

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 11 月 12 日 (12.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/224272 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 23/06 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *B29C 48/92* (2019.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/128876

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 26 日 (26.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910384343.5 2019 年 5 月 9 日 (09.05.2019) CN

(71) 申请人: 江苏中天科技股份有限公司(JIANGSU ZHONGTIAN TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。

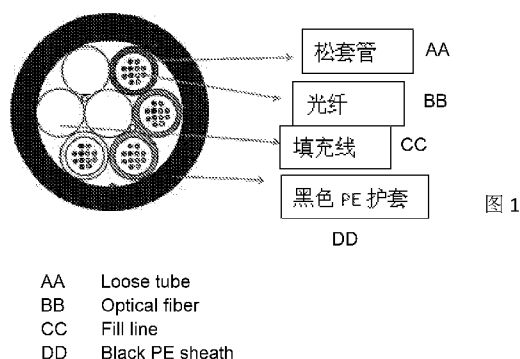
(72) 发明人: 缪飞(MIAO, Fei); 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。 朱炯(ZHU, Jiong); 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。 赵学广(ZHAO, Xueguang); 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。 管成飞(GUAN, Chengfei); 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。 赵静(ZHAO, Jing); 中国江苏省南通市如东县河口镇中天路 1 号赵小波, Jiangsu 226463 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市赛恩倍吉知识产权代理有限公司(SHENZHEN SCIENBIZIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市龙华新区龙观东路 83 号荣群大厦 9 楼, Guangdong 518109 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) **Title:** HIGH-EFFICIENT LASER MARKING MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高效激光打标料及其制备方法



(57) **Abstract:** The present invention provides a high-efficient laser marking material. In a formulation system of the high-efficient laser marking material provided by the present invention, addition amounts of a laser additive and black masterbatch have a leading role in a printing effect. The increase in the content of the laser additive and the decrease in the content of carbon black cause a few change in the mechanical performance of the material but a significantly improved printing effect. In addition, the laser additive can assist in improving absorption of a special wavelength transmitted by a user by a black PE material, such that a surface layer of a polymer is carbonized and appears white due to foaming, so as to form a sharp contrast with a black PE sheath.

(57) **摘要:** 本发明提供了一种高效激光打标料, 本发明提供的高效激光打标料的配方体系中激光助剂和黑色色母粒的添加量对印字效果的好坏起到主导作用, 随着激光助剂含量的增加和炭黑含量的减少, 其材料的机械性能变化不大, 但是印字效果明显提高。另外, 激光助剂可以辅助提高黑色 PE 材料吸收激光器发射的特殊的波长, 使得聚合物表层炭化, 并且通过发泡, 从而出现白色, 与黑色的 PE 护套形成鲜明的对比。

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种高效激光打标料及其制备方法

技术领域

本发明属于材料技术领域，具体涉及一种高效激光打标料及其制备方法。

背景技术

在线缆行业，黑色PE材料得到了广泛的应用。黑色PE材料一般采用传统的油墨喷码、印字轮印字等方式来进行标识，但是均存在一定的局限性，难以满足生产要求。

而激光印刷技术，相对于传统印刷方式，节能环保，适用性高，标识清晰。但采用激光印字过程中，现有的黑色PE材料采用激光印字容易出现了标识模糊，对比度差，标记速度慢等缺陷。特别在外径小、壁厚薄的小规格线缆印刷中容易出现标识小、模糊不清、对比度差、标记速度低等缺陷，无法满足工业化生产需求。

发明内容

有鉴于此，本发明要解决的技术问题在于提供一种高效激光打标料及其制备方法，本发明提供的高效激光打标料能够实现高速标记，标识清晰，对比度高的目标。且对电线电缆的性能没有影响，同时耐候性能也更加突出。

本发明提供了一种高效激光打标料，由包括以下质量百分比的原料制备而成：

HDPE树脂	40 wt%~80 wt%；
LLDPE树脂	20 wt%~60 wt%；
激光助剂	0.3 wt%~1 wt%，所述激光助剂选自四氧化三铁、氧化锑锡和云母磷酸铜中的两种或两种以上材料；
润滑剂	0.2 wt%~1 wt%；
抗氧化剂	0.3 wt%~0.5 wt%；
光稳定剂	0.1 wt%~0.6 wt%；

黑色色母粒 0.5 wt%~5 wt%;

上述各组分之和为100wt%。

优选的, 所述HDPE树脂在190℃、2.16 Kg下, 熔体流动速率不大于10.0g/10min。

优选的, 所述LLDPE树脂在190℃、2.16 Kg下, 熔体流动速率不大于2.0 g/10min。

优选的, 所述润滑剂选自PE蜡、PPA、硅酮、PP蜡、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸和EBS中的一种或多种。

优选的, 所述抗氧剂选自抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂330、抗氧剂168和抗氧剂DLTP中的一种或多种。

优选的, 所述光稳定剂选自光屏蔽剂、光吸收剂和自由基捕获剂中的一种或多种。

优选的, 所述光屏蔽剂选自炭黑和/或氧化锡, 所述光吸收剂选自UV326和/或UV531, 所述自由基捕获剂选自Chimassorb UV944。

优选的, 所述高效激光打标料中炭黑含量不大于2 wt%; 所述高效激光打标料的熔体流动速率不大于2.0 g/10 min。

本发明还提供了一种上述高效激光打标料的制备方法, 包括以下步骤:

A) 将HDPE树脂和LLDPE树脂混合后再加入激光助剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂和黑色色母粒进行混合, 得到混合料;

B) 将所述混合料挤出造粒, 得到高效激光打标料。

优选的, 所述挤出造粒选用双螺杆挤出机, 双螺杆挤出机挤出造粒的加工工艺为: 一区210~225℃、二区220~235℃、三区230~245℃、四区240~255℃、五区220~235℃、六区230~245℃、七区225~245℃、八区220~235℃、九区215~230℃、十区195~210℃; 螺杆转速280~350r/min, 水槽温度30~40℃。

与现有技术相比, 本发明提供了一种高效激光打标料, 由包括以下质量百分比的原料制备而成: HDPE树脂40 wt%~80 wt%; LLDPE树脂20 wt%~60 wt%; 激光助剂0.3 wt%~1 wt%, 所述激光助剂选自四氧化三铁、氧化锑锡和云母磷酸铜中的两种或两种以上材料; 润滑剂0.2 wt%~1 wt%; 抗氧剂0.3 wt%~0.5 wt%; 光稳定剂0.1 wt%~0.6 wt%; 黑色色母粒0.5 wt%~5 wt%。本发明提供的高效激光打标料的配方体系中激光助剂和黑色色母粒的添加量对印

字效果的好坏起到主导作用，随着激光助剂含量的增加和炭黑含量的减少，其材料的机械性能变化不大，但是印字效果明显提高。另外，激光助剂可以辅助提高黑色PE材料吸收激光器发射的特殊的波长，使得聚合物表层炭化，并且通过发泡，从而出现白色，与黑色的PE护套形成鲜明的对比。

附图说明

图 1 为线缆的结构示意图；

图 2 为所述高效激光打标料进行打标时的原理图。

具体实施方式

本发明提供了一种高效激光打标料，由包括以下质量百分比的原料制备而成：

HDPE 树脂	40 wt%~80 wt%；
LLDPE 树脂	20 wt%~60 wt%；
激光助剂	0.3 wt%~1 wt%，所述激光助剂选自四氧化三铁、氧化锑锡和云母磷酸铜中的两种或两种以上材料；
润滑剂	0.2 wt%~1 wt%；
抗氧化剂	0.3 wt%~0.5 wt%；
光稳定剂	0.1 wt%~0.6 wt%；
黑色色母粒	0.5 wt%~5 wt%。

本发明提供的高效激光打标料包括 40 wt%~80 wt%的 HDPE 树脂，优选为 50 wt%~70 wt%，进一步优选为 55 wt%~65 wt%。在本发明中，所述 HDPE 树脂在 190℃、2.16 Kg 下，熔体流动速率不大于 10.0 g/10min。

所述 HDPE 选自低熔指 HDPE 和高熔指的 HDPE 树脂中的一种或多种混合物，所述低熔指 HDPE 树脂在 190℃、2.16 Kg 下，熔体流动速率不大于 2.0 g/10min。优选的，低熔指 HDPE 树脂的熔体流动速率不大于 1.0 g/10min。所述低熔指的 HDPE 树脂选自 7000F、FB1350、HDPE3363、HDPE00952 和 HDPE041 中的一种或几种共混材料。所述高熔指的 HDPE 树脂在 190℃、2.16 Kg 下，熔体流动速率不大于 20.0 g/10min。优选的，高熔指 HDPE 树脂的熔体流动速率不大于 10.0 g/10min。所述高熔指的 HDPE 树脂选自 HDPE

(FMA026)、HDPE8008、HDPE (FMA025) 中的一种或几种共混材料。

本发明提供的高效激光打标料还包括 20 wt%~60 wt%，优选为 30 wt%~50 wt%，进一步优选为 35 wt%~45 wt%。所述 LLDPE 树脂在 190℃、2.16 Kg 下，熔体流动速率不大于 2.0 g/10min。优选的，LLDPE 树脂的熔体流动速率不大于 1.0 g/10min。所述 LLDPE 树脂主要包括 LLDPE7042、LLDPE (FB2230)、LLDPE (FK1820) 中的一种或几种共混材料。

为了适应各种规格的电线电缆，激光打标材料需要非常优越的加工挤出性能，在本发明中，HDPE 树脂和 LLDPE 的树脂选择与配比至关重要。在 HDPE 树脂的选择中，除了低熔指的 HDPE 之外，一定比例的高熔指 HDPE 对整个配方体系的加工流动挤出性能起着促进作用，同时 LLDPE 树脂选择加工性能更加优越的双峰 LLDPE，再经过润滑剂通过改性造粒，使得成品的加工性能非常优越。

本发明提供的高效激光打标料还包括 0.3 wt%~1 wt% 的激光助剂，优选为 0.4 wt%~0.9 wt%，进一步优选为 0.5 wt%~0.8 wt%。所述激光助剂选自四氧化三铁、氧化锑锡和云母磷酸铜中的两种或两种以上材料。在本发明中，所述激光助剂主要包括默克的 Iriotec 8835、默克的 Iriotec 8815、和琦润的镭雕助剂 HZ-889A、汉诺材料激光打标母粒 0896-05FT-02 中的两种或几种共混材料。

所述激光助剂可以辅助提高黑色 PE 材料吸收激光器发射的特殊的波长，使得聚合物表层炭化，并且通过发泡，从而出现白色，与黑色的 PE 护套形成鲜明的对比。

本发明提供的高效激光打标料还包括 0.2 wt%~1 wt% 的润滑剂，优选为 0.4 wt%~0.8 wt%，进一步优选为 0.5 wt%~0.7 wt%。所述润滑剂选自 PE 蜡、PPA、硅酮、PP 蜡、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸和 EBS 中的一种或多种。在本发明中，所述润滑剂主要包括 PE 蜡、PPA、硅酮、PP 蜡、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸和 EBS 中一种或几种的混合物。

本发明提供的高效激光打标料还包括 0.3 wt%~0.5 wt% 的抗氧剂，优选为 0.35 wt%~0.45 wt%，进一步优选为 0.37 wt%~0.42 wt%。所述抗氧剂选自抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 330、抗氧剂 168 和抗氧剂 DLTP 中的一种或多种。

本发明提供的高效激光打标料还包括 0.1 wt%~0.6 wt% 的光稳定剂，优选

为 0.2 wt%~0.5 wt%，进一步优选为 0.3 wt%~0.4 wt%。所述光稳定剂选自光屏蔽剂、光吸收剂和自由基捕获剂中的一种或多种。所述光屏蔽剂选自炭黑和/或氧化锡，所述光吸收剂选自 UV326 和/或 UV531、自由基捕获剂选自 Chimassorb UV944。

本发明提供的高效激光打标料还包括 0.5 wt%~5 wt% 的黑色色母粒，优选为 1.0 wt%~4.5 wt%，进一步优选为 2.0 wt%~4.0 wt%。所述黑色色母粒主要包括卡博特的 PE2762、卡博特的 PE2014 中一种或两种的共混物。

在本发明中，配方体系中激光助剂和黑色色母粒的添加量对印字效果的好坏起到主导作用。随着激光助剂含量的增加和炭黑含量的减少，其材料的机械性能变化不大，但是印字效果明显提高。

另外，为了保证耐候性能好，且使用寿命长，抗氧剂、光稳定剂和黑色色母的添加，起到了光屏蔽剂、光吸收、自由基捕获的能力，保证了成品缆在室外使用时间。

所述高效激光打标料中含有一定量的炭黑，所述炭黑的来源为配方中光稳定剂中的炭黑和/或黑色色母粒，折算成产品中炭黑含量不大于 2 wt%。

本发明提供的高效激光打标料的熔体流动速率不大于 2.0 g/10 min，优选的，所述高效激光打标料的熔体流动速率不大于 2.0 g/10 min。

本发明还提供了一种上述高效激光打标料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将 HDPE 树脂和 LLDPE 树脂混合后再加入激光助剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂和黑色色母粒进行混合，得到混合料；

B) 将所述混合料挤出造粒，得到高效激光打标料。

本发明首先将 HDPE 树脂和 LLDPE 树脂进行混合，本发明对所述混合方法并没有特殊限制，本领域技术人员公知的混合方法即可。在本发明中，优选按照如下方法进行混合：

将 HDPE 树脂和 LLDPE 树脂投入至批混设备中上下往复循环式混合，得到批混好的树脂；

将所述批混好的树脂置于放料仓中，然后通过自动计量称，将批混好的树脂置于高速混合机中。

接着，将称量好的激光助剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂、黑色色母粒投入到高速混合机中。

然后，开始高速混合机混合 60s~300s 使原料均匀混合，得到混合料。

随后，将混合料挤出造粒，得到高效激光打标料。

在本发明中，所述挤出造粒选用双螺杆挤出机，双螺杆挤出机挤出造粒的加工工艺为：一区 210~225℃、二区 220~235℃、三区 230~245℃、四区 240~255℃、五区 220~235℃、六区 230~245℃、七区 225~245℃、八区 220~235℃、九区 215~230℃、十区 195~210℃；螺杆转速 280~350r/min，水槽温度 30~40℃。

最后，将切粒后的高效激光打标料进行清洁、冷却、干燥、称重和包装。

在本发明中，所述高效激光打标料用于黑色 PE 材料制备的线缆表面，其中，本发明对所述线缆的结构和规格并没有特殊限制。本领域技术人员公知的表面为黑色 PE 护套的线缆即可。

参见图 1，图 1 为线缆的结构示意图。在本发明中，所述线缆包括黑色 PE 护套以及设置于所述黑色 PE 护套内部的填充线和松套管，所述松套管内部填充有光纤。

所述高效激光打标料进行打标时，其打标原理参见图 2，图 2 为所述高效激光打标料进行打标时的原理图。其中，激光助剂可以辅助提高黑色 PE 材料吸收激光器发射的特殊的波长，使得聚合物表层炭化，并且通过发泡，从而出现白色，与黑色的 PE 护套形成鲜明的对比。

本发明提供的高效激光打标料适用各种规格的电线电缆，印字效果清晰，对比度高且生产效率高。材料性能优越，耐候性能好，且使用寿命长。

就印字效果清晰来说，配方体系中激光助剂和黑色色母粒的添加量对印字效果的好坏起到主导作用。随着激光助剂含量的增加和炭黑含量的减少，其材料的机械性能变化不大，但是印字效果明显提高。

就适用各种规格的电线电缆，且材料性能优越，对材料进行了详细的描述。要适应各种规格的电线电缆，表明材料需要非常优越的加工挤出性能，为此在配方体系中，HDPE 树脂和 LLDPE 的树脂选择与配比至关重要。在 HDPE 树脂的选择中，除了低熔指的 HDPE 之外，一定比例的高熔指 HDPE 对整个配方体系的加工流动挤出性能起着促进作用，同时 LLDPE 树脂选择加工性能的双峰 LLDPE，再经过润滑剂通过改性造粒，使得成品的加工性能非常优越。

同时为了保证耐候性能好，且使用寿命长，抗氧剂、光稳定剂和黑色色母的添加，起到了光屏蔽剂、光吸收、自由基捕获的能力，保证了成品缆在室外使用时间。

为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明提供的高效激光打标料以及制备方法进行说明，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

实施例 1~4

1、配方种类和用量分别见表 1 和表 2

表 1 配方种类

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
HDPE	低熔指 HDPE3363 与高熔指 HDPE026 以质量 比为 4:1 的配比混 合	低熔指 HDPE7000F	低熔指 HDPE1350 与高熔指 HDPE025 以质量 比为 2:1 的配比混 合	低熔指 HDPE7000F 与高 熔指 HDPE026 以 质量比为 1:1 的配 比混合
LLDPE	双峰 LLDPE2230 与 LLDPE7042 以 质量比为 1:1 的配 比混合	双峰 LLDPE2230 与 LLDPE7042 以 质量比为 1:1 的 配比混合	双峰 LLDPE2230 与 LLDPE7042 以 质量比为 2:1 的配 比混合	双峰 LLDPE2230 与 LLDPE7042 以 质量比为 4:1 的配 比混合
激光助 剂	Iriotec8835、 Iriotec8815、镭雕助 剂以质量比为 2:1:2 的配比混合物	Iriotec8835	Iriotec8835、镭雕助 剂以质量比为 3:1 的配比混合物	Iriotec8835、 Iriotec8815 以质量 比为 4:1 的配比混 合物
润滑剂	PE 蜡、PPA、硅酮 以质量比为 1:1:2 的配比混合物	PE 蜡、PPA、硅 酮以质量比为 1:1:2 的配比混合 物	PE 蜡、PPA、硅酮 以质量比为 1:1:2 的配比混合物	PE 蜡、PPA、硅酮 以质量比为 1:1:2 的配比混合物
抗氧剂	1010 与 DLTP 以质 量比为 1:1 的混合 物	1010 与 DLTP 以 质量比为 1:1 的 混合物	1010 与 DLTP 以质 量比为 1:1 的混合 物	1010 与 DLTP 以质 量比为 1:1 的混合 物

光稳定剂	UV326、UV531、UV944 以质量比为 3:1:2 的配比混合物	UV326、UV531、UV944 以质量比为 4:1:3 的配比混合物	UV326、UV531、UV944 以质量比为 3:1:3 的配比混合物	UV326、UV944 以质量比为 1:1 的配比混合物
黑色色母粒	PE2762	PE2014	PE2762、PE2014 以质量比为 1:1 的配比混合物	PE2762、PE2014 以质量比为 1:1 的配比混合物

注：表 1 中 HDPE 树脂包含低熔指 HDPE 树脂其熔体流动速率不大于 1.0 g/10min，选自 7000F、FB1350、HDPE3363、HDPE00952 和 HDPE041 中的一种或几种共混材料；高熔指 HDPE 树脂的熔体流动速率不大于 10.0 g/10min，选自 HDPE（FMA026）、HDPE8008、HDPE（FMA025）中的一种或几种共混材料。LLDPE 树脂其熔体流动速率不大于 1.0 g/10min，选自 LLDPE7042、LLDPE（FB2230）、LLDPE（FK1820）中的一种或几种共混材料。激光助剂中的镭雕助剂为和琦润 HZ-889A。

表 2 配方用量（单位：kg）

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
HDPE	60	40	80	75
LLDPE	40	60	20	25
激光助剂	0.1	0.4	0.5	0.8
润滑剂	0.3	0.35	0.5	0.4
抗氧剂	0.3	0.4	0.3	0.5
光稳定剂	0.4	0.4	0.4	0.4
黑色色母粒	2	1	3	1

2、制备工艺

第一步：按照配方体系中设计的比例，将 HDPE 树脂和 LLDPE 树脂称取相应的重量，投入到批混设备中进行上下往复循环式混合。

第二步：将批混好的树脂自动投入到放料仓中。

第三步：通过自动计量称放入一定量的批混好树脂到高速混合机中。

第四步：将称取好的激光助剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂、黑色色母

粒投入到高速混合机中。

第五步：在高速混合机中混合 60s 后，使材料均和混合投入双螺杆挤出机中挤出造粒。

双螺杆挤出加工工艺为：一区 210℃、二区 220℃、三区 230℃、四区 240℃、五区 235℃、六区 230℃、七区 225℃、八区 220℃、九区 215℃、十区 210℃，螺杆转速 280r/min，水槽温度 35℃。即得到高效激光打标料。

第六步：将切粒后的高效激光打标料进行清洁、冷却、干燥、称重、包装。

3、性能检测

(1)对实施例 1~4 制备得到的高效激光打标料的成缆性能进行对比表征，结果如表 3 所示。

表 3 高效激光打标料的成缆性能

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸强度 (MPa)	33.25	32.1	30.23	34.26
断裂伸长率 (%)	800.34	810.23	750.26	798.56
密度 (g/cm ³)	0.945	0.940	0.956	0.950
熔体流动速率 (g/10min)	0.35	0.2	0.48	0.88
耐环境应力开裂 (h)	1500	1000	2000	3000
氙灯老化	4000h			
拉伸强度变化率 (%)	13.2	15.2	11.25	12.3
断裂伸长率变化率 (%)	7.2	8.5	5.5	4.5

(2)对实施例 1~4 制备得到的高效激光打标料对于小线径电线电缆（外径 ≤2.5mm）的激光打印效果进行对比表征，结果如表 4 所示。

表 4 小线径电线电缆（外径 ≤2.5mm）的激光打印效果比较

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
线缆牵引速度 m/min	70m/min	60 m/min	90m/min	100m/min
表观性能	表面较光滑光亮	表面一般	表面光滑光亮	表面光滑光亮
印字效果	较清晰	一般	清晰	清晰

(3)对实施例 1~4 制备得到的高效激光打标料对于一般线径电线电缆（外径

≥3.0mm) 的激光打印效果进行对比表征, 结果如表 5 所示。

表 5 一般线径电线电缆 (外径≥3.0mm) 的激光打印效果比较

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
线缆牵引速度 m/min	50m/min	40 m/min	55m/min	60m/min
外观性能	表面较光滑光亮	表面一般	表面光滑光亮	表面光滑光亮
印字效果	较清晰	一般	清晰	清晰

(4) 对电线电缆擦拭效果进行检测, 结果见表 6

表 6 电线电缆擦拭效果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
钢针 (4N, 100 次)	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果
羊毛毡 (10N, 300 次)	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果
工业酒精擦拭 150 次	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果	无法去除印字效果

实施例 5

以实施例 4 的配方和制备方法为基础, 改变原料的用量或改变激光助剂, 其他条件不变, 进行高效激光打标料的制备, 配方具体用量见表 7

表 7 配方用量

	实施例 4	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5
HDPE	75	75	75	75	75	75
LLDPE	25	25	25	25	25	25
激光助剂	0.8	1	1.2	1.4	0	0.8
润滑剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
抗氧化剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
光稳定剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
黑色色母粒	1	0.9	0.8	0.7	1	1

注：表 7 中实施例 4,4-1,4-2,4-3 激光助剂选自 Iriotec8835、Iriotec8815 以质量比为 4:1 的配比混合物；实施例 4-4 不添加激光助剂；实施例 4-5 选用激光助剂为和琦润镭雕助剂 HZ-889A；

对上述高效激光打标料的性能进行检测，结果见表 8

表 8 高效激光打标料的成缆性能

	实施 例 4	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5
拉伸强度 (MPa)	34.26	34.15	33.26	34.20	34.25	34.23
断裂伸长率 (%)	798.56	790.56	792.36	795.45	786.9	790.36
密度 (g/cm ³)	0.950	0.950	0.950	0.950	0.949	0.950
熔体流动速率 (g/10min)	0.69	0.70	0.69	0.71	0.68	0.69
耐环境应力开裂 (h)	3000	3000	3000	3000	3000	3000
氙灯老化	4000h					
拉伸强度变化率 (%)	12.3	12.0	11.3	11.9	11.2	11.8
断裂伸长率变化率 (%)	4.5	4.3	3.9	4.2	4.2	4.3

由表 8 可知，配方用量的改变，产品的机械性能基本没有太大变化。

但是对于小线径电线电缆（外径 $\leq 2.5\text{mm}$ ），在线速度为 60~100m/min 的成缆条件下，实施例 4-3 的印字效果更加优越，其字体更加清晰。在钢针（4N，100 次）、羊毛毡（10N，300 次）和酒精擦拭的试验条件下，实施例 4-3 其印字更不易去除印字效果，保留效果更加突出。而实施例 4-4 在不添加激光助剂的情况下，印字效果模糊，且字体易被擦拭去除；实施例 4-5 选用光助剂和琦润镭雕助剂 HZ-889A，其印字效果相对清晰，字体不易被擦拭去除。具体结果见表 9

表 9

	实施例 4	实施例 4-1	实施例 4-2
钢针 (4N)	字体清晰，擦拭 100 次字体依旧保持清晰	字体清晰，擦拭 100 次字体依旧保持清晰	字体清晰，擦拭 110 次字体依旧保持清晰

羊毛毡 (10N)	字体清晰, 擦拭 300 次字体 依旧保持清晰	字体清晰, 擦拭 300 次字体 依旧保持清晰	字体清晰, 擦拭 310 次字体 依旧保持清晰
工业酒精 精擦拭	字体清晰, 擦拭 200 次字体 依旧保持清晰	字体清晰, 擦拭 220 次字体 依旧保持清晰	字体清晰, 擦拭 260 次字体 依旧保持清晰

	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5
钢针(4N)	字体清晰, 擦拭 120 次字体 依旧保持清晰	字体模糊, 擦拭 50 次以上 印字效果基本消失	字体相对清晰, 擦拭 75 次 以上字体清晰度下降
羊毛毡 (10N)	字体清晰, 擦拭 330 次字体 依旧保持清晰	字体模糊, 擦拭 130 次 以上印字效果基本消失	字体相对清晰, 擦拭 220 次 以上字体清晰度下降
工业酒精 擦拭	字体清晰, 擦拭 300 次字体 依旧保持清晰	字体模糊, 擦拭 150 次 以上印字效果基本消失	字体相对清晰, 擦拭 200 次 以上字体清晰度下降

本发明提供的高效激光打标料适用各种规格的电线电缆, 印字效果清晰, 对比度高且生产效率高。材料性能优越, 耐候性能好, 且使用寿命长。

以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种高效激光打标料，其特征在于，由包括以下质量百分比的原料制备而成：

HDPE 树脂 40 wt%~80 wt%;

LLDPE 树脂 20 wt%~60 wt%;

激光助剂 0.3 wt%~1 wt%，所述激光助剂选自四氧化三铁、氧化锑锡和云母磷酸铜中的两种或两种以上材料；

润滑剂	0.2 wt%~1 wt%;
-----	----------------

抗氧剂 0.3 wt%~0.5 wt%;

光稳定剂 0.1 wt%~0.6 wt%;

黑色色母粒 0.5 wt%~5 wt%;

上述各组分之和为 100wt%。

2、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述HDPE树脂在190℃、2.16 Kg下，熔体流动速率不大于10.0g/10min。

3、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述LLDPE树脂在190℃、2.16 Kg下，熔体流动速率不大于2.0 g/10min。

4、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述润滑剂选自PE蜡、PPA、硅酮、PP蜡、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸和EBS中的一种或多种。

5、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述抗氧剂选自抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂330、抗氧剂168和抗氧剂DLTP中的一种或多种。

6、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述光稳定剂选自光屏蔽剂、光吸收剂和自由基捕获剂中的一种或多种。

7、根据权利要求6所述的高效激光打标料，其特征在于，所述光屏蔽剂选自炭黑和/或氧化锡，所述光吸收剂选自UV326和/或UV531，所述自由基捕获剂选自Chimassorb UV944。

8、根据权利要求1所述的高效激光打标料，其特征在于，所述高效激光打标料中炭黑含量不大于2 wt%；所述高效激光打标料的熔

体流动速率不大于 2.0 g/10 min。

9、一种如权利要求 1~8 任意一项所述的高效激光打标料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

A) 将 HDPE 树脂和 LLDPE 树脂混合后再加入激光助剂、润滑剂、抗氧剂、光稳定剂和黑色色母粒进行混合，得到混合料；

B) 将所述混合料挤出造粒，得到高效激光打标料。

10、根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述挤出造粒选用双螺杆挤出机，双螺杆挤出机挤出造粒的加工工艺为：一区 210~225°C、二区 220~235°C、三区 230~245°C、四区 240~255°C、五区 220~235°C、六区 230~245°C、七区 225~245°C、八区 220~235°C、九区 215~230°C、十区 195~210°C；螺杆转速 280~350r/min，水槽温度 30~40°C。

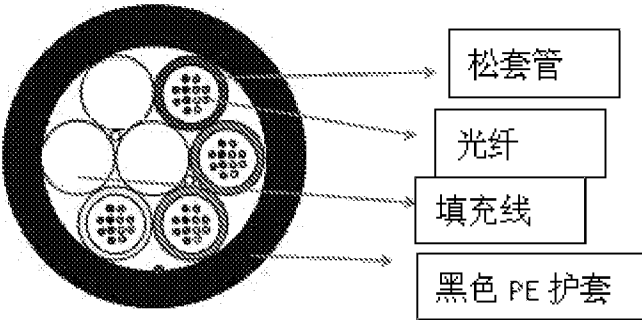


图 1

2/2

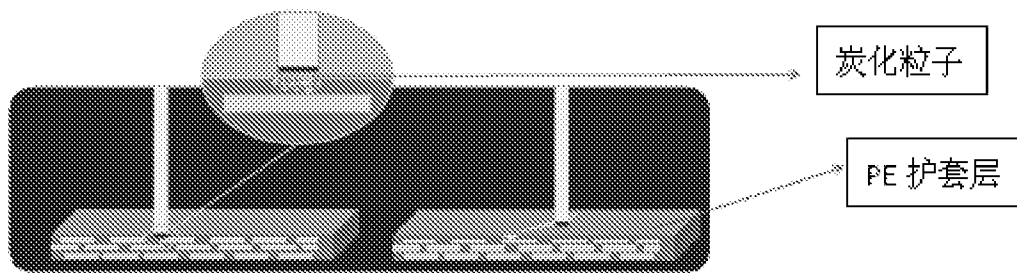


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/128876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/06(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i;
C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; B29C 48/92(2019.01)i

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)

C08L;C08K;B41M;B29C

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 practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; SIPOABS; DWPI; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science; Science Direct; 江苏中科技大学. 缪飞. 朱炯. 管成飞. 赵学广. 赵静. 激光. 打标. 镭雕. 镭射. 标记. 聚乙烯. 高密度聚乙烯. 低密度聚乙烯. 线性低密度聚乙烯. 四氧化三铁. 氧化锡. 磷酸铜. 云母. 色母粒. 黑. 色母. 炭黑. 抗氧剂. 润滑剂. 光稳定. 光屏蔽. 光吸收. 自由基捕获剂. UV. 熔体流动速率. 熔融指数. 熔指. polyethylene, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, high density polyethylene, linear low density polyethylene, Merck, iriotec, laser, mark???, carve??, engrav??, melt index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110294883 A (JIANGSU ZHONGTIAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 October 2019 (2019-10-01) description, paragraphs [0005]-[0018]	1-10
Y	CN 108164793 A (LINQU LONGQING PACKAGING PRODUCT FACTORY) 15 June 2018 (2018-06-15) description, paragraphs [0011]-[0016]	1-10
Y	CN 103937230 A (LUOYANG CITY HEZHIIYANG POLYMER MATERIAL CO., LTD.) 23 July 2014 (2014-07-23) description, paragraphs [0004]-[0012]	1-10
A	CN 108004529 A (CHINA BLUESTAR CHENGRAND CO., LTD.) 08 May 2018 (2018-05-08) entire document	1-10
A	CN 101418091 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 29 April 2009 (2009-04-29) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

19 February 2020

Date of mailing of the international search report

27 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/128876**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105330898 A (SICHUAN UNIVERSITY) 17 February 2016 (2016-02-17) entire document	1-10
A	CN 107513212 A (HEFEI GENIUS NEW MATERIALS CO., LTD.) 26 December 2017 (2017-12-26) entire document	1-10
A	JP 2016137719 A (QP CORPORATION) 04 August 2016 (2016-08-04) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/128876

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110294883	A	01 October 2019	None			
CN	108164793	A	15 June 2018	None			
CN	103937230	A	23 July 2014	None			
CN	108004529	A	08 May 2018	CN	108004529	B	13 December 2019
CN	101418091	A	29 April 2009	CN	101418091	B	06 July 2011
CN	105330898	A	17 February 2016	CN	105330898	B	28 September 2018
CN	107513212	A	26 December 2017	None			
JP	2016137719	A	04 August 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/128876

A. 主题的分类

C08L 23/06(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; B29C 48/92(2019.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L;C08K;B41M;B29C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; SIPOABS; DWPI; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science; Science Direct; 江苏中天科技, 缪飞, 朱炯, 管成飞, 赵学广, 赵静, 激光, 打标, 镭雕, 镭射, 标记, 聚乙烯, 高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯, 线性低密度聚乙烯, 四氧化三铁, 氧化锡锡, 氧化锡锡, 磷酸铜, 云母, 色母粒, 黑, 色母, 炭黑, 抗氧化剂, 润滑剂, 光稳定, 光屏蔽, 光吸收, 自由基捕获剂, UV, 熔体流动速率, 熔融指数, 熔指, polyethylene, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, high density polyethylene, linear low density polyethylene, Merck, iriotec, laser, mark???, carve?, engrav???, melt index

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110294883 A (江苏中天科技股份有限公司) 2019年 10月 1日 (2019 - 10 - 01) 说明书5-18段	1-10
Y	CN 108164793 A (临朐隆青包装制品厂) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书11-16段	1-10
Y	CN 103937230 A (洛阳市河之阳高分子材料有限公司) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 说明书4-12段	1-10
A	CN 108004529 A (中蓝晨光化工研究设计院有限公司) 2018年 5月 8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-10
A	CN 101418091 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 2月 19日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

房鑫卿

电话号码 (86-20)28950777

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105330898 A (四川大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文	1-10
A	CN 107513212 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2017年 12月 26日 (2017 - 12 - 26) 全文	1-10
A	JP 2016137719 A (QP CORP) 2016年 8月 4日 (2016 - 08 - 04) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/128876

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110294883	A	2019年 10月 1日	无	
CN	108164793	A	2018年 6月 15日	无	
CN	103937230	A	2014年 7月 23日	无	
CN	108004529	A	2018年 5月 8日	CN 108004529	B 2019年 12月 13日
CN	101418091	A	2009年 4月 29日	CN 101418091	B 2011年 7月 6日
CN	105330898	A	2016年 2月 17日	CN 105330898	B 2018年 9月 28日
CN	107513212	A	2017年 12月 26日	无	
JP	2016137719	A	2016年 8月 4日	无	