(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 751 599**

(51) Int. Cl.:

C08K 9/10 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015** **PCT/EP2015/001177**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15197162**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015** **E 15733348 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019** **EP 3157995**

(54) Título: **Microesferas**

(30) Prioridad:

23.06.2014 DE 102014008962

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.04.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

QUITTMANN, ULRICH;
WILHELM, VOLKER y
BREHM, HANS-JUERGEN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 751 599 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 de absorción de láser, así como a un procedimiento para su preparación.

La marcación de identificación de productos crece cada vez más en importancia en aproximadamente todas las ramas industriales. Con frecuencia es necesario aplicar fechas de producción, fechas de caducidad, código de barras, logotipos de firmas, números de serie, etc., sobre piezas de plástico o láminas de plástico flexibles. Estas rotulaciones se realizan actualmente en la mayoría de los casos con el uso de técnicas convencionales, tal como impresión, estampación en caliente, otros procedimientos de estampación o etiquetado. En particular en el caso de plásticos se da cada vez más importancia, sin embargo, a un procedimiento de rotulación sin contacto, muy rápido y flexible con láser. Con esta técnica pueden aplicarse impresiones gráficas tal como por ejemplo código de barras con alta velocidad incluso sobre superficies no planas. Dado que la rotulación se encuentra dentro del propio objeto de plástico, es ésta resistente a la abrasión de manera duradera.

Se sabe en general que determinados materiales tales como polímeros, tal como por ejemplo plásticos y resinas, durante la radiación con luz láser absorben energía de la luz láser y pueden transformar esta energía en calor, que puede inducir una reacción de modificación del color (=rotulación) en el material. Los agentes de absorción de luz láser se usan para mejorar la absorción de luz láser cuando la capacidad intrínseca de un polímero es insuficiente con respecto a la absorción de luz láser.

Muchos plásticos, por ejemplo poliolefinas y poliestirenos, hasta ahora no pudieron en absoluto rotularse con un láser o sólo pudieron rotularse con dificultad. Un láser de CO_2, que emite luz infrarroja en la región de 10,6 µm, da como resultado sólo una rotulación muy débil, apenas legible sobre poliolefinas o poliestirenos, incluso con el uso de una alta potencia. En el caso de elastómeros de poliuretano y elastómeros de polieteréster no existe ninguna interacción con láseres de Nd-YAG, sin embargo con el uso de láseres de CO_2 se produce una estampación. Un plástico no puede reflejar o transmitir luz láser, dado que no se produce entonces una interacción. Sin embargo, tampoco debe tener lugar ninguna absorción excesivamente fuerte, dado que el plástico en este caso se evapora y sólo queda una estampación. La absorción de rayos láser, y por tanto la interacción con el material, dependen de la estructura química de la composición y de las longitudes de onda de láser usadas. Es necesario con frecuencia añadir aditivos adecuados tal como por ejemplo agentes de absorción para hacer que los plásticos puedan rotularse con láser.

El agente de absorción eficaz debía presentar un color inherente muy pálido y/o debía poder usarse sólo en cantidades muy bajas. Por el estado de la técnica se sabe que el agente de contraste trióxido de antimonio cumple tales criterios, tal como se describen por ejemplo en las siguientes patentes y solicitudes de patentes U.S. 4.816.374, U.S. 6.214.917 B1, WO 01/00719 A1 y WO 2009/003976 A1. Sin embargo, el trióxido de antimonio es tóxico y se encuentra bajo sospecha de ser cancerígeno y por tanto se desean aditivos de rotulación por láser libres de antimonio.

Los aditivos de rotulación por láser libres de antimonio se conocen por la bibliografía. Por ejemplo, el documento EP 1 190 988 A2 describe compuestos que pueden rotularse por láser, que contienen bismuto y al menos un metal adicional. El documento US 2007/002929 4A1 se refiere a compuestos que pueden rotularse por láser de fórmula MOCl, en la que M es o bien As, Sb o Bi, así como $BiONO_3$, $Bi_2O_2CO_3$, BiOOH, BiOF, BiOBr, Bi_2O_3, $BiOC_3H_5O_7$, etc. como aditivo.

El uso de aditivos de rotulación por láser que se basa en compuestos de bismuto se conoce bien. El inconveniente de aditivos de rotulación por láser a base de bismuto es que no son adecuados para todos los tipos de plástico. En determinados polímeros de matriz muestran los compuestos de bismuto una fuerte coloración, en particular cuando se usan altas temperaturas de procesamiento, es decir > 220 ºC. Por ejemplo no puede usarse Bi_2O_3 como agente formador de color para la rotulación por láser de poliamida, dado que durante el procesamiento tiene lugar una reacción exotérmica que conduce a un producto oscuro.

El documento WO 2011/050934 A2 se refiere a un aditivo de rotulación por láser, que contiene un compuesto que contiene bismuto así como un polímero funcionalizado con del 0,01 al 50 % en peso de grupos funcionales. El inconveniente de este aditivo de láser es que el polímero funcionalizado no contribuye al proceso de formación de color y por tanto reduce la potencia de rotulación sobre todo con respecto a la velocidad de rotulación, cuando se usa en polímeros tal como por ejemplo poliamida y poliésteres. También por este motivo, la aplicación de este aditivo de rotulación por láser en el caso de polímeros que no pueden rotularse por láser o pueden rotularse por láser de manera insuficiente tal como poliolefinas conducirá a una potencia de rotulación muy mala tanto con respecto al contraste de la rotulación como también la velocidad. Además, el aditivo de rotulación por láser durante el procesamiento por encima del punto de fusión en general bajo (Tm < 160 ºC) del polímero funcionalizado en determinados polímeros de matriz muestra ahora como antes decoloraciones debido a la migración del compuesto de bismuto en el polímero de matriz, lo que origina la reacción exotérmica indeseada.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es encontrar un aditivo de rotulación por láser no tóxico que permita

una rotulación de amplio contraste durante la exposición frente a luz láser y contenga sólo bajas cantidades de metales pesados así como mejore adicionalmente el contraste y la resolución en el caso de velocidades de rotulación bajas y altas. Además, el producto final no debe presentar o debe presentar sólo una decoloración de fondo insignificante mediante el aditivo de rotulación por láser usado.

Sorprendentemente se encontró que microesferas que comprenden partículas de núcleo-envoltura dispersadas en una matriz de poliolefina, en las que el núcleo contiene como agente de absorción una mezcla que está constituida por uno o varios compuestos de bismuto y uno o varios pigmentos blancos y/o cargas minerales claras o blancas y contiene como agente formador de película al menos un compuesto polimérico no olefínico y la envoltura presenta al menos un agente de compatibilización, no muestran ninguno de los inconvenientes mencionados anteriormente y son excelentemente adecuadas como aditivo de rotulación por láser para todos los tipos de polímeros, preferentemente polímeros termoplásticos.

El objeto de la presente invención es una microesfera que comprende una partícula de núcleo-envoltura dispersada en un soporte de poliolefina, caracterizada porque el núcleo contiene como agente de absorción una mezcla que está constituida por uno o varios compuestos de bismuto y uno o varios pigmentos blancos y/o cargas minerales claras o blancas y contiene como agente formador de película al menos un compuesto polimérico no olefínico y la envoltura presenta al menos un agente de compatibilización, ascendiendo el valor D_{50} para los pigmentos blancos o bien cargas a de 0,02 - 5 μm.

Las microesferas como aquéllas que sirven como agente de absorción de láser y se basan en partículas de núcleo-envoltura, se conocen por las solicitudes de patente WO 2004/050766 A1, WO 2004/050767 A1 y WO 2009/003976 A1.

Al irradiar con luz láser, las composiciones de polímero tal como plásticos, que contienen las microesferas de acuerdo con la invención, incluso con velocidades de rotulación altas muestran un contraste inesperadamente alto en un intervalo amplio de sistemas láser. Debido al efecto sinérgico entre la mezcla de agentes de absorción de luz láser y el agente formador de color en el núcleo y el polímero de la envoltura pueden servir las microesferas coloreadas de manera clara como agentes de absorción de láser con una potencia de rotulación láser mejorada con respecto al contraste y velocidad en comparación con los aditivos de láser conocidos, que pueden obtenerse comercialmente y se describen en la bibliografía. Además, la potencia mejorada conduce a una dosificación más baja en el producto final, de manera que se consigue una reducción de costes. Además, la dosificación más baja en el producto final en comparación con composiciones según el estado de la técnica, que contienen compuestos de antimonio o de bismuto, conduce en la construcción de las microesferas de acuerdo con la invención también a menor influencia sobre todas las otras propiedades de una composición que puede rotularse por láser de la presente invención. Dado que bismuto se considera un metal pesado no tóxico, puede usarse éste también en aplicaciones médicas.

Además, una dosificación más baja en el producto final significa que todas las otras propiedades, tal como por ejemplo las propiedades mecánicas de la composición que puede rotularse por láser de acuerdo con la invención, en comparación con composiciones que pueden rotularse por láser del estado de la técnica, que contienen como agente de absorción de luz láser compuestos de antimonio o de bismuto, se ven menos influidas con el uso de las microesferas de acuerdo con la invención.

El agente de absorción de luz láser usado puede prepararse a partir de aquellos compuestos de bismuto y cargas minerales claras o bien blancas y/o pigmentos blancos que pueden absorber luz láser de una determinada longitud de onda. En la realización se encuentra esta longitud de onda entre 157 nm y 10,6 μm, el intervalo de longitudes de onda usual de láseres. Si debían disponerse láseres con longitudes de onda más largas o más cortas, pueden ser adecuados otros agentes de absorción igualmente para una aplicación. Ejemplos de tales láseres que trabajan en el intervalo mencionado son láser de CO_2 (10,6 μm), láser de Nd:YAG o Nd:YVO_4 (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm) y láser excímero de las siguientes longitudes de onda: F2 (157 nm), ArF (193 nm), KrCl (222 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) y XeF (351 nm), láser de fibra de FAYb, láser de diodos y láser de matriz de diodos. Preferentemente se usan láser de Nd:YAG y láser de CO_2, dado que estos tipos trabajan con una longitud de onda que es especialmente adecuada para la inducción de un proceso térmico para fines de rotulación.

Ejemplos adecuados de agentes de absorción de luz láser son óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros, sulfuros, sulfatos y fosfatos de bismuto. Preferentemente se selecciona/seleccionan el agente de absorción de luz láser/los agentes de absorción de luz láser de trióxido de bismuto (Bi_2O_3) y/u oxicloruro de bismuto (BiOCl).

Como cargas minerales son adecuadas en particular carbonato de calcio, silicato de calcio, sulfato de calcio, caolín, cuarzo y talco. En el caso de los pigmentos blancos preferentes pueden mencionarse en particular dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de cinc y sulfuro de cinc. Se prefiere especialmente dióxido de titanio.

En una forma de realización preferente contienen las microesferas de acuerdo con la invención como agente de absorción de láser una mezcla de Bi_2O_3 y TiO_2.

La relación en peso de compuesto de bismuto con respecto a pigmento blanco o bien carga en el agente de

absorción de láser asciende preferentemente a de 99 : 1 a 1 : 99 partes, en particular a de 90 : 10 a 10 : 90 partes y de manera muy especialmente preferente a de 80 : 20 a 20 : 80 partes.

Las microesferas contienen preferentemente del 20-90 % en peso, en particular del 50-90 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 75-90 % en peso de mezcla de agente de absorción con respecto a las microesferas.

Los agentes de absorción, es decir la mezcla de compuesto(s) de bismuto, pigmento(s) blanco(s) y/o cargas, está presente en las microesferas preferentemente en forma de partículas. El tamaño de partícula del agente de absorción se determina mediante el requerimiento de que el compuesto de bismuto en el polímero debe estar mezclado en el núcleo. Un experto en el campo sabe que esta miscibilidad se determina mediante la superficie total de una cantidad en peso determinada de los compuestos de bismuto y de los pigmentos blancos o bien cargas y que el experto puede determinar el límite inferior del tamaño de partícula de la mezcla de agente de absorción que va a mezclarse sin más, cuando se conocen el tamaño deseado de las microesferas y la cantidad deseada de agentes de absorción que van a mezclarse. Preferentemente se encuentra el valor D_{50} de los compuestos de bismuto en el intervalo de 0,2-10 μm, en particular de 0,3-3 μm y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,5-2 μm.

El pigmento blanco añadido o la carga tienen idealmente un tamaño de partícula que permite llenar espacios intermedios entre las partículas absorbedoras en las microesferas. El valor D_{50} para los pigmentos blancos o bien cargas asciende a de 0,02 - 5 μm, en particular de 0,05 - 2,5 μm y de manera muy especialmente preferente 0,1 - 1 μm. El valor D_{50} en esta solicitud se determina por medio de difracción láser (Malvern 2000).

Bi_2O_3 puede obtenerse comercialmente, por ejemplo de 5N Plus Lübeck GmbH, Alemania (anteriormente MCP-HEK GmbH), de Poch S.A., Polen o de Merck Millipore GmbH, Alemania.

BiOCl puede obtenerse comercialmente de Merck KGaA, ChemService Inc. USA o de PCF Chimie, Francia.

Preferentemente presenta el Bi_2O_3 usado un tamaño de partícula en el intervalo de 0,2-10 μm, en particular 0,3-3 μm y de manera muy especialmente preferente de 0,5-2 μm.

Los pigmentos blancos y las cargas minerales claras o bien blancas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo de Kronos Titan, Alpha Calcit Sachtleben, Imerys o Rio Tinto. Como carga es adecuada en particular dióxido de titanio en forma de rutilo. El uso de rutilo ofrece la ventaja de las mejores propiedades de exposición a la intemperie y de la solidez frente a la luz más alta

Son especialmente adecuados los tipos de dióxido de titanio que disponen de un revestimiento posterior y se han liberado para el uso en plásticos.

Preferentemente presenta el TiO_2 usado un tamaño de partícula D_{50} en el intervalo de 0,02 - 5 μm, en particular de 0,05 - 2,5 μm y de manera muy especialmente preferente de 0,1 - 1 μm.

El núcleo de las microesferas contiene al menos un polímero no olefínico que preferentemente es un polímero termoplástico.

Ejemplos de polímeros termoplásticos especialmente preferentes se seleccionan preferentemente del siguiente grupo:

- poli(óxido de fenileno) (PPO)
- mezclas de poliestireno (PS) con > 10 % de PS
- poliésteres
- polisulfonas
- policarbonatos
- poliuretanos

o mezclas de los mismos.

Ejemplos de poliésteres son poli(tereftalato de butileno) (PBT) o poli(tereftalato de etileno) (PET).

Un ejemplo de plásticos de estireno es estireno-acrilonitrilo.

Para seleccionar un polímero adecuado, un experto en el campo se guía sobre todo por el grado de adhesión deseado en la mezcla de agente de absorción y la capacidad de formación de color necesaria.

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

En una forma de realización especialmente preferente está constituido el núcleo de las microesferas por

del 50 - 90 % en peso	de una mezcla de agente de absorción, preferentemente Bi_2O_3/TiO_2
del 10 - 50 % en peso	de un agente formador de color de polímero no olefínico, en particular PBT o PPO/PS

basándose en la partícula de núcleo-envoltura.

La adhesión del polímero del núcleo a la mezcla de agente de absorción es por regla general mejor que la del núcleo y el agente de compatibilización (= envoltura). Esto garantiza la integridad de las microesferas durante su procesamiento.

Una reacción química entre la mezcla de agente de absorción y el polímero en el núcleo debía evitarse. Tales reacciones químicas podrían originar una descomposición de la mezcla de agente de absorción y/o del polímero, lo que conduce a productos secundarios indeseados, decoloración y malas propiedades mecánicas y de rotulación.

En las microesferas de acuerdo con la invención está incluido el núcleo en una envoltura que contiene un agente de compatibilización.

El agente de compatibilización es entre otras cosas responsable de formar las microesferas durante la preparación con el uso de una extrusión reactiva. En una forma de realización preferente, el agente de compatibilización (= envoltura) y el polímero del núcleo tienen una polaridad distinta. Además, el agente de compatibilización debido a su polaridad distinta del núcleo mejora la integridad del núcleo.

El agente de compatibilización es preferentemente un polímero termoplástico. Los polímeros termoplásticos preferentes contienen grupos funcionales, tal como por ejemplo grupos ácido carboxílicos, grupos alcoxisilano o grupos alcohol. El agente de compatibilización de la presente invención es preferentemente un polímero termoplástico. En particular se prefiere como agente de compatibilización un polímero termoplástico injertado. En una forma de realización preferente, el polímero termoplástico injertado es una poliolefina injertada. Los polímeros de poliolefina son por ejemplo, homo- y copolímeros de uno o varios monómeros de olefina, que pueden injertarse con un compuesto funcionalizado, etilénicamente insaturado. Ejemplos de polímeros de poliolefina adecuados son homo- y copolímeros de etileno y propileno. Ejemplos de polímeros de etileno adecuados son todos los homopolímeros termoplásticos de etileno y copolímeros de etileno con una o varias α-olefinas con 3-10 átomos de carbono como comonómero, en particular propileno, isobuteno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, que pueden prepararse usando catalizadores conocidos, tal como por ejemplo catalizadores de Ziegler-Natta, de Phillips y de metaloceno. La cantidad de comonómero asciende por regla general a del 0 - 50 % en peso, preferentemente a del 5-35 % en peso, basándose en el peso de la composición total. Tales polietilenos se conocen por ejemplo como polietileno de alta densidad (*High-density polyethylene* (HDPE)), polietileno de baja densidad (*Low-density polyethylene* (LDPE)), polietileno lineal de baja densidad (*Linear low-density polyethylene* (LLDPE)) y polietileno lineal con muy baja densidad (*Linear very low-density polyethylene* (VL(L)DPE)).

Los polietilenos adecuados presentan preferentemente una densidad de 860 - 970 kg/m^3, medida a 23 ºC de acuerdo con la norma ISO 1183. Ejemplos de polímeros de propileno adecuados son homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con etileno, en los que la proporción de etileno asciende a como máximo el 30 % en peso y preferentemente a como máximo el 25 % en peso.

Ejemplos de compuestos funcionalizados, etilénicamente insaturados adecuados son los ácidos carboxílicos insaturados así como ésteres, anhidridos y sales de metal o de no metal de los mismos. Preferentemente, la insaturación etilénica en el compuesto está conjugada con un grupo carbonilo. Ejemplos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido metilcrotónico y ácido cinámico así como ésteres, anhidridos y posibles sales de los mismos. De los compuestos mencionados con al menos un grupo carbonilo se prefiere anhídrido maleico.

Ejemplos de compuestos funcionalizados, etilénicamente insaturados adecuados con al menos un anillo epoxi son por ejemplo ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos insaturados, glicidiléteres de alcoholes insaturados y de alquilfenoles así como ésteres vinílicos y alílicos de ácidos epoxicarboxílicos. Es especialmente adecuado metacrilato de glicidilo.

Ejemplos de compuestos funcionalizados, etilénicamente insaturados adecuados con al menos una funcionalidad amino son compuestos de amino con al menos un grupo etilénicamente insaturado, por ejemplo alilamina, propenil-, butenil-, pentenil- y hexenilamina, aminoéteres, por ejemplo isopropenilfeniletilaminoéteres. El grupo amino y la función insaturada debían estar en una disposición uno con respecto a otro tal que la reacción de injerto no se viera influida en una medida indeseada. Las aminas pueden estar no sustituidas, sin embargo pueden estar sustituidas también por ejemplo con grupos alquilo y arilo, grupos halógeno, grupos éter y grupos tioéter.

Ejemplos de compuestos funcionalizados, etilénicamente insaturados adecuados con al menos una funcionalidad alcohol son todos los compuestos con un grupo hidroxilo, que dado el caso puede estar eterificado o esterificado, y un compuesto etilénicamente insaturado, por ejemplo alil- y viniléteres de alcoholes tal como alcohol etílico y alcoholes alquílicos superiores, ramificados y no ramificados así como ésteres alílicos y vinílicos de ácidos sustituidos con alcohol, preferentemente ácidos carboxílicos y alcoholes alquenílicos C_3-C_8. Además, los alcoholes pueden estar sustituidos con por ejemplo grupos alquilo y arilo, grupos halógeno, grupos éter y grupos tioéter, que o

influyen en la reacción de injerto en una medida indeseada.

En la realización preferente es el agente de compatibilización un polímero funcionalizado, que puede estar injertado o no injertado. Se prefiere especialmente un copolímero no injertado de etileno y metacrilato de glicidilo (etileno-GMA).

La cantidad del compuesto funcionalizado, etilénicamente insaturado en el polímero de poliolefina funcionalizado mediante injerto se encuentra preferentemente en un intervalo de 0,05 a 1 mg eq. por gramo de polímero de poliolefina. De la manera más preferente, el agente de compatibilización es polietileno injertado con anhídrido maleico o polipropileno injertado con anhídrido maleico.

La cantidad de agente de compatibilización en relación al polímero en el núcleo de las microesferas se encuentra por ejemplo en el intervalo del 2-50 % en peso y asciende preferentemente a del 2-30 % en peso.

Tanto el polímero en el núcleo como también aquél en la envoltura son preferentemente de manera independiente entre sí polímeros termoplásticos, dado que esto facilita el mezclado del agente/de los agentes de absorción de bismuto en el polímero en el núcleo o bien de las microesferas en un polímero de matriz para hacer que esto sea adecuado para la escritura por láser.

Cuando el polímero en el núcleo y el agente de compatibilización en la envoltura contienen grupos funcionales, pueden estar unidos uno a otro estos grupos funcionales. Así está presente alrededor del núcleo de las microesferas una envoltura que puede estar unida al polímero en el núcleo a través de los respectivos grupos funcionales.

La presente invención se refiere además al uso de microesferas como aditivo de rotulación 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 las microesferas parece que se basa en la transmisión de la energía absorbida de la luz láser al polímero en el núcleo. El polímero puede descomponerse debido a esta liberación de calor, lo que provoca la modificación de color.

Los agentes de absorción están presentes en las microesferas por ejemplo en forma de partículas. El tamaño de partícula de los agentes de absorción se determina mediante el requerimiento de que los agentes de absorción deben poder mezclarse en el polímero en el núcleo. Un experto en el campo sabe que esta miscibilidad se determina mediante la superficie total de una cantidad en peso determinada de agente de absorción y que el experto puede determinar el límite inferior del tamaño de partícula de los agentes de absorción que van a mezclarse sin más, cuando se conocen el tamaño deseado de las microesferas y la cantidad deseada de agentes de absorción que van a mezclarse.

Finalmente se dispersan las partículas de núcleo-envoltura en un polímero de soporte, que en la presente invención es una matriz de poliolefina. Esta matriz de poliolefina no contiene grupos funcionales de ningún tipo y es preferentemente un polietileno, en particular LLDPE. Como polímeros de soporte pueden considerarse los mismos polímeros que se han mencionado para el agente de compatibilización, aunque en su forma no funcionalizada. La cantidad de polímero de soporte se encuentra preferentemente en el intervalo del 20-60 % en peso del polímero total de núcleo, envoltura y mezcla de agente de absorción.

En una forma de realización especialmente preferente, las microesferas de acuerdo con la presente solicitud están constituidas por

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de poliolefina injertada	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de soporte)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

o

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de SEBS	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de soporte)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

o

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de etileno-GMA	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= polímero de soporte)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

basándose en las microesferas, siendo el % en peso en total ≤ 100 %.

El polímero en el núcleo, en la envoltura y en particular el polímero de soporte pueden contener adicionalmente uno o varios pigmentos, colorantes y/o sustancias colorantes o una mezcla de los mismos. Esto tiene la ventaja de que no debe añadirse ningún granulado de color coloreado, separado, cuando las microesferas se mezclan con un polímero de matriz tal como un plástico o resina.

Preferentemente presentan las microesferas de acuerdo con la invención con respecto a su tamaño un diámetro promedio en el intervalo de 0,5 - 10 μm, muy preferentemente en el intervalo de 0,5 - 5 μm y en particular preferentemente en el intervalo de 1 - 3 μm.

Para proporcionar una composición que puede rotularse por láser, se mezclan las microesferas por ejemplo en el polímero de matriz. Es posible seleccionar el polímero de matriz como el polímero de soporte. Dado el caso puede añadirse el polímero de matriz también como otro polímero, para conseguir así posteriormente un mezclado mejorado en una cantidad mayor del polímero de matriz.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las microesferas de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente se preparan las microesferas por medio de extrusión reactiva. En una primera etapa se mezclan el agente/los agentes de absorción de luz, preferentemente Bi_2O_3 y TiO_2, y la masa fundida del polímero que forma el núcleo. La relación entre la cantidad del polímero que forma el núcleo y la cantidad de agente de absorción de luz se encuentra en el intervalo del 90 % en volumen : 10 % en volumen al 40 % en volumen : 60 % en volumen. Más preferentemente se encuentra esta relación en el intervalo del 80 % en volumen : 20 % en volumen al 50 % en volumen : 50 % en volumen. En la segunda etapa se mezcla la mezcla de agente(s) de absorción y masa fundida de polímero con el agente de compatibilización. Este mezclado tiene lugar preferentemente por encima del punto de fusión de tanto el polímero como también el agente de compatibilización, preferentemente en presencia de una cantidad de un polímero de soporte no funcionalizado. Los polímeros de soporte adecuados son en particular aquéllos que se mencionaron anteriormente para el agente de compatibilización, sin embargo en su forma no funcionalizada. Este polímero de soporte no debe ser igual que el agente de compatibilización. La presencia de un polímero de soporte no funcionalizado garantiza una procesabilidad en fundido adaptada de la mezcla total, de modo que se obtenga la distribución homogénea deseada de las microesferas.

Para obtener una composición de polímero que puede rotularse por láser, se mezclan las microesferas de acuerdo con la invención en la matriz de polímero. Se encontró que el polímero de matriz que contiene las microesferas de acuerdo con la invención en comparación con composiciones conocidas con un contraste muy alto y con velocidad muy alta.

Por tanto, la presente invención se refiere también a una composición que puede rotularse por láser, que contiene un polímero de matriz y microesferas de acuerdo con la invención.

Todos los polímeros de matriz conocidos, tal como por ejemplo plásticos, aglutinantes, resinas, etc. pueden usarse para la aplicación de rotulación por láser y soldadura por láser. Los plásticos adecuados son termoplásticos y duroplásticos, tal como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifenileneter, poliacrilato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acetato de vinilo) (PVAC), poliestireno(PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero injertado con ABS, poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC), polietersulfonas, polietercetona, poliuretano termoplástico (TPU), elastómeros termoplásticos (TPE), resina epoxi (EP), resina de silicona (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de fenol-formaldehído (PF), resina de urea-formaldehído (UF), resina de melamina (MF) y copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos. El polímero puede ser también un copolímero o copolímero de bloque, etc. Pueden estar presentes aditivos usuales y adecuados.

Ejemplos de polímeros de matriz preferentes son polietileno con masa molar ultraalta (UHMWPE), por ejemplo de Solpor™, plásticos de estireno, incluyendo ABS, estireno-acrilonitrilo (SAN) y poli((met)acrilato de metilo), poliuretano, poliésteres, incluyendo PET y PBT, polioximetileno (POM), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliuretano (PU), vulcanizados termoplásticos tal como por ejemplo Santoprene™ y SARLINK®, elastómeros termoplásticos tal como por ejemplo Hytrel® y Arnitel®, y cauchos de silicona tal como por ejemplo Cenusil® y Geniomer®.

La composición que puede rotularse por láser de acuerdo con la presente invención puede contener también otros aditivos, de los que se conoce por ejemplo que mejoran determinadas propiedades del polímero de matriz o confieren a éste otras propiedades. Ejemplos de aditivos adecuados son materiales de refuerzo tal como fibras de vidrio y fibras de carbono, nanocargas tal como arcillas, incluyendo wollastonita, mica, pigmentos, sustancias colorantes, colorantes, cargas tal como carbonato de calcio, talco, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores, antioxidantes, ablandadores, mejoradores de la resistencia al impacto, agentes ignífugos, agentes desmoldeadores, agentes formadores de espuma, etc.

La cantidad de microesferas en la matriz de polímero puede alcanzar desde cantidades muy bajas tal como por ejemplo el 0,1 o el 1 % en volumen hasta del 70 al 80 % en volumen o más, en cada caso con respecto al volumen del compuesto formado. Las microesferas se emplean normalmente en tales cantidades que en el caso de irradiación de la composición no se obtenga ninguna influencia negativa o se obtenga una influencia negativa menos sobre el contraste del resultado de rotulación por láser.

A continuación están indicados los intervalos típicos para concentraciones de microesferas en la matriz de polímero o compuesto para la rotulación por láser. Para una rotulación por láser se proporcionan normalmente el 0,2 y el 2,0 % en peso de microesferas al polímero de matriz.

La composición que puede rotularse por láser de acuerdo con la invención puede prepararse mezclándose las microesferas fácilmente en el polímero de matriz fundido.

En general tiene lugar la incorporación de las microesferas dentro del polímero de matriz mediante mezclado sencillo de los microgránulos de plástico con el agente de absorción y dado el caso con otros aditivos y/o sustancias colorantes y/o colorantes seguido de un moldeo mediante exposición frente a calor. Durante la incorporación de las microesferas pueden tratarse los microgránulos de plástico dado el caso con agentes adhesivos, disolventes orgánicos, compatibles con polímeros, estabilizadores, agentes de dispersión y/o tensioactivos, que son estables a las temperaturas de funcionamiento. Los microgránulos de plástico impurificados se generan habitualmente añadiéndose los microgránulos de plástico en una mezcladora adecuada, humedeciéndose éstos con aditivos discrecionales y entonces añadiéndose e incorporándose las microesferas. El plástico se pigmenta en general por medio de un concentrado de color (granulado de color) o un compuesto. La mezcla resultante puede procesarse entonces directamente en una prensa extrusora o una máquina de moldeo por inyección. Las formas moldeadas durante el procesamiento presentan una distribución de agente de absorción muy homogénea. Finalmente tiene lugar la rotulación por láser o la soldadura por láser con un láser adecuado

El plástico se rotula o se suelda preferentemente tal como sigue por medio de irradiación láser adecuada.

El procedimiento de rotulación por medio de láser es de modo que la muestra se coloca en el camino de iluminación de un rayo láser pulsado, preferentemente de un láser de Nd:YAG. La rotulación puede realizarse también con un láser de CO_2, por ejemplo usando una técnica enmascaramiento. Los resultados deseados pueden conseguirse también con otros tipos de láseres habituales, cuya longitud de onda se encuentre dentro del intervalo de la alta absorción de las microesferas usadas. La rotulación obtenida se determina mediante la duración de irradiación (o número de pulsos en el caso de un láser pulsado) y mediante la potencia emitida por el láser así como mediante el sistema de polímero usado. La potencia del láser usado depende de la aplicación específica y puede determinarse sin más por un trabajador experto en un caso específico.

En la rotulación por láser tiene el láser usado en general una longitud de onda en un intervalo de 157 nm a 10,6 μm, preferentemente en un intervalo de 532 nm a 10,6 μm. Ejemplos que pueden mencionarse son un láser de CO_2 (10,6 μm) y un láser de Nd:YAG (1064 nm, 532 nm o 355 nm) así como un láser UV pulsado. Los láseres de excímeros presentan las siguientes longitudes de onda: láser de excímeros de F_2: 157 nm, láser de excímeros de ArF: 193 nm, láser de excímeros de KrCl: 222 nm, láser de excímeros de KrF: 248 nm, láser de excímeros de XeCl: 308 nm, láser de excímeros de XeF: 351 nm así como láser de Nd:YAG de frecuencia multiplicada: longitud de onda de 355 nm (de frecuencia triplicada) o 265 nm (de frecuencia cuadruplicada). Se prefiere especialmente el uso de láseres de Nd:YAG (1064 o 532 nm) y láseres de CO_2. Las densidades de energía de los láseres usados se encuentran en general dentro de un intervalo de 0,3 mJ/cm^2 a 50 J/cm^2, preferentemente de 0,3 mJ/cm^2 a 10 J/cm^2.

Si se usan láseres pulsados, se encuentra la frecuencia de pulso en general dentro de un intervalo de 1 a 150 kHz. Los láseres correspondientes que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención están disponibles comercialmente.

La rotulación con el láser se realiza preferentemente, introduciéndose el objeto en el camino de iluminación de un láser de CO_2 (10,6 μm) o de un láser pulsado, preferentemente de un láser de Nd:YAG.

La soldadura por láser se realiza introduciéndose la muestra en el camino de iluminación de un láser de onda continua, preferentemente de un láser de Nd:YAG o de diodos. Las longitudes de onda se encuentran preferentemente entre 808 y 1100 nm. Dado que la mayoría de los polímeros con estas longitudes de onda son más o menos permeables, se consigue la propiedad de absorción mediante la adición de las microesferas. Es igualmente posible la soldadura usando otros tipos de láser habituales, cuando éstos trabajan con una longitud de onda, con la que el agente de absorción en las microesferas usadas presenta una alta absorción. La soldadura se determina mediante la duración de irradiación y la potencia de irradiación del láser así como el sistema de plástico usado. La potencia del láser usado depende de la respectiva aplicación y puede determinarse sin más por un experto en el campo para el caso particular.

Las composiciones que contienen las microesferas como aditivo de rotulación por láser de acuerdo con la invención, pueden usarse en cualquier área discrecional en la que se han usado procesos de impresión habituales hasta ahora para la rotulación o marcación de polímeros de matriz. Aproximadamente cualquier objeto de plástico puede

obtenerse en una forma que puede marcarse por láser o que puede rotularse por láser. Cualquier tipo de objeto que esté constituido por un polímero de matriz tal como un plástico, puede dotarse de fechas funcionales, códigos de barra, logotipos, gráficos, imágenes y códigos de identificación. Además pueden usarse

- en equipamiento médico tal como tubos, recipientes para muestras de tejido o líquidos, jeringuillas, recipientes, cubiertas, catéteres,
- en el sector automovilístico, por ejemplo para recipientes de líquidos, cableados, componentes,
- en el sector de telecomunicaciones y E&E, por ejemplo para partes delanteras de GSM, teclados, microinterruptores,
- en aplicaciones de seguridad e identificación tal como por ejemplo tarjetas de crédito, tarjetas de identificación, marcas de identificación para animales, etiquetas, bandas de seguridad,
- en aplicaciones de marketing tal como por ejemplo logotipos, decoración en tapones de corchos, pelotas de golf, artículos de publicidad,
- en envases tal como por ejemplo láminas de una y varias capas, botellas, tapas y cierres, incluyendo tapas roscadas para botellas, cierres de seguridad y tapones de corcho sintéticos,

pero no se limitan a ello.

Por ejemplo pueden usarse formas que se fabricaron a partir de los plásticos de acuerdo con la invención, en la industria eléctrica, industria electrónica e industria de vehículos de motor. Con la ayuda de la luz láser es posible generar marcaciones de identificación o marcaciones de rotulación incluso en sitios a los que es difícil acceder, por ejemplo en cables, conductos, bandas decorativas o partes funcionales en el sector de la calefacción, ventilación y enfriamiento o en interruptores, enchufes, palancas o agarraderos, que están constituidos por plástico de acuerdo con la invención. El sistema de polímero de acuerdo con la invención puede usarse también para envases en el sector de la alimentación y bebidas o en el sector de juguetes. Las rotulaciones en el envase son estables frente al fregado y rayado, son estables en procesos de esterilización posteriores y pueden usarse de manera higiénicamente limpia en el proceso de rotulación. Los motivos de etiquetas completos pueden aplicarse de manera duradera en envases de sistemas reutilizables. Otro sector de aplicación importante de la rotulación por láser es la rotulación de plásticos para la generación de marcaciones de identificación individuales para animales que se conocen como marcas orejeras para ganado vacuno o solo marcas orejeras. La información que está relacionada específicamente con el animal se almacena a través de un sistema de código de barras. En el caso necesario puede consultarse de nuevo ésta con ayuda de un escáner. La rotulación debe ser expresamente estable, dado que algunas marcas permanecen en los animales durante muchos años.

La soldadura por láser con las microesferas de acuerdo con la invención puede realizarse en todas las áreas en las que se hayan usado procedimientos de unión habituales y en las que hasta ahora no era posible usar el proceso de soldadura debido a los polímeros permeables al láser o colores pálidos. El proceso de soldadura para plásticos permeables al láser representa por tanto una alternativa a procedimientos de unión convencionales, por ejemplo soldadura de alta frecuencia, soldadura por vibración, soldadura por ultrasonido, soldadura por aire caliente o también adhesiones de piezas de plástico.

Los siguientes ejemplos están pensados para explicar la invención.

Las indicaciones de porcentaje se refieren, cuando no se indique lo contrario, al peso.

Ejemplos

Procedimiento para la preparación de un concentrado de agente de absorción para rotulación por láser (*laser marking absorber concéntrate* LMAC, tabla 1) y del concentrado de mezcla de comparación (*comparative compounding concentrate* CCC tabla 1.1) usando

como el primer polímero (polímero de núcleo):
• P1,0 poli(tereftalato de butileno) 1060 (DSM)
• P1,1 Noryl 6850H-100 (mezcla de PPO/PS 50/50, Sabic®)
• P1,2 poli(tereftalato de butileno) Crastin 6130 NC010 (Dupont)

como el segundo polímero: (envoltura: agente de compatibilización)
• P2,0 Fusabond® 525N polietileno (Dupont), injertado con el 0,9 % en peso de MA
• P2,1 Kraton 1650G (Dupont)
• P2,2 Lotader AX8840 copolímero aleatorio, etileno y el 8 % en peso de metacrilato de glicidilo

como el tercer polímero (polímero de soporte):
• P3 polietileno lineal de baja densidad (LLDPE Sabic) M50002

como el agente de absorción:
• A-1 óxido de bismuto (Bi_2O_3) con un D_{50} de 1 µm (5N Plus Lübeck GmbH)
• A-2 Iriotec 8825 (Merck KGaA)
• A-3 Iriotec 8208 (Merck KGaA)

como pigmento blanco, o bien carga
• F-1 Kronos 2900, TiO_2 rutilo, empresa Kronos
• F-2 Kronos 2220 TiO_2 rutilo, empresa Kronos
• F-3 Fluorocarb ST, creta precipitada, empresa Central Technology UK

como el polímero de matriz:
• M-1 polietileno lineal de baja densidad M500026 (Sabic)

Procedimiento para la preparación de un concentrado de agente de absorción para rotulación por láser (LMAC, tabla 1) y del concentrado de mezcla de comparación (CCC tabla 1.1).

Usando una prensa extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27) se prepara una serie de concentrados de agente de absorción para rotulación por láser LMAC 01 - LMAC 06 así como concentrados de mezcla de comparación CCC 01 - CCC 03. Las composiciones de LMAC o bien CCC están expuestas en la tabla 1 o bien 1.1. Para LMAC 01 - LMAC 06 y CCC 01 - CCC 03 asciende la velocidad de husillo a 250 revoluciones por minuto. El caudal asciende para todos los compuestos a 20 kg/h. En LMAC 01 - LMAC 06 asciende la temperatura en la zona 1 a 260 ºC hasta la zona 10 a 260 ºC y en la cabeza de la prensa extrusora a 280 ºC. En CCC 01 asciende la temperatura en la zona 1 a 210 ºC y en la zona 10 a 220 °C, en la cabeza de la prensa extrusora a 220 ºC.

Tabla 1: Composición de los concentrados de agente de absorción para rotulación por láser

Compuesto	LMAC 01	LMAC 02	LMAC 03	LMAC 04	LMAC 05	LMAC 06
Primer polímero	P1,0 20	P1,2 30	P1,2 30	P1,2 20	P1,1 50	P1,0 30
Agente de absorción	A-1 57	A-1 20	A-1 35	A-1 57	A-1 25	A-1 20
Pigmento blanco/carga	F-1 23	F-1 50	F-1 35	F-2 23	F-1 25	F-3 50

Tabla 1.1: Composición de los concentrados de mezcla de comparación

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

Procedimiento para la preparación de los concentrados para rotulación por láser (*laser marking concentrate* LMC)

Usando una prensa extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27) se prepara una serie de concentrados para rotulación por láser LMC 01 - LMC 06. La composición de LMC está expuesta en la tabla 2. La velocidad de husillo asciende a 250 revoluciones por minuto y el caudal a 20 kg/h. En LMC 01 - LMC 06 asciende la temperatura en la zona 1 a 260 ºC y en la zona 10 a 280 ºC, en la cabeza de la prensa extrusora a 280 ºC.

Tabla 2: Composición de los concentrados para rotulación por láser

Compuesto	LMC 01	LMC 02	LMC 03	LMC 04	LMC 05	LMC 06
LMAC 01	70					
LMAC 02		70				
LMAC 03			70			
LMAC 04				70		
LMAC 05					50	
LMAC 06						60
2º polímero	P2,0	P2,0	P2,0	P2,2	P2,1	P2,1
	2	2	2	1,5	5	2,5
3º polímero	P3 28	P3 28	P3 28	P3 28,5	P3 45	P3 37,

Procedimiento para la preparación de los concentrados para rotulación por láser diluidos (*laser marking diluted concentrate* LMDC)

Usando una prensa extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27) se prepara una serie de concentrados para rotulación por láser diluidos LMDC 01 - LMDC 06. La composición de LMDC está expuesta en la tabla 3. La velocidad de husillo asciende a 250 revoluciones por minuto y el caudal a 15 kg/h. En los concentrados diluidos LMDC 01 - LMDC 06 asciende la temperatura en la zona 1 a 200 ºC y en la zona 10 a 200 ºC, en la cabeza de la prensa extrusora igualmente a 200 ºC.

Tabla 3: Composición de los concentrados para rotulación por láser diluidos

	LMDC 01	LMDC 02	LMDC 03	LMDC 04	LMDC 05	LMDC 06
LMC 01	9					
LMC 02		10				
LMC 03			10			
LMC 04				9		
LMC 05					20	
LMC 06						11
Polímero de matriz	M-1 91	M-1 90	M-1 90	M-1 91	M-1 80	M-1 89

Procedimiento para la preparación de un producto de rotulación por láser (*laser marking product* LMP)

Los productos de rotulación por láser se prepararon usando una prensa extrusora de doble husillo (Leistritz Mikro 27). La composición del LMP así como las condiciones de procesamiento están expuestas en la tabla 4. La velocidad de husillo asciende a 250 revoluciones por minuto y el caudal a 15 kg/h. La temperatura en la zona 1 asciende a 200 ºC y en la zona 10 a 200 ºC, en la cabeza de la prensa extrusora a 200 ºC.

Tabla 4: Composición de los productos de rotulación por láser (LMP)

Compuesto	LMP 01	LMP 02	LMP 03	LMP 04	LMP 05	LMP 06
LMDC 01	10					

Compuesto	LMP 01	LMP 02	LMP 03	LMP 04	LMP 05	LMP 06
LMDC 02		10				
LMDC 03			10			
LMDC 04				10		
LMDC 05					10	
LMDC 06						10
Polímero de matriz	M-1 90	M-1 90	M-1 90	M-1 90	M-1 90	M-1 90

Preparación de muestras de rotulación por láser

Las muestras que pueden rotularse por láser (*laser marking sample* LMSA) se preparan usando moldeo por inyección. La composición de LMSA así como las condiciones de procesamiento están expuestas en la tabla 5a y 5c. La temperatura en la zona 1 se ajusta para todas las muestras a 190 ºC. La temperatura en la zona 2, zona 3 y en la mezcla de reacción asciende en general a 220 ºC.

Tabla 5a: Composición y condiciones de procesamiento de muestras de rotulación 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 75

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

	LMSA 10	LMSA 11	LMSA 12	LMSA 13	LMSA 14	LMSA 15	LMSA 16	LMSA 17	LMSA 18
LMP4	100	50	25						
LMP5				100	50	25			
LMP6							100	50	25
Polímero de matriz		M-1 50	M-1 75		M-1 50	M-1 75		M-1 50	M-1 75

Tabla 5c: Composición y condiciones de procesamiento de muestras de rotulación 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	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	90	95	97,5	90	95	97,5	90	95	97,5

CCC 01	10	5	2,5						
CCC 02				10	5	2,5			
CCC 03							10	5	2,5

Potencia de rotulación por láser

Las evaluaciones de la rotulación por láser se realizan con un sistema de láser IR de Trumpf VMc5 con 10,5 vatios. Se marcan las denominadas matrices de evaluación. En tales matrices se varía la velocidad de rotulación (v [mm/s]) y la frecuencia (f [kHz]) con una potencia dada (p [%]), distancia focal (z =0 [en el foco] sobre la muestra y distancia entre líneas. Esencialmente indican las matrices de evaluación qué contraste puede obtenerse con una velocidad de rotulación determinada variando los parámetros del láser. Una evaluación de la potencia de rotulación por láser con respecto al contraste y velocidad de rotulación, indicada con + y – en un intervalo de excelente (+++++) a malo (-----), está expuesta en la tabla 6.

Tabla 6: Evaluación de la potencia de rotulación por láser de LMSA con una potencia de láser del 99 % y una velocidad entre líneas entre 500 y 5000 mm/min

Muestra	Rotulación de muestras	Agente de absorción de luz en porcentaje en peso [1]	Potencia de rotulación
Distancia focal [+ 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	+++
LMAS 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: M1	0,5	++++
LMSA 17	polímero de matriz: M1	0,25	+++
LMSA 18	polímero de matriz: M1	0,125	++
LMSA 19	polímero de matriz: M1	0,5	+++
LMSA 20	polímero de matriz: M1	0,25	+-
LMSA 21	polímero de matriz: M1	0,125	--
LMSA 22	polímero de matriz: M1	0,5	++

Muestra	Rotulación de muestras	Agente de absorción de luz en porcentaje en peso [1]	Potencia de rotulación
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	--

[1] con respecto a la cantidad total de la composición que puede rotularse por láser.

REIVINDICACIONES

1. Microesferas que comprenden partículas de núcleo-envoltura dispersadas en un soporte de poliolefina, caracterizadas porque el núcleo contiene como agente de absorción una mezcla que está constituida por uno o varios compuestos de bismuto y uno o varios pigmentos blancos y/o cargas minerales claras o blancas y contiene como agente formador de película al menos un compuesto polimérico no olefínico y la envoltura presenta al menos un agente de compatibilización, ascendiendo el valor D_{50} para los pigmentos blancos o bien cargas a de 0,02 - 5 µm.

2. Microesferas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de bismuto se selecciona del grupo de los óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, haluros u oxihaluros.

3. Microesferas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el compuesto de bismuto es Bi_2O_3 o BiOCl.

4. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el pigmento blanco se selecciona del grupo dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

5. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la carga mineral se selecciona del grupo carbonato de calcio, silicato de calcio, sulfato de calcio, caolín, cuarzo y talco.

6. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el agente de absorción está constituido por una mezcla de Bi_2O_3 y TiO_2.

7. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque la relación en peso de compuesto de bismuto : pigmento blanco y/o carga asciende a de 99 : 1 a 1 : 99 partes.

8. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque el polímero no olefínico es un agente formador de color.

9. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque el polímero no olefínico es PPO/PS o PBT.

10. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque el agente de compatibilización es un polímero funcionalizado.

11. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque el agente de compatibilización es un polímero injertado.

12. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque el agente de compatibilización es un polietileno injertado o polipropileno injertado.

13. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque el agente de compatibilización es un polietileno injertado con anhídrido maleico o polipropileno injertado con anhídrido maleico.

14. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizadas porque el agente de compatibilización es estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS).

15. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizadas porque el soporte de poliolefina es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) o un polietileno de metaloceno (m-PE).

16. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizadas porque el núcleo, la envoltura y/o la matriz pueden contener aditivos que se seleccionan del grupo de los materiales de refuerzo tal como fibras de vidrio y fibras de carbono, nanocargas, pigmentos, sustancias colorantes, colorantes, cargas, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores, antioxidantes, ablandadores, mejoradores de la resistencia al impacto, agentes ignífugos, agentes desmoldeadores o agentes formadores de espuma.

17. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizadas porque las microesferas presentan un tamaño de partícula promedio de 0,5 - 3,0 micrómetros.

18. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizadas porque las microesferas están constituidas por

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de poliolefina injertada	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

basándose en las microesferas, siendo el % en peso en total ≤ 100 %.

19. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizadas porque las microesferas están constituidas por

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de SEBS	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

basándose en las microesferas, siendo el % en peso en total ≤ 100 %.

20. Microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizadas porque las microesferas están constituidas por

del 25 - 70 % en peso	de Bi_2O_3/TiO_2	(= núcleo)
del 8 - 25 % en peso	de PPO/PS o PBT	(= núcleo)
del 0,5 - 7,5 % en peso	de etileno-GMA	(= envoltura)
del 20 - 50 % en peso	de poliolefina	(= matriz)
del 0 - 5 % en peso	de aditivos	

basándose en las microesferas, siendo el % en peso en total ≤ 100 %.

21. Procedimiento para la preparación de las microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 20 mediante extrusión reactiva.

22. Uso de las microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 20 como un aditivo de rotulación por láser o como aditivo de soldadura por láser.

23. Composición que puede rotularse por láser y que puede soldarse por láser, caracterizada porque ésta contiene un polímero de matriz y al menos una microesfera según una o varias de las reivindicaciones 1 a 20.

24. Composición que puede rotularse por láser y que puede soldarse por láser, caracterizada porque ésta contiene del 0,1 - 1,0 % en peso de microesferas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 20.

25. Composición que puede rotularse por láser y que puede soldarse por láser según la reivindicación 23 o 24, caracterizada porque el polímero de matriz se selecciona de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliéster, poliéter, polifenileneter, poliacrilato, poliuretano (PU), polioximetileno (POM), polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acetato de vinilo) (PVAC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), polímero injertado con ABS, poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC), polietersulfonas, polietercetona, poliuretano termoplástico (TPU), elastómeros termoplásticos (TPE), resina epoxi (EP), resina de silicona (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de fenol-formaldehído (PF), resina de urea-formaldehído (UF), resina de melamina (MF), polietileno con masa molar ultraalta (UHMWPE), plásticos de estireno, estireno-acrilonitrilo (SAN), vulcanizados termoplásticos, elastómeros termoplásticos, cauchos de silicona y copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos.

26. Procedimiento para la preparación de una composición que puede rotularse por láser y que puede soldarse por láser según una o varias de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado porque se mezcla un polímero de matriz con las microesferas y dado el caso otros aditivos y finalmente se moldea mediante exposición frente a calor.