

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 676**

51 Int. Cl.:

C01G 29/00 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
B41J 2/455 (2006.01)
C08K 3/00 (2008.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2014** **PCT/EP2014/002495**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015** **WO15051868**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2014** **E 14766401 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 3055253**

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

30 Prioridad:

11.10.2013 DE 102013016932

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
04.04.2019

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 2 707 676 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).

DESCRIPCION

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 crece todavía en importancia en aproximadamente todos los ramos de la industria. Por ejemplo frecuentemente es necesario aplicar datos de producción, datos de transcurso, códigos de barras, símbolos de compañías, números de serie, etc. sobre partes plásticas o láminas plásticas flexibles. Estas marcaciones son ejecutadas actualmente usualmente usando técnicas corrientes, como impresión, estampación con calor, otros procedimientos de estampación o etiquetado. Sin embargo, en particular en plásticos, cada vez se pone
10 más valor a un procedimiento de marcación sin contacto, muy rápido y flexible, con láser. Con esta técnica se aplican impresiones gráficas, como por ejemplo códigos de barras, con mayor velocidad, incluso sobre superficies no planas. Puesto que la marcación se encuentra en sí misma dentro del objeto plástico, es resistente a la abrasión.

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

Muchos plásticos, por ejemplo poliolefinas y poliestirenos, pudieron ser marcados hasta ahora sólo difícilmente o no se pudieron marcar en absoluto con un láser. Un láser de CO₂, el cual emite luz roja en el intervalo de 10,6 µm, da
20 como resultado sólo una marcación muy débil, sólo escasamente visible sobre poliolefinas o poliestirenos, incluso usando una elevada potencia. Para elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéster no hay una interacción con láser de Nd-YAG, pero por uso de láser de CO₂ ocurre una estampación. No se permite que un plástico refleje o transmita luz láser, puesto que entonces no ocurre ninguna interacción. Sin embargo, asimismo no se permite que tenga lugar un exceso de absorción fuerte, puesto que en este caso se evapora el plástico y queda sólo una impresión.
25 La absorción de rayos láser, y por ello la interacción con el material, depende de la estructura química de la composición y de la longitud de onda del láser usado. Frecuentemente es necesario añadir aditivos adecuados como agentes de absorción, para hacer marcable con láser el plástico.

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 la técnica se sabe que el agente de contraste trióxido de antimonio debería
30 satisfacer tales criterios. Sin embargo, el trióxido de antimonio es tóxico y está bajo sospecha de ser cancerígeno, y por ello se desean aditivos de marcación por láser libres de antimonio.

Los aditivos de marcación por láser libres de antimonio son conocidos a partir de la literatura, como se describen por ejemplo en los documentos WO 2011/083100, WO 2011/050934 y WO 2006/065611. En el documento EP 1 190 988 B1 se divulgan compuestos marcables por láser, que contienen bismuto y por lo menos un metal adicional. El
35 documento US 2007/029294 se dirige a la marcación con láser de polímeros con compuestos de la fórmula MOCl, en la que M es As, Sb o Bi, así como con BiONO₃, Bi₂O₂CO₃, BiOOH, BiOF, BiOBr, Bi₂O₃ o BiOC₃H₅O₇.

El documento WO 01/68776 A1 divulga pigmentos de la composición Bi_xO_ySi_z que son adecuados así mismo para la marcación de polímeros con láser.

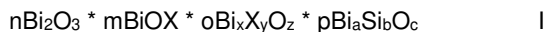
El documento WO 2011/050934 describe por ejemplo la estabilización de Bi₂O₃ mediante extrusión de Bi₂O₃ y un
40 polímero funcionalizado, de modo que el aditivo que contiene Bi₂O₃ puede ser incorporado a continuación en polímeros ("matriz") con un punto de fusión que está por encima de 220 °C, por ejemplo en poliéster, poliamida o policarbonato. La desventaja de este método radica en que el aditivo preparado con bismuto no puede ser usado de manera universal para toda matriz de polímero, es decir está presente una inmiscibilidad de diferentes polímeros, por ejemplo con polietileno y poliamida. La desventaja de aditivos de marcación por láser a base de bismuto es que no son adecuados
45 para todos los tipos de plásticos. En determinados polímeros de matriz, los compuestos de bismuto muestran una fuerte decoloración, cuando se usan elevadas temperaturas de procesamiento, es decir > 220 °C. En estos casos no puede usarse Bi₂O₃ como creador de color para los polímeros de matriz de marcación por láser, por ejemplo de poliamida, puesto que durante el procesamiento tiene lugar una reacción exotérmica (descomposición), que conduce a una extrema decoloración del producto. El producto es oscuro y ya no se reconoce una marcación.

Por ello, es objetivo de la presente invención suministrar un pigmento en una forma que se base en uno o varios compuestos de bismuto, que puede ser incorporado de manera universal como aditivo, preferiblemente como aditivo
50 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 utilizable de modo universal como aditivo láser.

De modo sorprendente se encontró ahora que el pigmento a base de uno o varios compuestos de bismuto, que son recubiertos y a continuación recocidos con SiO₂ en presencia de un compuesto que tiene cloro, no muestra reacciones
55 de descomposición por incorporación en plásticos y además no se observan dificultades en el procesamiento, como

por ejemplo no miscibilidad. Esto es facilitado por la formación de fases de $\text{Bi}_x\text{X}_y\text{O}_z$ y Bi_aSibO_c durante el cocimiento, como por ejemplo fases de $\text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31}$, Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ y/o $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{23}$.

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



5 en la que

X significa halógeno, preferiblemente Cl

x es 2-30, preferiblemente 2-25

y es 1-15, donde en el caso que $y=1$ entonces $z > 1$,

z es 1-35

10 a es 0-15

b es 1-5

c es 1-25, preferiblemente 1-20 y

n es 0-5

m es 0-5

15 o es 1-5

p es 1-5.

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 aditivos, entre otros, en colorantes, lacas, plásticos, colores para impresión así como en formulaciones cosméticas.

20 Como sustratos 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 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, BiONO_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BiOOH , BiOF , BiOBr , $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, BiPO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}_a\text{M}_b\text{O}_c$ (con $M = \text{Zn, Ti, Fe, Cu, Al, Zr, P, Sn, Sr, Si, Y, Nb, La, Ta, Pr, Ca, Mg, Mo, W, Sb, Cr, Ba, Ce}$ y $a = 0,3-70$, $b = 0,05-8$ y $c = 1-100$). Los sustratos base particularmente preferidos son Bi_2O_3 , además BiOCl , BiOOH , BiOF y BiOBr . De modo muy particular se prefiere como sustrato el Bi_2O_3 .

25 De por sí, el tamaño del sustrato base no es crítico y puede ser alineado al respectivo propósito de aplicación. Por regla general, los compuestos de bismuto están presentes como partícula y tienen un tamaño de partícula de $0,001 - 100 \mu\text{m}$, preferiblemente de $0,005 - 50 \mu\text{m}$, y en particular de $0,01 - 10 \mu\text{m}$.

Se usan todos los compuestos de bismuto conocidos por los expertos, independientemente de la forma de la partícula. La forma del sustrato no es crítica y puede tener por ejemplo forma de esfera, ovalada, de barras, de plaquetas o ser amorfa.

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

35 El sustrato base está recubierto con SiO_2 en presencia de uno o varios compuestos de cloro, en el que el recubrimiento puede ocurrir con todos los procedimientos conocidos por los expertos. El recubrimiento del sustrato base con SiO_2 ocurre preferiblemente por química húmeda, en el que puede aplicarse el procedimiento de recubrimiento por química húmeda desarrollado para la fabricación de pigmentos de brillo perlino. Además, el recubrimiento de SiO_2 puede ocurrir también en un reactor de lecho fluido mediante recubrimiento en fase gaseosa, en el que pueden aplicarse de modo correspondiente por ejemplo los procedimientos propuestos en EP 0 045 851 y EP 0 106 235 para la fabricación de pigmentos de brillo perlino.

40 El compuesto de cloro es preferiblemente HCl, que es usado durante el recubrimiento con SiO_2 como regulador de pH. Sin embargo, como compuestos de cloro pueden usarse también por ejemplo NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 . La concentración del(los) compuesto(s) de cloro para el recubrimiento por química húmeda o en el lecho fluido es preferiblemente $0,1 - 200 \%$, en particular $5 - 150 \%$, referido al sustrato usado. Para el recubrimiento húmedo se suspende en agua el sustrato base (compuesto de bismuto), y se añaden una o varias sales metálicas hidrolizables o una solución de silicato de sodio, a un valor de pH adecuado para la hidrólisis, el cual es elegido de modo que SiO_2 o el correspondiente hidrato precipita directamente sobre el sustrato, sin que ocurran precipitaciones secundarias. Usualmente se mantiene constante el valor de pH mediante dosificación simultánea de una base y/o un ácido. A continuación se separan las capas recubiertas, se lava y se seca a $50-150^\circ\text{C}$ durante por regla general $6 - 18 \text{ h}$ y se cuece a $300 \text{ a } 815^\circ\text{C}$, preferiblemente a $500 \text{ a } 800^\circ\text{C}$, por regla general durante $15 \text{ min} - 2 \text{ h}$.

La precipitación de la capa de SiO_2 sobre el sustrato ocurre preferiblemente mediante la adición de una solución de silicato de sodio o de potasio, a un valor adecuado de pH en presencia de un compuesto de cloro, como por ejemplo ácido clorhídrico para el ajuste del valor de pH.

- 5 La fracción en cantidad de SiO_2 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 usado, la capa de SiO_2 exhibe preferiblemente espesores de capa de 1 - 500 nm, en particular preferiblemente de 1 - 300 nm.

De modo opcional pueden equiparse los pigmentos de acuerdo con la invención todavía con una o varias capas adicionales, para alcanzar por ejemplo efectos de color.

- 10 Para la estabilización de los compuestos de bismuto es decisivo el proceso de cocimiento después de la deposición con SiO_2 . La temperatura de cocimiento es preferiblemente $\geq 300^\circ\text{C}$. El pigmento final exhibe después del de cocimiento una o varias fases mixtas.

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

- 15 - $\text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$
 - $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_{15}$
 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31}$
 - Bi_2SiO_5
 - $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

- 20 - $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

De modo muy particular los pigmentos preferidos contienen las siguientes fases mixtas:

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ o
 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{BiOCl}$ o
 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{BiOCl} + \text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ o

- 25 - $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_{15} + \text{BiOCl} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ o
 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$
 - $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$
 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$

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

Los pigmentos de acuerdo con la invención están presentes como partícula 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 de aplicación conocidos y, dependiendo de la composición de la mezcla, dan como resultado extraordinarios efectos de color y aplicación, por ejemplo en la marcación por láser de partes plásticas.

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

- 40 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 $> 220^\circ\text{C}$.

Por ello, la presente invención se refiere también a una composición que puede ser marcada por láser, que contiene un polímero de matriz y 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 marcado.

5 Todos los polímeros de matriz conocidos como por ejemplo plásticos, aglutinantes, resinas, etc., pueden ser usados para la aplicación de marcación por láser y soldadura por láser. Los plásticos adecuados son termoplásticos y duroplásticos como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifeniléneter, poliacrilato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilacetato (PVAC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero injertado de ABS, polibutilentereftalato (PBT), polietilentereftalato (PET), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), policarbonato (PC), polietersulfonas, polietercetona, poliuretano termoplástico (TPU), elastómeros termoplásticos (TPE), resina de epoxi (EP), resina de silicona (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de fenolformaldehído (PF), resina de urea formaldehído (UF),
10 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. Pueden estar presentes también aditivos corrientes y adecuados.

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

15 El método de marcación por medio de láser es tal que se coloca el espécimen en la ruta del rayo de un rayo láser pulsante, preferiblemente un láser de Nd:YAG. La marcación puede ocurrir también con un láser de CO₂, por ejemplo usando una técnica de máscara. Los resultados deseados pueden ser alcanzados también con otros tipos corrientes de láser, cuya longitud de onda está dentro del intervalo de absorción elevada de las microesferas usadas. La marcación obtenida es determinada por la duración de irradiación (o número de pulsos en el caso de un láser pulsante) y por la potencia emitida del láser así como por el sistema de polímero usado. La potencia del láser usado depende de la aplicación específica y puede ser determinada sin más por un experto en el caso específico.

20 Para marcas por 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 se pueden mencionar un láser de CO₂ (10,6 µm) y un láser de Nd:YAG (1064 nm, 532 nm o 355 nm) así como un láser pulsante de UV. Los láser de excímero exhiben las siguientes longitudes de onda: láser de excímero de F₂: 157 nm, láser de excímero de ArF: 193 nm, láser de excímero de KrCl: 222 nm, láser de excímero de KrF: 248 nm, láser de excímero de XeCl: 308 nm, láser de excímero de XeF: 351 nm así como láser de Nd:YAG de frecuencia múltiple: longitudes de onda de 355 nm (triplicado de frecuencia) o 265 nm (cuadruplicado de frecuencia). Se prefiere particularmente el uso de láser de Nd:YAG (1064 o 532 nm) y láser de CO₂. Las densidades de energía de los láser usados están en general dentro de un intervalo de 0,3 mJ/cm² a 50 J/cm², preferiblemente de 0,3 mJ/cm² a 10 J/cm².

25 Si se usa láser pulsante, la frecuencia 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 a disposición comercialmente.

La marca con el láser es ejecutada preferiblemente introduciendo el objeto en la ruta del rayo de un láser de CO₂ (10,6 µm) o un láser pulsante, preferiblemente un láser de Nd:YAG.

35 Los pigmentos de acuerdo con la invención pueden ser usados en cualquier ámbito, en el cual se hayan usado hasta ahora procesos corrientes de impresión para la marcación o etiquetado de polímeros de matriz. Aproximadamente cada objeto plástico puede ser obtenido en una forma que puede ser marcada por láser o que puede ser etiquetada por láser. Todo tipo de objeto que consiste en un polímero de matriz como un plástico, puede ser dotado con datos de función, códigos de barras, logotipos, gráficas, imágenes y códigos de identificación. Además, pueden encontrar aplicación por ejemplo

40 - en equipamiento medicinal como cánulas, recipientes para muestras de tejidos o líquidos, jeringas, vasijas, tapas, catéteres,

- en el campo de los automóviles por ejemplo recipientes para líquidos, cableados, componentes,

- en el campo de las telecomunicaciones y electricidad y electrónica por ejemplo para partes anteriores del sistema global de comunicación móvil, teclados, microinterruptores,

45 - en aplicaciones de seguridad e identificación como por ejemplo tarjetas de crédito, tarjetas de identificación, marcas para identificación de animales, etiquetas, cintas de seguridad,

- en aplicaciones de mercadeo como por ejemplo logotipos, decoración sobre corcho, pelotas de golf, artículos promocionales,

50 - en embalajes como por ejemplo láminas de una y varias capas, botellas, tapones y cierres, incluyendo tapas rosca para frascos, cierres de seguridad y corchos sintéticos.

55 Por ejemplo, pueden usarse formas de plástico, que contienen el pigmento de acuerdo con la invención, en la industria eléctrica, industria electrónica e industria de automotores. Con luz láser es posible generar marcaciones de identificación o marcaciones de etiquetado en lugares en los cuales es difícil el acceso, por ejemplo en cables, conducciones, tiras decorativas o partes funcionales en el sector de la calefacción, ventilación y refrigeración o en 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 en embalajes para el sector de alimentos y bebidas o en el sector de juguetes. Las marcaciones sobre el embalaje son resistentes al frotamiento y rasguños, estables a proceso de esterilización corriente abajo y pueden ser usados en un modo higiénico limpio en el proceso de marcación. Pueden aplicarse motivos de etiqueta completa de manera duradera sobre embalajes de sistemas reutilizables. Otro sector importante de aplicación de la marcación láser es la marcación de plásticos para la generación de marcaciones individuales de identificación para animales, que son conocidas como marcación de oreja de bovino o sólo marcación de oreja. Las informaciones relacionadas de manera específica con el animal son almacenadas mediante un sistema de códigos de barras. De acuerdo con la necesidad, pueden recuperarse nuevamente con ayuda de un escáner. La marcación tiene que mostrar ser resistente, puesto que algunas marcas permanecen varios años en los animales.

- 5 Las soldaduras con láser con el pigmento de acuerdo con la invención pueden ser ejecutadas en todos los ámbitos, en los cuales se usaron procedimientos convencionales de unión y en los cuales hasta ahora no era posible usar el proceso de soldadura sobre base de polímeros permeables al láser o colorantes pálidos. El proceso de soldadura para plásticos permeables al láser representa por consiguiente una alternativa a procedimientos corrientes de unión, por ejemplo soldaduras de alta frecuencia, soldaduras por vibración, soldaduras por ultrasonido, soldaduras por aire caliente o también uniones de adhesión de partes plásticas.

Los ejemplos a continuación están pensados para aclarar la invención, sin limitarla. Los datos de porcentaje se refieren, cuando no se indique de otro modo, al peso.

Ejemplos

Ejemplo 1: 50 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 700 °C

- 20 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (182 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 182 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 120 °C, cocido por 0,5 h a 700 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

- 30 El material ligeramente amarillento así obtenido es incorporado al 0,2 % en poliamida, por medio de un extrusor. Este compuesto es entonces moldeado en un equipo de moldeo por inyección, hasta placas de prueba. Sobre estas placas se marca con un láser de Nd:YAG (compañía Trumpf: velocidad de escritura: 500-5000 mm/s, frecuencia de pulso: 20-100 kHz) una cuadrícula de prueba, con la cual puede presentarse un gran ancho de banda sobre diferentes ajustes de láser respecto a la energía del láser, velocidad del rayo de láser y frecuencia del pulso de láser. El aditivo del Ejemplo 1 muestra al respecto sobre casi la totalidad del espectro de diferentes parámetros de láser, una marcación negra uniforme de excelente contraste.

35 Ejemplo 1 de comparación: incorporación de Bi₂O₃ en poliamida

Mediante un extrusor, se incorpora Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) al 1 % en poliamida. Ya en la incorporación en el extrusor ocurren reacciones de descomposición y surge un producto de color oscuro a negro.

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

Ejemplo 2: 6,25 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 700 °C

- 45 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (23 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 46 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

- 50 El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 140 °C, cocido por 1 h a 700 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Ejemplo 3: 100 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 500 °C

Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al

10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (364 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 364 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

- 5 El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 120 °C, cocido por 2 h a 500 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Ejemplo 4: 12,5 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 700 °C

- 10 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (46 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 46 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

- 15 El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 110 °C, cocido por 0,5 h a 700 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Ejemplo 5: 25 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 500 °C

- 20 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (91 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 91 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

El producto es filtrado, lavado, 15 h a 130 °C, cocido por 0,5 h a 500 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

- 25 **Ejemplo 6: 100 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 300 °C**

- 30 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (364 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 364 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 120 °C, cocido por 1 h a 300 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Ejemplo 7: 25 % de SiO₂ referido a Bi₂O₃; temperatura de cocimiento: 300 °C

- 35 Fabricación de un aditivo que contiene bismuto con la composición Bi₂O₃/SiO₂ e incorporación en poliamida.

- 40 Se calientan 100 g de Bi₂O₃ (óxido de bismuto, grado fino varistor, promedio de tamaño de partícula: 2 µm, compañía 5N Plus Lübeck GmbH) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación, a 75 °C. Ahora, con un ácido clorhídrico al 10% se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (91 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 91 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico. Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

El producto es filtrado, lavado, secado por 15 h a 110 °C, cocido por 1 h a 300 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Ejemplo 8: 50 % de SiO₂ referido al sustrato; temperatura de cocimiento: 300 °C

- 45 Se calientan a 75 °C, 100 g de BiOCl (oxicloruro de bismuto, promedio de tamaño de partícula: 8-18 µm, Merck KGaA) en 2 l de agua desmineralizada bajo agitación. Ahora, con una soda cáustica al 10 % se ajusta el valor de pH de la suspensión a 7,5. Sigue la dosificación de una solución de silicato de sodio (182 g de solución de silicato de sodio, que contiene 27,5 % de SiO₂, disueltos en 182 g de agua totalmente desmineralizada), en lo cual se mantiene constante el valor de pH, mediante adición simultánea gota a gota de una solución al 10% de ácido clorhídrico.
- 50 Después de la adición completa, se agita adicionalmente por 0,5 h.

El producto es filtrado, lavado, secado por 12 h a 110 °C, cocido por 0,5 h a 300 °C, cribado a través de una criba de 100 µm y examinado con ayuda de XRD.

Los compuestos fabricados de acuerdo con los ejemplos 1-8 muestran XRD sonoro (compañía Stoe) las siguientes fases:

Tabla:

Ejemplo	Temperatura de cocimiento (°C)	SiO ₂ (% referido al sustrato antes del proceso de cocimiento)	Sustrato: SiO ₂ antes del proceso de cocimiento	Hallazgo
1	700	50	67:33	Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + Bi ₂ SiO ₅ + Bi ₄ (SiO ₄) ₃
2	700	6,25	94:6	BiOCl + Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + Bi ₁₂ SiO ₂₀
3	500	100	50:50	Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + BiOCl + Bi ₄ (SiO ₄) ₃
4	700	12,5	89:11	Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀ + Bi ₁₂ SiO ₂₀
5	500	25	80:20	BiOCl + Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + Bi ₄ O ₅ Cl ₂
6	300	100	50:50	BiOCl + Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + Bi ₄ (SiO ₄) ₃
7	300	25	80:20	BiOCl + Bi ₂ O ₃ + Bi ₁₂ Cl ₁₅ O ₆
8	300	50	67:33	Bi ₂₄ Cl ₁₀ O ₃₁ + BiOCl + Bi ₂ SiO ₅

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de la fórmula I



en la que

5 X es halógeno

x es 2-30,

y es 1-15, en el que en el caso en que y=1 entonces z > 1,

z es 1-35

a es 0-15

10 b es 1-5

c es 1-25,

n es 0-5

m es 0-5

o es 1-5

15 p es 1-5.

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 o = 1.

4. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque x = 2-25.

5. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque c = 1-20.

20 6. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene uno o varios compuestos del grupo de los compuestos

- $\text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$

- $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_{15}$

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31}$

25 - Bi_2SiO_5

- $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

- $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

7. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el pigmento contiene las siguientes fases mixtas:

30 - $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ o

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{BiOCl}$ o

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{BiOCl} + \text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ o

- $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_{15} + \text{BiOCl} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ o

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$

35 - $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

- $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31} + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$.

8. Pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el pigmento exhibe tamaños de partícula de 0,01 - 100,5 µm.

9. Procedimiento para la fabricación del pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se recubre con SiO_2 un compuesto de bismuto elegido de entre el grupo de Bi_2O_3 , BiOCl , BiONO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BiOOH , BiOF , BiOBr , $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, BiPO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}_a\text{M}_b\text{O}_c$ (con $\text{M} = \text{Zn}$, 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 $c = 1-100$) en presencia de un compuesto de cloro, y a continuación se cuece a temperaturas de 300-815 °C.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto de bismuto es Bi_2O_3 .
11. Uso del pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 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.
- 10 12. Matriz de polímero que contiene por lo menos un pigmento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.