

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juli 2009 (23.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/090057 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B41M 5/26 (2006.01) **C08L 101/00** (2006.01)
B41M 5/36 (2006.01) **C08L 81/02** (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) **C08L 81/04** (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) **C08K 3/22** (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/000193

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2009 (15.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 005 862.9 15. Januar 2008 (15.01.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **IKT INSTITUT FÜR KUNSTSTOFFTECHNIK** [DE/DE]; Böblinger Strasse 70, 70199 Stuttgart (DE). **FORSCHUNGSINSTITUT FÜR PIGMENTE UND LACKE E.V.** [DE/DE]; Allmandring 37, 70569

Stuttgart (DE). **GABRIEL - CHEMIE DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Ritzenschattenhalb 1, 87480 Weitnau/Oberallgäu (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRITZ, Hans-Gerhard** [DE/DE]; Gotenweg 10, 73066 Uhingen (DE). **WIDMAYER, Stephan** [DE/DE]; Josef-Führer-Strasse 7, 80997 München (DE). **SCHAUER, Thadeus** [DE/DE]; Waldenserstrasse 56, 75382 Neuhengstett (DE). **GREISIGER, Heinz** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 51/2, 72762 Reutlingen (DE). **ENGLERT, Paul Ludwig** [DE/DE]; St Anna-Strasse 17, 88353 Kieslegg (DE).

(74) Anwalt: **WÖSSNER, Gottfried**; Hoeger, Stellrecht & Partner, Uhlandstrasse 14c, 70182 Stuttgart (DE).

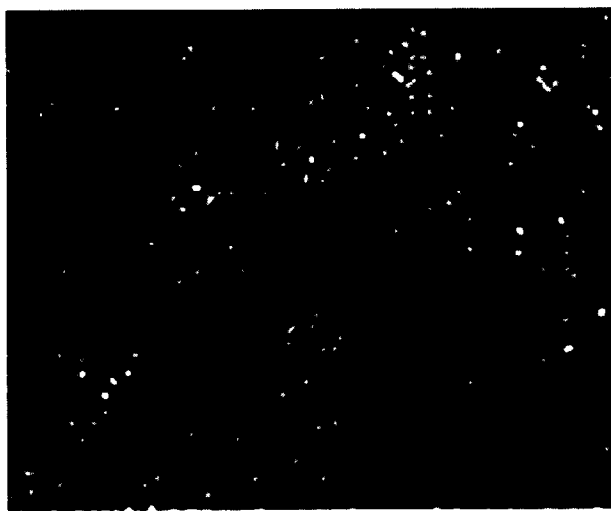
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MATERIAL WHICH CAN BE MARKED BY LASER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARER POLYMERWERKSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

FIG.1



— 30 µm —

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a polymer material which can be marked by laser, having the following steps: a) provision of a starting mixture having a base polymer which is resistant to laser marking, and a sensitive polymer which is intrinsically susceptible to laser marking, as well as optionally an additional polymer material wherein the base polymer, the sensitive polymer, and the additional polymer material are selected in such a manner that they comprise no functional groups which react with each other during melting of the sensitive polymer and the base polymer giving a covalent bond between the sensitive polymer and the base polymer or between the sensitive polymer and the polymer material; b) processing the starting mixture by melting the base polymer and the sensitive polymer for a prespecified time at a first temperature, giving a master-batch material wherein the sensitive polymer disperses in the base polymer; c) provision of a thinning mixture comprising the master-batch material and a thinning polymer which is resistant to laser marking and compatible with the base polymer; and d) processing the thinning mixture by melting the base polymer and the thinning polymer for a prespecified time at a second temperature lower than the melting temperature of the sensitive

polymer, giving a polymer material which can be marked by laser.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/090057 A1



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs vorgeschlagen, welches folgende Schritte umfasst: a) Bereitstellen einer Ausgangsmischung, umfassend ein schwer lasermarkierbares Basispolymer und ein intrinsisch lasermarkierbares Sensitivpolymer sowie optional ein weiteres Polymermaterial, wobei das Basispolymer, das Sensitivpolymer und das weitere Polymermaterial so gewählt werden, dass sie frei sind von funktionellen Gruppen, welche beim Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Sensitivpolymer und dem Basispolymer oder zwischen dem Sensitivpolymer und dem Polymermaterial miteinander reagieren; b) Verarbeiten der Ausgangsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Sensitivpolymers während einer vorgegebenen Zeit bei einer ersten Temperatur zu einem Masterbatch-Material, wobei das Sensitivpolymer in dem Basispolymer dispergiert wird; c) Bereitstellen einer Verdünnungsmischung, umfassend das Masterbatch-Material und ein schwer lasermarkierbares, mit dem Basispolymer verträgliches Verdünnungspolymer; und d) Verarbeiten der Verdünnungsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Verdünnungspolymer während einer vorgegebenen Zeit bei einer zweiten Temperatur unterhalb einer Schmelztemperatur des Sensitivpolymers unter Erhalt eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs.

Lasermarkierbarer Polymerwerkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs sowie den lasermarkierbaren Polymerwerkstoff selbst.

Lasermarkierbare Polymerwerkstoffe werden zur Herstellung zahlreicher unterschiedlicher Produktionsgüter verwendet. Durch eine Bestrahlung eines derartigen Polymerwerkstoffs mit Laserlicht kann schnell und auf einfache Weise eine Kennzeichnung erzeugt werden, wobei eine Berührung des Polymerwerkstoffs oder eine Behandlung mit Chemikalien nicht notwendig sind. Die entstehende Kennzeichnung ist in der Regel dauerhaft und abriebfest. Damit weisen Verfahren zur Lasermarkierung deutliche Vorteile gegenüber den konventionellen Methoden zur Kennzeichnung von Produktionsgütern wie beispielsweise Bedrucken, Prägen, Stempeln oder Etikettieren auf.

Für das Markieren eines Polymerwerkstoffs durch Bestrahlung mit Laserlicht können verschiedene Mechanismen genutzt werden. Beispielsweise kann die Bestrahlung eine optisch wahrnehmbare Modifikation der Oberflächenstruktur des Polymerwerkstoffs bewirken, beispielsweise durch Ablation, Anschmelzen, Verhärten oder Aufschäumen. Weitere Verfahren nutzen den Umstand, dass manche Polymerwerkstoffe durch Laserlicht carbonisiert werden können, wobei sie eine dunkle bis schwarze Farbe annehmen.

Bekannt sind lasermarkierbare Polymerwerkstoffe, bei denen einem Polymermaterial, das durch eine Bestrahlung mit Laserlicht nur schwer markiert werden kann, ein Additiv zugesetzt ist, das gut zur Absorption von Laserstrahlenergie geeignet ist. Als Additive können beispielsweise Materialien wie Ruß oder Graphit verwendet werden, die die von ihnen absorbierte Energie an das schwer lasermarkierbare Polymermaterial abgeben, so dass in diesem eine

Carbonisierung eingeleitet werden kann. Es können auch intrinsisch lasermarkierbare Additive wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe verwendet werden, die unter dem Einfluss von Laserlicht selbst einen Farbumschlag zeigen.

Auch die Verwendung intrinsisch lasermarkierbarer Polymermaterialien als Additive in einer aus einem schwer lasermarkierbaren Polymermaterial bestehenden Matrix ist bekannt. In derartigen Polymerwerkstoffen liegt das intrinsisch lasermarkierbare Polymer üblicherweise in der Form von in der Matrix verteilten Partikeln vor, wobei die Größe der Partikel entscheidenden Einfluss auf die Qualität einer auf den Polymerwerkstoff aufbringbaren Markierung, insbesondere auf den Kontrast zwischen Markierung und Hintergrund und auf die Kantenschärfe der Markierung, hat.

Bei dem in der DE 197 26 136 A1 beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines lasermarkierbaren Kunststoffes werden zunächst ein oder mehrere intrinsisch lasermarkierbare Polymere in Form mikrovermahlener Partikel bereitgestellt, die bereits eine für das Markieren mit Laserlicht vorteilhafte Partikelgröße aufweisen. Die Partikel werden mit einem schwer belaserbaren Kunststoff vermischt und anschließend unter Aufschmelzen des schwer belaserbaren Kunststoffes in diesen eingearbeitet. Ein Aufschmelzen der Partikel soll dabei verhindert werden, um eine Veränderung ihrer Struktur während des Einarbeitungsprozesses zu vermeiden.

Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass das Mikrovermahlen von Polymeren sehr energieaufwändig und kostenintensiv ist. Zudem kann beim Vermahlen durch das Auftreten von Reagglomerationsvorgängen die Erzielung der gewünschten Teilchengröße erschwert werden.

Die WO 2004/050766 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Laserlicht absorbierenden Additivs, bei dem zunächst eine Ausgangsmischung aus einem carbonisierbaren ersten, einem zweiten und gegebenenfalls einem dritten Polymer bereitgestellt wird. Bei einem Aufschmelzen der Ausgangsmischung rea-

gieren funktionelle Gruppen des ersten Polymers mit funktionellen Gruppen des zweiten Polymers unter Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer. Durch diesen Prozess werden Partikel des ersten Polymers generiert, wobei an der Oberfläche der Partikel das erste Polymer kovalent an das zweite Polymer gebunden ist. Eine lasermarkierbare Polymerzusammensetzung kann durch ein Vermischen des so erhaltenen Additivs mit einem aufgeschmolzenen Matrixpolymer erhalten werden.

Auch in der WO 2004/050767 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Laserlicht absorbierenden Additivs beschrieben, bei dem die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen einem carbonisierbaren Polymer und einem weiteren Polymer die Entstehung von Partikeln des carbonisierbaren Polymers ermöglicht.

Bei der Zusammenstellung der Ausgangsmischung zur Herstellung eines Additivs gemäß WO 2004/050766 oder WO 2004/050767 müssen bezüglich der Anteile der eingesetzten Polymere an der Ausgangsmischung, ihrer Viskositäten und der jeweiligen Anzahl funktioneller Gruppen der miteinander reagierenden Polymere jeweils strikte Bedingungen eingehalten werden, damit Partikel des carbonisierbaren Polymers ausgebildet werden können, insbesondere Partikel einer für das Markieren mit Laserlicht geeigneten Größe. Bei diesen Verfahren ist es daher schwierig, verwendbare Kombinationen von Polymeren zu bestimmen und die Anteile der Polymere an der Ausgangsmischung geeignet festzulegen. In der Regel muss die Ausgangsmischung einen relativ hohen Anteil eines dritten Polymers aufweisen, in dem sich in der Schmelze die entstehenden Partikel verteilen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs bereitzustellen, bei dem die zuvor genannten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren vermieden werden.

Diese Aufgabe wird bei dem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer Ausgangsmischung, umfassend ein schwer lasermarkierbares Basispolymer und ein intrinsisch lasermarkierbares Sensitivpolymer sowie optional ein weiteres Polymermaterial, wobei ein Mischungsverhältnis des Basispolymers und des Sensitivpolymers so gewählt wird, dass das Sensitivpolymer in dem Basispolymer unter Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers dispergierbar ist, wobei das Basispolymer und das Sensitivpolymer so gewählt werden, dass eine Schmelztemperatur des Basispolymers unter einer Schmelztemperatur des Sensitivpolymers liegt und wobei das Basispolymer, das Sensitivpolymer und das weitere Polymermaterial so gewählt werden, dass sie frei sind von funktionellen Gruppen, welche beim Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Sensitivpolymer und dem Basispolymer oder zwischen dem Sensitivpolymer und dem Polymermaterial miteinander reagieren;
- b) Verarbeiten der Ausgangsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Sensitivpolymers während einer vorgegebenen Zeit bei einer ersten Temperatur zu einem Masterbatch-Material, wobei das Sensitivpolymer in dem Basispolymer dispergiert wird;
- c) Bereitstellen einer Verdünnungsmischung, umfassend das Masterbatch-Material und ein schwer lasermarkierbares, mit dem Basispolymer verträgliches Verdünnungspolymer in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis, wobei das Verdünnungspolymer so gewählt wird, dass eine Schmelztemperatur des Verdünnungspolymers unter der Schmelztemperatur des Sensitivpolymers liegt; und

- d) Verarbeiten der Verdünnungsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Verdünnungspolymers während einer vorgegebenen Zeit bei einer zweiten Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Sensitivpolymers unter Erhalt eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst durch einen Prozess der Dispergierung des Sensitivpolymers in dem Basispolymer auf einfache Weise ein Masterbatch-Material hergestellt, das in hoher Konzentration Partikel des Sensitivpolymers mit einer für das Lasermarkieren vorteilhaften Größe umfasst.

In weiteren Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus dem Masterbatch-Material durch eine Verdünnung mit dem Verdünnungspolymer ein lasermarkierbarer Polymerwerkstoff hergestellt, in dem die Partikel in einer niedrigeren, für das Aufbringen von Lasermarkierungen vorteilhaften Konzentration vorliegen. Die Partikelgröße im Polymerwerkstoff bleibt im Wesentlichen unverändert gegenüber der im Masterbatch-Material erhaltenen.

Dabei kann die Verdünnung eines gegebenen Masterbatch-Materials mit einer Vielzahl von Verdünnungspolymeren durchgeführt werden, so dass sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten für die Zusammensetzung der nach dem Verfahren erhältlichen Polymerwerkstoffe ergeben.

Die Auswahl der Komponenten der Ausgangsmischung und die Festlegung ihrer Anteile an der Ausgangsmischung wird so vorgenommen, dass das Sensitivpolymer in dem Basispolymer unter gemeinsamem Aufschmelzen dispergierbar ist.

Ob bei einer gegebenen Ausgangsmischung Dispergierbarkeit des Sensitivpolymers in dem Basispolymer gegeben ist, kann mittels einer einfachen Berechnung überprüft werden.

Zunächst müssen das Verhältnis der Viskositäten η_i der Polymere bei der ersten Temperatur, bei der die Dispergierung durchgeführt werden soll (ihr Viskositätsverhältnis λ_1), und das Verhältnis ihrer Volumenkonzentrationen σ_i (ihr Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3) bestimmt werden. Die Volumenkonzentration σ_i einer Komponente einer Mischung ist definiert als der Quotient aus dem Volumen der Komponente und dem Gesamtvolumen der Mischung.

Das Viskositätsverhältnis λ_1 ergibt sich aus der Formel I:

$$\lambda_1 = \eta_{\text{Sensitivpolymer}} : \eta_{\text{Basispolymer}} \quad (\text{I})$$

wobei die η_i -Werte für eine repräsentative Schergeschwindigkeit zu wählen sind.

Das Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3 ergibt sich aus der Formel II:

$$\lambda_3 = \sigma_{\text{Sensitivpolymer}} : \sigma_{\text{Basispolymer}} \quad (\text{II})$$

Dispergierbarkeit des Sensitivpolymers in dem Basispolymer ist gegeben, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

1. $\lambda_1 < 3,5$
2. $\lambda_3 : \lambda_1 < 1$

Wenn der Quotient $\lambda_3 : \lambda_1$ den Wert 1 annimmt, wird keine Dispersion, sondern eine co-kontinuierliche Phasenstruktur erhalten. Bei einem Wert des Quotienten $\lambda_3 : \lambda_1$ von über 1 tritt Phaseninversion auf.

Damit die Gültigkeit dieser Bedingungen gewährleistet ist, sollte ein Anteil weiteren Polymermaterials an der Ausgangsmischung 10 Massenprozent nicht überschreiten.

Das Basispolymer und das Sensitivpolymer sind frei von funktionellen Gruppen, welche bei der Herstellung des Masterbatch-Materials unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Sensitivpolymer und dem Basispolymer miteinander reagieren. Der Dispergierungsprozess wird also durch derartige Reaktionen nicht beeinflusst. Es ist nicht notwendig, bei der Auswahl der Komponenten der Ausgangsmischung und der Festlegung ihrer Anteile an der Ausgangsmischung sicherzustellen, dass funktionelle Gruppen des Sensitivpolymers und des Basispolymers jeweils in einer Anzahl vorliegen, die die Ausbildung von Partikeln ermöglicht. Die Auswahl geeigneter Zusammensetzungen der Ausgangsmischung kann daher auf einfache Weise vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne den Zusatz weiteren Polymermaterials neben dem Sensitivpolymer und dem Basispolymer zu der Ausgangsmischung durchgeführt werden. Es ist allerdings durchaus möglich, beispielsweise zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften des herzustellenden Polymerwerkstoffs weiteres Polymermaterial einzusetzen, welches auch aus mehreren unterschiedlichen Polymeren zusammengesetzt sein kann. Dabei ist zu beachten, dass auch das weitere Polymermaterial frei sein soll von funktionellen Gruppen, welche beim Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers unter Ausbildung einer kovalenten Bindung mit funktionellen Gruppen des Sensitivpolymers reagieren. Damit wird sichergestellt, dass Bindungsknüpfungsreaktionen zwischen dem weiteren Polymermaterial und dem Sensitivpolymer den Dispergierungsprozess nicht beeinflussen. Ein Auftreten derartiger Reaktionen könnte dazu führen, dass Partikel des Sensitivpolymers nicht oder nur mit einer für das Markieren mit Laserlicht schlecht geeigneten Größe erhalten werden.

Die Partikel des Sensitivpolymers im Masterbatch-Material weisen bei Einhaltung der erläuterten Bedingungen für die Zusammensetzung der Ausgangsmischung in der Regel eine für das Markieren mit Laserlicht vorteilhafte Größe von 0,1 μm bis 4 μm auf.

Diese vorteilhafte Partikelgröße soll bei der Herstellung des lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs aus dem Masterbatch-Material erhalten bleiben. Um dies zu ermöglichen, werden bereits beim Bereitstellen der Ausgangsmischung das Basispolymer und das Sensitivpolymer so gewählt, dass eine Schmelztemperatur des Basispolymers unter einer Schmelztemperatur des Sensitivpolymers liegt.

Während die Herstellung des Masterbatch-Materials unter gemeinsamem Aufschmelzen des Basispolymers und des Sensitivpolymers durchgeführt wird, wird die Verdünnung zwar unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Verdünnungspolymers, aber unterhalb der Schmelztemperatur des Sensitivpolymers vorgenommen. Damit wird ein erneutes Aufschmelzen der Partikel des Sensitivpolymers vermieden und ihre Struktur und Größe werden während des Verdünnungsprozesses nicht wesentlich verändert. Daher weisen sie auch in dem lasermarkierbaren Polymerwerkstoff noch die für die Markierbarkeit vorteilhafte Größe auf, mit der sie im Dispergierungsprozess hergestellt worden sind.

Es wird ein mit dem Basispolymer verträgliches Verdünnungspolymer eingesetzt, so dass eine gute Mischbarkeit des Basispolymers und des Verdünnungspolymers gegeben ist und eine möglichst homogene Verteilung der Partikel des Sensitivpolymers in dem lasermarkierbaren Polymerwerkstoff erreicht werden kann.

Es ergibt sich eine Vielzahl an Möglichkeiten für die Wahl des Verdünnungspolymers und seines Anteils an der Verdünnungsmischung, so dass ein gegebenes Masterbatch-Material zu zahlreichen verschiedenen Polymerwerkstoffen

umgesetzt werden kann, deren Eigenschaften dem jeweils vorgesehenen Anwendungsbereich angepasst werden können.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Schmelztemperatur des Sensitivpolymers um 10 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Basispolymers. Dann kann die Verdünnung bei einer zwischen diesen Schmelztemperaturen liegenden zweiten Temperatur durchgeführt werden, bei der sowohl ein weitgehendes Aufschmelzen des Basispolymers als auch eine hohe Stabilität der Partikel des Sensitivpolymers gewährleistet sind. Besonders bevorzugt liegt die Schmelztemperatur des Sensitivpolymers um 20 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Basispolymers.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Schmelztemperatur des Sensitivpolymers um 10 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Verdünnungspolymers. Damit lässt sich in einfacher Weise eine zweite Temperatur wählen und regeln, bei der ein weitgehendes Aufschmelzen des Verdünnungspolymers und gleichzeitig eine hohe Stabilität der Partikel des Sensitivpolymers gegeben sind. Die bei der Verdünnung vorgenommene Mischung des Basispolymers und des Verdünnungspolymers wird durch ein möglichst vollständiges Aufschmelzen dieser beiden Polymere begünstigt.

Vorteilhafterweise wird die Verträglichkeit des Verdünnungspolymers mit dem Basispolymer dadurch sichergestellt, dass als Basispolymer und Verdünnungspolymer gleichartige Polymermaterialien verwendet werden. Für das Basispolymer und das Verdünnungspolymer können insbesondere auch identische Materialien verwendet werden.

Vorzugsweise wird in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens der Anteil des Masterbatch-Materials an der Verdünnungsmischung so gewählt, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung 20 Massenprozent

oder weniger beträgt. Dann weist der bei der Verdünnung erhaltene Polymerwerkstoff einen Gehalt an Sensitivpolymer auf, der qualitativ besonders hochwertige Markierungen durch Laserlicht ermöglicht.

Bevorzugt beträgt der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung 5 Massenprozent oder weniger, besonders bevorzugt 0,1 Massenprozent bis 3 Massenprozent.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Sensitivpolymer ein Polymermaterial verwendet, das Polyphenylensulfid (PPS) umfasst. PPS ist hervorragend zur Absorption von Laserstrahlenergie befähigt. Es ist weiterhin frei von funktionellen Gruppen, die unter den Bedingungen der Dispergierung eine hohe Reaktivität aufweisen. Bei der Verwendung eines PPS umfassenden Polymermaterials als Sensitivpolymer kann daher eine Vielzahl von Polymermaterialien als Basispolymer oder als weiteres Polymermaterial eingesetzt werden, ohne dass eine Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen diesem Polymermaterial und dem PPS den Dispergierungsprozess beeinflussen könnte. Weiterhin weist PPS mit ca. 285 °C einen so hohen Schmelzpunkt auf, dass es leicht möglich ist, ein Basispolymer und ein Verdünnungspolymer auszuwählen, deren Schmelztemperaturen unter diesem Wert liegen, so dass der Verdünnungsschritt ohne ein Aufschmelzen des PPS durchgeführt werden kann.

Bei dem Einsatz eines PPS umfassenden Polymermaterials als Sensitivpolymer wird als Basispolymer vorzugsweise ein Polymermaterial verwendet, das ein Polyamid umfasst. Polyamide sind üblicherweise schwer lasermarkierbar. Die Dispergierung von PPS in einem Polyamid verläuft ohne die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen dem Polyamid und PPS. Zudem weisen Polyamide deutlich niedrigere Schmelztemperaturen auf als PPS (z.B. ca. 220 °C bei PA6), so dass die zweite Temperatur bei der Verdünnung eines ein Polyamid und PPS umfassenden Masterbatch-Materials innerhalb eines relativ breiten

Temperaturbereichs variieren kann, ohne dass ein unzureichendes Aufschmelzen des Polyamids oder ein teilweises Aufschmelzen des PPS eintritt.

Bei der Verwendung eines PPS umfassenden Polymermaterials als Sensitivpolymer wird die erste Temperatur bevorzugt so gewählt, dass sie 285 °C oder mehr beträgt. Damit wird die Herstellung des Masterbatch-Materials bei der Schmelztemperatur von PPS oder einer höheren Temperatur durchgeführt und es ist sichergestellt, dass sowohl das PPS als auch das Basispolymer aufgeschmolzen werden, wie es für die Dispergierung notwendig ist. Besonders bevorzugt wird die erste Temperatur so gewählt, dass sie 300 °C oder mehr beträgt.

Die zweite Temperatur wird bei der Verwendung eines PPS umfassenden Polymermaterials als Sensitivpolymer bevorzugt so gewählt, dass sie oberhalb der Schmelztemperatur des Basispolymers und unterhalb von 270 °C liegt. Dadurch wird zum einen sichergestellt, dass bei der Herstellung des Polymerwerkstoffs aus dem Masterbatch-Material ein Aufschmelzen des Basispolymers eintritt, zum anderen wird bei einer ausreichend niedrigen Temperatur gearbeitet, um während der Verdünnung ein Aufschmelzen des PPS umfassenden Polymermaterials, dessen Schmelztemperatur deutlich höher liegt, zu vermeiden.

Günstig ist es, wenn der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung lichtsensitive und/oder lichtsensibilisierende Füllstoffpartikel zugesetzt werden. Dadurch kann die Qualität der Markierungen optimiert werden, die durch eine Bestrahlung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerwerkstoffs mit Laserlicht erzeugt werden können. Geeignet sind beispielsweise die in DE 197 26 136 A1 beschriebenen Füllstoffpartikel.

Bevorzugt werden die Füllstoffpartikel ausgewählt aus Pigmenten, insbesondere Effektpigmenten und/oder leitfähigen Pigmenten. Der Einsatz derartiger Pigmente kann die durch die Bestrahlung mit Laserlicht verursachte Veränderung

im Erscheinungsbild des Polymerwerkstoffs vorteilhaft verstärken. Besonders bevorzugt wird als Pigment antimondotiertes Zinnoxid verwendet.

Ein gut lasermarkierbarer Polymerwerkstoff kann insbesondere dadurch erhalten werden, dass der Anteil der Füllstoffpartikel an der Ausgangsmischung und/ oder der Verdünnungsmischung so gewählt wird, dass das Massenverhältnis zwischen den Füllstoffpartikeln und dem Sensitivpolymer in der Verdünnungsmischung 0,001 % bis 90 % beträgt.

Günstigerweise werden der Anteil des Sensitivpolymers an der Ausgangsmischung und der Anteil der Füllstoffpartikel an der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung so gewählt, dass der gemeinsame Anteil des Sensitivpolymers und der Füllstoffpartikel an der Verdünnungsmischung bis zu 10 Massenprozent beträgt.

Zur Optimierung verschiedener Eigenschaften des lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs können der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung ein oder mehrere Additive zugesetzt werden.

Vorteilhafterweise werden die Additive ausgewählt aus UV-Schutzmitteln, Antioxidationsmitteln, Flammenschutzmitteln, Compatibilizern, Füllstoffen, Farbstoffen und/oder Stabilisatoren.

Beispielsweise kann durch den Zusatz eines Farbstoffs das Erscheinungsbild des Polymerwerkstoffs, das auch für die Qualität von Lasermarkierungen auf dem Polymerwerkstoff relevant ist, beeinflusst werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt b) in einem Extruder durchgeführt, besonders bevorzugt in einem gleichsinnig drehenden Zweischnckenextruder. Im Extruder ist eine gute Durchmischung des Basispolymers und des Sensitivpolymers gewährleistet, so dass der Dispergierungsprozess begünstigt wird.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt d) in einem Extruder durchgeführt. Der durch das Extrusionsverfahren erhaltene Polymerwerkstoff weist eine sehr homogene Verteilung der Partikel des Sensitivpolymers in dem Basispolymer und dem Verdünnungspolymer auf, wie sie für die Markierbarkeit des Polymerwerkstoffs vorteilhaft ist.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt d) in einer Spritzgießmaschine durchgeführt. Eine homogene Verteilung der Partikel des Sensitivpolymers ist auch bei einer Herstellung des Polymerwerkstoffs in einem Schneckenkolbenplastifizierungsaggregat der Spritzgießmaschine gewährleistet.

Die in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine gegebenen Temperaturbedingungen sind sehr gut kontrollierbar, wodurch die Einstellung der zweiten Temperatur beim Verdünnungsschritt erleichtert wird.

In einem Extrusions- oder Spritzgießverfahren kann der lasermarkierbare Polymerwerkstoff direkt bei seiner Herstellung auch bereits vielfältig variierbaren Formgebungsverfahren unterzogen werden. Dadurch wird die Weiterverarbeitung zu dem Produktionsgut, in dem der Polymerwerkstoff Anwendung finden soll, erleichtert.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein nach den Schritten a) und b) des vorstehend beschriebenen Verfahrens erhältliches Masterbatch-Material. Es weist in dem Basispolymer aufgenommene Partikel des Sensitivpolymers mit einer für das Markieren mit Laserlicht vorteilhaften Größe in hoher Konzentration auf und kann mit einer Vielzahl von Verdünnungspolymeren zu einem lasermarkierbaren Polymerwerkstoff weiterverarbeitet werden.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung erstreckt sich auch auf einen lasermarkierbaren Polymerwerkstoff, welcher gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren durch eine Verdünnung des Masterbatch-Materials erhältlich ist. Die Konzentration der Partikel des Sensitivpolymers ist im Polymerwerkstoff niedriger als im Masterbatch-Material und liegt in einem für das Aufbringen von Markierungen vorteilhaften Bereich.

Der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff ist insbesondere dann mit einem starken Kontrast und hoher Kantenschärfe lasermarkierbar, wenn er in dem Basispolymer und dem Verdünnungspolymer dispergierte Partikel des Sensitivpolymers mit einer Partikelgröße von 0,1 μm bis 4 μm aufweist. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Partikelgröße 0,2 μm bis 2 μm beträgt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch die Dispergierung in der Regel Partikelgrößen in diesen Bereichen erzielt.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele und Zeichnungen noch weiter erläutert. Es zeigen im Einzelnen:

- Fig. 1: Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) erhaltene Aufnahme eines erfindungsgemäßen Masterbatch-Materials;
- Fig. 2: photographische Aufnahme einer lasermarkierten Musterplatte aus einem ersten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff;
- Fig. 3: photographische Aufnahme einer lasermarkierten Musterplatte aus einem zweiten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff.

BEISPIELE

1. Herstellung von Masterbatch-Materialien

Es wurde eine Ausgangsmischung bereitgestellt, indem Polyamid 6 (Ultramid B3, Hersteller: BASF AG) als schwer lasermarkierbares Basispolymer und Polyphenylensulfid (Fortron 0205, Hersteller: Ticona GmbH) als intrinsisch lasermarkierbares Sensitivpolymer in einem Massenverhältnis von 60:40 miteinander vermischt wurden, wobei Polyamid 6 und Polyphenylensulfid jeweils in Form von Granulat eingesetzt wurden.

Soweit im später herzustellenden Polymerwerkstoff antimondotiertes Zinnoxid erwünscht ist, kann es in entsprechenden Mengen in das Masterbatch-Material eingearbeitet werden.

Das Viskositätsverhältnis λ_1 von Polyphenylensulfid (PPS) und Polyamid 6 (PA 6) beträgt bei 300 °C

$$\lambda_1 = \eta_{\text{PPS}} : \eta_{\text{PA6}} = 0,5931$$

und liegt damit unterhalb des Grenzwertes 3,5.

Das Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3 der Polymere in der gegebenen Ausgangsmischung ergibt sich aus dem Massenverhältnis der Polymere und ihren Dichten ρ wie folgt:

$$\lambda_3 = \sigma_{\text{PPS}} : \sigma_{\text{PA6}} = (0,4 : \rho_{\text{PPS}}) : (0,6 : \rho_{\text{PA6}}) = 0,5622$$

Der Quotient $\lambda_3 : \lambda_1$ beträgt

$$\lambda_3 : \lambda_1 = 0,5622 : 0,5931 = 0,948$$

und liegt damit unterhalb des Grenzwertes 1.

Damit sind bei dieser Ausgangsmischung die Bedingungen dafür erfüllt, dass bei einem gemeinsamen Aufschmelzen des PA6 und des PPS bei einer ersten Temperatur von 300 °C eine Dispersion von PPS in PA6 erhalten wird.

PPS und PA6 sind frei von funktionellen Gruppen, welche beim gemeinsamen Aufschmelzen der Polymere unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen PPS und dem Polyamid miteinander reagieren könnten. Eine Beeinflussung des Dispergierungsprozesses durch derartige chemische Reaktionen kann damit ausgeschlossen werden.

Weiterhin liegt die Schmelztemperatur von PA6 (ca. 220 °C) weit unter der Schmelztemperatur von PPS (ca. 285 °C). Damit sind die Voraussetzungen dafür gegeben, dass eine Verdünnung des Masterbatch-Materials ohne Aufschmelzen des PPS durchgeführt werden kann.

Die Ausgangsmischung wurde in einem gleichsinnig drehenden, dicht kämmenden Doppelschneckenextruder (Typ ZSK 25, L/D-Verhältnis 40, Hersteller: Coperion Werner & Pfleiderer) bei einer ersten Temperatur von 300 °C zu einem Masterbatch-Material verarbeitet. Der Austrag des Masterbatch-Materials erfolgte durch eine Ein-Loch-Runddüse mit einem Durchmesser von 3 mm. Der erhaltene Rundstrang wurde im Wasserbad abgekühlt und nachfolgend zu Zylindergranulaten geschnitten.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) erhaltene Aufnahmen des Masterbatch-Materials zeigten eine weitgehend homogene Verteilung von PPS-Partikeln in PA6.

Zur Bestimmung der Teilchengröße wurde eine Probe des Masterbatch-Materials in ein Lösungsmittel (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol) ein-

getragen, in dem PA6 löslich ist. Nach der Auflösung des PA6 wurde die Größe der ungelöst verbliebenen PPS-Partikel mittels dynamischer Laserlichtstreuung (DLLS) untersucht. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Partikel betrug 1,55 μm . Damit war eine für die Lasermarkierbarkeit eines aus dem Masterbatch-Material herstellbaren Polymerwerkstoffs vorteilhafte Partikelgröße gegeben.

2. Herstellung eines ersten lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs

Zur Herstellung eines ersten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffs wurde eine Verdünnungsmischung aus dem Masterbatch-Material gemäß Beispiel 1 und weiterem PA6 als Verdünnungspolymer bereitgestellt, wobei der Anteil des Masterbatch-Materials so gewählt wurde, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung 2 Massenprozent betrug.

Die Verarbeitung der Verdünnungsmischung wurde in einer Spritzgießmaschine (Typ Allrounder 220M, Hersteller: Arburg, bestückt mit einer Misch-Schnecke anstelle der herkömmlichen Drei-Zonen-Schnecke) durchgeführt. Dabei wurde eine zweite Temperatur von 250°C eingehalten, die unterhalb der Schmelztemperatur des PPS und oberhalb der Schmelztemperatur des PA6 liegt. Der erhaltene erste erfindungsgemäße Polymerwerkstoff wurde in Form von Musterplatten spritzgegossen.

Die in Fig. 1 gezeigte EDX-Aufnahme des ersten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffs zeigt, dass die in dem Polymerwerkstoff in geringerer Konzentration als im Masterbatch-Material vorliegenden PPS-Partikel auf für die Lasermarkierbarkeit vorteilhafte Weise homogen verteilt sind.

3. Herstellung eines zweiten lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs

Ein zweiter erfindungsgemäßer Polymerwerkstoff wurde auf gleiche Weise hergestellt wie der erste erfindungsgemäße Polymerwerkstoff in Beispiel 2, wobei dem Masterbatch-Material antimondotiertes Zinnoxid als Pigment zugesetzt war. Der Anteil des Masterbatch-Materials wurde so gewählt, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung 2 Massenprozent betrug. Das antimondotierte Zinnoxid war in einem Anteil von 0,1 Massenprozent in dem Polymerwerkstoff vorhanden. Auch der zweite erfindungsgemäße Polymerwerkstoff wurde in Form von Musterplatten spritzgegossen.

4. Lasermarkierung

Musterplatten aus den erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffen wurden mit einem Laser vom Typ FOBA LAS 85 markiert (Modemblende 1,5 - 5,0, Lampenstrom 10 A - 32 A, Frequenz 1 kHz - 30 kHz, Vorschubgeschwindigkeit 50 mm/s - 3000 mm/s).

In Fig. 2 ist das Ergebnis einer Lasermarkierung einer Vergleichsprobe gezeigt, in der der Polymerwerkstoff PA6 lediglich mit einem Gehalt von 0,1 Massenprozent antimondotiertem Zinnoxid versehen ist. Der Kontrast der Schreiblinien gegenüber dem umliegenden Polymermaterial bleibt schwach auch bei der höchsten verwendeten Laserenergie/Flächeneinheit.

Wie die in Fig. 3 wiedergegebene photographische Aufnahme zeigt, wurden auf einer Musterplatte aus dem ersten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff (Beispiel 2) Markierungen guter Qualität mit einem starken Kontrast zum Hintergrund erhalten. Dies ist insbesondere an dem in Figur 3 auch in Vergrößerung wiedergegebenen Ausschnitt der Oberfläche

der Musterplatte zu erkennen, auf dem eine Markierung in Form eines Linienmusters erzeugt wurde.

Die Lasermarkierungen auf einer Musterplatte aus dem zweiten erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff (Beispiel 3), deren Photographie in Fig. 4 gezeigt ist, zeichnen sich durch eine noch höhere Qualität aus. Sie weisen einen sehr starken Kontrast zum Hintergrund und eine hohe Kantenschärfe auf. Dies ist wiederum besonders deutlich an dem in Fig. 4 auch in Vergrößerung gezeigten Ausschnitt der Oberfläche der Musterplatte zu erkennen, auf dem als Markierung ein Linienmuster erzeugt wurde. Durch den Einsatz von antimondotiertem Zinnoxid als Pigment wird auf vorteilhafte Weise die Änderung des optischen Eindrucks des Polymerwerkstoffs verstärkt, die sich bei Einwirkung von Laserlicht auf die in PA 6 dispergierten PPS-Partikel ergibt.

Der Zusatz von antimondotiertem Zinnoxid ergibt in Kombination mit dem Sensitivpolymer PPS einen synergistischen Effekt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoffs, umfassend die Schritte
 - a) Bereitstellen einer Ausgangsmischung, umfassend ein schwer lasermarkierbares Basispolymer und ein intrinsisch lasermarkierbares Sensitivpolymer sowie optional ein weiteres Polymermaterial, wobei ein Mischungsverhältnis des Basispolymers und des Sensitivpolymers so gewählt wird, dass das Sensitivpolymer in dem Basispolymer unter Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers dispergierbar ist, wobei das Basispolymer und das Sensitivpolymer so gewählt werden, dass eine Schmelztemperatur des Basispolymers unter einer Schmelztemperatur des Sensitivpolymers liegt und wobei das Basispolymer, das Sensitivpolymer und das weitere Polymermaterial so gewählt werden, dass sie frei sind von funktionellen Gruppen, welche beim Aufschmelzen des Sensitivpolymers und des Basispolymers unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Sensitivpolymer und dem Basispolymer oder zwischen dem Sensitivpolymer und dem Polymermaterial miteinander reagieren;
 - b) Verarbeiten der Ausgangsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymers und des Sensitivpolymers während einer vorgegebenen Zeit bei einer ersten Temperatur zu einem Masterbatch-Material, wobei das Sensitivpolymer in dem Basispolymer dispergiert wird;

- 21 -

- c) Bereitstellen einer Verdünnungsmischung, umfassend das Masterbatch-Material und ein schwer lasermarkierbares, mit dem Basispolymer verträgliches Verdünnungspolymer in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis, wobei das Verdünnungspolymer so gewählt wird, dass eine Schmelztemperatur des Verdünnungspolymer unter der Schmelztemperatur des Sensitivpolymer liegt; und
 - d) Verarbeiten der Verdünnungsmischung unter Aufschmelzen des Basispolymer und des Verdünnungspolymer während einer vorgegebenen Zeit bei einer zweiten Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Sensitivpolymer unter Erhalt eines lasermarkierbaren Polymerwerkstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelztemperatur des Sensitivpolymer um 10 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Basispolymer liegt.
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelztemperatur des Sensitivpolymer um 20 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Basispolymer liegt.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelztemperatur des Sensitivpolymer um 10 K oder mehr über der Schmelztemperatur des Verdünnungspolymer liegt.
 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Basispolymer und Verdünnungspolymer gleichartige Polymermaterialien verwendet werden.
 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) der Anteil des Masterbatch-Materials an der Verdünnungsmischung so gewählt wird, dass der Anteil des Sensitivpoly-

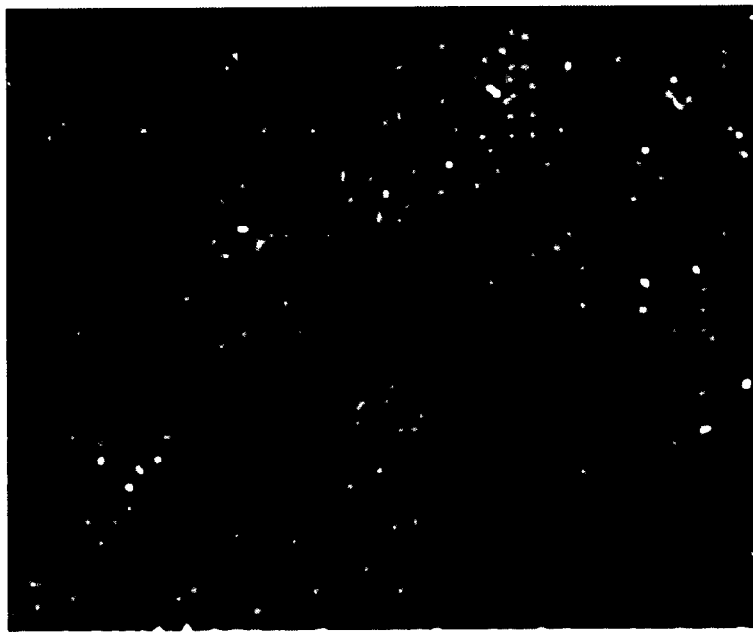
- mers an der Verdünnungsmischung 20 Massenprozent oder weniger beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung 5 Massenprozent oder weniger beträgt.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Verdünnungsmischung von 0,1 Massenprozent bis 3 Massenprozent beträgt.
 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Sensitivpolymer ein Polymermaterial verwendet wird, das Polyphenylensulfid umfasst.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Basispolymer ein Polymermaterial verwendet wird, das ein Polyamid umfasst.
 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur so gewählt wird, dass sie 285 °C oder mehr beträgt.
 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur so gewählt wird, dass sie 300 °C oder mehr beträgt.
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Temperatur so gewählt wird, dass sie oberhalb der Schmelztemperatur des Basispolymers und unterhalb von 270 °C liegt.
 14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung licht-sensitive und/oder lichtsensibilisierende Füllstoffpartikel zugesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffpartikel ausgewählt werden aus Pigmenten, insbesondere Effektpigmenten und/oder leitfähigen Pigmenten.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigment antimondotiertes Zinnoxid verwendet wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Füllstoffpartikel an der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung so gewählt wird, dass das Massenverhältnis zwischen den Füllstoffpartikeln und dem Sensitivpolymer in der Verdünnungsmischung 0,001 % bis 90 % beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Sensitivpolymers an der Ausgangsmischung und der Anteil der Füllstoffpartikel an der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung so gewählt werden, dass der gemeinsame Anteil des Sensitivpolymers und der Füllstoffpartikel an der Verdünnungsmischung bis zu 10 Massenprozent beträgt.
19. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsmischung und/oder der Verdünnungsmischung ein oder mehrere Additive zugesetzt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Additive ausgewählt werden aus UV-Schutzmitteln, Antioxidationsmitteln, Flammenschutzmitteln, Compatibilizern, Füllstoffen, Farbstoffen und/oder Stabilisatoren.
21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) in einem Extruder durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt d) in einem Extruder durchgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt d) in einer Spritzgießmaschine durchgeführt wird.
24. Masterbatch-Material, erhältlich nach den Schritten a) und b) eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.
25. Lasermarkierbarer Polymerwerkstoff, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23.
26. Lasermarkierbarer Polymerwerkstoff nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass er in dem Basispolymer und dem Verdünnungspolymer dispergierte Partikel des Sensitivpolymers mit einer Partikelgröße von 0,1 μm bis 4 μm aufweist.
27. Lasermarkierbarer Polymerwerkstoff nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße 0,2 μm bis 2 μm beträgt.

1/4

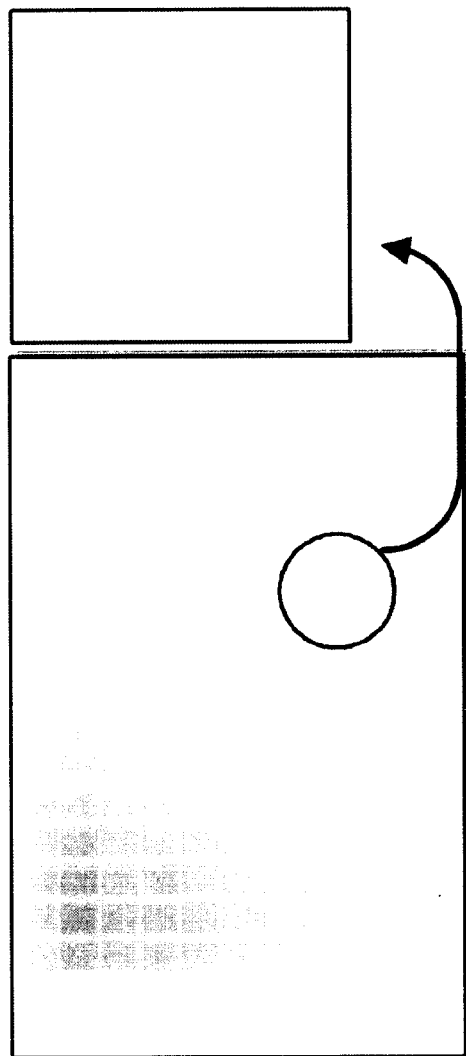
FIG.1



— 30 μm —

2/4

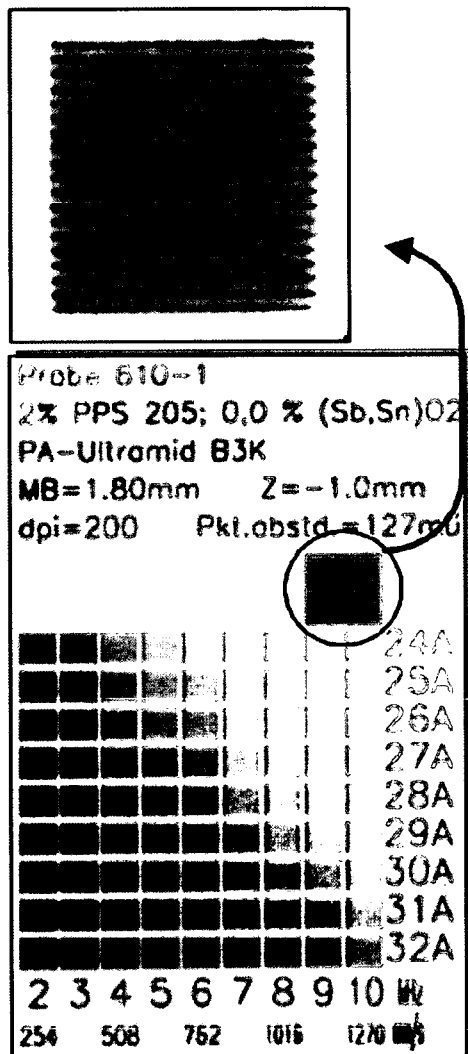
FIG.2



PA + (Sb,Sn)O₂

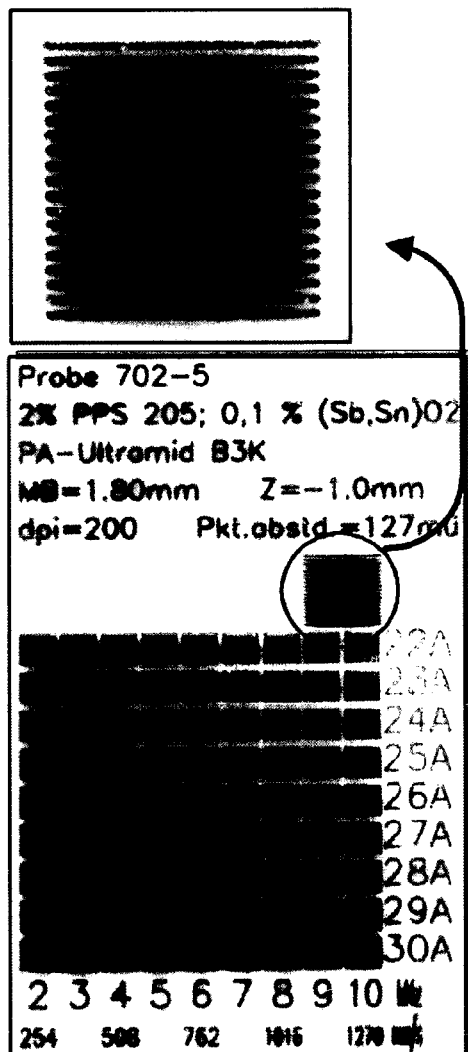
3/4

FIG.3



4/4

FIG. 4



PA + PPS + (Sb,Sn)O₂

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/000193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B41M5/26 C08L101/00	B41M5/36 C08L81/04
ADD.	C08L81/02	C08K3/22
C08J3/22 C08L77/02 C08L77/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M C08J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/098919 A (DSM IP ASSETS BV [NL]; BOS MARTINUS LOUIS MARIA [NL]; HIGLER JOHANNES) 7 September 2007 (2007-09-07) page 5, lines 12-24; claims 1,6,11,12; examples 5,6 page 6, lines 3-10	1-27
X	DE 197 26 136 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 24 December 1998 (1998-12-24) cited in the application page 2, lines 58-61,64-66; claims 1,3,4,6,9	24-27
X	US 4 292 416 A (SHUE ROBERT S ET AL) 29 September 1981 (1981-09-29) column 3, lines 19-21; claims 1,4; example ----- -/--	24,25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 1 April 2009		Date of mailing of the international search report 08/04/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hein, Friedrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/000193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 367 629 A (BICC PLC [GB]) 9 May 1990 (1990-05-09) page 2, lines 13-15,23-25; claims 1,6; example 13	24-27
A	EP 0 708 147 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP]) 24 April 1996 (1996-04-24) page 15, lines 3-8; claims 1,6,7; example 26; table 7	1-27
T	US 2007/235414 A1 (SHAH BAKHTIAR A [US] ET AL) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraphs [0026], [0027]	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/000193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007098919 A	07-09-2007	EP 1989057 A1	12-11-2008
		KR 20080108235 A	12-12-2008
DE 19726136 A1	24-12-1998	AU 7917898 A	04-01-1999
		BR 9810065 A	19-09-2000
		CA 2294235 A1	30-12-1998
		CN 1260752 A	19-07-2000
		DE 19880779 D2	07-09-2000
		WO 9858805 A1	30-12-1998
		EP 0991523 A1	12-04-2000
		ES 2183381 T3	16-03-2003
		JP 2002504947 T	12-02-2002
		TW 589339 B	01-06-2004
US 4292416 A	29-09-1981	NONE	
EP 0367629 A	09-05-1990	DE 68903264 D1	26-11-1992
		DE 68903264 T2	25-03-1993
		ES 2052933 T3	16-07-1994
		GR 3006166 T3	21-06-1993
EP 0708147 A	24-04-1996	DE 69503861 D1	10-09-1998
		DE 69503861 T2	21-01-1999
		JP 3024495 B2	21-03-2000
		JP 8120133 A	14-05-1996
		US 5760120 A	02-06-1998
US 2007235414 A1	11-10-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/000193

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	B41M5/26	B41M5/36	C08J3/22	C08L77/02	C08L77/06
	C08L101/00				
ADD.	C08L81/02	C08L81/04	C08K3/22		

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B41M C08J C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	WO 2007/098919 A (DSM IP ASSETS BV [NL]; BOS MARTINUS LOUIS MARIA [NL]; HIGLER JOHANNES) 7. September 2007 (2007-09-07) Seite 5, Zeilen 12-24; Ansprüche 1,6,11,12; Beispiele 5,6 Seite 6, Zeilen 3-10	1-27
X	DE 197 26 136 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 24. Dezember 1998 (1998-12-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 58-61,64-66; Ansprüche 1,3,4,6,9	24-27
X	US 4 292 416 A (SHUE ROBERT S ET AL) 29. September 1981 (1981-09-29) Spalte 3, Zeilen 19-21; Ansprüche 1,4; Beispiel	24,25
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hein, Friedrich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/000193

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 367 629 A (BICC PLC [GB]) 9. Mai 1990 (1990-05-09) Seite 2, Zeilen 13-15,23-25; Ansprüche 1,6; Beispiel 13 -----	24-27
A	EP 0 708 147 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP]) 24. April 1996 (1996-04-24) Seite 15, Zeilen 3-8; Ansprüche 1,6,7; Beispiel 26; Tabelle 7 -----	1-27
T	US 2007/235414 A1 (SHAH BAKHTIAR A [US] ET AL) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) Absätze [0026], [0027] -----	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/000193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007098919 A	07-09-2007	EP 1989057 A1	12-11-2008
		KR 20080108235 A	12-12-2008
DE 19726136 A1	24-12-1998	AU 7917898 A	04-01-1999
		BR 9810065 A	19-09-2000
		CA 2294235 A1	30-12-1998
		CN 1260752 A	19-07-2000
		DE 19880779 D2	07-09-2000
		WO 9858805 A1	30-12-1998
		EP 0991523 A1	12-04-2000
		ES 2183381 T3	16-03-2003
		JP 2002504947 T	12-02-2002
		TW 589339 B	01-06-2004
		US 4292416 A	29-09-1981
EP 0367629 A	09-05-1990	DE 68903264 D1	26-11-1992
		DE 68903264 T2	25-03-1993
		ES 2052933 T3	16-07-1994
		GR 3006166 T3	21-06-1993
EP 0708147 A	24-04-1996	DE 69503861 D1	10-09-1998
		DE 69503861 T2	21-01-1999
		JP 3024495 B2	21-03-2000
		JP 8120133 A	14-05-1996
		US 5760120 A	02-06-1998
US 2007235414 A1	11-10-2007	KEINE	