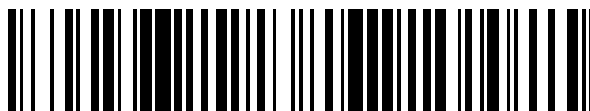


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 048**

51 Int. Cl.:

C08K 3/10 (2008.01)
B23K 26/00 (2014.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2017** **PCT/EP2017/069639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2018** **WO18029068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2017** **E 17746502 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019** **EP 3478754**

54 Título: **Aditivo de marcado láser**

30 Prioridad:

11.08.2016 EP 16183784

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.05.2020

73 Titular/es:

INNOCABS B.V. (100.0%)
Industrieweg 15
6245 HW Eijsden, NL

72 Inventor/es:

KESSEL, VAN, I. T. I. P

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 761 048 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

Aditivo de marcado láser

5 La invención se dirige a un aditivo de marcado láser, a un procedimiento para la producción del aditivo de marcado láser, a una composición marcable con láser que comprende el aditivo de marcado láser y al marcado con láser de un artículo que comprende la composición marcable con láser.

Los aditivos de marcado láser son conocidos y se describen en la técnica anterior.

10 Los aditivos de marcado láser se pueden añadir a diversos polímeros de matriz para que puedan dejar una marca sobre un artículo hecho del polímero de matriz al tratar posteriormente el artículo con luz láser.

Los aditivos de marcado láser se emplean preferiblemente en cantidades muy pequeñas y no tienen color propio o tienen uno muy claro.

15 Es muy conocido el uso de aditivos de marcado láser basados en antimonio y bismuto.

Estos aditivos de marcado láser se describen, por ejemplo, en los documentos WO2004050766, WO2009003976, WO2011050934 y WO2014060099.

20 Una desventaja de los aditivos de marcado láser basados en bismuto es que no son adecuados en todos los tipos de plásticos. En ciertos polímeros de matriz, el compuesto de bismuto muestra una decoloración intensa cuando se usan altas temperaturas de procesamiento, por ejemplo superiores a 220°C. Por ejemplo, el Bi_2O_3 no se puede usar como un aditivo en poliamida, ya que durante el procesamiento tiene lugar una reacción exotérmica que da como resultado un producto oscuro. El documento WO2004050766 describe un aditivo absorbente de luz láser que comprende partículas que contienen al menos un primer polímero con un primer grupo funcional y 0-95% en peso de un absorbente. Por ejemplo, el absorbente puede comprender bismuto. Las partículas son microesferas, que contienen un núcleo y una envuelta. Ha resultado que las microesferas descritas en el documento WO2004050766 proporcionan una resolución y un contraste mejores mediante irradiación láser que la composición divulgada en otra técnica anterior. Sin embargo, el contraste obtenido con estas microesferas, especialmente a velocidades de marcado (muy) altas, es todavía relativamente bajo. Por otra parte, un contraste alto se obtiene principalmente mientras se marca con energías pulsátiles láser altas. Por lo tanto, el marcado se debe realizar preferiblemente en el foco del haz láser lo que limita la zona de marcado por impulso y de ahí que incrementa el tiempo de marcado.

35 El documento WO2011050934 describe una composición de aditivo de marcado láser que comprende un compuesto que contiene bismuto y un polímero funcionalizado que tienen de 0,01 a 50% en peso de grupos funcionales. El aditivo de marcado láser se añade en pequeñas cantidades (hasta 2% en peso) a un polímero de matriz para obtener una composición marcable con láser. La desventaja de este aditivo de marcado láser es que el polímero funcionalizado no contribuye al proceso de formación de color y por lo tanto reduce el comportamiento de marcado especialmente con respecto a la velocidad de marcado. También debido a esto, aplicar este aditivo de marcado láser en polímeros no marcables con láser o marcables con láser de forma insuficiente tales como poliolefinas dará como resultado un comportamiento de marcado muy pobre con respecto tanto al contraste como a la velocidad de marcado. Por otra parte, al procesar por encima del punto de fusión generalmente bajo ($T_m < 160^\circ\text{C}$) del polímero funcionalizado en ciertos polímeros de matriz, el aditivo de marcado láser mostrará decoloración debido a la migración del compuesto de bismuto al polímero de matriz.

45 El documento WO2014060099 describe microesferas y su uso como aditivos absorbentes láser. Las microesferas tienen una estructura de núcleo/envuelta y el núcleo comprende al menos un compuesto de bismuto. La desventaja de las microesferas según el documento WO2014060099 es que son necesarios al menos dos portadores, uno para el núcleo y uno para la envuelta, antes de que la microesfera se pueda dispersar en el polímero de matriz. Por otra parte, se requieren dos etapas de procesamiento para obtener el aditivo de marcado láser, lo que da como resultado costes adicionales. El documento WO2000/78554 describe composiciones de marcado láser. Como pigmento de marcado, se usa TiO_2 , mientras que como un material fijador se puede aplicar un trióxido de bismuto. El TiO_2 y el óxido de bismuto se aplican como una capa sobre un sustrato, que posteriormente se cura. La composición que se aplica sobre los sustratos comprende un propilenglicol como un disolvente. Tras la aplicación sobre el sustrato y el curado de la composición, el disolvente se evapora. Después del curado, se realiza el marcado láser.

60 El documento CN105085944 describe un material especial de poliuretano termoplástico para marcado láser que se prepara al triturar un óxido metálico, disolverlo en ácido clorhídrico, añadir un alcohol bajo irradiación UV, calentar y enfriar mientras se añade cloruro sódico y un material adicional que tiene una función como un tensioactivo y una resina de matriz de poliuretano.

El objetivo de la presente invención es encontrar un aditivo de marcado láser que permita el marcado de alto contraste al exponer a luz láser, contenga cantidades solo pequeñas de metales pesados, usando un método de

producción sostenible que excluya preferiblemente el uso de sustancias que contengan halógeno y que excluya el uso de disolventes. El uso del aditivo de marcado láser según la invención mejora el contraste y la resolución a velocidades de elaboración bajas y altas, con menos dependencia de la distancia focal.

- 5 El objetivo de la invención se alcanza mediante un aditivo de marcado láser que comprende un compuesto de bismuto y un alcohol, en donde se usa Bi_2O_3 como compuesto de bismuto y en donde el alcohol tiene una temperatura de fusión de al menos 40°C .

- 10 El aditivo de marcado láser según la invención tiene las ventajas de que se obtiene un incremento de la respuesta al láser, generando marcados de color más intenso o los marcados se pueden realizar con velocidades del láser superiores y/o menos potencia del láser o frecuencias del láser inferiores y teniendo menos dependencia de la distancia focal; por otra parte, el aditivo de marcado láser bien se puede usar como un aditivo para un polímero de matriz o bien se puede transformar en una mezcla madre que se puede añadir al polímero de matriz. Por otra parte, el uso de un alcohol que tiene una temperatura de fusión de al menos 40°C , preferiblemente al menos 80°C , da un
15 aditivo de marcado láser que es estable bajo condiciones ambientales, y se puede procesar con una resina sin deterioro o coloración de la composición que comprende el poliol.

- La invención se refiere al aditivo de marcado láser, al uso del aditivo de marcado láser, a mezclas madre que contienen el aditivo de marcado láser y a combinaciones de polímeros que contienen la mezcla madre o el aditivo de marcado láser.
20

Compuesto de bismuto

- El compuesto de bismuto debe ser capaz de absorber luz láser. Ejemplos de compuestos de bismuto adecuados son óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos y fosfatos de bismuto. Ejemplos de compuestos de bismuto son BiONO_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BiOOH , Bi_2O_3 , $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, BiPO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ y citrato de Bi. Preferiblemente, se usa Bi_2O_3
25 como compuesto de bismuto, debido a que el Bi_2O_3 está libre de halógeno, tiene un color claro y da un contraste alto a la velocidad de marcado más alta en comparación con otros compuestos de bismuto.

- La cantidad de compuesto de Bi en el aditivo de marcado láser varía entre 0,01% en peso y 99,99% en peso, preferiblemente entre 1 y 99% en peso del aditivo de marcado láser. Preferiblemente, la cantidad de bismuto varía entre 25 y 75% en peso en el aditivo de marcado láser.
30

Alcohol

- El aditivo de marcado láser comprende un alcohol. Preferiblemente, el alcohol es un poliol. Preferiblemente, el alcohol es un sólido a temperatura ambiente, teniendo más preferiblemente una temperatura de fusión de al menos 40°C , o preferiblemente al menos 80°C . Más preferiblemente, el alcohol tiene una temperatura de fusión (T_m) de al menos 100°C , 150°C o al menos 200°C , 220 o 240°C . En la realización más preferida, la temperatura de fusión del alcohol está preferiblemente entre 0 y 50°C por encima de la temperatura de procesamiento del polímero de matriz en la etapa de elaboración de una composición marcadable con láser.
35

- Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el alcohol se carboniza durante la irradiación del aditivo de marcado láser y mejora el marcado láser de un material de matriz. Un poliol es un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo (-OH). Ejemplos de alcoholes son tetradecanol, hexadecanol, (también llamados alcohol cetílico y laurílico). Ejemplos de polioles son butiletilpropanodiol, hexanodiol, metilpropanodiol, neopentilglicol, trimetilpentanodiol, trimetilolpropano, glicerina, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, poliol propoxilado difuncional, poliol etoxilado trifuncional, poliol etoxilado tetrafuncional, ácido dimetilolpropiónico, éter monoalílico de
40 trimetilolpropano, monoetilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol.

- Preferiblemente, el poliol se elige del grupo que consiste en pentaeritritol, dipentaeritritol, 1,1,1-tris(hidroximetil)etano (o 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol), 2,2,2',2'-tetraquis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropan-1-ol, di(trimetilolpropano). La cantidad de poliol en el aditivo de marcado láser varía entre 99,99 y 0,01% en peso, con relación al total del aditivo de marcado láser, preferiblemente entre 99 y 1% en peso.
45

- En el aditivo de marcado láser, la relación en peso de compuesto de bismuto absorbente de luz y el poliol está preferiblemente entre 1000:1 y 1:1000, más preferiblemente entre 10:1 y 1:10. Para elegir una relación en peso adecuada, el experto en la técnica estará guiado por la cantidad deseada de la composición de aditivo en el polímero de matriz.
50

En una realización preferida, la relación en peso entre Bi_2O_3 y el alcohol que tiene una temperatura de fusión T_m de al menos 40°C , preferiblemente al menos 80°C , está entre 3:1 y 1,5:1.

En una realización preferida, el Bi_2O_3 y el alcohol se mezclan como una combinación física de dos componentes individuales.

5 El aditivo de marcado láser, que comprende un compuesto de bismuto (preferiblemente óxido de bismuto) y un alcohol (preferiblemente un poliol), se puede añadir directamente a un polímero de matriz, o se puede formar en una mezcla madre. La mezcla madre se puede añadir a un polímero de matriz. La combinación del polímero de matriz con el aditivo de marcado láser es una composición marcable con láser.

Material portador

10 El aditivo de marcado láser puede comprender un material portador. El material portador dispersa y diluye la composición de aditivo y facilita la dispersión de la composición de aditivo en un polímero de matriz.

El material portador es un material líquido o polimérico.

15 En principio, se puede aplicar cualquier líquido que pueda dispersar el compuesto de Bi. Preferiblemente, el punto de ebullición del líquido es superior que la temperatura de extrusión del polímero de matriz. Ejemplos de líquidos son aceites, ácidos grasos, monómeros como por ejemplo MMA, dispersantes y similares.

20 Según una realización, el material portador es un aceite, preferiblemente se aplica un aceite natural. Por ejemplo, el aceite es aceite de linaza, aceite de oliva o un aceite parafínico.

25 Según una realización, el material portador es un ácido graso. Un ácido graso es un ácido carboxílico con una cadena alifática larga, que puede estar bien saturada o bien insaturada. Preferiblemente, el ácido graso tiene 4-28 átomos de carbono en la cadena alifática. Ejemplos de ácidos grasos son ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido α -linoleico, ácido araquidónico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico y similares.

Según una realización adicional, el material portador es un material polimérico. Preferiblemente, el material polimérico es poli(etileno/acrilato de metilo) (EMA) o poli(etileno/acetato de vinilo) (EVA).

30 En una realización, el compuesto de Bi y el poliol están encapsulados en el material portador a fin de ser dispersados como partículas en el polímero de matriz.

35 La invención también se refiere a una mezcla madre que comprende entre 0,01 y 70% en peso del aditivo de marcado láser, en donde preferiblemente la relación en peso entre óxido de bismuto y alcohol varía entre 3:1 y 0,5:1. La mezcla madre puede contener además entre 30 y 99,99% en peso de un líquido o polímero.

40 Un ejemplo del líquido puede ser, por ejemplo, un colorante líquido, en donde se obtiene una mezcla madre que es un colorante y que puede ser al mismo tiempo un aditivo de marcado láser. Un ejemplo del polímero que puede estar presente en la mezcla madre puede ser cualquier polímero, como una poliolefina, un poliéster, un policarbonato, un material elastómero, un poliestireno, ABS y similares.

45 La mezcladura del aditivo de marcado láser y un polímero de matriz se puede realizar de diferentes modos. Un modo preferido es extruir el polímero de matriz con el aditivo de marcado láser. Tanto el compuesto de bismuto como el poliol se pueden añadir directamente (e independientemente) a la extrusora mientras también se alimenta el polímero de matriz a la extrusora, y extruirse conjuntamente en un artículo.

El compuesto de bismuto y el poliol también se pueden mezclar entre sí en primer lugar y como una mezcla añadirse a un polímero de matriz en (por ejemplo) una extrusora.

50 Además, el compuesto de bismuto y el poliol se pueden añadir a un polímero portador en una extrusora para elaborar una mezcla madre que se puede combinar en una etapa siguiente con un material de matriz para elaborar una composición marcable con láser.

55 Es posible que la cantidad de compuesto de bismuto absorbente de luz sea tan baja como 500 ppm en la composición marcable con láser para obtener una buena resolución, o incluso tan baja como 250 ppm. Especialmente en polímeros portadores transparentes, la cantidad de aditivo de marcado láser varía preferiblemente entre 0,02 y 0,2% en peso, o entre 0,03 y 0,1% en peso.

60 Preferiblemente, la cantidad de compuesto de bismuto absorbente de luz en una composición marcable con láser opaca está entre 0,05 y 2% en peso, basado en el peso total de la composición. Esto da buen comportamiento de marcado con láser mientras retiene las propiedades mecánicas de la composición de marcado láser.

Composición

La invención se dirige adicionalmente a una composición marcable con láser que comprende

- 5 95-99,9% en peso de un polímero de matriz y 0,1-5% en peso del aditivo de marcado láser, basado en el peso total de la composición marcable con láser. La composición marcable con láser se puede preparar al mezclar la composición de marcado láser con el polímero de matriz, por ejemplo, en una extrusora.

- 10 El polímero de matriz puede ser cualquier tipo de polímero tales como plásticos, aglutinantes y resinas. Polímeros de matriz adecuados son plásticos termoplásticos y termoestables tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliéster, poliéter, polifeniléneter, 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 de 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
- 15 termoplástico (TPU), elastómeros termoplásticos (TPE), resina epoxídica (EP), resina silicónica (SI), resina de poliéster insaturado (UP), resina de formaldehído fenólica (PF), resina de urea-formaldehído (UF), resina de melamina (MF) y sus copolímeros y/o sus mezclas. El polímero también puede ser un copolímero o un copolímero de bloques.

- 20 Preferiblemente, el polímero de matriz es una poliolefina, más preferiblemente homo- o copolímeros de etileno o propileno.

Aditivos convencionales y adecuados pueden estar presentes en el polímero de matriz.

- 25 En la composición marcable con láser, puede estar presente 95-99,9% en peso de un polímero de matriz basado en el peso total de la composición marcable con láser, preferiblemente, 96-99% en peso, más preferiblemente 97-98% en peso.

- 30 En la composición marcable con láser, puede estar presente 0,1-5% en peso del aditivo de marcado láser, basado en el peso total de la composición marcable con láser, preferiblemente, 0,3-4% en peso, más preferiblemente 0,5-3% en peso.

La cantidad de compuesto de Bi en la composición marcable con láser varía preferiblemente entre 0,01% en peso y 5% en peso, más preferiblemente entre 0,02% en peso y 3% en peso, o entre 0,3 y 1% en peso.

Uso

La invención se dirige además al uso de una composición marcable con láser para la preparación de artículos que se pueden marcar al tratar el artículo con luz láser.

Artículo

- 40 La invención se dirige además a un artículo o parte de un artículo que comprende una composición marcable con láser. Las composiciones marcables con láser según la presente invención se pueden usar, por ejemplo, en cualquier sector en el que se haya usado hasta ahora procedimientos de impresión convencionales para inscribir o marcar polímeros de matriz. Casi cualquier artículo de plástico o parte de un artículo se puede obtener en una formar marcable con láser o escribible con láser. Cualquier tipo de artículo hecho de un polímero de matriz se puede proveer de datos funcionales, códigos de barras, logotipos, gráficos, fotografías y códigos de identificación. Por otra
- 45 parte, pueden encontrar aplicación en

- equipos médicos tales como tubos, recipientes para muestras tisulares o fluidos, jeringas, tarros, tapas, catéteres,
- empresas automovilísticas tales como recipientes para fluidos, cables, componentes,
- campos de las telecomunicaciones y eléctrico y electrónico tales como frentes de GSM, teclados, microinterruptores de circuitos,
- 50 - aplicaciones de seguridad e identificación tales como tarjetas de crédito, tarjetas de identificación, chapas de identificación de animales, etiquetas, correas de seguridad,
- aplicaciones publicitarias tales como logotipos, decoración sobre corchos, pelotas de golf, artículos promocionales,

- envasado tales como películas de una y varias capas, botellas, tapones y cierres incluyendo pero no limitados a tapones roscados para botellas, tapones a prueba de manipulaciones y cochos sintéticos.

Por ejemplo, los artículos elaborados a partir de la composición marcable con láser de la invención se pueden usar en la industria eléctrica, la industria electrónica o la industria de los vehículos a motor. Con la ayuda de luz láser, es posible producir marcados de identificación o marcados de inscripción incluso en posiciones a las que es difícil acceder, por ejemplo, en cables, conductos, tiras decorativas o partes funcionales en el sector de la calefacción, la ventilación o la refrigeración, o en conmutadores, clavijas, palancas y manillas que consisten en los plásticos de la invención. También es posible que el sistema polimérico de la invención se use para el envasado en el sector de alimentación y bebidas, o en el sector de los juguetes. Los marcados en el envase son resistentes al frotamiento y el raspado, resistentes a procedimientos de esterilización ulteriores, y se pueden aplicar mediante el procedimiento de un modo que sea higiénicamente limpio. Motivos de etiquetado completos se pueden aplicar duraderamente al envase para un sistema reutilizable. Otro sector de aplicación importante para la inscripción láser es el del marcado de plásticos para producir un marcado de identificación individual para animales, conocido como chapas para ganado o chapas para las orejas. La información específicamente asociada con el animal se almacena a través de un sistema de código de barras. Se puede leer de nuevo cuando se requiera con la ayuda de un escáner. La inscripción debe ser muy duradera ya que algunas chapas permanecen en los animales durante un número de años.

La invención se refiere además a un procedimiento para elaborar una mezcla madre marcable con láser que comprende las etapas de

- Proporcionar Bi_2O_3 y un alcohol (preferiblemente poliol) en forma de polvo
- Proporcionar un polímero
- Extruir el polímero mientras se añade el Bi_2O_3 y el poliol para obtener una composición marcable con láser.

En este procedimiento, el Bi_2O_3 puede estar presente como tal o como una mezcla madre de Bi_2O_3 . Además, el poliol se puede añadir como compuesto puro o como una mezcla madre de poliol.

También se puede hacer uso de la mezcla madre para preparar la composición marcable con láser.

La composición marcable con láser se puede preparar de diferentes modos.

El polímero y el Bi_2O_3 sólido con alcohol sólido se pueden añadir directamente a una extrusora para elaborar la composición marcable con láser.

Alternativamente, se puede preparar una mezcla madre líquida al mezclar un líquido (como, por ejemplo, una mezcla madre colorante) con el Bi_2O_3 y el poliol, mezcla que se puede añadir a un polímero en una etapa de extrusión.

En otra realización más, la mezcla madre que contiene Bi_2O_3 con un poliol se puede añadir a un polímero en una etapa de extrusión.

Marcado láser

La invención se dirige además al marcado láser de un artículo que comprende la composición marcable con láser que se describe anteriormente, en donde partes de la composición marcable con láser se tratan con luz procedente de un láser.

El aditivo de marcado láser es capaz de absorber luz láser de una cierta longitud de onda. En la práctica, esta longitud de onda se encuentra entre 157 nm y 10600 nm, el intervalo de longitud de onda habitual de los láseres. Si están disponibles longitudes de onda mayores o menores, otros absorbentes también se pueden considerar para la aplicación en el aditivo según la invención. Ejemplos de estos láseres que trabajan en dicha zona son láseres de CO_2 (10,6 micrómetros), láseres de Nd:YAG, láseres de vanadato (1064, 532, 355, 266 nm) y excímeros de las siguientes longitudes de onda: F_2 (157 nm), ArF (193 nm), KrCl (222 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) y XeF (351 nm), láseres de fibra de FAYb, láseres de diodos y láseres de series de diodos. Preferiblemente, se usan láseres de Nd:YAG, vanadato o fibra (1064 o 532 nm) y láseres de CO_2 ya que estos tipos trabajan en un intervalo de longitud de onda que es muy adecuado para la inducción de procesos térmicos que se aplican con propósitos de marcado.

Las densidades energéticas de los láseres usados están generalmente dentro del intervalo de 0,3 mJ/cm² a 50 J/cm², preferiblemente de 0,3 mJ/cm² a 10 J/cm².

Quando se usan láseres pulsátiles, la frecuencia pulsátil está generalmente dentro del intervalo de 1 a 150 kHz. Láseres correspondientes que se pueden usar en el procedimiento de la invención están disponibles comercialmente. La inscripción con el láser se lleva a cabo preferiblemente al introducir el artículo en la trayectoria del rayo de un láser de CO₂ (10,6 μm) o un láser pulsátil, preferiblemente de un láser de Nd, YAG, vanadato o fibra.

Se apunta que la invención se refiere a todas las posibles combinaciones de características descritas en la presente, se prefieren en particular las combinaciones de características que se presentan en las reivindicaciones. Por lo tanto, se apreciará que todas las combinaciones de características relativas a la composición según la invención; todas las combinaciones de características relativas al procedimiento según la invención y todas las combinaciones de características relativas a la composición según la invención y características relativas al procedimiento según la invención se describen en la presente.

Se apunta además que el término 'que comprende' no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se entiende que una descripción de un producto/una composición que comprende ciertos componentes también divulga un producto/una composición que consiste en estos componentes. El producto/la composición que consiste en estos componentes puede ser ventajoso ya que ofrece un procedimiento más simple y más económico para la preparación del producto/la composición. De forma similar, también se entiende que una descripción de un procedimiento que comprende ciertas etapas también divulga un procedimiento que consiste en estas etapas. El procedimiento que consiste en estas etapas puede ser ventajoso ya que ofrece un procedimiento más simple y más económico.

La invención se elucida ahora por medio de los siguientes ejemplos, sin limitarse sin embargo a los mismos.

EJEMPLOS

Materiales:

Compuesto de bismuto

Óxido de bismuto (Bi₂O₃) – clase Varistor

Poliol

P1: Dipentaeritritol de Sigma Aldrich

P2: Pentaeritritol de Sigma Aldrich

P3: 1,1,1-tris(hidroximetil)etano de Sigma Aldrich

P4: PEG: Pluriol® E600 NF de BASF

Material portador

EMA: Elvaloy® AC 12024S de DuPont

Polímeros de matriz

MP1: Queo® 0203 de Borealis

MP2: TPU 795 de BASF

MP3: Plurell GA 7760 Borealis (MDPE)

Procedimiento de Producción:

Bi₂O₃ y EMA se han añadido a una extrusora para preparar una combinación. La combinación de Bi-EMA se ha añadido junto con un poliol y polímero de matriz a una extrusora y se han extruido a una temperatura de 160°C. Después de la extrusión, se ha preparado (a 220°C) una pieza de prueba que se ha usado para escritura láser. La escritura láser se ha realizado con un láser Nd:YAG (1064 nm), con una frecuencia de 28 kHz y una velocidad de 2190 mm/s. La distancia entre las líneas (trama) era 0,076 mm.

Medida del color. El valor L del color después de la escritura láser se ha determinado en el espacio cromático La/b, con la ayuda de un espectrómetro Konica Minolta CM-3600A, frente a un fondo blanco y negro. Los valores de L son indicativos de la cantidad de desarrollo de color después del marcado láser: un alto valor de L indica una reacción bastante débil con luz láser, un valor bajo indica una reacción oscura y mayor respuesta al láser.

5 **Resultados del marcado láser:**

Resultado de marcado láser juzgado mediante inspección visual de las muestras.

-- = marcado láser muy pobre, contraste muy bajo

- = marcado láser pobre, contraste bajo

+ = marcado láser posible, contraste bajo

10 ++ = marcado láser posible, contraste razonable

+++ = marcado láser bueno, contraste razonable

++++ = marcado láser bueno, contraste bueno

+++++ = marcado láser oscuro excelente, contraste excelente

Resultados de estabilidad: (cuando se exponen a luz ambiental a temperatura ambiente)

15 ---= coloración gris/negra muy rápida

--= coloración gris/negra rápida

++ = casi sin coloración gris

+++ = color estable, después de meses sin cambio de color

Resultados de la prueba:

20 Tabla 1

Experimento	MP1 (% p)	Bi ₂ O ₃ (% p)	EMA (% p)	P1 (% p)	P2 (% p)	P3 (% p)	P4 (% p)	P5 (% p)	P6 (% p)	Marcado láser L*	Marcado	Estabilidad la luz 20 C	a
A (ref)	99,7	0,18	0,12							67,1	++	+++	
B (ref)	99,1	0,54	0,36							63	+++	+++	
1	99,7	0,2	0	0,1						50,1	++++	+++	
2	99,4	0,2	0	0,1			0,3			47,3	+++++	---	
3	99,01	0,54	0,36			0,09				58	++++	+++	
4	99,01	0,54	0,36	0,09						48	+++++	--	
5	99,01	0,54	0,36		0,09					44	+++++	---	
6	99,01	0,54	0,36					0,09		<50	+++++	---	
7	99,01	0,54	0,36						0,09	<60	++++	++	

P1: dipentaeritritol Pf = 215-218°C

P2: pentaeritritol Pf = 253-258°C

P3: 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, (2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol) Pf 190-200°C.

P4: PEG 600 (líquido a temperatura ambiente)

25 P5: 1,2-propilenglicol (líquido a temperatura ambiente)

P6: di(trimetilolpropano) Pf 108-111°C

Se puede observar a partir de la tabla 1 que una mezcla de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{EMA}$ muestra alguna actividad de marcado láser. Sin embargo, esta actividad es incrementada por los polioles P1-P4, o combinaciones de polioles (ejemplo 2). La estabilidad frente a la decoloración (desde una resina blanca hasta una resina gris o negra a lo largo del tiempo, debido a la exposición de la muestra a luz ambiental a temperatura ambiente) de los alcoholes líquidos (PEG, MEG) es insuficiente.

5

Tabla 2

Experimento	MP2% en peso	MP3% en peso	Bi_2O_3 % en peso	P1% en peso	Dióxido de titanio % en peso	Chapa para oreja amarillo % en peso	Resultado del marcado láser
C (ref)	100,00						-
6	98,70		0,20	0,10		1,00	+++++
D (ref)		100,00					-
7		98,90	0,20	0,10	0,80		+++++

La Tabla 2 muestra que otros polímeros de matriz como MP2 y MP3 también se pueden activar mediante el nuevo aditivo de escritura láser de bismuto, mientras que los polímeros sin aditivo no muestran ninguna respuesta a un láser.

10

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo de marcado láser que comprende un compuesto de bismuto y un alcohol, en donde se usa Bi_2O_3 como compuesto de bismuto y en donde el alcohol tiene una temperatura de fusión de al menos 40°C , preferiblemente al menos 80°C .
5
2. El aditivo de marcado láser según la reivindicación 1, en el que el alcohol tiene una temperatura de fusión (T_m) de al menos 100°C , 150°C o al menos 200°C , 220 o 240°C .
3. El aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la realización más preferida, la temperatura de fusión del alcohol está preferiblemente entre 0 y 50°C por encima de la temperatura de procesamiento del polímero de matriz en la etapa de marcado de una composición marcable con láser.
10
4. El aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el alcohol es un poliol elegido del grupo que consiste en pentaeritritol, dipentaeritritol, 1,1,1-tris(hidroximetil)etano (o 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol), 2,2,2',2'-tetraquis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropan-1-ol, di(trimetilolpropano).
15
5. El aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la relación en peso entre el Bi_2O_3 y el alcohol que tiene una temperatura de fusión T_m de al menos 40°C , preferiblemente al menos 80°C , está entre 3:1 y 1,5:1.
20
6. El aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que está presente además un material portador.
7. El aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el material portador es un aceite, un ácido graso o un material polimérico.
25
8. El aditivo de marcado láser según la reivindicación 7, en el que el material polimérico se selecciona de poli(etileno/acrilato de metilo) (EMA) o poli(etileno/acetato de vinilo) (EVA).
9. Una mezcla madre que comprende el aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la cantidad de aditivo de marcado láser varía entre 0,01 y 70% en peso y en donde la relación en peso entre el óxido de bismuto y el alcohol varía entre 3:1 y 0,5:1.
30
10. Una composición marcable con láser que comprende 95-99,9% en peso de un polímero de matriz y 0,1-5% en peso del aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, basado en el peso total de la composición marcable con láser.
35
11. La composición marcable con láser según la reivindicación 10, en la que la cantidad de compuesto de Bi en la composición marcable con láser varía entre 0,01% en peso y 5% en peso, preferiblemente entre 0,05% en peso y 3% en peso, o entre 0,1 y 1% en peso.
40
12. Artículo o parte de un artículo que comprende la composición marcable con láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
13. Uso de una composición marcable con láser según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, para la preparación de artículos que se pueden marcar al tratar el artículo con luz láser.
45
14. Uso del aditivo de marcado láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, para la preparación de una mezcla madre o composición marcable con láser para la preparación de artículos que se pueden marcar al tratar el artículo con luz láser.
50