

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992260** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.02.11

(51) Int. Cl. **C08K 3/32** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.03.26

(54) ПРИМЕНЕНИЕ СВОБОДНЫХ ОТ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ $Fe(II)$ -СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПОГЛОТИТЕЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

(31) **10 2017 106 911.9**

(32) **2017.03.30**

(33) **DE**

(86) **PCT/EP2018/057659**

(87) **WO 2018/178020 2018.10.04**

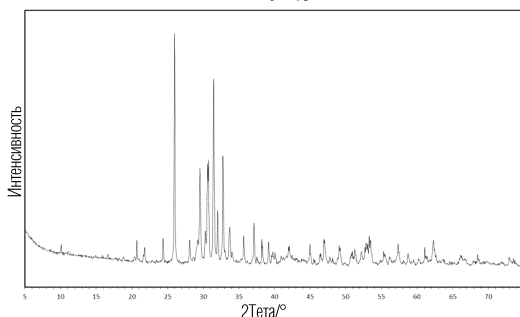
(71) Заявитель:
**ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ
КГ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Виссемборски Рюдигер, Литтершайд
Кристиан, Шнее Райнер, Вельш-
Папенбреер Франциска, Адольф
Йоахим (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к применению свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа (II) с общей формулой $Fe_3(PO_4)_2$ или свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, фосфоната железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $Fe_aMet_b(PO_c)_d$, в которой a представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, c представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3 и причем Met представляет один или многие металлы, выбранные из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Au, металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi и лантаноидов, или комбинаций вышеуказанных фосфатов, в качестве поглотителя электромагнитного излучения, причем поглотитель тонко распределен или растворен в материале носителя.

XRD $Fe_3(PO_4)_2$



A1

201992260

201992260

A1

**ПРИМЕНЕНИЕ СВОБОДНЫХ ОТ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ Fe(II) –
СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПОГЛОТИТЕЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ**

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к новым вариантам применения свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа (II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа (II)–металла, фосфоната железа (II)–металла, пирофосфата железа (II)–металла или метафосфата железа (II)–металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$ или смесей вышеуказанных соединений.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Из литературы известны многочисленные различные органические и неорганические поглотители излучения в ближней инфракрасной области (NIR) электромагнитного спектра, то есть, в диапазоне длин волн от около 780 нм до 1400 нм, и возможности применения таких поглотителей. Несмотря на их широкое распространение, применение органических NIR–поглотителей связано с их собственными недостатками. Например, для использования так называемых лейкокрасителей требуется добавление термических генераторов кислоты (TAG). Эти соединения при термическом и/или лазерном воздействии выделяют протоны, вследствие чего инициируется изменение цвета лейкокрасителя. Типичными представителями таких TAG–соединений являются аммониевые соли органических соединений кремния или бора, или бензилгидроксibenзоат. Кроме того, органические NIR–поглотители часто проявляют поглощение в области видимого света, и тем самым имеют собственный цвет, который в некоторых вариантах применения нежелателен. Кроме того, речь в отношении органических NIR–поглотителей по большей части идет о сложных, труднодоступных в синтетическом плане соединениях, получение которых является трудоемким, и их применение связано с экологическими и токсикологическими опасениями. Недостатком этих NIR–поглотителей также является сравнительно низкая термическая стабильность органических соединений, и сильно ограничивает область их применения.

Поэтому с давних пор стремились заменить органические соединения простыми и стабильными соединениями. Например, очень простым и экономично получаемым сильным поглотителем является

сажа. Однако применение сажи тоже связано с некоторыми недостатками. Наибольшим недостатком сажи определенно является ее неспецифическое поглощение в пределах очень широкой области электромагнитного спектра, в частности, поглощение в видимой области, которое обуславливает очень черный цвет, но приводит тем самым также к нежелательному серому или черному окрашиванию материала носителя, в который введен поглотитель.

Поэтому альтернативно в качестве NIR-поглотителей предлагается использование различных неорганических оксидов металлов, минералов и комплексных соединений. Как правило, они имеют хорошую термостойкость, и чаще всего могут быть получены простым экономичным путем.

Патентный документ WO 2012/055742 A2 относится к способу раздува термопластичных синтетических материалов, который включает применение поглощающих ИК-излучение соединений. В этом способе литьем под давлением получается заготовка из полиолефиновой композиции, которая в качестве ИК-поглотителя содержит фосфаты, конденсированные фосфаты или гидроксифосфаты меди, кальция, олова или железа. Затем заготовка нагревается посредством ИК-излучения и формуется способом раздува. В примерах в качестве ИК-поглотителя указан гидроксифосфат меди, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$. Применение этого поглотителя должно обеспечивать улучшение распределения толщины стенки полученного этим способом продукта.

Патентный документ 2005/052049 относится к термопластичным полимерам, которые содержат ИК-поглотитель с общей формулой $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$, причем Me должен состоять из одного или многих элементов группы Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In или Sn, и должны быть $x=1-18$, $y=1-12$, и $z=0,2-10$. Однако отдельные четко указанные и предпочтительные поглотители представляют собой только монометаллические и смешанно-металлические производные фосфата меди, и примеры исполнения относятся, как и в патентном документе WO 2012/055742 A2, исключительно к гидроксифосфату меди, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$.

Патентный документ DE 39 17 294 A1 раскрывает пригодные к лазерному нанесению надписей полимеры, которые в качестве поглотителя содержат наполнитель, который не должен иметь или должен иметь лишь незначительный собственный цвет в видимой области спектра от 400 нм до 750 нм, и при воздействии лазерного

излучения в ИК-спектральной области свыше 900 нм и/или в УФ-спектральной области ниже 400 нм должен создавать маркировку с высоким цветовым контрастом. В качестве поглощающего наполнителя патентный документ DE 39 17 294 A1 раскрывает оксид молибдена (VI) (MoO_3) и гидроксифосфат меди, причем последний опять же должен быть наиболее пригодным. В качестве дополнительного наполнителя указаны диоксид титана, титановый желтый и красный оксид железа, однако для этой цели полимеру и тем самым нанесенной на него надписи должно придаваться соответствующее собственному цвету этого вещества белое, желтое или красное фоновое окрашивание.

Гидроксифосфат меди также известен из многих других документов согласно прототипу как выдающийся поглотитель ИК-излучения без значительного собственного цвета, благодаря чему он уже на протяжении многих лет используется в самых различных вариантах применения в качестве поглотителя излучения. Примерами являются вышеуказанное разогревание полимера в способе раздувного формования, лазерное нанесение надписей, но также лазерная сварка термопластичных синтетических материалов, а также другие варианты применения, в которых более или менее прозрачный полимер поглощает ИК-излучение и/или УФ-излучение, и при этом в зависимости от варианта применения при необходимости должен обеспечивать более или менее сильное разогревание материала носителя. До сих пор едва ли известны поглотители, которые достигали бы выдающихся свойств гидроксифосфата меди в отношении характеристик поглощения при одновременно высокой термической и химической устойчивости, а также отсутствия собственного цвета. Гидроксифосфат меди проявляет сильное поглощение в диапазоне длин волн около 800–1600 нм.

Недостаток известного как выдающегося поглотителя гидроксифосфата меди, как и других производных фосфата меди, состоит в сравнительно высоких затратах на получение. К тому же медь из водоохранных соображений по возможности не должна попадать в сточные воды, и, соответственно, должна удаляться из них с высокими затратами, вследствие чего во многих вариантах применение стремятся избегать соединений меди.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Поэтому задача настоящего изобретения состояла в создании поглотителей для различных вариантов применения, которые обладают преимуществом сравнительно с прототипом, и также хорошо

или по обстоятельствам даже лучше, чем известные поглотители, пригодны для поглощения NIR-излучения, одновременно имеют высокую термическую и химическую стабильность, не имеют или имеют лишь незначительный собственный цвет, и менее опасны в токсикологическом и экологическом отношении.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эта задача согласно изобретению решается применением

- свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) с общей формулой $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, или

- сводного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, фосфоната железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой а представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, с представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, и причем Met представляет один или многие металлы, выбранные из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Au, металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов, или комбинаций вышеуказанных фосфатов,

в качестве поглотителя электромагнитного излучения, причем поглотитель тонко распределен или растворен в материале носителя.

Неожиданно было найдено, что соответствующий изобретению свободный от кристаллизационной воды монометаллический ортофосфат железа(II), а также соответствующие изобретению свободные от кристаллизационной воды смешанно-металлические фосфат железа(II)-металла, фосфонат железа(II)-металла, пирофосфат железа(II)-металла и метафосфат железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, имеют очень хорошие характеристики поглощения в NIR-области электромагнитного спектра, и одновременно, подобно гидроксифосфату меди, проявляют лишь незначительное поглощение в видимом диапазоне длин волн 380–780 нм, и тем самым сами по себе едва ли имеют собственный цвет.

В одном варианте осуществления изобретения поглотитель представляет собой свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, и имеет кристаллическую структуру графтонита.

Для свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ также

известны другие кристаллические структуры, например, кристаллическая структура саркопсида, которая изотипична оливиноподобной структуре $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. По сравнению с этим, свободный от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита оказался особенно благоприятным поглотителем с очень высоким уровнем поглощения в диапазоне длин волн 800–1250 нм, еще лучшим в диапазоне длин волн 900–1100 нм, и с максимумом поглощения при около 1000 нм.

Напротив, поглощение $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой саркопсида в диапазоне длин волн 800–1250 нм, по сравнению с свободным от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита, является незначительным.

Без намерения вдаваться в теорию, авторам настоящего изобретения представляется, что благоприятные характеристики поглощения соответствующих изобретению $\text{Fe}(\text{II})$ -соединений объясняются не только присутствием двухвалентного железа и фосфат-анионов и, соответственно, фосфонат-анионов, а также отсутствием кристаллизационной воды. К тому же неожиданно было показано, что определенные кристаллические структуры являются предпочтительными сравнительно с другими кристаллическими структурами, в частности, кристаллическая структура графтонита свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) сравнительно также с также известным ортофосфатом железа(II) с кристаллической структурой саркопсида. Также известен свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II), например, вивианит как октагидрат $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, согласно которому названа соответствующая кристаллическая структура вивианита. Однако он не имеет благоприятных согласно изобретению характеристик поглощения. Ортофосфат железа(III) также не имеет предпочтительные согласно изобретению характеристики поглощения свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) с кристаллической структурой графтонита.

Кристаллическая структура графтонита соответствующего изобретению свободного кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ известна по минералу графтониту $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$. Кристаллическая система является моноклинной, пространственная группа $P2_1/c$, и параметры решетки представляют собой примерно $a \approx 8,81 \text{ \AA}$, $b \approx 11,56 \text{ \AA}$, $c \approx 6,14 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 90,00^\circ$, $\beta \approx 99,35^\circ$, $\gamma \approx 90,00^\circ$. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц $\text{Fe}_{1,5}\text{PO}_4$. Фосфор в ней тетраэдрически

координирован с кислородом, и железо(II) находится в 3 различных 4-дентатных положениях (4e) с различными в каждом случае координационными геометриями: одной искаженной октаэдрической, причем один из координированных ионов кислорода является явно более отдаленным ($d \sim 2,68 \text{ \AA}$), и в двух тригонально-бипирамидальных. В графтонитовой системе атомы железа тем самым координированы без центра инверсии. По-видимому, сильное отклонение от плотнейшей упаковки анионов является следствием координационных обстоятельств.

Очень хорошее поглощение свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) с кристаллической структурой графтонита в NIR-области и превосходная пригодность в качестве поглотителя в самых различных вариантах применения, какие здесь описываются, было неожиданным. Без намерения вдаваться в теорию, авторы настоящего изобретения объясняют хорошие характеристики поглощения следующим образом.

Поглощение электромагнитного излучения комплексами переходных металлов обуславливается, помимо прочего, переходами электронов внутри d-подуровня оболочки. Вероятность поглощения при этих переходах весьма зависит от структуры комплекса переходных металлов. Поскольку электронные переходы на равноценных по энергии орбиталях в центросимметричных молекулах запрещены (запрет Лапорта), их поглощение является соответственно низким, как, например, в случае ортофосфата железа(III) FePO_4 , в котором железо координировано октаэдрически.

Однако если молекула не имеет центра инверсии, как в соответствующем изобретению свободном от кристаллизационной воды ортофосфате железа(II) с кристаллической структурой графтонита, но также в случае соответствующих изобретению смешанно-металлических Fe(II)-соединений с общей формулой $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, то запрет Лапорта не действует, и поглощение соответственно усиливается. В отношении соответствующего изобретению поглощения речь при этом идет о комплексах переходных металлов на основе железа, которые имеют кристаллическую структуру, при которой комплекс не имеет центра инверсии относительно центрального атома.

Эта координация неожиданным образом является благоприятной сравнительно с кристаллическими структурами, например, вивианита, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, или свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, с кристаллической

структурой саркопсидов, которые имеют октаэдрическую координацию с центром инверсии относительно центрального атома железа. Вследствие этого очевидно, что поглощение, в особенности в NIR-области, является соответственно более низким, чем для соответствующих изобретению соединений.

Соответствующие соображения справедливы также для соответствующих изобретению свободных от кристаллизационной воды ортофосфата, фосфоната, пирофосфата и метафосфата железа(II)-металла с общей формулой $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, пока они имеют координацию железа без центра инверсии.

Предпочтительными согласно изобретению свободными от кристаллизационной воды фосфатами железа(II)-металла являются соединения SrFeP_2O_7 , BaFeP_2O_7 , KFePO_4 , $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25})\text{PO}_4$ и $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{PO}_4$. Например, SrFeP_2O_7 и BaFeP_2O_7 вследствие тригональных бипирамид и, соответственно, вследствие квадратных бипирамид имеют определенную структуру и одновременно очень сильное поглощение в NIR-области при длинах волн около 800–1150 нм и около 1800–2500 нм.

Соответствующие изобретению соединения с тетраэдрической координацией атома железа (II) также не имеют центр инверсии, и проявляют сильно выраженное поглощение в NIR-области. Поэтому согласно изобретению предпочтительны также ортофосфат железа(II)-металла, фосфонат железа(II)-металла, пирофосфат железа(II)-металла и метафосфат железа(II)-металла с тетраэдрической координацией. Среди них особенно предпочтительны свободные от кристаллизационной воды KFePO_4 , $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25})\text{PO}_4$ и $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{PO}_4$. Для этих свободных от кристаллизационной воды фосфатов железа(II)-металла поглощение в NIR-области является особенно сильно выраженным и распространяется почти равномерно по всей ИК-области от около 780 нм до 2500 нм, и сверх того. Их использование является благоприятным, в частности, в областях применения, в которых желательно широкое поглощение по всей ИК-области, как, например, в упаковочных материалах, которые должны защищать упакованные продукты, например, продукты питания, от ИК-излучения.

Поглотитель, как правило, присутствует в материале носителя в тонко диспергированном состоянии. В зависимости от материала носителя и поглотителя, он также может находиться в материале носителя полностью или частично растворенным.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения

поглотитель находится в материале носителя с концентрацией от 1 част./млн. до 20 вес.%, или от 10 част./млн. до 10 вес.%, будучи тонко диспергированным или растворенным, предпочтительно с концентрацией от 10 част./млн. до 10 вес.%, или от 100 част./млн. до 5 вес.%, в расчете на общий вес материала носителя с содержащимися по обстоятельствам добавками, в том числе с поглотителем. Общий вес материала носителя в смысле настоящего изобретения всегда относится к сумме массы материала носителя и массы добавленных веществ. При слишком низком содержании поглотителя эффект поглощения для предполагаемого применения может быть слишком незначительным. Слишком высокое содержание поглотителя, напротив, может приводить к ухудшению свойств материала носителя. Подходящий и желательный для данного варианта применения выбор материала носителя, соответствующего изобретению поглотителя, а также необходимого и, соответственно, подходящего количества поглотителя может быть простым путем определен специалистом согласно инструкциям изобретения на основе его профессиональных знаний и с учетом приведенных здесь далее примеров.

Соединения согласно настоящему изобретению, по сравнению с другими поглотителями, обеспечивают многочисленные преимущества. Они могут быть получены относительно простым путем и со сравнительно низкими затратами, и отличаются, например, от органических или металлоорганических поглотителей высокой стабильностью. Они не содержат кристаллизационную воду, благодаря чему вся доля излучения поглощается собственно комплексом, и не частично кристаллизационной водой. Кроме того, они проявляют особенно высокое поглощение в NIR-области, тогда как они имеют лишь слабое поглощение в видимом диапазоне электромагнитного излучения, благодаря чему они не имеют или имеют только незначительный собственный цвет, и не оказывают существенного влияния на цвет материала носителя, но комплекс может быть очень простым путем активирован NIR-излучением.

Соединения с максимумом поглощения в диапазоне длин волн коротковолнового NIR-излучения (IR-A) около 780–1450 нм обеспечивают то преимущество, что в этой ИК-области воспринимается более высокое количество энергии, чем при поглощении длинноволнового NIR-излучения (IR-B) около 1450–3000 нм, и тем самым в соответствующих вариантах применения, например, может достигаться усиленное разогревание материала

носителя.

Особенно предпочтительными согласно изобретению соединениями являются такие NIR-поглотители, которые проявляют слабое поглощение в видимой области и сильное поглощение в коротковолновой NIR-области электромагнитного спектра. Отношение максимального поглощения электромагнитного излучения в диапазоне длин волн коротковолнового NIR-излучения (IR-A) около 780–1450 нм к максимальному поглощению электромагнитного излучения в видимой области длин волн 380–780 нм (VIS) целесообразно составляет по меньшей мере 1,3, предпочтительно по меньшей мере 1,6, особенно предпочтительно по меньшей мере 1,8.

В вариантах применения согласно настоящему изобретению может быть благоприятным использование в качестве источника для облучения материала носителя, в котором содержится тонко диспергированный или растворенный поглотитель, лазерного излучения, предпочтительно лазерного излучения с длиной волны в диапазоне от 780 нм до 1500 нм, особенно предпочтительно в диапазоне от 900 нм до 1200 нм. Подходящим является применение так называемых эксимерных лазеров, которые известны в области фотолитографии. Особенно пригодными эксимерными лазерами являются ArF-, KrF-, XeCl-, XeF- и KrCl-лазеры. Также полезным является применение Nd:YAG-лазеров, каковые известны в области медицинской техники, причем такие предпочтительно используются с длиной волны 1064 нм или 946 нм, то есть, в NIR-области. Лазерное излучение особенно пригодно для достижения резких контуров облучения и локально узко ограниченного подведения высокой энергии, где это желательно или необходимо. Соответствующие изобретению варианты применения, в которых особенно благоприятным является лазерное излучение для облучения материала носителя, представляют собой, например, лазерную сварку, лазерное нанесение надписей и создание электрически проводящих металлических структур, предпочтительно структур с токопроводящими дорожками на непроводящем материале носителя (LDS-способ, прямого лазерного структурирования).

Материал носителя в смысле изобретения может представлять собой любой органический или неорганический материал, который может содержать тонко диспергированный или растворенный поглотитель для соответствующего изобретению применения. Поглотитель предпочтительно однородно распределен в материале носителя, причем такое однородное распределение очень легко

осуществимо с помощью таких привычных способов обработки, как экструзия. В альтернативном варианте существует возможность, что поглотитель концентрируется в определенных областях материала носителя больше, нежели в других областях. Поглотитель в материале носителя или на одном участке материала носителя также может содержаться со снижением концентрации, что характеризуется концентрационными градиентами. Целенаправленное обогащение в одной области может приводить к улучшению свойств материала, а также к благоприятным характеристикам поглощения, например, когда поглощение целенаправленно желательно в приповерхностной области материала носителя и в меньшей степени в глубже лежащих областях.

Материал носителя согласно изобретению предпочтительно выбирается из группы, состоящей из термопластичных полимеров, термореактивных полимеров, оксидных керамических материалов, неоксидных керамических материалов, стекол, термоплавких клеев, красок, лаков и силиконов, бумаг, пульп и картонов, а также суспензий с различными суспендирующими средствами.

Особенно предпочтительно материал носителя представляет собой термопластичный полимер, который выбирается из группы, состоящей из поливинилбутираля (PVB), полипропилена (PP), полиэтилена (PE), полиамида (PA), сложных полиэфиров, таких как полибутилентерефталат (PBT), полиэтилентерефталат (PET), полифениленоксида, полиацеталя, полиметакрилата, полиоксиметилена, поливинилацеталя, полистирола, акрил-бутадиен-стирола (ABS), сополимера акрилонитрила, стирола и сложного акрилового эфира (ASA), поликарбоната, простого полиэфирсульфона, полисульфоната, политетрафторэтилена, полимочевины, формальдегидных смол, меламиновых смол, простого полиэфиркетона, поливинилхлорида, полилактида, полисилоксана, фенольных смол, эпоксидных смол, полиимида, бисмалеинимид-триазина, термопластичного полиуретана, сополимеров и/или смесей вышеуказанных полимеров.

Термопластичные полимеры во многих случаях являются бесцветными, и добавление соответствующего изобретению поглотителя не оказывает влияния или лишь незначительно влияет на их цвет и/или прозрачность, что во многих вариантах применения является особенно благоприятным. Соответствующие изобретению поглотители, как правило, имеют длительный срок службы и высокую стабильность. Они являются очень термостойкими,

так что возможно даже компаундирование или, соответственно, литье под давлением в сочетании с выдерживающими высокие температуры синтетическими материалами, такими как полиарамиды или жидкокристаллические полимеры (LCP).

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения поглотитель имеет средний размер зерен (значение d_{50}) в диапазоне от 0,01 мкм до 50 мкм, предпочтительно от 0,1 до 20 мкм, особенно предпочтительно от 1 мкм до 10 мкм. Слишком малые размеры зерен имеют тот недостаток, что они приводят к агломератам, которые затем опять должны разрушаться. Слишком большие размеры зерен имеют тот недостаток, что они, например, делают невозможным формирование тонких пленок или очень тонких конструкционных деталей. Введением частиц с меньшими размерами зерен на свойства материала оказывается менее существенное влияние, чем в случае больших размеров зерен, и достигаются более однородные характеристики поглощения и предотвращаются локальные перегревы.

Для определения средних размеров зерен могут быть использованы привычные для специалиста методы, такие как рассеяние света или способы с использованием микроскопа. Приведенные здесь соответствующие изобретению средние размеры зерен были определены с помощью лазерного анализатора размеров частиц (модель LA-950V2 фирмы Horiba; версия программного обеспечения 7.2).

Соответствующие изобретению поглотители, по сравнению с многими известными поглотителями, являются особенно термостабильными. В связи с настоящим изобретением это значит, что в известном температурном диапазоне не происходят никакие превращения, процессы разложения или гидратации. Для проверки термостабильности поглотителя образец поглотителя подвергается воздействию определенной температуры в течение 16 часов, и после термической обработки сравнивается поглощение определенного количества подвергнутого термической обработке поглотителя с таким же количеством необработанного поглотителя при определенной длине волны или, соответственно, в пределах определенного диапазона длин волн. Сравнение целесообразно проводится при длине волны максимума поглощения необработанного поглотителя. Поглотитель рассматривается как термостабильный, когда поглощение подвергнутого термической обработке поглотителя составляет $>80\%$, предпочтительно $>90\%$, особенно предпочтительно

>95% поглощения необработанного поглотителя.

Материал носителя при соответствующих изобретению вариантах применения целесообразно свободен от добавок, которые при нагревании до 300°C, предпочтительно до 400°C, особенно предпочтительно до 500°C, и/или при облучении электромагнитным излучением, вследствие разложения, химического превращения или реакции с компонентом материала носителя или с самим материалом носителя выделяют газ, по меньшей мере не в значительных количествах, которые в состоянии оказать вредное влияние на свойства материала носителя. Вследствие связывающегося и вспенивающего газа свойства несущего материала могут ухудшаться. Содержание выделяющих газ добавок к материалу носителя, пока эти добавки вообще содержатся, поэтому предпочтительно составляет менее 1 вес.%, предпочтительно менее 0,1 вес.%, особенно предпочтительно менее 0,01 вес.% от общей массы материала носителя.

Настоящее изобретение включает применение соответствующего изобретению поглотителя для получения продуктов, которые состоят из материала носителя или включают его, причем материал носителя содержит поглотитель в таком количестве, что он поглощает инфракрасное излучение с длиной волны по меньшей мере в диапазоне от 780 нм до 1400 нм сильнее, чем тот же полимер без содержащегося в нем поглотителя. Далее соответствующие изобретению продукты описываются более подробно.

а) Благоприятным согласно изобретению является применение соответствующего изобретению поглотителя для получения упаковочного материала для товаров, причем материал носителя представляет собой термопластичный полимер или термореактивный полимер, предпочтительно прозрачный термопластичный полимер или термореактивный полимер.

Применением поглотителей в упаковочном материале чувствительные к излучениям товары, например, такие как продукты питания, но также продукты, которые при длительно действующем облучении светом или солнечными лучами изменяют, например, свой цвет, могут быть защищены от излучения и/или нагревания. В случае продуктов питания тем самым значительно продлевается их срок годности, без необходимости применения окрашенных упаковочных материалов. Тем самым продукты могут быть представлены потребителю через упаковочный материал при одновременной защите продукта от вредного излучения.

Кроме того, благодаря задерживанию излучения также могут быть сокращены реакции разложения и повреждения самого упаковочного материала, в частности, термопластичных или термореактивных синтетических материалов, например, такие как сшивание макромолекул, охрупчивание, выцветание или растрескивание материала.

Кроме того, соответствующие изобретению соединения по большей части не вызывают токсикологических и экологических опасений, благодаря чему они, в отличие от многих других NIR-поглотителей, пригодны для использования в качестве упаковок пищевых продуктов или упаковки, например, детских игрушек. Они не выделяют никаких угрожающих здоровью или влияющих на вкус веществ, и к тому же не причиняют ущерба свойствам упаковочного материала.

В одном предпочтительном варианте исполнения этого применения поглотитель представляет собой ортофосфат железа(II)-металла, фосфонат железа(II)-металла, пирофосфат железа(II)-металла или метафосфат железа(II)-металла с тетраэдрической структурой, предпочтительно KFePO_4 , $\text{Fe}_{(0,75}\text{Zn}_{0,25)}\text{PO}_4$ или $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{PO}_4$, поскольку эти поглотители проявляют высокое поглощение в очень широкой, почти во всей области NIR-спектра, например, который содержится в солнечном свете, и тем самым защищают продукт и/или упаковочный материал.

b) Благоприятным согласно изобретению является также применение соответствующего изобретению поглотителя для получения оконных стекол, причем материал носителя целесообразно представляет собой прозрачный термопластичный полимер, прозрачный термореактивный полимер или стекло.

При использовании оконных стекол, в частности, стекол из термопластичного материала, например, такого как полиметилметакрилат или поликарбонат, при воздействии солнечного света обычно происходит разогревание внутренних помещений, которые изолированы оконными стеклами. Разогревание обуславливается поглощением NIR-излучения и преобразованием в длинноволновое тепловое излучение от деталей позади оконных стекол, когда NIR-излучение может беспрепятственно проходить через них. Поскольку длинноволновое тепловое излучение только в незначительной мере опять излучается наружу, возникает «парниковый эффект». Чтобы удерживать излучение по возможности на низком уровне, необходимо минимизировать коэффициент

пропускания NIR-излучения через оконные стекла. Многие из известных из прототипа NIR-поглотителей для оконных стекол основываются на соединениях редкоземельных или переходных металлов, которые либо имеют собственный цвет, либо могут быть получены лишь с трудом и с большими затратами. Соответствующие изобретению соединения железа обеспечивают возможность получения прозрачных оконных стекол и с меньшими издержками. Вследствие поглощения излучения значительно снижается разогревание после оконных стекол проникающим излучением.

В одном предпочтительном варианте исполнения этого применения поглотитель представляет собой фосфат, фосфонат, пирофосфат или метафосфат железа(II)-металла с тетраэдрической структурой, предпочтительно KFePO_4 , $\text{Fe}_{(0,75}\text{Zn}_{0,25)}\text{PO}_4$ или $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{PO}_4$, так как эти поглотители проявляют высокое поглощение в очень широкой, почти во всей области NIR-спектра, например, который содержится в солнечном свете, и тем самым предотвращают нагревание излучением по существу по всей ИК-области.

с) Также благоприятным согласно изобретению является применение соответствующего изобретению поглотителя для получения полуфабрикатов, которые предусматриваются и предназначены для дальнейшей переработки в конечные продукты, предпочтительно в контейнеры, особенно предпочтительно в контейнеры для пищевых продуктов или бутылки, способами термического формования, предпочтительно способами растяжения или раздува, причем материал носителя представляет собой термопластичный полимер, предпочтительно прозрачный термопластичный полимер.

Способы термического формования полимеров, например, такие как растяжение или раздув, во многих случаях представляют собой сложные и потребляющие много энергии способы с незначительной технологической гибкостью. Путем соответствующего изобретению применения NIR-поглотителей в способах переработки полимеров такие способы могут быть сделаны более гибкими и эффективными. Благодаря точной по месту и по времени применимости и дозируемости ИК-излучения обработка может быть в любое время приспособлена к конкретным требованиям и потребностям. В этой связи предпочтительно, чтобы соответствующий изобретению поглотитель имел высокую термостойкость.

d) Также благоприятным согласно изобретению является

применение соответствующего изобретению поглотителя для получения конечных продуктов из термопластичного полимера, которые образованы способом термического формования, предпочтительно способом растяжения или способом раздува.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления изобретения включает применение поглотителя в качестве ускорителя нагревания, и/или ускорителя полимеризации, и/или ускорителя сшивания в термопластичных или термореактивных синтетических материалах, термоплавких клеях, красках, лаках или силиконах, при облучении электромагнитным излучением, предпочтительно при облучении инфракрасным излучением с длиной волны по меньшей мере в диапазоне от 780 нм до 1400 нм.

Поскольку в материалах носителя, которые содержат соответствующий изобретению поглотитель, потеря на излучение вследствие пропускания или рассеяния света является меньшей, чем в материалах без соответствующей изобретению добавки, при равной интенсивности излучения может достигаться более высокая скорость нагревания и, следовательно, может быть значительно снижена необходимая мощность излучателя и/или длительность облучения. Высокая степень поглощения может быть также использована для ускорения химических реакций полимеризации и/или реакций сшивания. Это может быть достигнуто либо повышением температуры вследствие повышенного поглощения излучения, либо в результате переноса энергии с ИК-поглотителя на компоненты химической реакции.

Особенно предпочтительным является применение соответствующих изобретению поглотителей в термически индуцируемых реакциях полимеризации или сшивания, например, таких как свободнорадикальная полимеризация, а также для NIR-отверждения лаков, например, прозрачных лаков, которые, как правило, очень слабо поглощают в NIR-области и поэтому очень медленно отверждаются. Для таких вариантов применения известно использование поглощающих добавок, однако эти добавки имеют свои недостатки. Например, TiO_2 отражает в NIR-области, напротив, сажа хоть и проявляет сильное поглощение, однако обуславливает сдвиг цвета в видимую область света. Поэтому применение соответствующего изобретению поглотителя является особенно благоприятным, в частности, благодаря высоким скоростям перемещения ленты и незначительной тепловой нагрузке на подложку в процессе отверждения. Отверждение лаков посредством

соответствующего изобретению поглотителя, как правило, производится гораздо быстрее, чем без поглотителя, причем не должны применяться другие вредные добавки.

Настоящее изобретение также включает применение соответствующего изобретению поглотителя в качестве поглотителя электромагнитного излучения при лазерном маркировании, лазерном нанесении надписей, лазерной сварке и/или соединении полимеров. Здесь также в качестве материалов носителя, как правило, используются прозрачные или окрашенные термопластичные или термореактивные полимеры. Применением лазера в этих способах могут облучаться и локально нагреваться очень узкие участки, так что при лазерном маркировании, лазерном нанесении надписей, лазерной сварке могут достигаться очень четкие контуры и, соответственно, точные структуры.

В одном предпочтительном варианте исполнения поглотитель соответствующего изобретению применения используется в качестве поглотителя для инфракрасного излучения при получении электрически проводящих металлических структур, предпочтительно структур проводящих дорожек, на непроводящем материале носителя (LDS-способ).

Теперь изобретение дополнительно разъясняется посредством примеров получения соответствующего изобретению поглотителя, а также примеров соответствующих изобретению вариантов применения, и с помощью сопроводительных фигур.

Фигура 1 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ согласно Примеру 1 получения.

Фигура 2 показывает рентгеновскую дифрактограмму смеси фаз полученных согласно изобретению свободных от кристаллизационной воды $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 2 получения.

Фигура 3 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 3 получения.

Фигура 4 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 4 получения.

Фигура 5 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 5 получения.

Фигура 6 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 6 получения.

Фигура 7 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 7 получения.

Фигура 8 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды BaFeP_2O_7 согласно Примеру 8 получения.

ПРИМЕРЫ

Рентгеновская дифрактометрия (XRD)

На полученных согласно нижеследующим Примерам продуктах были проведены измерения рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре типа D8 Advance A25 (фирмы Bruker) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Продукты и их кристаллические структуры были идентифицированы с помощью соответствующих контрольных дифрактограмм (Powder Diffraction Files (файлы порошковой дифракции); PDF) из базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data (Международного центра дифракционных данных)), прежде JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов)). Если для полученных продуктов отсутствовали PDF-карты, использовались PDF-карты изотипичных соединений (=соединений с таким же структурным типом).

Элементный анализ

Для определения и подтверждения стехиометрических соотношений полученных продуктов были проведены элементные анализы с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) с использованием спектрометра Axios FAST (фирмы PANalytical)

Пример 1 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Суспензия из

- i) 35,5 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 16,5 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
- iii) 26,5 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и растворителя (LM): 220 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 4 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 700°C . Был получен продукт от почти бесцветного до нежного розоватого цвета. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 1. Продукт был идентифицирован посредством PDF-карты 01-072-1516.

Пример 2 получения – смесь фаз свободных от кристаллизационной воды $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

Суспензия из

i) 8,45 кг оксида-гидроксида железа(III) [$\text{FeO}(\text{OH})$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$],

ii) 7,95 кг 98%-ной фосфоновой кислоты [H_3PO_3],

iii) 19,6 кг дигидрата фосфата железа(III) [$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$],

iv) 8,43 кг карбоната магния [MgCO_3], и

LM: 160 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 3 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 750°C . Был получен почти бесцветный продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 2. Продукт был идентифицирован посредством PDF-карт как смесь фаз из основной фазы $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ (PDF-карта 01-071-6793) и побочной фазы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-карта 00-49-1087).

Пример 3 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

Суспензия из

i) 21,75 кг оксида-гидроксида железа(III) [$\text{FeO}(\text{OH})$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$],

ii) 12,15 кг 98%-ной фосфоновой кислоты [H_3PO_3],

iii) 10,3 кг дигидрата фосфата железа(III) [$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], и

LM: 140 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 90 минут в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 750°C . Был получен почти бесцветный продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 3. Продукт

кристаллизовался в структуре графтонита и был идентифицирован по PDF-карте 00-49-1087. Продукт был размолот так, что 50 вес.% продукта имели размер частиц менее 3 мкм.

Пример 4 получения – получение свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}(\text{PO}_4)$

Суспензия из

i) 11,80 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,

ii) 10,70 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,

iii) 24,8 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,

IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,

V) 1,0 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и

LM: 110 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 3 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 650°C . Был получения имеющий бледный светло-зеленый цвет продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 4. Продукт был идентифицирован по PDF-карте 01-076-4615.

Пример 5 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}(\text{PO}_4)$

Суспензия из

i) 10,60 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,

ii) 9,65 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,

iii) 22,30 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,

IV) 2,15 кг оксида цинка $[\text{ZnO}]$,

IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,

V) 4,15 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и

LM: 120 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 600°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 5. В отношении продукта речь идет о новом структурном типе, который представлялся близкородственным структуре $\text{KFe}(\text{PO}_4)$ согласно PDF-карте 01-076-4615.

**Пример 6 получения – свободный от кристаллизационной воды
KFe_{0,75}Zn_{0,25}(PO₄)**

Суспензия из

i) 8,85 кг оксида-гидроксида железа(III) [FeO(OH),
соответственно, Fe₂O₃·1H₂O],

ii) 8,05 кг 98%-ной фосфоновой кислоты [H₃PO₃],

iii) 18,60 кг дигидрата фосфата железа(III) [FePO₄·2H₂O],

IV) 5,40 кг оксида цинка [ZnO],

IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали [KOH],

V) 9,30 кг 75%-ной фосфорной кислоты [H₃PO₄], и

LM: 120 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H₂ в N₂) при 600°C. Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 6. Продукт в литературе не описан. Он кристаллизовался изотипично KZn(PO₄) согласно PDF-карте 01-081-1034.

**Пример 7 получения –свободный от кристаллизационной воды
KFe_{0,75}Mn_{0,25}(PO₄)**

Суспензия из

i) 8,85 кг оксида-гидроксида железа(III) [FeO(OH),
соответственно, Fe₂O₃·1H₂O],

ii) 8,05 кг 98%-ной фосфоновой кислоты [H₃PO₃],

iii) 18,60 кг дигидрата фосфата железа(III) [FePO₄·2H₂O],

IV) 8,85 кг гидрата карбоната марганца [MnCO₃·H₂O],

IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали [KOH],

V) 9,30 кг 75%-ной фосфорной кислоты [H₃PO₄], и

LM: 140 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H₂ в N₂) при 600°C. Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 7. Продукт в литературе не известен. Он кристаллизовался изотипично KFe(PO₄) согласно PDF-карте 01-076-4615.

**Пример 8 получения – свободный от кристаллизационной воды
BaFeP₂O₇**

Суспензия из

- i) 8,70 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
 - ii) 8,20 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
 - iii) 19,05 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
 - IV) 63,09 кг октагидрата гидроксида бария $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$,
 - V) 26,15 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и
- LM: 250 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 4 часа в атмосфере защитного газа (5 об.% H_2 в N_2) при 800°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 8. Продукт кристаллизовался изотипично BaCoP_2O_7 согласно PDF-карте 01-084-1833.

Пример 1 применения (лазерная сварка)

2 вес.% поглотителя $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 3 получения с помощью экструдера (тип ZSK18 фирмы Coperion GmbH) были равномерно распределены в полиэтилене (Lupolen 1800S фирмы BASF). Затем из экструдата были получены пластинки с размерами 3 см×4 см×3 мм. Кроме того, были получены пластинки с такими же массами, однако без добавления поглотителя. Пластинки без поглотителя были уложены поверх пластинок с поглотителем, и затем пластины были подвергнуты сварке с помощью NdYAG-лазера с длиной волны 1064 нм.

Пример 2 применения (LDS)

Соответствующий изобретению материал поглотителя, фосфат железа-II-магния, смесь фаз из $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 2 получения, был смешан в сухом состоянии с 1 вес.% дигидропирофосфата натрия. Затем 5 вес.% смеси с помощью экструдера (тип ZSK18 фирмы Coperion GmbH) были введены в полиамид 6,6 (Ultramid™ фирмы BASF), и был получен гранулят. Затем гранулят был переработан в пластинки с размерами 3 см×4 см×3 мм. Пластинки были подвергнуты облучению Nd:YAG-лазером (фирмы Trumpf) с длиной волны 1064 нм, и созданы антенные структуры, которые затем могли бы быть использованы для приема электромагнитного излучения.

Пример 3 применения (скорость нагревания)

5 вес.% соответствующего изобретению поглотителя

$K(Fe_{0,75}Zn_{0,25})PO_4$ согласно Примеру 6 получения с помощью экструдера (тип ZSK18 фирмы Coperion GmbH) были однородно распределены в полипропилене (HE125MO фирмы Borealis). Из экструдата были получены пластинки с размерами 3 см×4 см×3 мм, которые затем были подвергнуты облучению стандартной ИК-лампой (лампой красного света). Для целей сравнения таким же образом был подвергнут облучению такой же полимерный образец, однако без поглотителя. Во время облучения регистрировалось изменение температуры образцов во времени. В случае полимерного образца с добавлением соответствующего изобретению поглотителя температура достигала 77°C через 1 минуту, тогда как в случае полимерного образца без добавления поглотителя температура достигала 77°C только через 5 минут. Кривая роста температуры полимерного образца с добавлением соответствующего изобретению поглотителя в той же временной шкале имеет почти вдвое более высокую скорость нагревания сравнительно с кривой роста температуры полимерного образца без добавления поглотителя.

Пример 4 применения (лазерное нанесение надписей/лазерное маркирование)

2 вес.% соответствующего изобретению поглотителя $KFe(PO_4)$ согласно Примеру 4 получения с помощью экструдера (тип ZSK18 фирмы Coperion GmbH) были равномерно распределены в полиэтилене (Lupolen 1800S фирмы BASF). Затем из экструдата были получены пластинки с размерами 3 см×4 см×3 мм. Затем на поверхности пластинок были нанесены маркировки облучением Nd:YAG-лазером с длиной волны 1064 нм. Для целей сравнения таким же путем были подвергнуты лазерному маркированию такие же пластинки, однако без добавления поглотителя. В случае полимерных пластинок с соответствующим изобретению поглотителем маркировки были отчетливо видны уже при мощности лазера 1 Ватт и частоте 6000 Гц. При облучении контрольных пластинок без поглотителя при таких же условиях различные маркировки не проявились.

Пример 5 применения (нагревание заготовки с помощью ИК-излучения)

Из маточной смеси полиэтилентерефталата (PET) с 500 част./млн. $K(Fe_{0,75}Zn_{0,25})PO_4$ согласно Примеру 6 получения были получены заготовки, какие используются для формования бутылок для напитков. Для целей сравнения были получены такие же заготовки, однако без добавления поглотителя. Заготовки были нагреты посредством инфракрасных галогеновых ламп до температуры

стеклования полимера. В случае заготовок с добавлением поглотителя необходимая для нагревания энергия была примерно на 15% меньшей, и необходимая продолжительность нагревания была примерно на 20% короче, чем для заготовок без добавления поглотителя.

Пример 6 применения (сшивание силикона)

Несшитая силиконовая масса была смешана с 0,05 вес.% свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита согласно Примеру 3 получения, и затем подвергнута сшиванию стандартным пероксидным сшивающим реагентом. Затем силиконовая масса была нагрета с использованием VCSEL-лазера (фирмы Phillips) по всей площади лазерным излучением с длиной волны 980 нм. Для целей сравнения такая же силиконовая масса без поглотителя была обработана таким же путем. Сшивание снабженного соответствующим изобретению поглотителем силикона происходило уже через 110 секунд, напротив, сшивание силикона без поглотителя длилось 120 секунд. Тем самым добавлением небольшого количества соответствующего изобретению поглотителя можно было сократить требуемый для сшивания расход энергии и тем самым время сшивания.

Пример 7 применения (лазерная сварка)

4 вес.% свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита согласно Примеру 3 получения были с помощью экструдера (тип ZSK18 фирмы Coperion GmbH) однородно распределены в полиамиде 6,6 (Ultramid™ фирмы BASF), и из него получена заготовка для автомобильной промышленности, которая применяется в легковых автомобилях (PKW) в качестве заднего фонаря. Дополнительная деталь, которая должна соединяться (свариваться) с вышеуказанной деталью, была получена из такого же материала, однако без поглотителя. Затем обе детали были сварены посредством стандартного диодного лазера с длиной волны 940 нм. Для целей сравнения была испытана сварка таким же путем соответствующих деталей, обе из которых не содержали поглотитель, что оказалось невозможным без повреждений.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение

– свободного от кристаллизационной вода ортофосфата железа(II) с общей формулой $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, или

– свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, фосфоната железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой а представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, с представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, и причем Met представляет один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Au, металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов, или комбинаций вышеуказанных фосфатов,

в качестве поглотителя электромагнитного излучения, причем поглотитель тонко распределен или растворен в материале носителя.

2. Применение по п. 1, отличающееся тем, что поглотитель находится в материале носителя с концентрацией от 1 част./млн. до 20 вес.%, или от 10 част./млн. до 10 вес.%, будучи тонко диспергированным или растворенным, предпочтительно с концентрацией от 10 част./млн. до 10 вес.%, или от 100 част./млн. до 5 вес.%, в расчете на общий вес материала носителя с содержащимися по обстоятельствам добавками, в том числе с поглотителем.

3. Применение по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что материал носителя выбирают из группы, состоящей из термопластичных, термореактивных полимеров, оксидных керамических материалов, неоксидных керамических материалов, стекол, термоплавких клеев, красок, лаков, силиконов, картонов, бумаг, пульп и целлюлоз.

4. Применение по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что материал носителя представляет собой термопластичный полимер, который выбирают из группы, состоящей из поливинилбутирала (PVB), полипропилена (PP), полиэтилена (PE), полиамида (PA), сложных полиэфиров, таких как полибутилентерефталат (PBT), полиэтилентерефталат (PET), полифениленоксида, полиацетала, полиметакрилата,

полиоксиметилена, поливинилацетата, полистирола, акрил-бутадиен-стирола (ABS), сополимера акрилонитрила, стирола и сложного акрилового эфира (ASA), поликарбоната, простого полиэфирсульфона, полисульфоната, политетрафторэтилена, полимочевины, формальдегидных смол, меламиновых смол, простого полиэфиркетона, поливинилхлорида, полилактида, полисилоксана, фенольных смол, эпоксидных смол, полиимида, бисмалеинимид-триазина, термопластичного полиуретана, сополимеров и/или смесей вышеуказанных полимеров.

5. Применение по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что поглотитель имеет средний размер зерен (значение d_{50}) в диапазоне от 0,01 мкм до 50 мкм, предпочтительно от 0,1 до 20 мкм, особенно предпочтительно от 1 мкм до 10 мкм.

6. Применение по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что поглотитель представляет собой свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II) общей формулы $Fe_3(PO_4)_2$, и имеет кристаллическую структуру графтонита.

7. Применение поглотителя по одному из предшествующих пунктов для получения продуктов, которые состоят из материала носителя или включают его, причем материал носителя содержит поглотитель в таком количестве, что он поглощает инфракрасное излучение с длиной волны по меньшей мере в диапазоне от 780 нм до 1400 нм сильнее, чем тот же полимер без содержащегося в нем поглотителя, и причем продукт выбирается из группы, состоящей из:

- упаковочного материала для товаров, причем материал носителя представляет собой термопластичный полимер или термореактивный полимер, предпочтительно прозрачный термопластичный полимер или термореактивный полимер;

- оконных стекол, причем материал носителя представляет собой прозрачный термопластичный полимер, прозрачный термореактивный полимер или стекло;

- полуфабрикатов, которые предусматриваются и предназначены для дальнейшей переработки в конечные продукты, предпочтительно в контейнеры, особенно предпочтительно в контейнеры для пищевых продуктов или бутылки, способами термического формования, предпочтительно способами растяжения или раздува, причем материал носителя представляет собой термопластичный полимер, предпочтительно прозрачный

термопластичный полимер;

– конечных продуктов из термопластичного полимера, которые получают способами термического формования, предпочтительно способами растяжения или способами раздува.

8. Применение поглотителя по одному из предшествующих пунктов в качестве ускорителя нагревания, и/или ускорителя полимеризации, и/или ускорителя сшивания в термопластичных или термореактивных материалах, термоплавких клеях, красках, лаках или силиконах, при облучении электромагнитным излучением, предпочтительно при облучении инфракрасным излучением с длиной волны по меньшей мере в диапазоне от 780 нм до 1400 нм.

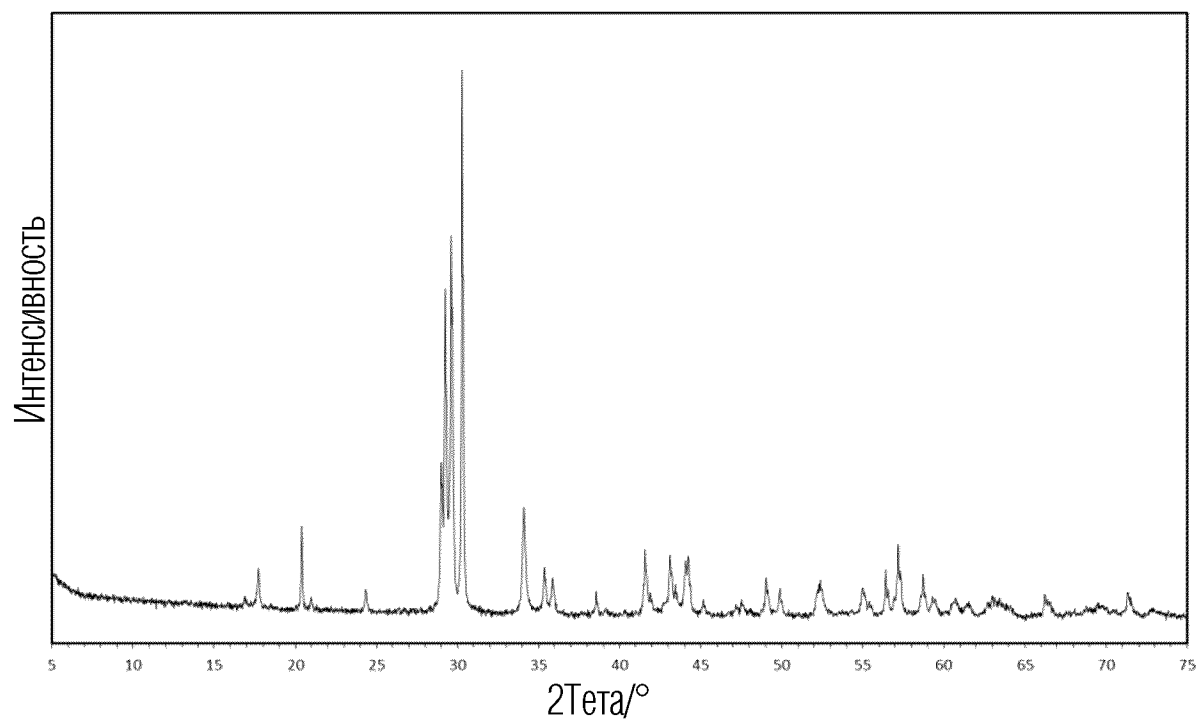
9. Применение поглотителя по одному из предшествующих пунктов в качестве поглотителя электромагнитного излучения при лазерном маркировании, лазерном нанесении надписей, лазерной сварке и/или соединении полимеров.

10. Применение поглотителя по одному из предшествующих пунктов в качестве поглотителя инфракрасного излучения для получения электрически проводящих металлических структур, предпочтительно структур с токопроводящими дорожками или антенных структур, посредством лазерного излучения на непроводящем материале носителя (LDS-способ).

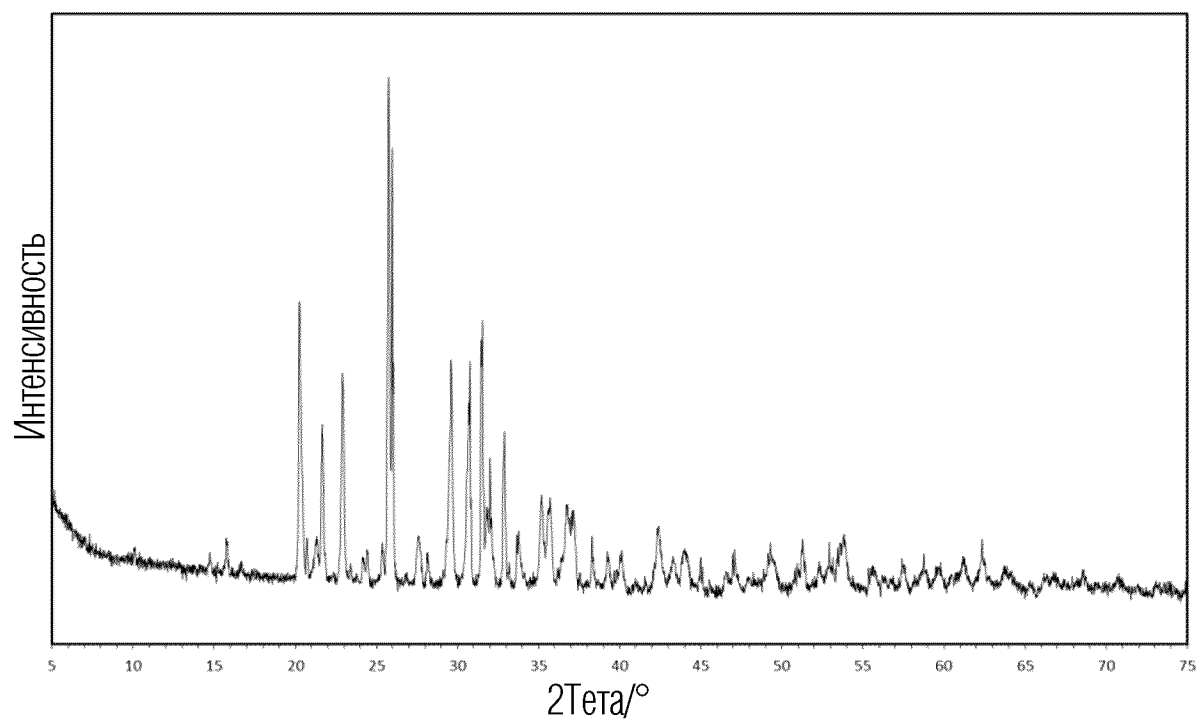
11. Применение по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что максимум поглощения поглотителя находится в области с длиной волны в диапазоне от 200 нм до 12000 нм, предпочтительно от 700 нм до 1500 нм, особенно предпочтительно от 900 нм до 1200 нм, причем поглощаемое излучение включает лазерное излучение, а также нелазерное излучение.

По доверенности

1/4

XRD $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 

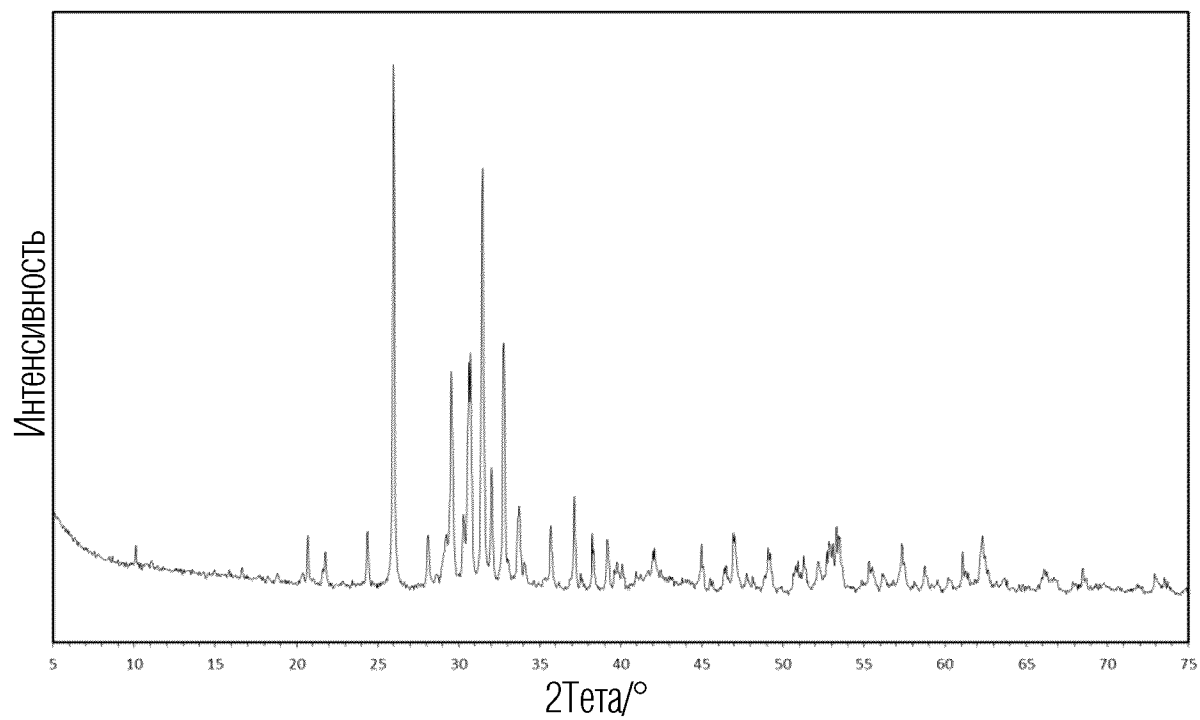
ФИГ. 1

XRD $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 

ФИГ. 2

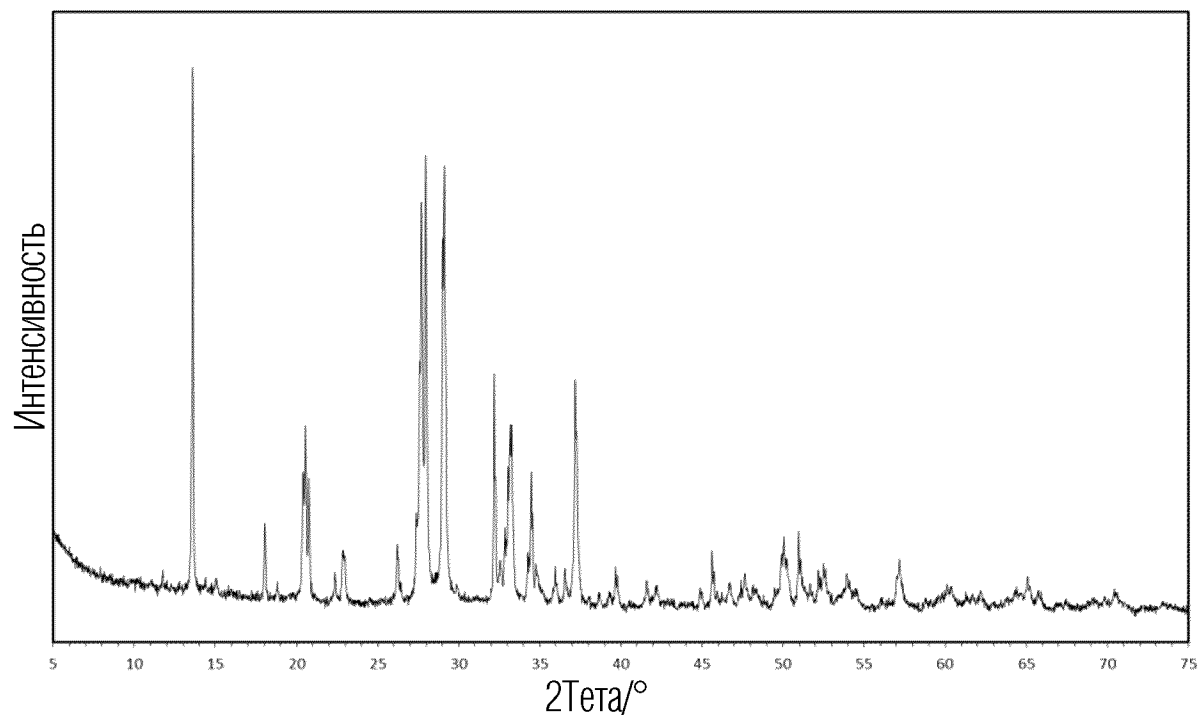
2/4

XRD $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$



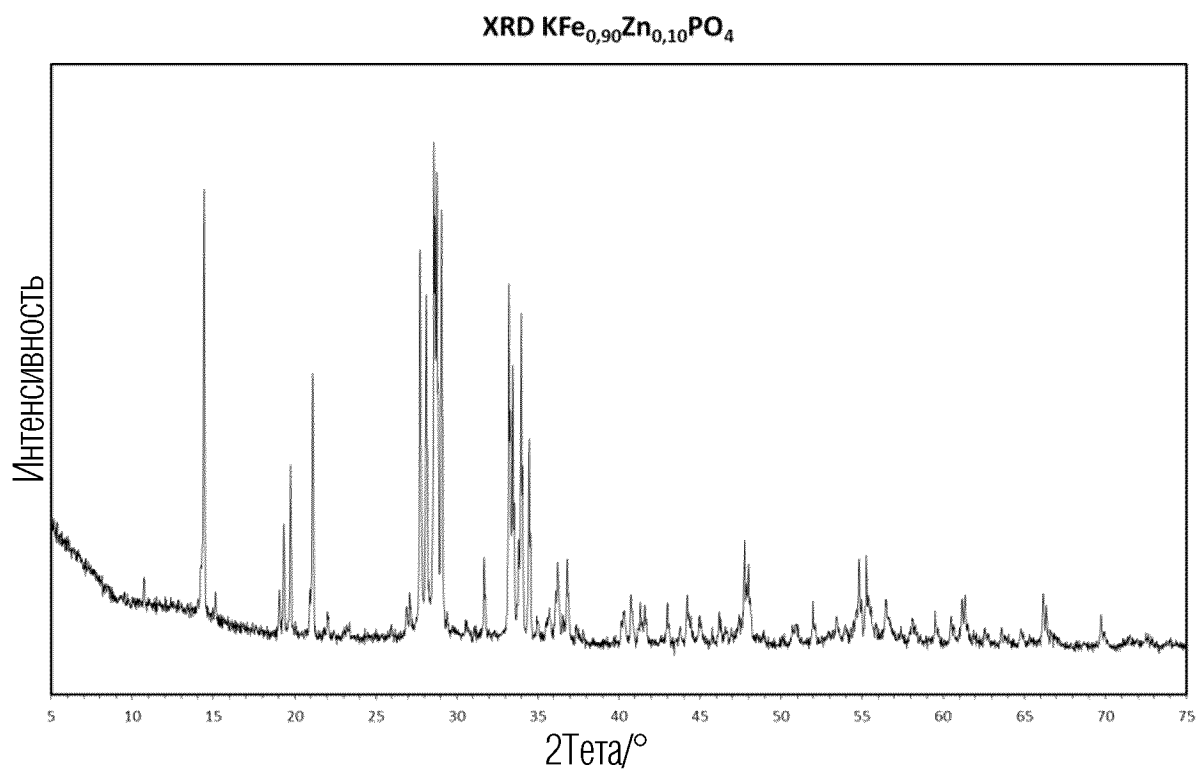
ФИГ. 3

XRD KFePO_4

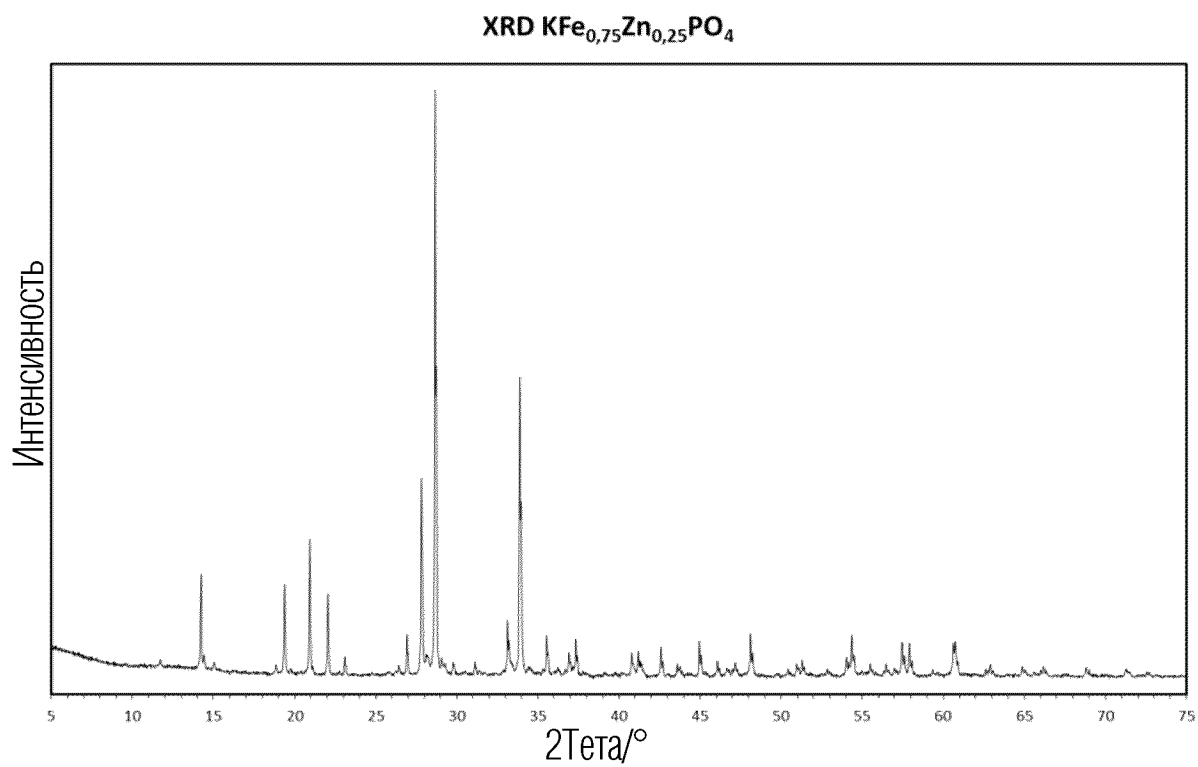


ФИГ. 4

3/4

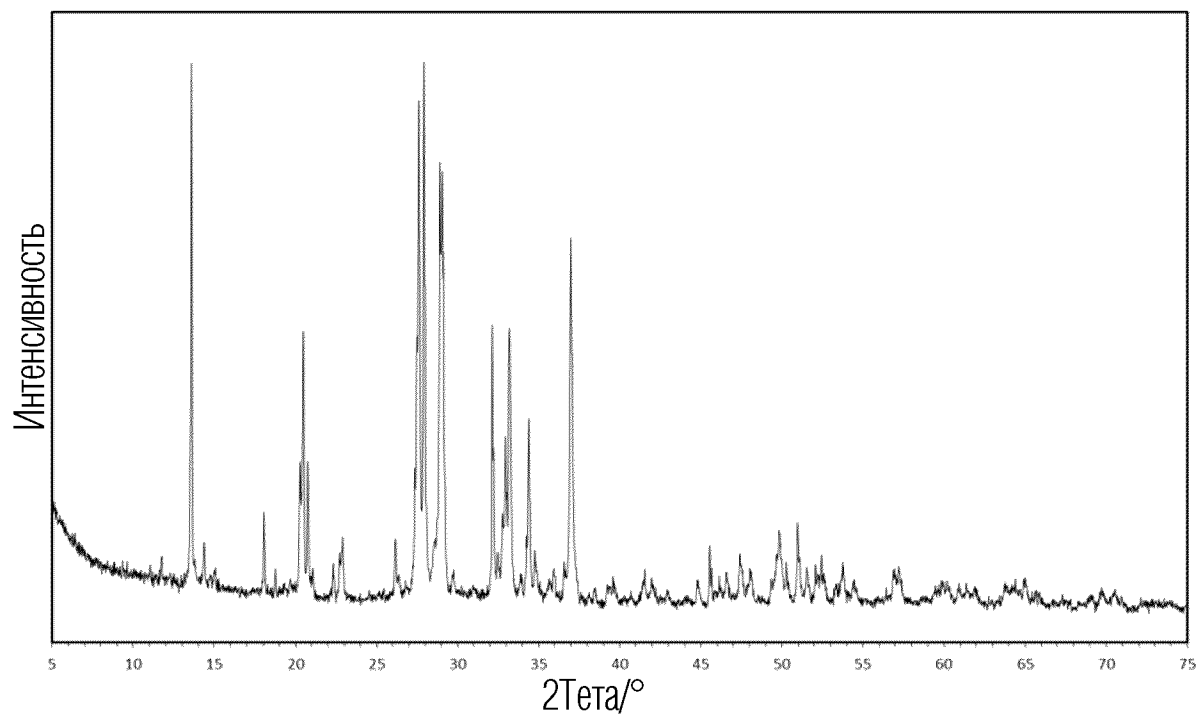


ФИГ. 5



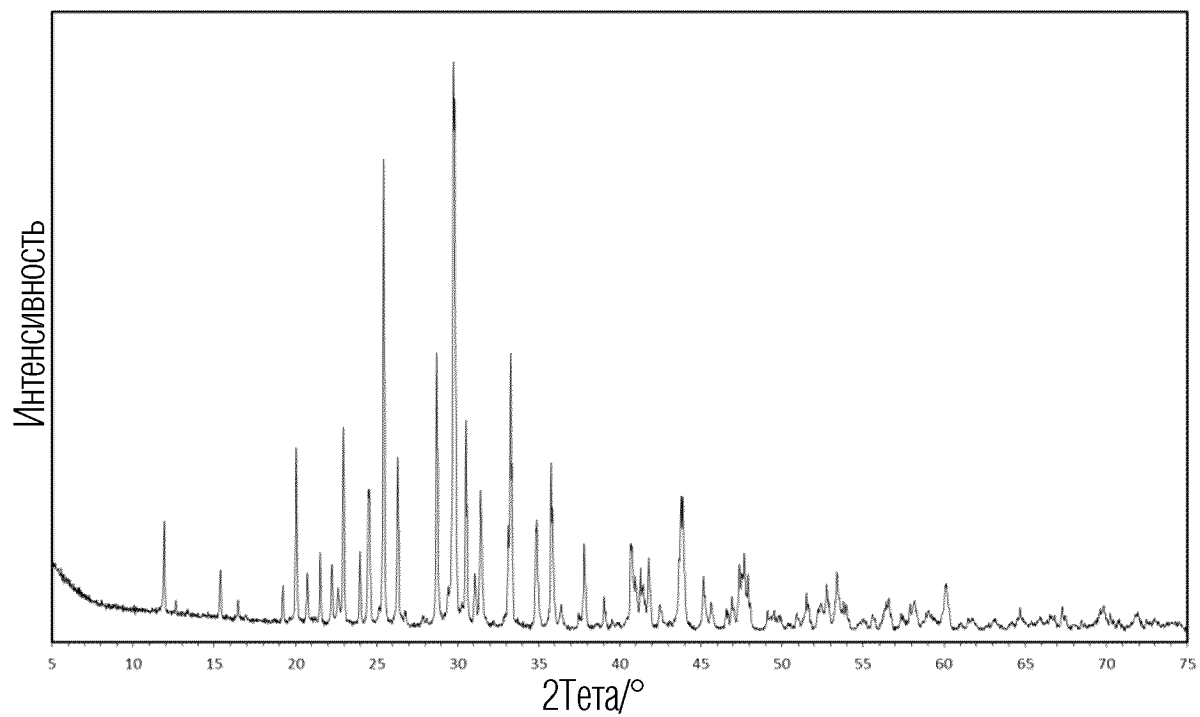
ФИГ. 6

XRD $\text{KFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$



ФИГ. 7

XRD BaFeP_2O_7



ФИГ. 8