



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112119128 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 01

(21) 申请号 201980032498.0	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2019.05.13	C09C 3/06 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	B41M 5/26 (2006.01)
申请公布号 CN 112119128 A	B29C 65/16 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.12.22	C08K 9/02 (2006.01)
(30) 优先权数据	C09C 1/36 (2006.01)
18172573.0 2018.05.16 EP	C08K 3/22 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	(56) 对比文件
2020.11.13	US 5945035 A,1999.08.31
(86) PCT国际申请的申请数据	CN 106471872 A,2017.03.01
PCT/EP2019/062127 2019.05.13	CN 107075260 A,2017.08.18
(87) PCT国际申请的公布数据	CN 105230133 A,2016.01.06
W02019/219557 EN 2019.11.21	CN 107849290 A,2018.03.27
(73) 专利权人 默克专利股份有限公司	CN 101678692 A,2010.03.24
地址 德国达姆施塔特	CN 106462782 A,2017.02.22
(72) 发明人 国井幸四郎	CN 105612122 A,2016.05.25
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所	CN 101429643 A,2009.05.13
有限公司 11038	DE 102013007750 A1,2014.11.13
代理人 陈晰	CN 107849290 A,2018.03.27
	JP 2003275600 A,2003.09.30
	JP 2003275600 A,2003.09.30
	审查员 魏燕
	权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

激光添加剂及其在聚合物材料中的用途

(57) 摘要

本发明涉及包含铈掺杂的二氧化钛以及封装所述铈掺杂的二氧化钛的层的颜料,包含该颜料的聚合物材料、以及所述颜料在包含至少一种聚合物材料和所述封装的包含铈掺杂的二氧化钛的颜料的产品中作为激光吸收添加剂的用途。

1. 颜料,其包含含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒和封装所述含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒的封装层,所述封装层至少包含钙化合物,所述钙化合物为CaO或CaO与CaCO₃和/或CaTiO₃的混合物。

2. 根据权利要求1的颜料,其特征在于所述封装层除了所述钙化合物之外还包含至少一种其他金属氧化物,其中所述金属选自Zr,Ce,Si,Al,Zn和V。

3. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于基于所述封装层的重量,所述至少一种钙化合物在所述封装层中的百分重量含量为至少80重量%。

4. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于所述颜料在其使用前在还原性条件下经历热处理步骤。

5. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于所述颜料各自由包含铌掺杂的二氧化钛的颗粒的核和直接位于所述核顶部上的封装层组成。

6. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于所述颜料各自由包含具有直接位于基材颗粒上的铌掺杂的二氧化钛层的基材颗粒的核和直接位于所述核顶部上的封装层组成。

7. 根据权利要求6的颜料,其特征在于所述基材颗粒由硅质材料、二氧化钛、Al,Si,Zr或Mn掺杂的二氧化钛、氧化铝,二氧化硅,碳,石墨,氧化铁,硫酸钡或珍珠颜料组成。

8. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于基于钛的摩尔质量,所述铌掺杂的二氧化钛具有0.05%至15%的铌的摩尔百分比。

9. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于所述封装层具有在0.5至1000nm的范围内的厚度。

10. 根据权利要求5的颜料,其特征在于基于所述核的重量,所述封装层的百分重量含量在1至30重量%的范围内。

11. 根据权利要求1或2的颜料,其特征在于所述颜料具有在0.01至100μm的范围内的粒径。

12. 根据权利要求1至11中任一项的颜料在聚合物组合物中作为激光吸收添加剂的用途。

13. 根据权利要求12的用途,其特征在于基于聚合物组合物的总重量,所述颜料在聚合物组合物中以0.001至20重量%的范围的比例存在。

14. 根据权利要求12或13的用途,其特征在于所述聚合物组合物包含至少一种聚合物化合物和所述激光吸收添加剂,和任选的溶剂、填料、添加剂和/或着色剂。

15. 根据权利要求12或13的用途,其特征在于所述聚合物化合物是热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体或硅树脂。

16. 聚合物组合物,其包含至少一种聚合物化合物和根据权利要求1至11中任一项的颜料。

17. 根据权利要求16的聚合物组合物,其特征在于基于聚合物组合物的总重量,所述颜料在聚合物组合物中以0.001至20重量%的范围的比例存在。

18. 根据权利要求16或17的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物化合物是热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体或硅树脂。

19. 由具有表面的主体组成的可激光标记的制品,其特征在于所述主体或其表面的至少部分包含根据权利要求16至18中的任一项的聚合物组合物或由根据权利要求16至18中

的任一项的聚合物组合物构成。

20. 根据权利要求19的可激光标记的制品,其特征在於所述主体具有在表面上的激光标记。

激光添加剂及其在聚合物材料中的用途

[0001] 本发明涉及用于可激光标记的聚合物材料的添加剂,尤其涉及包含铈掺杂的二氧化钛以及将铈掺杂的二氧化钛作为激光吸收添加剂封装在聚合物材料中的层的颜料,涉及这种类型的激光吸收添加剂的聚合物材料,以及包含至少一种聚合物材料和包含所述封装的铈掺杂的二氧化钛的颜料作为激光吸收添加剂的激光标记产品。

[0002] 制成品的贴标实际上是所有行业分支的标准程序。经常地,必须将产品信息的细节(例如制造日期,批号,序列号,条形码,二维码,公司标志或有效期)施加于塑料制品。为此,优选无接触、非常快速以及灵活的标记技术,例如激光标记程序。使用这种技术,可以在聚合物部件或物体上高速施加刻印,甚至可以在非平面表面上。由于以这种方式产生的刻印位于塑料本体本身中,因此永久耐磨。

[0003] 由于许多塑料对激光是透明的,因此通常在塑料中添加会在塑料材料中引起局部高度可见变色的激光敏感剂。塑料中的变色既可以由于激光与聚合物的相互作用而产生,也可以间接由于激光与激光吸收添加剂的相互作用而产生。激光敏感添加剂可以是吸收激光的有机染料或颜料。引起变色的原因多种多样,例如,聚合物的分解或激光吸收添加剂本身从不可见形式向可见形式的转化。作为引入的激光能量的结果的碳化通常会导致塑料颜色变深。

[0004] 已知有许多添加剂用于塑料的激光标记。使用Nd-YAG激光器(钕掺杂的钕铝石榴石激光器),YV04激光器(钒酸钕激光器)和1064nm光纤激光器进行激光标记的合适材料最好是吸收波长为1064nm的光并且自身仅具有轻微本征色的那些。实例是磷酸铜,氧化铋,氯氧化铋,铈掺杂的氧化锡,基材上的铈掺杂的氧化锡,三氧化铋,氟掺杂的氧化锡,铟掺杂的氧化锡或金属。

[0005] 例如,EP 1377522 A2描述了用于塑料激光标记的添加剂,其由煅烧的铈/锡混合氧化物组成,其中表面的铈浓度大于整个颗粒中的铈浓度。粒径为0.1-10 μ m,优选为0.5-5 μ m。使用这种添加剂,获得浅背景上的深色标记。

[0006] 在EP 1720712A1中,描述了包含具有1-100nm的粒径的掺杂的锡氧化物、铈氧化物或铟氧化物的高透明可激光标记和可激光焊接的塑料材料,其可导致高透明塑料部件。这里得到的标记是深色的。

[0007] 在W0 2017/016645 A1中,涂有铈掺杂的氧化锡层且粒径在<15 μ m范围内的球形二氧化钛颗粒被建议用作聚合物材料的激光吸收添加剂。

[0008] 从这些出版物中可以看出,经常使用的激光添加剂由铈掺杂的氧化锡组成或含有铈掺杂的氧化锡,后者特别是在云母基材上。铈掺杂的氧化锡对激光的吸收很好,本身只显示出轻微的灰色,并导致塑料材料中的深色标记,但深色标记带有褐色,而不是黑色。此外,在某些国家,铈作为掺杂剂受到管理限制,因为人们担心由此造成的环境损害和健康问题,特别是在制备或回收包含它的相应化合物或组分的过程中。

[0009] 因此,曾多次试图避免铈作为激光吸收添加剂的掺杂剂。二氧化钛是一种无铈材料,并且对环境和健康无害。当用作激光吸收添加剂时,该材料能够吸收激光并在塑料中产生标记,但激光敏感度没有强到足以在不同的塑料材料和不同的激光标记条件下产生高对

比度的深色标记。

[0010] 此外,已知二氧化钛颗粒表现出一定的光催化活性,当由其制成的制品暴露于UV光时,会导致大多数聚合物材料发生黄变。

[0011] 因此,仍然需要可激光标记的浅色或着色塑料,其中所含的激光吸收添加剂通过激光作用产生的鲜明且深色的激光标记,在各种激光标记条件下不呈现棕色,其中使用这些激光吸收添加剂预期不会对环境或健康造成损害,并且含有这些添加剂的聚合物材料不会因太阳光特别是UV光的影响而发生颜色变化。

[0012] 因此,本发明的目的是提供一种激光敏感剂,即用于聚合物材料的颜料形式的激光吸收添加剂,当以包含聚合物材料的物品的形式存在时,该聚合物材料应被激光标记,其中所述激光吸收添加剂使得能够在这些聚合物材料中形成具有优异的对比度的鲜明深蓝色至黑色的激光标记,不包含可能对人体健康和/或环境有害的掺杂剂材料,并且不会在太阳光的影响下对聚合物材料引起明显的变色效果。

[0013] 此外,本发明的目的在于这种颜料的用途。

[0014] 另外,本发明的目的是提供其中具有激光吸收添加剂的聚合物组合物,其中所述激光吸收剂使得能够形成这些聚合物材料的具有优异的对比度的鲜明深蓝色至黑色的激光标记,不包含可能对人体健康和/或环境有害的掺杂剂材料,并且其中当暴露于太阳光时,所述聚合物组合物不会发生明显的颜色变化。

[0015] 此外,本发明的另一个目的是提供包含聚合物组合物的制品,所述聚合物组合物可以容易地被激光标记,并且如果被激光标记,则在其表面上表现出鲜明的黑色或黑色的激光标记,其不包含可能对人体健康和/或环境有害的掺杂剂材料,并且不会在太阳光的影响下发生明显的颜色变化。

[0016] 令人惊讶地,本发明人已经发现,当用作聚合物材料中的激光吸收材料时,铌掺杂的二氧化钛能够完全满足所需的特性,前提是铌掺杂的二氧化钛不与聚合物材料直接接触。

[0017] 包含铌掺杂的二氧化钛的颗粒本身是已知的。在JP 4950651 B中,公开了一种树脂组合物,其包含分布在树脂中的铌掺杂的二氧化钛颗粒。该树脂用于玻璃层压板的中间层中,以便在某种程度上屏蔽入射的太阳辐射。

[0018] 在JP 5054330 B中,公开了一种颗粒状导电颗粒粉末,其由在其上具有导电层的核颗粒构成,其中所述导电层由铌掺杂的二氧化钛构成。该导电颗粒用于导电油墨和涂料中,以及用于通过使用所述油墨和涂料制成的导电膜中。

[0019] 在US 5,945,035中,描述了导电颜料,其在小板状或针状基材上具有导电层,其中所述导电层可以由铌和/或钽掺杂的二氧化钛构成。所述颜料是具有高电导率的浅色,不透明装饰性颜料。

[0020] 迄今为止,封装的含铌掺杂的二氧化钛的颜料及其在聚合物材料中用作激光吸收剂的用途是未知的。

[0021] 因此,本发明涉及颜料,其包含含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒和封装所述含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒的封装层,所述封装层至少包含钙化合物。

[0022] 此外,本发明涉及所述颜料在聚合物组合物中作为激光吸收添加剂的用途。

[0023] 另外,本发明涉及聚合物组合物,其包含至少一种聚合物化合物和激光吸收剂,其

中所述激光吸收剂包含颜料,所述颜料包含含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒和封装所述含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒的层,所述封装层至少包含钙化合物。

[0024] 此外,本发明涉及可激光标记的制品,其由具有表面的主体组成,其中所述主体由如上所述的聚合物组合物构成或在其表面的至少一部分上包含这种聚合物组合物。

[0025] 在第一方面,本发明涉及颜料,其包含含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒和封装(即包围)所述含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒的层,以使当用于任何基于聚合物的应用时,所述铌掺杂的二氧化钛不直接与所述颜料施用的聚合物基质接触。

[0026] 铌掺杂的二氧化钛以含有它的固体颗粒的形式用于本发明中,并且提供根据本发明的颜料的核,其中所述核可以以三种通常的实施方案构造。

[0027] 在第一实施方案中,所述核颗粒由纯的铌掺杂的二氧化钛组成。在第二实施方案中,所述核颗粒由在基材颗粒表面直接具有一个层(有利地围绕所述基材颗粒)的基材颗粒构成,其中所述层由铌掺杂的二氧化钛构成,并且形成所述核颗粒的最上层。在第三实施方案中,所述核颗粒由与可能也是激光吸收材料的另一种材料的完全混合物中的铌掺杂的二氧化钛构成。

[0028] 在优选的第一实施方案中,根据本发明的颜料包含由纯的铌掺杂的二氧化钛组成的核颗粒,其中所述核颗粒被包含至少一种钙化合物的层封装。封装层的详细组成将在后面描述。

[0029] 这种类型的颜料可以表现出任何形状,并且例如以球状、椭球状或不规则的颗粒形状提供。这些颜料具有0.01至100 μm 的范围内,特别是0.05至80 μm 的粒径。 d_5 值(5体积%的颗粒等于或小于给定值)优选在0.1至5 μm 的范围内,而 d_{95} 值(95体积%的颗粒等于或小于给定值)优选在10至60 μm 的范围内,最优选的是 d_5 值为1 μm 与 d_{95} 值为15 μm 的组合。由于封装层遵循核颗粒的形状,因此上述颜料的形状也对应于相应的核颗粒的形状。

[0030] 在第二实施方案中,根据本发明的颜料基于核,所述核由基材颗粒构成,所述基材颗粒带有直接在所述基材颗粒的表面上的涂层,其中所述涂层由铌掺杂的二氧化钛构成并且形成核颗粒的最上层。作为基材材料,可以使用硅质材料,例如天然或合成云母,滑石或绢云母,未掺杂或掺杂的二氧化钛,氧化铝,二氧化硅,碳,石墨,氧化铁,硫酸钡或珍珠颜料。掺杂的二氧化钛在此具有Al, Si, Zr或Mn的掺杂。云母和未掺杂的二氧化钛优选用作基材材料,因为它们容易获得并且不昂贵。相对于整个核颗粒的重量,铌掺杂的二氧化钛层和基材颗粒以10:90至高达99:1的重量比存在于核颗粒中。有利地,相对于整个核颗粒的重量,核颗粒的层:核的重量比在50:50至95:5的范围内。

[0031] 根据第二实施方案的核颗粒通常表现出所用基材材料的形状。基材材料可以具有例如小板状、纤维状、球状、椭球状、双凸透镜状或不规则颗粒状。根据所用的基材材料,优选球状、小板状或不规则颗粒状。

[0032] 与第一实施方案的核颗粒一样,带有铌掺杂的二氧化钛的最上层的核颗粒被至少包含钙化合物的层封装。这种类型的颜料的粒径也可以在0.01至100 μm 的范围内,特别是在0.05至80 μm 的范围内,表现出在0.1至5 μm 的范围内的 d_5 值和10至60 μm 的范围内的 d_{95} 值,如上面已经公开的。最优选的是 d_5 值为1 μm 与 d_{95} 值为15 μm 的组合。根据第二实施方案的颜料优选也确实表现出基材材料的形状。

[0033] 在第三实施方案中,根据本发明的颜料以被至少包含钙化合物的层封装的颜料核

颗粒的形式提供,所述颜料核颗粒由掺铌的二氧化钛和至少一种其本身可以吸收或不吸收激光的其他材料的混合物组成。优选地,存在于核颗粒中的至少一种其他材料也确实吸收激光。所述至少一种其他材料通常可以选自炭黑,铋, TiO_2 ,Al-,Si-,Zr-,Mn-或Sb掺杂的 TiO_2 , Sb_2O_3 ,混合的Sb/Sn氧化物,Sb-,F-或P-掺杂的 SnO_2 ,磷酸氢铜,磷酸铜,磁铁矿,硫化钼,氧化钼和/或 BiOCl ,但是由于本发明的目的,优选无铋的材料。颜料核颗粒由铌掺杂的二氧化钛与至少一种其他材料的完全混合物组成。颜料可表现出任何形状,例如球形、椭圆形、双凸透镜形、香肠形或不规则形状。不用说,由于形成它们的技术程序,颗粒形状可能会稍微变形。根据第三实施方案的颜料的粒径在0.01至100 μm 的范围内,特别是在0.05至80 μm 的范围内,表现出在0.1至5 μm 的范围内的 d_5 值和和10至60 μm 范围内的 d_{95} 值。最优选的是 d_5 值为1 μm 与 d_{95} 值为15 μm 的组合。

[0034] 在第二和第三实施方案中,基于整个核颗粒的重量,本发明颜料的核颗粒中铌掺杂的二氧化钛的含量为至少10重量%。有利地,基于整个核颗粒的重量,铌掺杂的二氧化钛的含量为10至99重量%,特别是30至95重量%,优选40至90重量%,并且尤其是50至80重量%。为了确保当颜料用作聚合物组合物中的激光吸收添加剂时,铌掺杂的二氧化钛的优点。

[0035] 在上述所有三个实施方案中,基于钛的摩尔质量,铌在铌掺杂的二氧化钛中的摩尔百分比在0.05%至15%的范围内。特别地,基于钛的摩尔质量,铌的摩尔百分比在0.1至10%,尤其是0.3至5%的范围内。

[0036] 为了本发明的目的,粒径被认为是颜料的最长轴的长度。原则上粒径可以使用本领域技术人员熟悉的任何用于确定粒径的方法来确定。可以根据激光敏感颜料的大小,以简单的方式进行粒径测定,例如,通过高分辨率光学显微镜中直接观察和测量许多单个颗粒,但是在电子显微镜,例如扫描电子显微镜(SEM)或高分辨率电子显微镜(HRTEM)中更好,在原子力显微镜(AFM)中也更好,后者在每种情况下均配有适当的图像分析软件。粒径的确定还可以使用以激光衍射的原理运行的测量仪器(例如,Malvern Mastersizer 3000, APA300, Malvern Instruments Ltd., UK)来进行。使用这些测量仪器,可以以标准方法(SOP)从颜料悬浮液中确定粒径以及体积粒径分布。根据本发明,最后提到的测量方法是优选的。

[0037] 关于在上述所有三个实施方案中存在于根据本发明的颜料中的直接在包围其的核颗粒的顶部上的封装层,其至少包含钙化合物。根据本发明,钙化合物优选为CaO或与 CaCO_3 混合的CaO,与 CaTiO_3 混合的CaO或与 CaCO_3 和 CaTiO_3 混合的CaO。优选地,基于封装层的重量,封装层包括至少80重量%的百分重量含量的至少一种钙化合物。高达20重量%的剩余百分比可以由其他金属氧化物或多种其他金属氧化物构成,其中金属选自Zr,Ce,Si,Al,Zn和V。基于封装层的重量,所述一种或多种金属氧化物的含量在0至20重量%的范围内,优选在0至10重量%的范围内。相应地,基于封装层的重量,钙化合物的含量在80至100重量%,优选90至100重量%的范围内。

[0038] 根据本发明,包含至少一种钙化合物的封装层的厚度在0.5至1000nm,优选1至200nm的范围内,尤其是3至150nm的范围内。

[0039] 基于核颗粒的重量,封装层的百分重量含量在1至30重量%的范围内。

[0040] 所述封装层包围并封装根据本发明的颜料的核颗粒,并且因此防止当根据本发明

的颜料被使用时,包含在核颗粒中的铌掺杂的二氧化钛与施用介质直接接触。这在任何施用介质中都是有利的,因为已知铌掺杂的二氧化钛的主要化合物二氧化钛表现出一定的光催化性能,但是就使用本发明的颜料作为聚合物组合物中的激光吸收添加剂而言,它具有特别的优势,因为如果在相应的聚合物组合物中存在二氧化钛的情况下,通常用于该目的的大多数聚合物当暴露于日光,尤其是UV光时会分解。

[0041] 令人惊讶地,封装层并未降低铌掺杂的二氧化钛的激光吸收性能。另外,铌掺杂的二氧化钛的浅色不会被至少包含钙化合物的封装层加深。

[0042] 根据本发明的颜料的核颗粒中使用的铌掺杂的二氧化钛可以如本领域中已知的来生产。为此,将在去离子水中的钛化合物的溶液和铌化合物的溶液沉积在容器中,同时借助于酸将pH设置在约2.0的范围内。将该溶液加热至约50至95℃并在此温度下保持恒定,并且通过在约0.5至5小时的时间内添加碱而使pH保持恒定。在相应的铌掺杂的二氧化钛水合物沉淀后,将所得产物过滤,洗涤和干燥。为了将氧化物水合物转化成氧化物,将干燥产物在500至1100℃的温度下煅烧5分钟至5小时的时间。煅烧后,如果需要,可以将所得产物研磨。

[0043] 作为原料,优选无机水溶性原料。例如,钛原料可以是 TiCl_4 , TiCl_3 , TiOSO_4 或过氧钛酸盐。作为铌原料,例如可以使用 NbCl_5 , Nb_2O_5 , NbO 或过氧铌酸盐。为了产生碱性溶液,可以使用 NaOH 或 Na_2CO_3 。作为酸,通常使用 HCl 。不用说,也可以使用其他合适的原料。优选水溶性无机材料,以便能够以廉价且易于处理的水性介质执行生产过程。

[0044] 包含在基材颗粒上的铌掺杂的二氧化钛层的颜料的生产可以如例如在US 5,945,035中描述的执行。在这里同样,可以执行最终的煅烧步骤。

[0045] 为了生产根据本发明的颜料,通过至少包含钙化合物的封装层将包含铌掺杂的二氧化钛的核颗粒封装。优选地,根据生产路线,钙化合物为 CaO 或为 CaO 与 CaCO_3 和/或 CaTiO_3 的混合物。任何水溶性钙化合物,尤其是无机钙盐,都可以用于封装层的生产。优选地,使用 CaCl_2 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。也可能存在少量 Zr , Ce , Si , Al , Zn 或 V 的水溶性盐。

[0046] 通过核颗粒分散在pH值在6.5至7.5的范围内,优选为约7.0的水溶液中,并加入水溶性钙盐以及 H_2O_2 , NaCO_3 或 KCO_3 ,同时在50至100℃的温度范围内保持pH恒定来使核颗粒被含钙化合物的层包覆。反应完成后,将分散液过滤并将固体洗涤并干燥。此后,为了将中间钙产物转化为 CaO 或与 CaCO_3 和/或 CaTiO_3 混合的 CaO ,固体颗粒在600至1000℃范围内的温度下进行至少一个煅烧步骤。

[0047] 核颗粒的煅烧以及包含铌掺杂的二氧化钛的封装的核颗粒的煅烧可以在空气,惰性气体气氛或还原性气体气氛中进行。令人惊奇地发现,如果在还原性气氛中煅烧包含在核颗粒中的铌掺杂的二氧化钛水合物或铌掺杂的二氧化钛,则无论该煅烧步骤是在掺铌的二氧化钛水合物生产之后直接进行或者在用包含钙化合物的封装层将其封装之后进行,作为激光吸收材料的性能比在环境条件下或在惰性气体气氛中煅烧相同产品后的性能要好。不受理论的束缚,假定当在还原性气氛中进行煅烧时,在所得二氧化钛的晶格中可能产生一些氧缺陷,这会增大所得铌掺杂的二氧化钛的激光吸收性能。

[0048] 如果铌掺杂的二氧化钛水合物就是在其被包含钙化合物的封装层封装前在一锅反应中生成的,则可以省略中间煅烧步骤,并且只执行最终煅烧。关于反应时间和精力,本程序是优选的。

[0049] 优选地,最终煅烧则应当在两步中进行。首先,应进行在空气中的煅烧步骤,以将核颗粒的二氧化钛水合物和封装层的氧化钙水合物或碳酸钙水合物转化为相应的氧化物。封装层中也可能存在痕量的 CaCO_3 和/或 CaTiO_3 。接下来,在第二煅烧步骤中,应在本领域中通常被称为还原性气氛的还原性 N_2/H_2 或 H_2 气体气氛中进行进一步的煅烧,如上面提到的,以在所得的二氧化钛的晶格中产生氧缺陷。在还原性条件下的煅烧步骤的温度应调节至600至1000°C的范围内。

[0050] 根据本发明优选的是本颜料,也就是,在用作激光吸收添加剂之前在还原性条件下经受煅烧步骤的包含含有铌掺杂的二氧化钛的颗粒和封装所述铌掺杂的二氧化钛的含有钙化合物的封装层的颜料。

[0051] 在第二方面,本发明涉及上述颜料在聚合物组合物中作为激光吸收添加剂的用途。通过将根据本发明的颜料作为添加剂添加到聚合物组合物中,特别是基于聚合物组合物在待标记制品中含有的总重量(后者是使用聚合物组合物制作的),以0.001至20重量%,优选0.01至10重量%并且非常特别优选0.05至3重量%的浓度添加,在物品表面的深蓝色或黑色激光标记中实现高对比度,这与使用同等浓度的可商购获得的吸收剂制作的激光标记相比,在颜色上更接近纯黑色。此外,当暴露于太阳辐射时,聚合物组合物本身由于暴露于太阳光而呈现出比现有技术中的包含含有二氧化钛颗粒的聚合物组合物更少的(如果有的话)颜色变化。此外,激光吸收添加剂本身不包含可能对环境 and 人的健康不利的物质,并且此外具有良好的耐热性,如果生产的相应制品在其生产和/或使用的任何点暴露在高温下,则后者非常重要。所述浓度不仅取决于所需的对比度,还取决于使用介质的层厚。因此,在印刷和涂层应用中,需要比塑料体更高的浓度,以便为激光束提供足够数量的颜料颗粒。

[0052] 然而,当在聚合物或聚合物体系中,优选热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体或硅树脂中作为激光添加剂使用时,根据本发明的颜料的浓度也取决于所使用的聚合物材料。低比例的激光颜料轻微地改变聚合物体系,并且不影响其加工性能。本发明的显著优点在于,仅需低浓度的本发明激光添加剂,就可以在所生产的产品中获得高质量、高鲜明度和暗黑色的对比的激光标记。由于本发明的颜料呈现浅的本体色且所需浓度低,因此所提供的聚合物组合物也可呈现浅的本体色,是稍微淡白色或淡蓝色的而非黄色的。

[0053] 此外,除了根据本发明的激光吸收添加剂,可以向聚合物中添加着色剂,允许所有类型的颜色变化并且同时确保激光标记的保留。合适的着色剂尤其是有色金属氧化物颜料以及有色有机颜料和染料,它们在激光标记过程中不会分解并且在激光下不会发生反应。

[0054] 任选地,通常在聚合物组合物中使用的任何种类的溶剂、填料和其他添加剂可与着色剂组合存在或替代着色剂存在并加入了上述颜料的聚合物组合物中。合适的填料和添加剂例如是阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、工艺助剂、无机填料等。

[0055] 适用于本发明聚合物组合物的聚合物材料是所有已知聚合物,尤其是不吸收激光至标记所需程度的聚合物,尤其是热塑性聚合物、热固性聚合物和弹性体,例如在Ullmann, Vol.15, pp.457 ff., Verlag VCH中所描述的。合适的聚合物例如是聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚酯酯、聚醚酯、聚苯醚、聚甲醛、聚氨酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩醛、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、聚碳酸酯、聚醚砜和聚醚酮及其共聚物、混合物和/或聚合物共混物,例如PC/ABS、MABS。

[0056] 合适的热固性聚合物例如是聚氨酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂和特定的聚酯树脂。

[0057] 硅树脂和聚硅氧烷也是有用的,尽管它们在激光作用下不能碳化。

[0058] 通过将聚合物颗粒、涂料组合物或油墨与颜料混合,并任选地在热作用下改变混合物的形状将根据本发明的颜料并入作为将要被标记的所需制品的起始材料的聚合物组合物中,所述制品优选为成形的塑料制品或塑料膜,或包含在其表面的固化的聚合物涂层的任何材料的主体,例如固化涂料或纸张涂料、粉末涂料、固化的汽车涂料或油墨等。可同时或连续地将颜料添加到聚合物组合物中。在并入颜料期间,可任选地将在工作条件下温度稳定的粘合剂、有机聚合物相容溶剂、稳定剂和/或表面活性剂添加到聚合物组合物,优选塑料颗粒中。

[0059] 例如,可以通过经由母粒、糊状物合并或通过成型加工步骤中直接添加(直接着色)将根据本发明的颜料并入塑料颗粒中。在并入颜料期间,可以任选地将一种或多种例如选自加工助剂、抗氧化剂、润滑剂、稳定剂、阻燃剂、填料和显色颜料的添加剂添加到优选也是塑料颗粒的形式的起始聚合物中。掺杂的塑料颗粒的实验室制备通常通过首先将塑料颗粒引入合适的混合器中,用一种或多种分散助剂润湿塑料颗粒,并且然后添加和并入本发明的颜料和所需的有色颜料来进行。在工业实践中,聚合物组合物的着色和向聚合物组合物中添加添加剂通常是通过颜色浓缩物(母料)或化合物进行的。为此,在高剪切下在挤出机(通常为同向旋转双螺杆挤出机)中将有色颜料和添加剂分散在熔融塑料中。塑料熔体通过挤出机机头上的穿孔板排出,并通过合适的下游设备(例如,股线造粒工艺或水下造粒)转化为颗粒。由此获得的颗粒可直接在挤出机或注塑机中进一步加工。在加工过程中形成的模塑件呈现出非常均匀的本发明的颜料分布。随后,使用合适的激光进行激光标记。

[0060] 若聚合物组合物的聚合物材料是聚合物粘合剂并且聚合物组合物是涂料组合物或油墨,则本发明的颜料可简单地与相应的聚合物粘合剂混合以及任选地与通常用于涂料及印刷体系的溶剂和/或其它添加剂和填料混合。

[0061] 在第三方面中,本发明还涉及包含至少一种聚合物化合物和如上所述的根据本发明的颜料的聚合物组合物。所述至少一种聚合物化合物选自上文描述的组。聚合物混合物和/或其共聚物也经常使用。除了优选用作激光吸收添加剂的本发明颜料外,根据本发明的聚合物组合物还可包含如上所述的通常用于聚合物组合物中的其他添加剂和/或填料。任选地,也可以存在溶剂。根据本发明的聚合物组合物的聚合物化合物是热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体或硅树脂材料。

[0062] 基于聚合物组合物的总重量,包含在核颗粒中的铈掺杂的二氧化钛和核颗粒上的至少包含钙化合物的封装层的根据本发明的颜料以0.001至20重量%,优选0.01至10重量%并且非常特别优选0.05至3重量%的比例存在于聚合物组合物中。本发明的一大优点是,即使仅使用少量本发明的颜料作为激光吸收添加剂,也可以在包含本发明的聚合物组合物或由本发明的聚合物组合物构成的所得制品中产生鲜明的、对比的深色标记,同时提供当暴露于太阳辐射时颜色不会明显改变的浅色的聚合物组合物。

[0063] 在第四方面中,本发明还涉及一种可激光标记的制品,其中所述制品由具有表面的主体组成,并且其中所述主体或至少其表面由如上所述的聚合物组合物构成。所述主体可以具有任何形状,并且本身就是感兴趣的对象的一部分或对象本身,即所需商品。所述主体可以由任何聚合物材料,包含本发明的颜料作为激光吸收添加剂的聚合物组合物,金属,

木材,纸张,纸板等构成,只要主体的表面至少包含或由含有本发明的颜料作为激光吸收添加剂的聚合物组合物构成,并且只要主体材料能够承受产生所需激光标记所需的激光作用的温度即可。由于激光标记添加剂颜料的含量,因此所述制品是可激光标记的。为此,至少在制品的表面上有利地存在激光标记。相应的激光标记是在制品的浅色或有色表面上具有高对比度的鲜明黑色或深蓝色标记,所述制品的颜色不会由于太阳辐射的激发而显著改变。标记的暗度尤其取决于聚合物组合物中激光吸收颜料的实际浓度,并且在某种程度上取决于所使用的激光设备。

[0064] 除了优异的光学性能、对比度和边缘清晰度外,在根据本发明的聚合物组合物以及相应的可激光标记的制品中精细分散的激光吸收颜料还允许快速标记并提供基于激光设置的大加工窗口。

[0065] 使用激光对包含根据本发明的聚合物组合物的制品的刻印通过将样品置于脉冲激光,优选为Nd:YAG激光,VO₄激光或1064nm光纤激光的光路中来进行。此外,可以使用准分子激光例如通过掩膜技术进行刻印。但是,使用波长在所用颜料的高吸收区域中的其他常规类型的激光也可以实现所需的结果。所获得的标记取决于照射时间(或者在脉冲激光的情况下的脉冲计数)和激光的照射功率以及所用的聚合物体系。所使用的激光的功率取决于特定的应用,并且可以由本领域技术人员根据具体情况容易地确定。

[0066] 所使用的激光通常具有在100nm至32μm的范围内,优选在355nm至10.9μm的范围内,并且最优选在800nm至1200nm的范围内的波长。这里可以提及例如CO₂激光(约10.6μm),Nd:YAG激光(约1064nm),YVO₄激光(约1064nm),光纤激光(约1064nm),绿色激光(532nm),UV激光(355nm)或半导体二极管激光(405-3330nm)。准分子激光具有以下波长:F₂准分子激光(157nm),ArF准分子激光(193nm),KrCl准分子激光(222nm),KrF准分子激光(248nm),XeCl准分子激光(308nm)和XeF准分子激光(351nm)。

[0067] 最优选地,激光是具有约1064nm的波长的脉冲近红外激光。光纤激光,YAG激光和YVO₄激光属于此类激光。激光脉冲的脉冲持续时间应在纳秒至飞秒之间。可以在根据本发明的方法中使用的相应的激光器是可商购的。

[0068] 包含根据本发明的颜料的聚合物组合物可用于迄今已将常规印刷方法或激光标记方法用于塑料刻印的所有领域。例如,由本发明的聚合物组合物制成或包含本发明的聚合物组合物的模塑组合物,半成品和成品零件可用于电气、电子和汽车工业。由包含本发明颜料作为激光吸收添加剂的聚合物组合物组成的例如加热,通风和冷却领域中的电缆,管道,装饰条或功能部件或开关,插头,杠杆和手柄的标签和刻印可以是借助于激光甚至在难以到达的地方进行。此外,根据本发明的聚合物组合物可以用于食品领域或玩具领域的包装中。通过使用本发明的聚合物组合物在其表面上产生涂层或印刷油墨层可以制造的几乎所有制品也可以以激光标记制造和提供。这尤其属于安全和标识应用(信用卡,标识牌,标签)或广告应用(标志,装饰元素,促销品)。包装,安全或广告产品上的标记的特点在于它们具有持久性,耐擦性和耐刮擦性。对于包装应用,进一步有利的是,它们在随后的灭菌过程中也稳定,并且可以在标记过程中以卫生上纯净的方式使用。完整的标签图像可以永久地施加在可重复使用的体系的包装上。此外,根据本发明的聚合物组合物可用于医疗技术中,例如用于标记冯·皮氏培养皿,微量滴定板,一次性注射器,安瓿,样品容器,供应管和医疗收集袋或储物袋。

[0069] 激光刻印的另一个重要应用领域是用于动物个体标签的塑料标签,即所谓的牛标签或耳标。条形码系统用于存储专属于动物的信息。可以根据需要使用扫描仪将其读取。刻印必须非常耐用,因为标签有时会在动物身上保留数年。

[0070] 因此,可以对由根据本发明的聚合物组合物组成的模塑组合物,半成品和成品或至少在其表面上包含根据本发明的聚合物组合物的制品进行激光标记。

[0071] 根据本发明的颜料在聚合物组合物中用作激光吸收添加剂的用途允许在浅色聚合物中形成对比的深色标记,并且该标记不显示出褐色调,而是市场上期望的深黑色至带蓝色的,而所得制品不必包含可能对环境对人类健康有害的铈。此外,尽管激光添加剂包含光催化活性的二氧化钛,但是由聚合物组合物制成的制品在被太阳辐射激发时不会显著改变其颜色。此外,非常少量的根据本发明的激光添加剂颜料的含量允许以高脉冲速率进行快速标记,并基于激光设置提供大的加工窗口。

[0072] 以下实施例旨在解释本发明,但不限制本发明。所示的百分比是重量百分比。

[0073] 实施例1:

[0074] 具有CaO-封装层的Nb-掺杂的TiO₂颗粒(H₂O₂-路线)

[0075] 在反应容器中将1.6L去离子水加热至约75℃的温度。用HCl (35%) 将溶液的pH调节至1.8。然后将8.83gNbCl₅粉末在374g HCl (35%) 中的溶液和1490ml TiCl₄溶液(416g/L)缓慢滴入起始溶液中,同时用NaOH (32%) 将pH保持在1.8。反应完成后,通过加入NaOH (32%) 将pH调节至7.0,并将所得分散液的温度升高至80℃。然后,在保持pH恒定的同时,添加25.27g CaCl₂*2H₂O、50.85g去离子水和98.3g H₂O₂ (30%) 的水性混合物。反应在约1.5小时内完成。最后,将固体过滤,用去离子水洗涤,并在105℃下干燥数小时,从而获得涂覆有水合氧化钙的Nb-掺杂的氧化钛水合物粉末。将干燥的粉末在电炉中在850℃下煅烧7分钟。之后,将煅烧的粉末在还原性条件下(1%H₂气体)在700℃下再次煅烧10分钟。

[0076] 得到包含铌掺杂的二氧化钛的核颗粒和氧化钙的封装层的颜料。

[0077] 实施例2:

[0078] 具有CaO封装层的Nb-掺杂的TiO₂颗粒(Na₂CO₃-路线)

[0079] 在反应容器中将1.6L去离子水加热至约75℃的温度。用HCl (35%) 将溶液的pH调节至1.8。然后将8.83gNbCl₅粉末在374g HCl (35%) 中的溶液和1490ml TiCl₄溶液(416g/L)缓慢滴入起始溶液中,同时用NaOH (32%) 将pH保持在1.8。反应完成后,通过加入NaOH (32%) 将pH调节至7.0,并将所得分散液的温度升高至80℃。然后,在保持pH恒定的同时,添加25.27g CaCl₂*2H₂O、246g去离子水和24.65g Na₂CO₃的水性混合物。反应在约1.5小时内完成。最后,将固体过滤,用去离子水洗涤,并在105℃下干燥数小时,从而获得涂覆有水合氧化钙的Nb-掺杂的氧化钛水合物粉末。将干燥的粉末在电炉中在850℃下煅烧7分钟。之后,将煅烧的粉末在还原性条件下(1%H₂气体)在700℃下再次煅烧10分钟。

[0080] 得到包含铌掺杂的二氧化钛的核颗粒和氧化钙的封装层的颜料。

[0081] 比较例1:

[0082] 不具有封装层的Nb-掺杂的TiO₂颗粒

[0083] 在反应容器中将1.6L去离子水加热至约75℃的温度。用HCl (35%) 将溶液的pH调节至1.8。然后将8.83g NbCl₅粉末在374g HCl (35%) 中的溶液和1490ml TiCl₄溶液(416g/L)缓慢滴入起始溶液中,同时用NaOH (32%) 将pH保持在1.8。反应完成后,通过加入NaOH

(32%) 将pH调节至7.0。最后,将固体过滤,用去离子水洗涤,并在105℃下干燥数小时。将干燥的粉末在还原性条件下(4% H_2 气体)在710℃下煅烧30分钟。

[0084] 得到铈掺杂的二氧化钛颗粒。

[0085] 激光标记性能的评估:

[0086] 在行星式混合器 (ARV-310, Thinky Co.) 中,在真空下将0.06g根据实施例1和2以及比较例1的颜料与19.94g的PVC T-sol化合物 (Nippon Pigment Co.的产品) 混合。将混合物涂覆在0.1mm的PET膜上,并在180℃下干燥3分钟。每个测试件的总厚度约为0.5mm。基于涂料组合物的总重量,涂料组合物中颜料的浓度为0.3重量%。

[0087] 使用Iriotec®8825 (Merck KGaA的激光颜料,云母基材上的铈掺杂的氧化锡) 代替根据本发明的颜料作为激光吸收颜料制备进一步的对比样品 (比较例2)。基于涂料组合物的总重量,其含量也为0.3重量%。

[0088] 在标准条件下,用1064nm光纤激光器 (Panasonic Sunx的LP-V10U) 辐照涂覆的塑料膜,以形成测试格栅。

[0089] 最大输出:15W

[0090] 脉冲频率:20KHz-100KHz

[0091] 激光标记性能

	标记厚度	反应性	颜色
[0092] 比较例 1	优异	优异	蓝黑色
比较例 2	好	好	棕色
实施例 1	优异	优异	蓝黑色
实施例 2	优异	优异	蓝黑色

[0093] 实施例表明,当用作激光吸收添加剂时,根据本发明的颜料与在其上没有封装层的铈掺杂的二氧化钛颗粒表现出相同的优异的激光标记能力。激光标记的颜色为期望的蓝黑色。激光标记能力优于商业比较产品的激光标记能力。

[0094] 标记和测试样品的色彩特性的评估

[0095] 光稳定性测试:

[0096] 在行星式混合器 (ARV-310, Thinky Co.) 中,在真空下将2g根据实施例1和2以及比较例1的颜料与18g的PVC T-sol化合物 (Nippon Pigment Co.的产品) 混合。将混合物涂覆在0.1mm的PET膜上,并在180℃下干燥3分钟。每个测试片的总厚度约为0.5mm。

[0097] 制备3个具有相同尺寸和形状的测试片。用测色仪 (CR-400, Konica Minolta Co.) 测量试件的颜色。将试件彼此相邻地布置在样品板上。在测试片正上方45.5cm的距离处布置了发出人造太阳光的氙气灯 (XC-500, Seric Co.)。然后将每个测试片的一半用铝箔覆盖。然后,将每个测试片的未被铝箔覆盖的剩余区域暴露在氙气灯的光下 (30.000lux, 30分钟)。然后评估暴露在太阳光下和未暴露在太阳光下的部分区域之间的色差。色差表示为变量E (ΔE , 通过色度计通过使用每个试样的暴露和未暴露部分的 L^* , a^* , b^* 值计算得出)。

[0098] 光稳定性测试:

[0099]	实施例	ΔE
	实施例 1	0.8
[0100]	实施例 2	1.4
	比较例 1	4.9

[0101] 该测试表明,与包含未封装的铌掺杂的二氧化钛颗粒的聚合物化合物相反,包含本发明颜料的聚合物化合物没有显示出由于暴露于太阳辐射的显著的颜色变化。

[0102] 测试样品和标记的亮度:

[0103] 对应于上述激光标记的评估的程序准备样品。

[0104] 测量激光标记本身的亮度值 L^* (为了获得深色标记必须尽可能低)以及相应测试膜的透明度(透明度越高越好)。另外,涂层中含有激光添加剂的测试膜的色度数据(L^* , a, b)应尽可能为中性。

[0105] 比色测量各自在20mm x 20mm的样品上进行,用15W钒酸盐激光器(Trumpf VectorMark 5)标记,功率80%,速度2000mm/s,频率80kHz,线距50 μ m(交替模式)。用Konica Minolta CR-400测色仪进行比色评估。

[0106] 得到以下结果:

	材料	比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2
	激光标记的 L^*-值	53.8	64.2	59.9	60.2
	在白色背景上的测试膜的 L^*-值	85.6	87.6	85.9	85.5
[0107]	测试膜的 a-值	-1.1	-0.6	-1.0	-1.1
	测试膜的 b-值	3.0	5.2	3.3	3.1
	在黑色背景上的测试膜的 L^*-值	49.4	46.2	46.7	45.1
	透明度(以%计算)	42.3	47.3	45.6	47.3

[0108] 测试膜的透明度如下计算:

[0109] 透明度 = $[L^* \text{值(白色背景)} - L^* \text{值(黑色背景)}] / L^* \text{值(白色背景)} \times 100\%$

[0110] 实施例3-5

[0111] 硅树脂测试板上的激光标记:

[0112] 有机硅聚合物中的激光标记只能通过使用表现出固有激光活性的激光标记颜料来获得,因为有机硅聚合物在暴露于激光时无法碳化。根据本发明的颜料在有机硅聚合物板中测试。为此,制备了Silopren LSP 2530的硅树脂板,基于硅树脂板的重量,其具有0.1重量%(实施例3),0.3重量%(实施例4)和0.5重量%(实施例5)的根据本发明实施例1的颜料的含量。用15W钒酸盐激光器(Trumpf VectorMark 5),功率为99%,速度为1000mm/s,频率为16kHz标记硅树脂板。在每种情况下都制备一个几平方厘米大小的矩形。实施例4和5中,激光吸收率随激光吸收颜料含量的增加而增加,从而在浅色背景上形成对比度良好的质量优良的深色标记。

[0113] 在白色和黑色背景上的激光标记和测试板的 L^* 值与上述实施例1、2以及比较例1

和2类似地测量,除了使用包含激光吸收颜料的硅测试板代替在涂层中含有激光吸收颜料的涂覆的测试膜。

[0114] 得到以下结果:

[0115]

材料	实施例3	实施例4	实施例5
激光标记的L [*] -值	46.0	35.8	33.1
在白色背景上的测试膜的L [*] -值	76.8	75.7	76.0
在黑色背景上的测试膜的L [*] -值	45.8	57.0	63.3
透明度(以%计算)	40.3	24.7	16.8

[0116] 每个测试板均表现出清晰可见的深色激光标记,由此,根据实施例4和5的激光标记具有特别理想的良好对比度的深色。另外,测试板的透明度保持可接受,而测试板的颜色是非常期望的浅蓝白色。