

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 768**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2013 PCT/EP2013/003114**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2013 E 13783482 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2908937**

54 Título: **Microesferas**

30 Prioridad:

**19.10.2012 EP 12007238**

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

**27.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GELISSEN, FRANCISCUS WILHELMUS MARIA y  
VAN DUJNHOFEN, FRANCISCUS GERARDUS  
HENRICUS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 694 768 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

## Microesferas

La presente invención se refiere a microesferas y a su uso, preferentemente como aditivo absorbente de láser, y a un proceso para su producción.

5 El marcado de identificación de productos es cada vez más importante en casi todos los sectores de la industria. Por ejemplo, con frecuencia resulta necesaria la aplicación de fechas de producción, fechas de caducidad, códigos de barras, logotipos corporativos, números de serie, etc., en las partes de plástico o las películas de plástico flexibles. Estas marcas actualmente se efectúan principalmente usando técnicas convencionales, tales como impresión, estampación en caliente, otros métodos de estampación o etiquetado. Sin embargo, en particular, en cuanto a los  
10 plásticos, cada vez se atribuye más importancia al método de marcado sin contacto, muy rápido y flexible con láseres. Con esta técnica resulta posible la aplicación de inscripciones gráficas, tales como códigos de barras, a alta velocidad, incluso en superficies no planas. Dado que la inscripción se localiza dentro del artículo de plástico en sí, resulta fuertemente resistente a la abrasión.

15 En general, se sabe que determinados materiales, tales como polímeros como plásticos y resinas, pueden, tras la irradiación con luz láser, absorber la energía de la luz láser y son capaces de transferir esta energía al calor, lo que puede inducir una reacción de cambio de calor (=marcado) en el material. Los absorbedores de luz láser se usan para mejorar la absorción de luz láser en caso de que la capacidad intrínseca de un polímero como tal para absorber la luz láser sea insuficiente.

20 Muchos plásticos, por ejemplo, las poliolefinas y los poliestirenos, hasta ahora han sido difíciles o imposibles de marcar con un láser. Un láser de CO<sub>2</sub> que emite luz infrarroja en la región de 10,6 μm produce únicamente un marcado muy débil y poco legible en poliolefinas o poliésteres, incluso usando una potencia muy alta. En el caso de los elastómeros de poliuretano y los elastómeros de éster de poliéter, no se produce ninguna interacción con los láseres de Nd-YAG, sino que el grabado se produce usando láseres de CO<sub>2</sub>. No está permitido que el plástico refleje o transmita toda la luz láser, dado que entonces no hay interacción. Sin embargo, tampoco debe producirse una  
25 absorción excesivamente fuerte, dado que, en este caso, los plásticos se evaporan y todo lo que queda es un grabado. La absorción de los rayos láser y, por lo tanto, la interacción con el material depende de la estructura química de la composición y de la longitud de onda de láser usada. A menudo, resulta necesario la adición de aditivos adecuados, tales como absorbedores, con el fin de hacer que los plásticos sean inscribibles por láser.

30 El absorbedor de éxito debe tener un color inherente muy pálido y/o necesita emplearse únicamente en cantidades muy pequeñas. A partir de la técnica anterior, se conoce que el trióxido de antimonio de agente de contraste satisface tales criterios descritos en la patente estadounidense 4.816.374, la patente estadounidense 6.214.917 B1, los documentos WO 01/00719 A1 y WO 2009/003976 A1. Sin embargo, el trióxido de antimonio es tóxico y sospechoso de ser cancerígeno y, por lo tanto, se desean aditivos de marcado por láser libres de antimonio.

35 Los aditivos de marcado por láser libres de antimonio se conocen a través de la literatura. Por ejemplo, el documento EP 1 190 988 A2 describe compuestos marcables por láser que comprenden bismuto y al menos un metal adicional. El documento U.S. 2007/029294 A1 se refiere a compuestos marcables por láser de la Fórmula MOCl, en la que M es cualquiera de As, Sb o Bi, así como 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>, BiOC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, etc. como aditivo.

40 El uso de aditivos de marcado por láser basados en compuestos de bismuto se conoce bien. La desventaja de los aditivos de marcado por láser basados en bismuto es que estos no son adecuados en todo tipo de plásticos. En determinados polímeros de matriz, el compuesto de bismuto muestra una decoloración grave cuando se usan temperaturas de procesamiento altas, es decir, > 220 °C. Por ejemplo, el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no puede usarse como formador de color para el marcado por láser de poliamida, dado que, durante el procesamiento, se produce una reacción exotérmica que da como resultado un producto de color oscuro.

45 El documento WO 2011/050934 A2 se refiere a un aditivo de marcado por láser que comprende un compuesto que contiene bismuto y un polímero funcionalizado que tiene del 0,01 al 50 % en peso de grupos funcionales. La desventaja de este aditivo de láser es que el polímero funcionalizado no contribuye al proceso y de formación de color y, por lo tanto, reduce el rendimiento de marcado con respecto a la velocidad de marcado especialmente cuando se aplica en polímeros, tales como poliamida y poliésteres. También, debido a esto, la aplicación de este  
50 aditivo de marcado por láser en polímeros no marcables por láser o insuficientes, tales como las poliolefinas, dará como resultado un rendimiento de marcado muy insuficiente con respecto tanto al contraste como a la velocidad de marcado. Además, tras el procesamiento por encima del punto de fusión generalmente bajo (T<sub>m</sub> < 160 °C) del polímero funcionalizado en determinados polímeros de matriz, el aditivo de marcado por láser seguirá mostrando decoloración debido a la migración del compuesto de bismuto al polímero de matriz que causa la reacción  
55 exotérmica no deseable. El documento US 2006/0148968 A1 desvela una composición que comprende un

absorbedor polimérico que comprende partículas de carbonización que comprenden un núcleo y una cubierta, comprendiendo el núcleo un polímero de carbonización que tiene un primer grupo funcional y comprendiendo la cubierta un polímero de compatibilidad que tiene un segundo grupo funcional que puede reaccionar con el primer grupo del polímero de carbonización y que la composición comprende, adicionalmente, un reflector.

- 5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención fue hallar un aditivo de marcado por láser no tóxico que permitiera un marcado de alto contraste en la exposición a la luz láser y contuviera únicamente cantidades pequeñas de metales pesados y mejorara, adicionalmente, el contraste y la resolución a velocidades de marcado bajas y altas. De manera sorprendente, se ha hallado que las microesferas que comprenden una partícula de núcleo-cubierta dispersa en un vehículo de poliolefina que contienen, como absorbente, al menos un compuesto de bismuto y, como formador de color, al menos un compuesto de polímero no olefinico y la cubierta contiene al menos un compatibilizante, no muestran las desventajas mencionadas anteriormente y son altamente adecuadas como aditivos de marcado por láser para todo tipo de polímeros, preferentemente polímeros termoplásticos.

Las microesferas como tales que actúan como absorbentes de láser basados en partículas de núcleo-cubierta se conocen a través del documento WO 2004/050766 A1, WO 2004/050767 A1 y WO 2009/003976 A1.

- 15 Tras la irradiación con la luz láser, las composiciones poliméricas, como los plásticos, que contienen la microesfera de acuerdo con la invención muestran un contraste alto inesperado con un amplio intervalo de sistemas de láser incluso a velocidades de marcado altas. Debido al efecto sinérgico entre el/los absorbente/s de luz láser y el formador de color en el núcleo y el polímero de la cubierta, la microesfera de color claro puede actuar como absorbente de láser con un rendimiento de marcado por láser mejorado con respecto al contraste y la velocidad, en comparación con los aditivos de láser conocidos que están disponibles en el mercado y están descritos en la literatura. Asimismo, el rendimiento mejorado da como resultado una dosificación inferior en el producto final y, por tanto, se obtienen costes reducidos. Además, una dosificación inferior en el producto final también conduce a una menor influencia sobre todas las demás propiedades de una composición marcabable por láser de la presente invención cuando se incorpora la microesfera de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones que comprenden compuestos de antimonio o bismuto de la técnica anterior. Dado que el bismuto se considera como un metal pesado no tóxico, este puede usarse también en aplicaciones médicas.

- Asimismo, una dosificación inferior en el producto final significa que todas las demás propiedades, tales como las propiedades mecánicas, de una composición marcabable por láser de la presente invención están menos influenciadas cuando se incorpora la microesfera de acuerdo con la presente invención, en comparación con las composiciones para el marcado por láser que comprenden compuestos de antimonio o bismuto de la técnica anterior.

- El absorbente de luz láser usado puede prepararse a partir de aquellos compuestos de bismuto que son capaces de absorber la luz láser de una determinada longitud de onda. En la práctica, esta longitud de onda se encuentra entre 157 nm y 10,6  $\mu\text{m}$ , el intervalo de longitud de onda habitual de los láseres. Si los láseres con longitudes de onda más grandes o más pequeñas están disponibles, también pueden ser adecuados para su aplicación otros absorbentes. Los ejemplos de tales láseres que trabajan en dicha área son los láseres de  $\text{CO}_2$  (10,6  $\mu\text{m}$ ), los láseres de Nd:YAG o Nd:YVO<sub>4</sub> (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm) y los láseres exciméricos de las siguientes longitudes de onda: F<sub>2</sub> (157 nm), ArF (193 nm), KrCl (222 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) y XeF (351 nm), los láseres de fibra FAYb, los láseres de diodos y los láseres de matriz de diodos. Preferentemente, se usan los láseres de Nd:YAG o  $\text{CO}_2$ , dado que estos tipos trabajan en una longitud de onda que es muy adecuada para la inducción de procesos térmicos para los fines de marcado.

- Los ejemplos adecuados de absorbentes de luz láser son los óxidos, hidróxidos, halogenuros, oxihalogenuros, sulfuros, sulfatos y fosfatos de bismuto. Preferentemente, el/los absorbente/s de láser se selecciona/n entre trióxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y/u oxiclورو de bismuto ( $\text{BiOCl}$ ). En una realización preferida, la microesfera de acuerdo con la presente invención contiene únicamente un absorbente de láser, preferentemente  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

- 45 La microesfera contiene el 20 - 90 % en peso, preferentemente el 50 - 90 % en peso y lo más preferentemente el 75 - 90 % en peso en total del/de los absorbente/s, preferentemente  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

- Los absorbentes, es decir, los compuestos de bismuto, están, por ejemplo, presentes en la microesfera en la forma de partículas. El tamaño de partícula del compuesto de bismuto se determina mediante el requisito de que el compuesto de bismuto debe ser capaz de mezclarse en el polímero en el núcleo. La persona experta en la materia sabe que esta miscibilidad está determinada por la superficie total de una determinada cantidad en peso de los compuestos de bismuto y que la persona experta será capaz de determinar fácilmente el límite inferior del tamaño de partícula de los compuestos de bismuto que se van a mezclar, cuando se conoce el tamaño deseado de las microesferas y la cantidad deseada de absorbentes que se van a mezclar. Generalmente el  $d_{50}$  de los absorbentes se encuentra en el rango de 0,2 - 10, preferentemente 0,3 - 3 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 - 2 micrómetros.

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está disponible en el mercado, por ejemplo, a través de 5N Plus Lübeck GmbH, Alemania, (antigua MCP-HEK GmbH), Poch S.A., Polonia, o a través de Merck Millipore GmbH, Alemania.

El  $\text{BiOCl}$  está disponible en el mercado a través de Merck KGaA, ChemService Inc., EE.UU., o a través de PCF Chimie, Francia.

- 5 Preferentemente, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  usado tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 0,2 - 10, preferentemente 0,3 - 3 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 - 2 micrómetros.

El núcleo de la microesfera contiene al menos un polímero no olefínico que es preferentemente un polímero termoplástico.

- 10 Los ejemplos de polímeros termoplásticos especialmente preferidos se seleccionan preferentemente entre el siguiente grupo:

- polifenilenoóxido (PPO)
- mezclas de poliestireno (PS) > 10 % de PS
- poliésteres
- polisulfonas
- 15 - policarbonatos
- poliuretanos

o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de poliésteres son el tereftalato de polibutileno (PBT) o el tereftalato de polietileno (PET).

- 20 Un ejemplo de un material estirénico es el estireno-acrilonitrilo. Para elegir un polímero adecuado, la persona experta en la materia se guiará, principalmente, por el grado de adhesión deseado a los absorbentes y la capacidad de formación de color requerida.

En una realización preferida, el núcleo contiene, como formador de color, PBT o PPO/PS o estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o mezclas de los mismos.

En una realización especialmente preferida, el núcleo de la microesfera consiste en el

- 25        50 - 90 % en peso        de un absorbente, preferentemente  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
       10 - 50 % en peso        de un formador de color de polímero no olefínico, en particular, PBT o PPO/PS

basado en la partícula de núcleo-cubierta.

La adhesión del polímero del núcleo al/a los compuesto/s de bismuto lo más preferentemente es mejor que la del núcleo y el compatibilizante (=cubierta). Esto asegura la integridad de la microesfera durante su procesamiento.

- 30 Debe evitarse que el/los absorbente/s y el polímero en el núcleo puedan reaccionar químicamente entre sí. Tales reacciones químicas podrían causar una degradación del/de los absorbente/s y/o el polímero que conduce a subproductos no deseados, decoloración y propiedades mecánicas y de marcado insuficientes.

En la microesfera de acuerdo con la presente invención, el núcleo se embebe mediante una cubierta que comprende un compatibilizante.

- 35 Entre otros, el compatibilizante es responsable de la formación de la microesfera durante la producción, en caso de usar extrusión reactiva. En una realización preferida, el compatibilizante (=cubierta) y el polímero del núcleo tienen una polaridad diferente. Asimismo, el compatibilizante, debido a su diferente polaridad que el núcleo, potencia la integridad del núcleo.

- 40 El compatibilizante es preferentemente un polímero termoplástico. Los polímeros termoplásticos preferidos contienen grupos funcionales, tales como grupos ácidos carboxílicos, grupos alcoxi silanos o grupos alcoholes. El compatibilizante en la presente invención es preferentemente un polímero termoplástico. Más preferentemente, el compatibilizante es un polímero termoplástico injertado. En una realización preferida, el polímero termoplástico injertado es una poliolefina injertada. Los polímeros de poliolefina son, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de uno o más monómeros de olefina que pueden injertarse con un compuesto funcionalizado etilénicamente insaturado. Los ejemplos de polímeros de poliolefina adecuados son los homopolímeros y copolímeros de etileno y propileno. Los ejemplos de polímeros de etileno adecuados son todos los copolímeros de etileno y homopolímeros
- 45

- 5 de etileno termoplásticos con, como comonomero, una o más  $\alpha$ -olefinas con 3-10 átomos de carbono, en particular, propileno, isobuteno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, que pueden prepararse usando los catalizadores conocidos, tales como, por ejemplo, los catalizadores de Ziegler-Natta, Phillips y metaloceno. La cantidad de comonomero, como norma, es el 0 - 50 % en peso, preferentemente el 5-35 % en peso, basado en el peso de la composición total. Tales polietilenos se conocen, por ejemplo, como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polietileno de densidad muy baja lineal (VL(L)DPE).
- 10 Los polietilenos adecuados tienen preferentemente una densidad de 860 - 970 kg/m<sup>3</sup>, medida a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 1183. Los ejemplos de polímeros de propileno adecuados son los homopolímeros de propilenos y los copolímeros de propileno con etileno, en los que la proporción de etileno asciende a, como máximo, el 30 % en peso y preferentemente, como máximo, el 25 % en peso.
- 15 Los ejemplos de compuestos funcionalizados etilénicamente insaturados adecuados son los ácidos carboxílicos insaturados y los ésteres y los anhídridos y las sales metálicas y no metálicas de los mismos. Preferentemente, la insaturación etilénica en el compuesto se conjuga con un grupo carbonilo. Los ejemplos son el ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, crotónico, metil crotónico y cinámico y los ésteres, los anhídridos y las sales posibles de los mismos. Entre los compuestos mencionados con al menos un grupo carbonilo, se prefiere el anhídrido maleico.
- 20 Los ejemplos de compuestos funcionalizados etilénicamente insaturados adecuados con al menos un anillo de epoxi son, por ejemplo, los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos insaturados, los éteres de glicidilo de alcoholes insaturados y de fenoles de alquilo y ésteres de vinilo y alilo de ácidos carboxílicos de epoxi. El metacrilato de glicidilo es particularmente adecuado.
- 25 Los ejemplos de compuestos funcionalizados etilénicamente insaturados adecuados con al menos una funcionalidad de amina son compuestos de amina con al menos un grupo etilénicamente insaturado, por ejemplo, alil amina, propenil, butenil, pentenil y hexenil amina, éteres de amina, por ejemplo, éter de isopropenilfenil etilamina. El grupo amina y la insaturación deben estar en tal posición relativa entre sí que no influyan en la reacción de injerto en ningún grado no deseable. Las aminas pueden estar no sustituidas, pero también pueden estar sustituidas con, por ejemplo, grupos alquilo y arilo, grupos halógeno, grupos éter y grupos tioéter.
- 30 Los ejemplos de compuestos funcionalizados etilénicamente insaturados adecuados con al menos una funcionalidad de alcohol son todos los compuestos con un grupo hidroxilo que pueden estar o no eterificados o esterificados y un compuesto etilénicamente insaturado, por ejemplo, los éteres de alilo y vinilo de alcoholes, tales como el alcohol de etilo y los alcoholes de alquilo ramificados y no ramificados superiores, así como los ésteres de alilo y vinilo de ácidos sustituidos con alcohol, preferentemente los ácidos carboxílicos y alcoholes de alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Asimismo, los alcoholes pueden estar sustituidos con, por ejemplo, grupos alquilo y arilo, grupos halógeno, grupos éter y grupos tioéter, que no influyen en la reacción de injerto en ningún grado no deseable.
- 35 En una realización preferida, el compatibilizante es un polímero funcionalizado que puede estar injertado o no. Un copolímero no injertado de etileno y metacrilato de glicidilo (= etileno-GMA) es especialmente preferido.
- 40 La cantidad del compuesto funcionalizado etilénicamente insaturado en el polímero de poliolefina funcionalizado mediante injerto se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,05 a 1 mg eq. por gramo de polímero de poliolefina. Lo más preferentemente, el compatibilizante es un polietileno injertado con anhídrido maleico o un polipropileno injertado con anhídrido maleico.
- La cantidad de compatibilizante con respecto al polímero en el núcleo de la microesfera se encuentra, por ejemplo, en el intervalo del 2-50 % en peso y preferentemente es del 2-30 % en peso.
- 45 Tanto el polímero en el núcleo como la cubierta son preferentemente, cada uno, independientemente entre sí, un polímero termoplástico, ya que esto facilitará el mezclado del/de los absorbente/s de bismuto en el polímero en el núcleo y, respectivamente, de la microesfera en un polímero de matriz para hacerlo adecuado para grabado por láser.
- Si el polímero en el núcleo y el compatibilizante en la cubierta comprenden grupos funcionales, entonces estos grupos funcionales pueden unirse entre sí. Por tanto, alrededor del núcleo de la microesfera está presente una cubierta que puede unirse al polímero en el núcleo mediante los respectivos grupos funcionales.
- 50 La invención se refiere, adicionalmente, al uso de las microesferas como aditivo de marcado por láser. El uso de las microesferas como aditivo de absorción de láser en una matriz de polímero muestra una capacidad de formación de color óptima. La actividad de la microesfera parece basarse en la transmisión de la energía absorbida de la luz láser al polímero en el núcleo. El polímero puede descomponerse debido a esta liberación térmica, que provoca el cambio

de color.

5 Los absorbentes están presentes, por ejemplo, en la microesfera en la forma de partículas. El tamaño de partícula de los absorbentes se determina mediante el requisito de que los absorbentes deben ser capaces de mezclarse en el polímero en el núcleo. La persona experta en la materia sabe que esta miscibilidad está determinada por la superficie total de una determinada cantidad en peso del absorbente y que la persona experta será capaz de determinar fácilmente el límite inferior del tamaño de partícula de los absorbentes que se van a mezclar, cuando se conoce el tamaño deseado de las microesferas y la cantidad deseada de absorbentes que se van a mezclar.

10 Finalmente, las partículas de núcleo-cubierta se dispersan en un polímero de vehículo que es, en la presente invención, un vehículo de poliolefina, después de la producción mediante extrusión reactiva de acuerdo con la presente invención. Esta matriz de poliolefina no contiene ningún grupo funcionalizado y es preferentemente un polietileno, en particular, un LLDPE. Como polímero de vehículo, se pueden considerar los mismos polímeros como aquellos mencionados anteriormente para el compatibilizante, aunque en su forma no funcionalizada. La cantidad de polímero de vehículo se encuentra preferentemente en el intervalo del 20-60 % en peso, del polímero total en el núcleo y la cubierta y los absorbentes.

15 En una realización especialmente preferida, la microesfera de acuerdo con la presente solicitud consiste en el

25 - 70 % en peso	de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de poliolefina injertada	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de vehículo)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

o el

25 - 70 % en peso	de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de SEBS	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de vehículo)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

o el

25 - 70 % en peso	de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de etileno-GMA	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de vehículo)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

20

basado en la microesfera, por lo que los % en peso son en total ≤ 100 %.

25 El polímero en el núcleo, en la cubierta y, en particular, el polímero de vehículo puede contener uno o más pigmentos, colorantes y/o tintes o una mezcla de los mismos. Esto tiene la ventaja de que no tiene que añadirse ninguna mezcla madre de color separada cuando las microesferas se mezclan con un polímero de matriz; como un plástico o una resina.

Preferentemente, en términos del tamaño, las microesferas de acuerdo con la presente invención tienen un diámetro medio en el intervalo de 0,5 - 10 μm, lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 - 5 μm y especialmente preferido en el intervalo de 1 - 3 μm.

30 Para proporcionar una composición marcable por láser, la microesfera se mezcla, por ejemplo, en el polímero de matriz. Resulta posible elegir el polímero de matriz como polímero de vehículo. Si se desea, el polímero de matriz también puede añadirse como polímero adicional para lograr posteriormente un mezclado mejorado en una cantidad mayor del polímero de matriz.

35 La invención también se refiere a un proceso para la preparación de la microesfera de acuerdo con la invención. En una realización preferida, las microesferas se preparan mediante extrusión reactiva. En una primera etapa, se mezcla/n el/los absorbente/s de bismuto, preferentemente Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la masa fusionada del polímero que forma el núcleo. La relación entre la cantidad del polímero que forma el núcleo y la cantidad del/de los absorbente/s se

5 encuentra en el intervalo del 90 % en vol. : 10 % en vol. al 40 % en vol. : 60 % en vol. Lo más preferentemente, esta relación se encuentra en el intervalo del 80 % en vol. : 20 % en vol. al 50 % en vol. : 50 % en vol. En la segunda etapa, la mezcla del/de los absorbente/s y la masa fusionada de polímero se mezcla con el compatibilizante y, finalmente, las partículas de núcleo-cubierta se dispersan en una poliolefina de vehículo. Preferentemente, este  
 10 mezclado se produce por encima del punto de fusión tanto del polímero como del compatibilizante, preferentemente en presencia de una cantidad de un polímero de vehículo no funcionalizado. Los polímeros de vehículo que son adecuados son, en particular, aquellos que se han mencionado anteriormente para el compatibilizante, pero en su forma no funcionalizada. Este polímero de vehículo no necesita ser el mismo que el compatibilizante. La presencia del polímero de vehículo no funcionalizado garantiza una procesabilidad de fusión adecuada de la mezcla total de manera que se obtiene la distribución homogénea deseada de la microesfera.

Para obtener una composición de polímero marcable por láser, la microesfera de acuerdo con la presente invención se mezcla en la matriz de polímero. Se ha hallado que el polímero de matriz que contiene las microesferas de acuerdo con la invención puede marcarse con un contraste muy alto a una velocidad muy alta, en comparación con las composiciones conocidas.

15 Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición marcable por láser, que comprende un polímero de matriz y una microesfera de acuerdo con la presente invención.

Todos los polímeros de matriz conocidos, tales como plásticos, aglutinantes, resinas, etc. pueden usarse en la aplicación de soldadura y marcado por láser. Los plásticos adecuados son los plásticos termoplásticos y termoestables, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifenilén éter, poliacrilato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), acetato de polivinilo (PVAC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero de injerto de ABS, tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC), sulfonas de poliéter, poliéter cetona, poliuretano de termopolímero (TPU), elastómeros de termopolímero (TPE), resina de epoxi (EP), resina de silicio (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de formaldehído fenólico (PF), resina de formaldehído de urea (UF), resina de melamina (MF) y copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos. El polímero también puede ser un copolímero o un copolímero en bloque, etc. Pueden estar presentes aditivos convencionales y adecuados.

20 Los ejemplos de polímeros de matriz preferidos son el polietileno de molecularidad ultra alta (UHMWPE), por ejemplo, a través de Solpor™, materiales estirénicos, que incluyen ABS, estireno acrílico nitrilo (SAN) y polimetilmetacrilato, poliuretano, los poliésteres que incluyen PET y PBT, polioximetileno (POM), polivinilcloruro (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliuretano (PU), vulcanizados termoplásticos, de los que Santoprene™ y SARLINK® son ejemplos, elastómeros termoplásticos, de los que Hytrel® y Arnitel® son ejemplos, y los cauchos de silicona, de los que Cenutil® y Geniomer® son ejemplos.

35 La composición marcable por láser de acuerdo con la presente invención también puede contener, adicionalmente, aditivos conocidos, por ejemplo, para la potenciación de determinadas propiedades del polímero de matriz o la adición de las propiedades a la misma. Los ejemplos de aditivos adecuados son los materiales de refuerzo, tales como fibras de vidrio y fibras de carbono, nano-cargas como arcillas, incluyendo wollastonita, mica, pigmentos, tintes, colorantes, cargas, tales como carbonato de calcio, talco, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes de liberación de molde, agentes espumantes, etc.

40 La cantidad de microesferas en la matriz de polímero puede variar entre cantidades muy pequeñas, tales como del 0,1 o 1 % en volumen a entre el 70 y el 80 % en volumen o más, con respecto al volumen del compuesto formado. Las microesferas se aplicarán, normalmente, en tales cantidades que no se pueda obtener una influencia negativa o una menos negativa sobre el contraste del resultado del marcado mediante la irradiación de la composición.

A continuación, se proporcionan los intervalos típicos para las concentraciones de las microesferas en la matriz de polímero o compuesto para el marcado por láser. En cuanto al marcado por láser, se añade, típicamente, entre el 0,2 y el 2,0 % en peso de las microesferas al polímero de matriz.

50 La composición marcable por láser de acuerdo con la invención puede prepararse, simplemente, mediante el mezclado de la microesfera en el polímero de matriz en estado fundido.

En general, la incorporación de la microesfera dentro del polímero de matriz se produce, simplemente, mediante el mezclado de las pellas de plásticos con el absorbente y, opcionalmente, con aditivos adicionales y/o tintes y/o colorantes, seguido de la conformación con la exposición al calor. Durante la incorporación de las microesferas, las pellas de plástico pueden, si se desea, someterse a tratamiento con promotores de la adhesión, disolventes compatibles con polímeros orgánicos, estabilizantes, dispersantes y/o tensioactivos resistentes a las temperaturas

de operación usadas. Las pellas de plásticos dopadas se producen, normalmente, mediante la colocación de las pellas de plásticos en una mezcladora adecuada, la soldadura de estas con cualquier aditivo y, después, la adición y la incorporación de las microesferas. Los plásticos se pigmentan, generalmente, por medio de un concentrado (mezcla madre) o un compuesto de color. La mezcla resultante puede procesarse, después, directamente en una extrusora o máquina de moldeo por inyección. Los moldes formados durante el procesamiento tienen una distribución de absorbente muy homogénea. Finalmente, se produce el marcado por láser o la soldadura por láser con un láser adecuado.

El plástico se marca y se suelda con una radiación de láser adecuada de la siguiente manera.

El método de inscripción mediante el láser es tal que la muestra para ensayo se coloca en la trayectoria de un rayo láser pulsado, preferentemente un láser de Nd:YAG. La inscripción mediante un láser de CO<sub>2</sub>, por ejemplo, mediante el uso de una técnica de máscara, también resulta posible. Los resultados deseados también pueden lograrse mediante otros tipos convencionales de láser cuya longitud de onda se encuentra dentro de la región de absorción alta de las microesferas usadas. El marcado obtenido se determina mediante el tiempo de irradiación (o el número de pulsos en el caso de láseres pulsados) y mediante la potencia emitida por el láser y también mediante el sistema de polímero usado. La potencia del láser usado depende de la aplicación particular y puede ser determinada fácilmente por el trabajador experto en cualquier caso particular.

En cuanto al marcado por láser, el láser usado tiene, generalmente, una longitud de onda dentro de la región de 157 nm a 10,6 μm, preferentemente dentro de la región de 532 nm a 10,6 μm. Los ejemplos que pueden mencionarse en este caso son un láser de CO<sub>2</sub> laser (10,6 μm) y un láser de Nd:YAG (1064 nm, 532 nm o 355 nm) y un láser de UV pulsado. Los láseres exciméricos tienen las siguientes longitudes de onda: láser excimérico de F<sub>2</sub>: 157 nm, láser excimérico de ArF: 193 nm, láser excimérico de KrCl: 222 nm, láser excimérico de KrF: 248 nm, láser excimérico de XeCl: 308 nm, láser excimérico de XeF: 351 nm, y el láser de Nd:YAG de frecuencia multiplicada: longitud de onda de 355 nm (frecuencia triplicada) o 265 nm (frecuencia cuadruplicada). Se da una preferencia particular al uso de láseres de Nd:YAG (1064 o 532 nm) y los láseres de CO<sub>2</sub>. Las densidades de energía de los láseres usados se encuentran, generalmente, dentro del intervalo de 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> a 50 J/cm<sup>2</sup>, preferentemente de 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> a 10 J/cm<sup>2</sup>.

Cuando se usan láseres pulsados, la frecuencia de pulso se encuentra, generalmente, dentro del intervalo de 1 a 150 kHz. Los láseres correspondientes que pueden usarse en el proceso de la invención están disponibles en el mercado.

La inscripción con el láser se lleva a cabo, preferentemente, mediante la introducción del artículo en la trayectoria del rayo de un láser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm) o un láser pulsado, preferentemente de un láser de Nd:YAG.

La soldadura de láser se lleva a cabo mediante la introducción de la muestra para ensayo en la trayectoria de rayo de un láser de onda continua, preferentemente un láser de Nd:YAG o diodos. Las longitudes de onda se encuentran, preferentemente, entre 808 y 1100 nm. Dado que la mayoría de los polímeros son más o menos transparentes a estas longitudes de onda, se logra la propiedad de absorción mediante la adición de las microesferas. Las soldaduras que usan otros tipos convencionales de láser también resultan posibles si estas operan a una longitud de onda en la que el absorbente en la microesfera presenta una absorción alta. La soldadura se determina mediante el tiempo de irradiación y la potencia de irradiación del láser y el sistema de plástico usado. La potencia de los láseres depende de la aplicación respectiva y puede ser determinada fácilmente por la persona experta en la materia en el caso individual.

Las composiciones que contienen la microesfera como aditivo de marcado por láser de acuerdo con la presente invención pueden usarse en cualquier sector en el que, hasta ahora, se hayan usado procesos de impresión convencionales para inscribir o marcar polímeros de matriz. Casi cualquier objeto de plástico puede obtenerse en una forma marcable por láser o grabable por láser. Cualquier tipo de objeto preparado a partir de un polímero de matriz como un plástico puede estar provisto de datos funcionales, códigos de barras, logotipos, gráficos, imágenes y códigos de identificación. Asimismo, estos pueden tener aplicación en

- los equipos médicos, tales como tubos, recipientes para muestras de tejidos o fluidos, jeringas, botes, tapas, catéteres,
- el sector automovilístico, tal como recipientes de fluidos, cableado, componentes,
- los campos de las telecomunicaciones y los E&E (equipos eléctricos y electrónicos), tales como frentes de GSM, teclados, interruptores de microcircuitos,
- las aplicaciones de seguridad e identificación, tales como tarjetas de crédito, tarjetas de identificación, placas de identificación de animales, etiquetas, correas de seguridad,
- las aplicaciones de publicidad, tales como logotipos, decoración en corchos, pelotas de golf, artículos promocionales,
- el envasado, tal como películas monocapa o multicapa, botellas, tapones y cierres, que incluyen, pero sin

limitación, tapones de rosca para botellas, tapones a prueba de manipulaciones y corchos sintéticos.

5 Por ejemplo, los moldes preparados a partir de los plásticos de la invención pueden usarse en la industria eléctrica, industria electrónica o industria del vehículo a motor. Con la ayuda de la luz láser, resulta posible la producción de marcas de identificación o marcas de inscripción incluso en localizaciones a las que resulta difícil tener acceso, por ejemplo, en cables, líneas, tiras decorativas o partes funcionales en el sector del calentamiento, la ventilación o el enfriamiento o en interruptores, enchufes, palancas o mangos que consisten en los plásticos de la invención. También resulta posible que el sistema de polímero de la invención se use para el envasado en el sector de los alimentos y las bebidas, o en el sector de los juguetes. Las marcas en el envasado son resistentes a los rasguños y arañazos, resistentes a los procesos de esterilización aguas abajo y pueden aplicarse mediante el proceso de marcado de una manera higiénicamente limpia. Los motivos de la etiqueta completa se pueden aplicar de forma duradera al envasado para un sistema que pueda volver a usarse. Otro sector de aplicación importante para la inscripción por láser es el del marcado de plásticos para producir marcas de identificación individuales para animales, conocidas como etiquetas de ganado o etiquetas de oreja. La información específicamente relacionada con el animal se almacena a través de un sistema de código de barras. Este puede recordarse de nuevo cuando se requiera con la ayuda de un escáner. La inscripción debe ser altamente duradera, dado que algunas etiquetas permanecen en los animales durante varios años.

20 La soldadura por láser con las microesferas de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en todas las áreas en las que hasta ahora se han empleado métodos de unión convencionales y en las que hasta ahora no ha sido posible emplear el proceso de soldadura debido a los colores pálidos y polímeros transparentes al láser. El proceso de soldadura con transmisión de láser representa, de este modo, una alternativa a los métodos de unión convencionales, por ejemplo, la soldadura de alta frecuencia, la soldadura por vibración, la soldadura ultrasónica, la soldadura por aire caliente o también la unión adhesiva de piezas de plástico.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención, pero no restringir la misma. Los porcentajes proporcionados son en peso, a menos que se indique lo contrario.

## 25 Ejemplos

Método para la preparación de concentrado de absorbente de marcado por láser (LMAC, Tabla 1) y el concentrado de formación de compuestos comparativo (CCC, Tabla 1.1) mediante el uso de

como primer polímero (Polímero de núcleo):

- 30
- P1.0 Tereftalato de polibutileno 1060 (DSM)
  - P1.1 Noryl 6850H-100 (mezcla de PPO/PS 50/50, Sabic®)
  - P1.2 Tereftalato de polibutileno Crastin 6130 NC010 (Dupont)

como segundo polímero: (Cubierta: Compatibilizante)

- 35
- P2.0 Polietileno Fusabond® 525N (Dupont) injertado con el 0,9 % en peso de MA
  - P2.1 Kraton 1650G (Dupont)
  - P2.2 Copolímero aleatorio de etileno Lotader AX8840 y metacrilato de glicidilo (8 % en p/p)

como tercer polímero (Polímero de vehículo):

- P3 Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE Sabic) M500026

como absorbente:

- 40
- A-1 Óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) con un  $d_{50}$  de 1  $\mu\text{m}$  (5N Plus Lübeck GmbH)
  - A-2 LaserFlair 825 (Merck KGaA)
  - A-3 Micabs A208 (Merck KGaA)

como polímero de matriz:

- 45
- M-1 Polietileno de baja densidad lineal M500026 (Sabic)
  - M-2 Poliuretano Desmopan® 150 (Bayer).

Método para la preparación de concentrado de absorbente de marcado por láser (LMAC, Tabla 1) y el concentrado de formación de compuestos comparativo (CCC, Tabla 1.1)

5 Mediante el uso de una extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27), se producen varios concentrados de aditivo de marcado por láser, LMAC 01 - LMAC 06, y los concentrados de formación de compuestos comparativos, CCC 01 - CCC 03. Las composiciones de los LMAC y los CCC se proporcionan en la Tabla 1 y 1.1, respectivamente. La velocidad de husillo es de 250 para el LMAC 01, CCC 01 - CCC 03 y de 300 revoluciones por minuto, para el LMAC 02 - 04. La producción para todos los compuestos es de 20 kg/h. La temperatura para el LMAC 01 es de 260 °C en la zona 1 y de 280 °C en la zona 10, para el LMAC 02 - LMAC 06 es de 260 °C en la zona 1 y de 280 °C en la zona 10, para el cabezal de la extrusora de 300 °C. La temperatura para el CCC 01 es de 210 °C en la zona 1 y de 220 °C en la zona 10, para el cabezal de la extrusora de 220 °C.

Tabla 1: Composición de concentrados de absorbedor de marcado por láser

Compuesto	LMAC 01	LMAC 02	LMAC 03	LMAC 04	LMAC 05	LMAC 06
Primer polímero	P1.0	P1.0	P1.0	P1.1	P1.2	P1.2
	80	50	20	50	20	50
Absorbente	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	20	50	80	50	80	50

10

Tabla 1.1: Composición de concentrados de compuestos comparativos

Compuesto	CCC 01	CCC 02	CCC 03
Polímero de matriz	M-1	M-1	M-1
	95	95	90
Absorbente	A-1		
	5		
Absorbente		A-2	
		5	
Absorbente			A-3
			10

Método de preparación de los concentrados de marcado por láser (LMC)

15 Mediante el uso de una extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27), se producen varios concentrados de marcado por láser, LMC 01 - LMC 07. La composición de los LMC se proporciona en la Tabla 2. La velocidad de husillo es de 250 revoluciones por minuto y la producción de 20 kg/h. La temperatura para el LMC 01 - LMC 05 es de 260 °C en la zona 1 y de 280 °C en la zona 10, para el cabezal de la extrusora de 280 °C.

Tabla 2: Composición de concentrados de marcado por láser

Compuesto	LMC 01	LMC 02	LMC 03	LMC 04	LMC 05	LMC 06	LMC 07
LMAC 01	70						
LMAC 02		50					
LMAC 03			40	50			
LMAC 04					50		
LMAC 05						70	
LMAC 06							50
2º polímero	P2.0	P2.0	P2.0	P2.0	P2.1	P2.2	P2.2
	3	5	16	5	5	1,4	2,5
3º polímero	P3						
	27	45	44	45	45	28,6	47,5

Método de preparación de los concentrados diluidos de marcado por láser (LMDC)

5 Mediante el uso de una extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27), se producen varios concentrados diluidos de marcado por láser, LMDC 01 - LMDC 05. La composición de los LMDC se proporciona en la Tabla 3. La velocidad de husillo es de 250 revoluciones por minuto y la producción de 15 kg/h. La temperatura para los concentrados diluidos LMDC 01 - LMDC 05 es de 180 °C en la zona 1 y de 210 °C en la zona 10, para el cabezal de la extrusora de 210 °C.

Tabla 3. Composición de concentrados diluidos de marcado por láser

	LMDC 01	LMDC 02	LMDC 03	LMDC 04	LMDC 05
LMC 01	9				
LMC 02		20			
LMC 04			20		
LMC 06				10	
LMC 07					10
Polímero de matriz	M-1 91	M-1 80	M-1 80	M-1 90	M-1 90

Método de preparación de productos de marcado por láser (LMP)

10 Los productos de marcado por láser se produjeron mediante el uso de una extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27). La composición de los LMP y las condiciones de procesamiento se proporcionan en la Tabla 4. La velocidad de husillo fue de 250 revoluciones por minuto a una producción de 15 kg por hora. La temperatura fue de 180 °C en la zona 1 y de 210 °C en la zona 10, para el cabezal de la extrusora de 210 °C.

Tabla 4: Composición de productos de marcado por láser (LMP)

Compuesto	LMP 01	LMP 02	LMP 03	LMP 04	LMP 05
LMDC 01	10				
LMDC 02		10			
LMC 03			6,25		
LMC 04				5	
LMDC 03					10
Polímero de matriz	M-1 90	M-1 90	M-1 93,75	M-1 95	M-1 90

15

Preparación de muestras de marcado por láser

Se producen muestras marcables por láser (LMSA) usando moldeo por inyección. La composición de las LMSA y las condiciones de procesamiento se proporcionan en la Tabla 5a a 5e. La temperatura en la zona 1 se ajusta a 190 °C para todas las muestras. La temperatura de la zona 2, zona 3 y la punta son todas de 220 °C.

20

# ES 2 694 768 T3

Tabla 5a: Composición y condiciones de procesamiento de las muestras de marcado por láser

	LMSA 01	LMSA 02	LMSA 03	LMSA 04	LMSA 05	LMSA 06	LMSA 07	LMSA 08	LMSA 09
LMP 01	100	50	25						
LMP 02				100	50	25			
LMP 03							100	50	25
Polímero de matriz		M-1 50	M-1 75		M-1 50	M-1 75		M-1 50	M-1 25
T <sub>fusión</sub> [°C]	220	218	220	221	220	225	220	220	220

Tabla 5b: Composición y condiciones de procesamiento de las muestras de marcado por láser

	LMSA 10	LMSA 11	LMSA 12	LMSA 13	LMSA 14	LMSA 15
LMP4	100	50	25			
LMP5				100	50	25
Polímero de matriz		M-1 50	M-1 75		M-1 50	M-1 75
T <sub>fusión</sub> [°C]	220	218	220	222	220	225

5

Tabla 5c: Composición y condiciones de procesamiento de las muestras de marcado por láser

	LMSA 16	LMSA 17	LMSA 18
LMC 02	2	1	0,5
Polímero de matriz	M-2 98	M-2 99	M-2 99,5
T <sub>fusión</sub> [°C]	220	218	220

Tabla 5d: Composición y condiciones de procesamiento de las muestras de marcado por láser

	LMSA 19	LMSA 20	LMSA 21	LMSA 22	LMSA 23	LMSA 24	LMSA 25	LMSA 26	LMSA 27
Polímero de matriz	M-1 90	M-1 95	M-1 97,5	M-1 90	M-1 95	M-1 97,5	M-1 90	M-1 95	M-1 97,5
CCC 01	10	5	2,5						
CCC 02				10	5	2,5			
CCC 03							10	5	2,5
T <sub>fusión</sub> [°C]	220	218	220						

Tabla 5e: Composición y condiciones de procesamiento de las muestras de marcado por láser

	LMSA 28	LMSA 29
Polímero de matriz	M-1 95,54	M-1 90
LMDC 04	4,46	
LMDC 05		10
T <sub>fusión</sub> [°C]	218	217

Rendimiento de marcado por láser

5 Las evaluaciones de marcado por láser se realizan con un sistema láser IR Trumpf VMc3 de 11 vatios bombeado por diodos. Se marcan las denominadas matrices de evaluación. En tales matrices, la velocidad (v [mm/s]) y frecuencia (f [kHz]) de marcado varían a una potencia (p [%]), distancia focal (z=0 [en foco] o 10 mm por encima del espaciado entre líneas y la muestra) dadas. Básicamente, las matrices de evaluación indican qué contraste puede obtenerse a determinada velocidad de marcado con parámetros de láser variables. En la Tabla 6 se proporciona una evaluación del rendimiento de marcado por láser con respecto al contraste y la velocidad de marcado en términos que varían de excelente (+++++) a insuficiente (-----).

10

Tabla 6: Evaluación del rendimiento de marcado por láser de la LMSA a una potencia de láser del 95 % y una velocidad de línea de entre 1000 y 5000 mm/min

Muestra	Descripción de muestra	Contenido de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en porcentaje en peso <sup>1</sup>	Rendimiento de marcado
Distancia de foco [+ mm]			10
LMSA 01	polímero de matriz: M1	0,5	+++++
LMSA 02	polímero de matriz: M1	0,25	++++
LMSA 03	polímero de matriz: M1	0,125	+++
LMSA 04	polímero de matriz: M1	0,5	+++++
LMSA 05	polímero de matriz: M1	0,25	++++
LMSA 06	polímero de matriz: M1	0,125	+++
LMSA 07	polímero de matriz: M1	0,5	+++++
LMSA 08	polímero de matriz: M1	0,25	++++
LMSA 09	polímero de matriz: M1	0,125	+++
LMSA 10	polímero de matriz: M1	0,5	+++++
LMSA 11	polímero de matriz: M1	0,25	++++
LMSA 12	polímero de matriz: M1	0,125	+++
LMSA 13	polímero de matriz: M1	0,5	+++++
LMSA 14	polímero de matriz: M1	0,25	++++
LMSA 15	polímero de matriz: M1	0,125	+++
LMSA 16	polímero de matriz: M2	0,5	+++++
LMSA 17	polímero de matriz: M2	0,25	++++
LMSA 18	polímero de matriz: M2	0,125	+++
LMSA 19	polímero de matriz: M1	0,5	+++
LMSA 20	polímero de matriz: M1	0,25	+-

ES 2 694 768 T3

Muestra	Descripción de muestra	Contenido de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en porcentaje en peso <sup>1</sup>	Rendimiento de marcado
Distancia de foco [+ mm]			10
LMSA 21	polímero de matriz: M1	0,125	--
LMSA 22	polímero de matriz: M1	0,5	++
LMSA 23	polímero de matriz: M1	0,25	+-
LMSA 24	polímero de matriz: M1	0,125	--
LMSA 25	polímero de matriz: M1	0,5	+
LMSA 26	polímero de matriz: M1	0,25	-+
LMSA 27	polímero de matriz: M1	0,125	--
LMSA 28	polímero de matriz: M1	0,25	+++++
LMSA 29	polímero de matriz: M1	0,25	+++++
<sup>1</sup> con respecto a la cantidad total de la composición marcable por láser.			

**REIVINDICACIONES**

1. Microesfera que comprende partículas de núcleo-cubierta dispersas en un vehículo de poliolefina **caracterizada por que** el núcleo contiene al menos un compuesto de bismuto y al menos un compuesto de polímero no olefínico y que la cubierta contiene al menos un compatibilizante.
- 5 2. Microesfera de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el compuesto de bismuto se selecciona entre el grupo de óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, halogenuros u oxihalogenuros de bismuto.
3. Microesfera de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** el compuesto de bismuto es  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o  $\text{BiOCl}$ .
- 10 4. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el absorbente de láser es  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .
5. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el polímero no olefínico es un formador de color.
6. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el polímero no olefínico es PPO/PS (polifenilenoóxido/poliestireno) o PBT (tereftalato de polibutileno).
- 15 7. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el compatibilizante es un polímero funcionalizado.
8. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el polímero funcionalizado es un copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo (etileno-GMA).
- 20 9. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el compatibilizante es una poliolefina injertada.
10. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** el compatibilizante es un polietileno injertado o un polipropileno injertado.
11. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** el compatibilizante es polietileno injertado con anhídrido maleico o polipropileno injertado con anhídrido maleico.
- 25 12. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** el compatibilizante es estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS).
13. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada por que** el vehículo de poliolefina es un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno de metaloceno (m-PE).
- 30 14. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada por que** el núcleo, la cubierta y/o el vehículo contiene aditivos seleccionados entre el grupo de materiales de refuerzo, tales como fibras de vidrio y fibras de carbono, nano-cargas, pigmentos, tintes, colorantes, cargas, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes de liberación de molde y agentes espumantes.
- 35 15. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada por que** la micropartícula tiene un tamaño de partícula medio de 0,5 - 3,0 micrómetros.
16. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada por que** la microesfera consiste en el

25 - 70 % en peso	de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de poliolefina injertada	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

basado en la microesfera, por lo que los % en peso son en total  $\leq 100$  %.

17. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada por que** la microesfera consiste en el

25 - 70 % en peso	de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de SEBS	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

5 basado en la microesfera, por lo que los % en peso son en total  $\leq 100$  %.

18. Microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada por que** la microesfera consiste en el

25 - 70 % en peso	de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(= núcleo)
8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
0,5 - 7,5 % en peso	de etileno-GMA	(= cubierta)
20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
0 - 5 % en peso	de aditivos	

basado en la microesfera, por lo que los % en peso son en total  $\leq 100$  %.

10 19. Proceso para la producción de la microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 18 mediante extrusión reactiva **caracterizado por que** en una primera etapa el/los absorbente/s de bismuto y la masa fusionada del polímero que forma el núcleo se mezclan, por lo que la relación entre la cantidad del polímero que forma el núcleo y la cantidad del/de los absorbente/s se encuentra en el intervalo del 90 % en vol. : 10 % en vol. al 40 % en vol. : 60 % en vol. y en la segunda etapa la mezcla del/de los absorbente/s y la masa fundida de polímero se mezcla con el compatibilizante y, finalmente, las partículas de núcleo-cubierta se dispersan en un vehículo de poliolefina.

15 20. Uso de la microesfera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 18 como aditivo de marcado por láser o como aditivo de soldadura por láser.

21. Composición marcapláser y soldable por láser **caracterizada por que** esta contiene un polímero de matriz y al menos una microesfera de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 18.

20 22. Composición marcapláser y soldable por láser de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizada por que** esta contiene el 0,1 - 1,0 % en peso basado en la composición de al menos una microesfera de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 18.

25 23. Composición marcapláser y soldable por láser de acuerdo con la reivindicación 21 o 22, **caracterizada por que** el polímero de matriz se selecciona entre polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifenilén éter, poliacrilato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), acetato de polivinilo (PVAC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero de injerto de ABS, tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC), sulfonas de poliéter, poliéter cetona, poliuretano de termopolímero (TPU), elastómeros de termopolímero (TPE), resina de epoxi (EP), resina de silicio (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de formaldehído fenólico (PF), resina de formaldehído de urea (UF), resina de melamina (MF), polietileno de molecularidad ultra alta (UHMWPE), materiales estirénicos, estiolacrilnitrilo (SAN), vulcanizados termoplásticos, elastómeros termoplásticos, cauchos de silicona y copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos.

35 24. Proceso para la producción de una composición marcapláser y soldable por láser de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado por que** un polímero de matriz se mezcla con la microesfera y, opcionalmente, con aditivos adicionales y, finalmente, se conforma con exposición al calor.