran comercialmente disponibles.

- 5 La soldadura con láser se efectúa de manera que se suelde un material transparente al láser con un material que absorbe el láser. Como material que absorbe láser puede adicionarse el FTO en concentraciones de 0,001 a 10 % en peso, de preferencia 0,001 a 7 % en peso y principalmente 0,01 a 3 % en peso, con respecto al polímero. Láseres adecuados para soldar con láser son preferiblemente láseres de diodos de CW o láseres de Nd:YAG a longitudes de onda de 800 - 1100 nm, de preferencia de 808 - 1080 nm. Las densidades de energía de los láseres empleados se encuentran en general en el intervalo de 0,3 mJ/cm² a 200 J/cm², de preferencia 0,5 J/cm² a 150 J/cm².

- 10 El uso del polímero reforzado de acuerdo con la invención puede efectuarse en todos los campos donde hasta ahora se han empleado procedimientos convencionales de soldadura o procesos de impresión para la inscripción o para la unión de plásticos. Por ejemplo, pueden usarse composiciones de moldeo, productos semiterminados y partes terminadas hechas del polímero según la invención en la industria eléctrica, electrónica y automotriz. La marcación y la inscripción, por ejemplo, de cables, tubos, molduras decorativas o partes funcionales en el sector de calefacción, ventilación y refrigeración o interruptores, enchufes, palancas y agarres o manijas que se componen de polímeros reforzados según la invención, pueden efectuarse con la ayuda de luz de láser incluso en sitios que son de difícil acceso. Además, el sistema polimérico según la invención puede usarse en embalajes para el sector de alimentos o para el sector de juguetes. Las marcaciones en el embalaje se caracterizan por el hecho de que son resistentes al fregado y a los rayados, estables durante los procedimientos de esterilización subsiguientes y pueden aplicarse de una manera higiénicamente pura durante el procedimiento de marcado. Las imágenes completas de las etiquetas pueden aplicarse de manera permanente al embalaje para un sistema reutilizable. Además, el sistema de polímeros según la invención se usa en tecnología médica, por ejemplo, en la marcación de placas de Petri, placas de microtitulación, jeringas desechables, ampollas, contenedores de muestras, tubos de aprovisionamiento y bolsas colectoras médicas o bolsas de acopio.

- 15 Otro campo importante de aplicación para la inscripción con láser son las etiquetas plásticas para marcar individualmente animales, llamadas etiquetas de ganado o etiquetas de oreja. Mediante un sistema de código de barras se almacenan informaciones que pertenecen específicamente al animal. Puede accederse a estas, si se requiere, con la ayuda de un escáner. La inscripción tiene que ser muy durable puesto que las etiquetas algunas veces permanecen en los animales durante varios años.

- 20 De esta manera es posible la marcación con láser de composiciones de moldeo, productos semiterminados y piezas terminadas que se componen del polímero según la invención.

- 25 Los siguientes ejemplos deben explicar la invención sin limitarla. Las indicaciones de porcentajes son porcentajes en peso.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

- Una mezcla de polvo de 47,5 g de cloruro de estaño (II) anhidro, 22 g de carbonato de sodio (anhidro), 5 g de cloruro de sodio son molidos en seco en un molino de bolas con 3,2 kg de bolas de acero durante 30 minutos. Durante este tiempo, el cloruro de estaño (II) reacciona con fluoruro de sodio y carbonato de sodio para dar lugar a óxido de estaño reforzado con flúor a nano-escala. A continuación, la mezcla se calienta en un crisol a 400 °C, se enfría y se lava sucesivamente con ácido clorhídrico y varias veces con agua. La pasta de pigmento resultante se seca a 110 °C y luego se muele para dar lugar a un polvo fino. El tamaño de partícula del polvo de pigmento se determina con la ayuda de difracción de láser (Malvern 2000) y microscopía electrónica de barrido. El tamaño de partícula ponderado en número promedio de las partículas de pigmento es de 560 nm, el D₉₀ = 1,2 µm, el tamaño de las partículas primarias en los agregados es en promedio de 40 nm.

Ejemplo 2: Preparación de una formulación de pigmento finamente dividida, hidrófuga

- Óxido de estaño (II) reforzado con flúor (FTO) del ejemplo 1 es molido de manera extremadamente fina en un molino de perlas con perlas de zirconio en una suspensión acuosa débilmente ácida (pH = 2). El tamaño promedio de partícula es de 0,07 µm (REM). 100 ml de la suspensión de aproximadamente al 20% se mezclan con 15 g de coloide protector polimérico (copolímero aleatorio de metacrilato de laurilo-metacrilato de hidroximetilo, masa molar de aproximadamente 5000). La mezcla es emulsionada por medio de ultrasonido o de un homogeneizador alta presión.

- Los disolventes son extraídos al vacío. Se obtiene un residuo pastoso que se compone de FTO finamente dividido y coloide protector. 1 g de esta preparación se mezcla con 5 kg de gránulos de PP (Metocene X50081, Basell). Muestras de la mezcla se convierten en placas que tienen un grosor de 15 mm mediante moldeo por inyección. Las placas plásticas tienen un color rojo; usando una lupa de 8x no son visibles partículas. Después de la inscripción usando un

láser de 12 W de Nd:YAG (compañía SHT a 300 mm/s y 0,03 mm de ancho de haz; 40-90 % de energía de lámpara y una frecuencia de 5-15kHz), las placas exhiben una inscripción clara con alto contraste.

Ejemplo 3

5 1 kg de gránulos de PP (Metocene 648T, Basell) son humedecidos con 2 g de auxiliar de dispersión (Process-Aid 24, Colormatrix) en un mezclador de tambor. 5 g del pigmento del ejemplo 1 y 1 g del pigmento orgánico de color verde (PV Fast Echtgrün GG01, Clariant) fueron adicionados y se incorporaron durante 2 minutos al mezclador de tambor. La mezcla resultante fue combinada en un extrusor de husillo doble de rotación en el mismo sentido, con un cizallamiento alto a una temperatura de camisa de 250-260 °C, fue moldeado a través de una boquilla de agujeros para obtener una hebra, fue enfriado en un baño de agua y granulado por medio de un cuchillo giratorio. El producto combinado obtenido se seca a 100 °C durante 1 hora y se convierte en placas que tienen las dimensiones 60 mm x 10 90 mm x 1,5 mm (BxHxT) en una máquina de moldeo por inyección. Las placas plásticas son marcadas luego con láser usando un láser pulsado de YVO₄ que tiene una longitud de onda de 1064 nm y una potencia de salida máxima de 10,5 W. La rejilla de ensayo varía la velocidad entre 500 y 5000 mm/s y la frecuencia entre 20 y 100 kHz. Al láser se someten áreas llenadas con un espaciado de línea de 50 µm y también el texto de línea. Se obtienen marcaciones 15 claras estables con láser hasta una velocidad de 3000 mm/s. La marcación de línea es muy definida y con detalles exactos y confirma la distribución homogénea del aditivo. No son visibles partículas bajo una lupa de 12x.

Ejemplo 4 (comparación): Preparación de óxido de estaño sin refuerzo de flúor

20 Con el procedimiento según el ejemplo 1 se prepara dióxido de estaño finamente dividido sin refuerzo de F. Para este propósito, se muele en seco una mezcla de 47,5 g de cloruro de estaño (II) anhidro, 31 g de carbonato de sodio (anhidro) y 43 g de cloruro de sodio en un molino de bolas con 3,2 kg de esferas de acero durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se calienta en un crisol a 400 °C, se enfría y se lava sucesivamente con ácido clorhídrico y varias veces con agua. La pasta de pigmento obtenida se seca a 110 °C y luego se muele para dar lugar a un polvo fino. El tamaño de partícula ponderado de número promedio de las partículas de pigmento es de 630 nm, el D₉₀ = 1,4 µm. El pigmento se introduce al plástico tal como se describe en el ejemplo 3 y se convierte en placas. Éstas se 25 exponen al láser tal como se ha descrito. Se obtiene una marcación clara, débil, apenas visible.

Ejemplo 5 (comparación): Preparación de óxido de estaño reforzado con flúor, con partículas más grandes

30 Se prepara óxido de estaño reforzado con flúor según el ejemplo 1 de la publicación DE 40 06 044 A 1 a partir de óxido de estaño (II) y fluoruro de estaño (II). Se obtiene un polvo de color similar al marrón el cual, después de moler en un molino de perlas, tiene un tamaño de partícula ponderado de número promedio de 2 µm y un D₉₀ = 9 µm. El pigmento obtenido se convierte en placas plásticas tal como se ha descrito en el ejemplo 3 y se exponen al láser. Esto proporciona una marcación oscura que es irregular en elementos finos y que, al examinar con una lupa de 12x, se compone de puntos marcados oscuros. Al exponerse a una intensidad más alta, la superficie se vuelve muy áspera.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser, caracterizados porque en calidad de absorbente contienen al menos un óxido de estaño reforzado con flúor (FTO).
- 5 2. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según la reivindicación 1, caracterizados porque el contenido de flúor en el FTO es de 1 – 15 % molar, con respecto al óxido de estaño.
3. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque el FTO tiene un tamaño de partículas ponderado de número de <5 µm, medido al D₉₀ por medio de difracción de láser.
- 10 4. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el FTO se compone de agregados de partículas primarias con diámetros inferiores a 100 nm.
5. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el aditivo de láser se usa en concentraciones de 0,01 a 1 % en peso, con respecto al polímero.
6. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque el polímero es un termoplástico, termoestable o elastómero.
- 15 7. Polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque el polímero contiene adicionalmente uno o varios pigmentos de color y/o tintes.
8. Procedimiento para la preparación de polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la adición del FTO se efectúa simultáneamente o sucesivamente mediante combinación, por medio de un lote maestro o por medio de pastas o por adición directa al polímero, y opcionalmente se adicionan uno o varios aditivos y luego el polímero es moldeado por la acción de calor.
- 20 9. Uso de los polímeros que pueden marcarse con láser y/o soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 como material para la preparación de composiciones de moldeo, productos semiterminados o partes terminadas y para la generación de imágenes.
- 25 10. Composiciones de moldeo, productos semiterminados y partes terminadas que se componen del polímero que puede marcarse con láser y soldarse con láser según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.