

(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

17. Dezember 2015 (17.12.2015)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/188917 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/001058

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Mai 2015 (22.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 008 186.9 10. Juni 2014 (10.06.2014) DE

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: RUEGER, Reinhold; Schillerstrasse 11, 63322
Roedermark (DE). QUITTMANN, Ulrich; Alte
Hochheimer Strasse 37, 65439 Floersheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, 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) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LASER MARKABLE AND LASER WELDABLE POLYMER MATERIALS

(54) Bezeichnung : LASERMARKIERBARE UND LASERSCHWEISSBARE POLYMERE MATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to laser markable and laser weldable polymer materials which are characterized by comprising at least one tin oxide (FTP) doped with fluorine, as the absorber.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare und laserschweißbare polymere Materialien, die sich dadurch auszeichnen, dass sie als Absorber mindestens ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) enthalten.



WO 2015/188917 A1

Lasermarkierbare und laserschweißbare polymere Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare und laserschweißbare polymere Materialien, die sich dadurch auszeichnen, dass sie als Absorber
5 mindestens ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig z. B. Produktionsdaten, Chargennummern, Verfallsdaten, Barcodes, 2D-Codes, Firmenlogos,
10 Seriennummern, auf Kunststoffteilen aufgebracht werden. Wachsende Bedeutung gewinnt dabei die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern. Mit dieser Technik ist es möglich, Beschriftungen mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet,
15 ist sie dauerhaft abriebbeständig.

Da viele Kunststoffe für Laserlicht durchlässig sind, werden den Kunststoffen meist lasersensitive Mittel zugesetzt, die durch Absorption der Laserenergie im Kunststoffmaterial entweder direkt durch
20 Wechselwirkung mit dem Polymer oder indirekt mit einem zugesetzten Material eine lokale, gut sichtbare Verfärbung hervorrufen. Das lasersensitive Mittel kann ein organischer Farbstoff oder ein Pigment sein, welches das Laserlicht absorbiert. Für die Verfärbung kann es verschiedene Ursachen geben, z. B. die Zersetzung des Polymeren oder
25 der Absorber selbst wird von einer unsichtbaren in eine sichtbare Form umgewandelt. In der Regel kommt es zu einer Dunkelfärbung des Kunststoffs durch Karbonisierung in Folge der eingetragenen Laserenergie.

30 Es sind zahlreiche Additive für die Lasermarkierung von Kunststoffen bekannt. Für die Markierung mit Nd-YAG-Lasern (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser), YVO₄-Laser (Yttrium-Vanadat-Laser) und 1064 nm-Faserlaser eignen sich vorzugsweise Materialien, die Licht der Wellenlänge 1064 nm absorbieren und selbst nur eine geringe
35 Eigenfarbe aufweisen. Beispiele sind Kupferphosphate, Bismutoxid, Bismutoxichlorid, antimondotiertes Zinnoxid auf Glimmer oder Metalle. In

der EP 1377522 A2 werden Additive für die Lasermarkierung von Kunststoffen beschrieben, die aus einem kalziniertem Antimon-Zinn-Mischoxid bestehen, in welchem die Antimonkonzentration an der Oberfläche höher ist als in den Teilchen als Ganzes. Die Teilchengröße beträgt 0,1 - 10 μm , vorzugsweise 0,5 - 5 μm . Mit dem Additiv werden dunkle Markierungen auf hellen Hintergründen erhalten. Es ist aber nicht möglich helle Markierungen zu erhalten.

In der EP 1720712 A1 werden hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien beschrieben, die dotierte Zinnoxide, Antimonoxide oder Indiumoxide mit einer Partikelgröße von 1 - 100 nm enthalten und deren Transparenz bei einer Dicke von 2 mm mehr als 85 % beträgt und weniger als 3 % Haze 3 zeigen. Die erhaltenen Markierungen sind dunkel.

Auf bunten oder dunkel eingefärbten Kunststoffteilen sind dunkle Markierungen aber nur schwer zu erkennen. Beispiele für dunkle oder bunte Kunststoffteile sind Kabelisolierungen, Tastaturen oder dunkel gefärbte Kunststoffrohre. Hier ist eine helle, möglichst weiße Beschriftung gewünscht, weil diese vor dem dunklen Hintergrund wesentlich kontrastreicher erscheint als eine graue oder schwarze Markierung. Helle Markierungen können durch Aufschäumen von Kunststoffen mittels Laserbestrahlung erzeugt werden. Dies ist aber auf wenige Polymertypen beschränkt und führt zu einer starken Veränderung der Oberfläche durch die Schaumbildung. Die mechanische Festigkeit der Oberfläche wird damit vermindert.

Die WO 2011/085779 A1 beschreibt Materialien und ein Verfahren zur Erzeugung einer hellen Lasermarkierung. Dabei werden Partikel eingesetzt, die aus einem weißen Kern und einer vorzugsweise schwarzen oder grauen Hülle, die sich durch Laserbestrahlung entfärben lässt, bestehen. Die dunkle Hülle enthält Kohlenstoff, z. B. als Ruß.

Die in der WO 2011/085779 A1 beschriebenen Materialien haben alle den Nachteil, dass sie dunkelgrau bis schwarz sind und damit die farbliche Gestaltung der Kunststoffteile wesentlich eingeschränkt ist. Insbesondere

rote, blaue und grüne Farbtöne sind damit nicht oder nur eingeschränkt machbar.

5 Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Laseradditiven, die insbesondere auf farbigen oder dunklen Untergründen durch Laserbeschuss zu einer hellen bis weißen Markierung führen, welche auch unter mechanischer Belastung über einen langen Zeitraum erhalten bleibt.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Erzeugung von kontrastreichen und mechanisch stabilen Markierungen, vorzugsweise hellen Markierungen, auf bunten oder dunklen Kunststoffgegenständen zu finden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Additivs für die Lasermarkierung, das keine oder
15 nur eine geringe Eigenfarbe aufweist und unter Einwirkung von Laserlicht im damit dotierten Polymer sehr gute Markierungsergebnisse, insbesondere kontrastreiche und scharfe helle Markierungen auf buntem oder dunklem Grund liefert und in einer breiten Palette von Kunststoffen eingesetzt werden kann.

20 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Laseradditivs zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich bunt oder dunkel eingefärbte Kunststoffartikel durch Bestrahlung mit Laserlicht hell
25 markieren lassen, wenn der Kunststoff ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO), vorzugsweise ein feinteiliges FTO, in geringer Konzentration enthält.

30 Gegenstand der Erfindung ist somit ein lasermarkierbares polymeres Material, das sich dadurch auszeichnet, dass das Polymer als Absorber ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) enthält. Mit Hilfe des FTO ist es möglich helle und kantenscharfe Lasermarkierungen in dunklen und bunt eingefärbten Polymeren zu erzielen.

35 Ein elektrisch leitfähiges Zinnoxid, das mit Fluor dotiert ist, ist bereits aus der DE 40 06 044 A1 bekannt. Für die Wirkung des FTO als Laseradditiv

für eine helle Lasermarkierung ist insbesondere die Dotierung des Zinnoxids mit Fluor von Bedeutung. Der Gehalt an Fluor im fluordotierten Zinnoxid in der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 1 - 15 Mol%, insbesondere 3 - 10 Mol% bezogen auf das Zinnoxid.

5

Weiterhin kann auch die Teilchengröße das Markierungsergebnis beeinflussen. Kontrastreiche helle Markierungen mit hoher Kantenschärfe werden vorzugsweise dann erhalten, wenn die Teilchengröße (D_{90}) der Partikel kleiner 5 μm , vorzugsweise kleiner 2 μm , ist. Besonders bevorzugt sind Teilchengrößen von 1 μm . Die Teilchengröße wird in dieser Anmeldung mittels Laserbeugung (Malvern) bestimmt.

10

Bei farbigen oder dunklen lasermarkierbaren Polymeren bzw. Kunststoffen enthält das Polymer oder der Kunststoff neben dem Laseradditiv FTO ein oder mehrere Farbmittel. Ohne ein Farbmittel ist der Kunststoff hell und transparent bis opak. Auch ohne Farbmittel werden in Gegenwart des erfindungsgemäßen FTO helle Markierungen im Polymer erhalten, die dann aber wegen des geringen Kontrastes nur schwer zu erkennen sind.

15

Die Konzentration des Laseradditivs im Polymeren, vorzugsweise Thermoplasten, Duroplasten, Elastomeren, ist in der Regel abhängig von dem eingesetzten Polymermaterial.

20

Die Einsatzkonzentration des FTO für die helle Lasermarkierung beträgt vorzugsweise 0,01 – 1 %, insbesondere 0,05 – 0,5 %, bezogen auf den Kunststoff bzw. das Polymer. Wegen seiner geringen Eigenfarbe und hohen Transparenz des FTO werden die optischen Eigenschaften des mit FTO markierten Kunststoffs bzw. Polymers nur im geringen Maße durch das Laseradditiv beeinträchtigt. Der geringe Anteil an Laseradditiv verändert das Polymersystem unwesentlich und beeinflusst auch nicht dessen Verarbeitbarkeit.

25

30

Unter Einwirkung von Laserlicht zeigt das mit FTO dotierte Polymer eine helle Markierung mit hohem Kontrast und ausgeprägter Kantenschärfe. Das bei anderen Verfahren zur hellen Markierung auftretende

35

Aufschäumen und die damit einhergehende Aufrauung der Oberfläche wird nicht beobachtet.

5 Das erfindungsgemäße FTO hat vorzugsweise eine anzahlgewichtete Teilchengröße von vorzugsweise $< 5 \mu\text{m}$, gemessen am D_{90} mittels Laserbeugung, vorzugsweise $< 2 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$. Dabei bestehen die Pigmentpartikel vorzugsweise aus Aggregaten von Primärpartikeln mit weniger als 100 nm Durchmesser, vorzugsweise weniger als 50 nm Durchmesser.

10 Das FTO kann schon bei der Herstellung durch geeignete Prozessparameter als feinteiliges Pulver mit Teilchengrößen $< 5 \mu\text{m}$ gewonnen werden. Es ist aber auch möglich größere Partikel oder größere Aggregate mit Hilfe geeigneter Mühlen, z. B. Luftstrahlmühlen und/oder Perlmühlen, 15 feinzumahlen. Das bevorzugte Mahlverfahren für die Feinstmahlung ist die Perlmühle. Damit lassen sich kristalline Materialien und Aggregate in Suspension bis zu Teilchengrößen von 50 nm heruntermahlen.

20 Die Mahlung wird vorzugsweise in wässriger Suspension in Gegenwart eines oder mehrerer Dispergierhilfsmittel durchgeführt. Auf diesem Weg sind ca. 50 %ige wässrige Suspensionen des FTO zugänglich. Durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung lässt sich feinteiliges FTO als Pulver isolieren.

25 Alternativ ist auch die Überführung der feingemahlenen Pigmente aus der wässrigen Suspension in eine hydrophobe Zubereitung mit Hilfe geeigneter Emulgatoren oder Schutzkolloide möglich. Die erhaltene hydrophobe, pastöse oder feste Zubereitung des FTO kann dann in Lösungsmitteln redispergiert oder in Form von Chips direkt in den 30 Kunststoff eingearbeitet werden.

Auf Grund der geringen Einsatzkonzentrationen des feinteiligen FTOs in den Kunststoffzubereitungen ist es für die Dosierbarkeit vorteilhaft, zunächst eine stark verdünnte Zubereitung des FTOs herzustellen. Dabei 35 wird das FTO vorzugsweise mit einem inerten Stoff gestreckt, der keine Eigenfarbe hat und mit den Kunststoffen verträglich ist. Geeignete

Verdünnungsmittel sind z. B. gefällte Kieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren oder anorganische Füllstoffe wie Talkum, Kaoline oder Glimmer. Die Stoffe können vor der Feinmahlung zugesetzt werden oder auch danach.

5

In einer anderen vorteilhaften Ausführungsform wird zunächst ein Masterbatch des Kunststoffes mit einer höheren Konzentration des FTO hergestellt und dieser dann als Granulat in geringer Menge der Hauptmasse des Kunststoffes bei der Kunststoffverarbeitung zugesetzt.

10

Ferner können den Polymeren Farbmittel zugesetzt werden, die eine breite farbliche Variation zulassen, besonders in den Farben Rot, Grün und Blau. Geeignete Farbmittel sind insbesondere organische Pigmente und Farbstoffe.

15

Als Polymere Materialien sind insbesondere alle bekannten Kunststoffe, insbesondere Thermoplasten, ferner Duroplasten und Elastomere, geeignet, die z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete thermoplastische Polymere sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET), Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Styrol-Acrylnitril (SAN), Polycarbonat, Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren, Mischungen, und/oder Polymerblends, wie z.B. PC/ABS, MABS.

20

25

30

Geeignete duroplastische Polymere sind z.B. Polyurethan, Melaminharze, Polyester und Epoxydharze.

Die Einarbeitung des mit Fluor dotierten Zinnoxids kann z.B. durch Compoundierung, über ein Masterbatch, über Pasten oder durch die direkte Zugabe beim formgebenden Verarbeitungsschritt (Direktpigmentierung) erfolgen. Dem Polymeren, vorzugsweise einem Kunststoffgranulat, können bei der Einarbeitung des Absorbers

35

gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, wie z. B. solche ausgewählt aus der Gruppe der Prozesshilfsmittel, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Füllstoffe und farbgebende Pigmente, zugegeben werden. Die laborgemäße Herstellung der dotierten Kunststoffgranulate erfolgt in der Regel so, dass in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit ein oder mehreren Dispergierhilfen benetzt und danach der Absorber und erforderliche Farbpigmente zugesetzt und untergemischt werden. In der industriellen Praxis erfolgt die Einfärbung und Additivierung des Polymeren in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Dazu werden Farbpigmente und Additive unter hoher Scherung in Extrudern (üblicherweise gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder) in dem geschmolzenen Kunststoff dispergiert. Die Kunststoffschmelze tritt durch eine Lochplatte am Extruderkopf aus und wird durch geeignete Folgeeinrichtungen (z.B. Strangabschlagverfahren oder Unterwasser-granulierung) zu Granulat verarbeitet. Das so erhaltene Granulat kann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine weiterverarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen eine sehr homogene Verteilung des Absorbers. Anschließend findet die Lasermarkierung mit einem geeigneten Laser statt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen dotierten polymeren Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass ein polymeres Material mit dem Absorber gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird.

Neben den hervorragenden optischen Eigenschaften, Kontrast und Kantenschärfe, ermöglicht das feinteilige FTO schnelle Markierungen mit hohen Pulsraten und verfügt über ein großes Prozessfenster bezogen auf die Lasereinstellungen. Über die Einstellung der Laserparameter lässt sich darüber hinaus die Helligkeit der Markierung bis hin zu dunklen Markierungen gezielt steuern. Allein über die Steuerung der Laserparameter sind detailreiche Halbtonbilder zugänglich. Das Verfahren zur Bilderzeugung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Beschriftung des Polymeren mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd:YAG-Lasers, YVO₄-Lasers oder 1064 nm-Faserlasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z.B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Der verwendete Laser hat im Allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 μ m, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 μ m. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10,6 μ m) und Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimer-laser weisen folgende Wellenlängen auf: F₂-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm), YVO₄-Laser, 1064 nm-Faserlaser oder CO₂-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm². Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

Das Laserschweißen erfolgt in der Weise, dass ein lasertransparentes Material mit einem laserabsorbierenden Material verschweißt wird. Als laserabsorbierendes Material kann das FTO in Konzentrationen von 0,001 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,001 bis 7 Gew.% und insbesondere 0,01 bis 3 Gew. %, bezogen auf das Polymer zugesetzt werden. Für das Laserschweißen eignen sich vorzugsweise CW Dioden-laser oder Nd:YAG

Laser bei Wellenlängen von 800 – 1100 nm vorzugsweise von 808 - 1080 nm. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 200 J/cm², vorzugsweise 0,5 J/cm² bis 150 J/cm².

5

Die Verwendung des erfindungsgemäß dotierten Polymeren kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Schweißverfahren oder Druckverfahren zur Beschriftung oder zum Fügen von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile aus dem erfindungsgemäßen Polymeren in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäß dotiertem Polymeren bestehen, können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Polymersystem bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, und hygienisch rein beim Markierungsprozess aufbringbar, sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Weiterhin findet das erfindungsgemäße Polymersystem Anwendung in der Medizintechnik, beispielsweise bei der Markierung von Petrischalen, Microtiterplatten, Einmalspritzen, Ampullen, Probenbehälter, Versorgungsschläuche und medizinische Auffangbeutel bzw. Vorratsbeutel.

10

15

20

25

30

35

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder Ohrmarken. Über ein Barcodesystem werden die Informationen gespeichert, welche spezifisch dem Tier zugehörig sind. Diese können bei Bedarf wieder mit Hilfe eines Scanners abgerufen werden. Die Beschriftung muss sehr dauerhaft werden, da die Marke teilweise über mehrere Jahre an den Tieren verbleiben.

Die Lasermarkierung von Formmassen, Halbzeugen und Fertigteilen, die aus dem erfindungsgemäßen Polymer bestehen, ist somit möglich.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Pulvermischung aus 47,5 g wasserfreiem Zinn(II)chlorid, 22 g Soda (wasserfrei), 5 g Natriumfluorid und 43 g Natriumchlorid werden in einer Kugelmühle mit 3,2 kg Stahlkugeln 30 min trocken gemahlen. Dabei setzt sich das Zinn(II)chlorid mit Natriumfluorid und Soda zu nanoskaligem fluordotiertem Zinnoxid um. Anschließend wird die Mischung in einem Tiegel auf 400 °C erhitzt, abgekühlt und nacheinander mit Salzsäure und mehrfach mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Pigmentteig wird bei 110 °C getrocknet und anschließend zu feinem Pulver vermahlen. Von dem Pigmentpulver wird die Teilchengröße mit Hilfe der Laserbeugung (Malvern 2000) und der Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Die mittlere anzahlgewichtete Teilchengröße der Pigmentpartikel beträgt 560 nm, das $D_{90}=1,2\text{ }\mu\text{m}$, die Größe der Primärteilchen in den Aggregaten liegt im Mittel bei 40 nm.

Beispiel 2 : Herstellung einer hydrophoben feinteiligen Pigmentzubereitung

Fluordotiertes Zinn(II)oxid (FTO) aus Beispiel 1 wird in einer Perlmühle mit Zirkonperlen in schwach saurer wässriger Suspension (pH=2) feinstgemahlen. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,07 μm (REM). 100 ml der ca. 20 %igen Suspension werden mit 15 g polymerem Schutzkolloid (statistisches Laurylmethacrylat/Hydroxymethylmethacrylat-Copolymer, Molmasse ca. 5000) versetzt. Die Mischung wird mittels Ultraschall oder einem Hochdruckhomogenisator emulgiert.

Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen. Man erhält einen pastösen Rückstand, der aus feinteiligem FTO und Schutzkolloid besteht. Von dieser Zubereitung werden 1 g mit 5 kg PP-Granulat (Metocene X50081, Fa. Basell) vermischt. Proben der Mischung werden im Spritzguss zu 1,5 mm dicken Platten verarbeitet. Die Kunststoffplatten haben eine rote Farbe, mit einer achtfachen Lupe sind keine Partikel erkennbar. Nach der Beschriftung mit einem 12 W Nd:YAG Laser (Fa. SHT bei 300 mm/s und 0,03 mm Strahlbreite; 40-90 % Lampenenergie und einer Frequenz von 5-15kHz) zeigen die Platten eine helle Beschriftung mit hohem Kontrast.

Beispiel 3

1 kg PP-Granulat (Metocene 648T, Fa. Basell) werden mit 2 g Dispergierhilfe (Process-Aid 24, Fa. Colormatrix) im Trommelmischer benetzt. Anschließend werden 5 g des Pigmentes aus Beispiel 1 und 1 g organisches grünes Farbpigment (PV Fast Echtgrün GG01, Fa. Clariant) zugegeben und 2 min im Trommelmischer untergemischt. Die erhaltene Mischung wird im gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder unter hoher Scherung bei 250-260 °C Manteltemperatur compounding, durch eine Lochdüse zu einem Strang geformt, im Wasserbad abgekühlt und durch ein rotierendes Messer granuliert. Der erhaltene Compound wird bei 100 °C 1h getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine zu Plättchen mit den Abmessungen 60 mm x 90 mm x 1,5 mm (BxHxT) verarbeitet. Die Kunststoffplättchen werden anschließend mit einem gepulsten YVO₄-Laser mit 1064 nm Wellenlänge und einer maximalen Ausgangsleistung von 10,5 W lasermarkiert. Das Testraster variiert die Geschwindigkeit zwischen 500 und 5000 mm/s und die Frequenz zwischen 20 und 100 kHz. Es werden gefüllte Flächen mit einem Linienabstand von 50 µm und darüber hinaus Linienschrift gelasert. Es werden stabile helle Lasermarkierungen bis zu einer Geschwindigkeit von 3000 mm/s erhalten. Die Linienmarkierung ist sehr definiert und detailgetreu und bestätigt die homogene Verteilung des Additivs. Unter einer 12-fachen Lupe sind keine Partikel zu erkennen.

Beispiel 4 (Vergleich): Herstellung von Zinnoxid ohne Fluordotierung

Mit dem Verfahren nach Beispiel 1 wird feinteiliges Zinndioxid ohne F-Dotierung hergestellt. Dazu wird eine Mischung aus 47,5 g wasserfreiem Zinn(II)chlorid, 31 g Soda (wasserfrei), und 43 g Natriumchlorid in einer Kugelmühle mit 3,2 kg Stahlkugeln 30 min trocken gemahlen.

Anschließend wird die Mischung in einem Tiegel auf 400 °C erhitzt, abgekühlt und nacheinander mit Salzsäure und mehrfach mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Pigmentteig wird bei 110 °C getrocknet und anschließend zu feinem Pulver vermahlen. Die mittlere anzahlgewichtete Teilchengröße der Pigmentpartikel beträgt 630 nm, das $D_{90}=1,4\text{ }\mu\text{m}$. Das Pigment wird wie in Beispiel 3 beschrieben in den Kunststoff eingebracht und zu Plättchen verarbeitet. Diese werden wie beschrieben mit dem Laser belichtet. Es wird eine schwache, kaum erkennbare helle Markierung erhalten.

Beispiel 5 (Vergleich): Herstellung von mit Fluor dotiertem Zinnoxid mit größeren Partikeln

Fluordotiertes Zinnoxid wird gemäß Beispiel 1 der DE 40 06 044 A1 aus Zinn(II)oxid und Zinn(II)fluorid hergestellt. Es wird ein bräunliches Pulver erhalten, dass nach dem Mahlen in einer Perlmühle eine mittlere anzahlgewichtete Teilchengröße von 2 μm und ein $D_{90}=9\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

Das erhaltene Pigment wird wie in Beispiel 3 beschrieben zu Kunststoffplatten verarbeitet und mit dem Laser belichtet. Man erhält eine dunkle, in feinen Elementen unregelmäßige Markierung, die beim Betrachten mit einer 12-fachen Lupe aus dunkel markierten Punkten besteht. Bei Belichtung mit höherer Intensität wird die Oberfläche stark aufgeraut.

Patentansprüche

- 5 1. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Absorber mindestens ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) enthalten.
- 10 2. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Fluor im FTO 1 - 15 Mol% bezogen auf das Zinnoxid beträgt.
- 15 3. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das FTO eine anzahlgewichtete Teilchengröße von $< 5 \mu\text{m}$, gemessen am D_{90} mittels Laserbeugung aufweist.
- 20 4. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das FTO aus Aggregaten von Primärpartikeln mit weniger als 100 nm Durchmesser besteht.
- 25 5. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Laseradditiv in Konzentrationen von 0,01 bis 1 Gew.% bezogen auf das Polymer eingesetzt wird.
- 30 6. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Thermoplast, Duroplast oder Elastomer ist.
- 30 7. Lasermarkierbare und/oder laserschweißbare Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zusätzlich eine oder mehrere Farbpigmente und/oder Farbstoffe enthält.
- 35 8. Verfahren zur Herstellung von lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Polymeren nach einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des FTO durch Compoundierung, über ein Masterbatch oder über Pasten oder durch die direkte Zugabe dem Polymer gleichzeitig oder nacheinander erfolgt und gegebenenfalls eine oder mehrere Additive zugesetzt werden und dann das Polymer unter Wärmewirkung verformt wird.

5

9. Verwendung der lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Material zur Herstellung von Formmassen, Halbzeugen, Fertigteilen und zur Bilderzeugung.

10

10. Formmassen, Halbzeuge und Fertigteile bestehend aus dem lasermarkierbaren und laserschweißbaren Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/22
ADD.

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)
C08K

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/029677 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ROSENBERGER SILVIA [DE]; KIESER MANFRED [DE];) 23 March 2006 (2006-03-23) claims 1-15 -----	1-10
A	WO 2006/042623 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ROSENBERGER SILVIA [DE]) 27 April 2006 (2006-04-27) claims 1-14 -----	1-10
A	EP 0 448 946 A2 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 2 October 1991 (1991-10-02) cited in the application examples 1-3, 7, 9 -----	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

1 July 2015

Date of mailing of the international search report

17/07/2015

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

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/001058

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006029677 A1	23-03-2006	DE 102004045305 A1 WO 2006029677 A1	23-03-2006 23-03-2006
WO 2006042623 A1	27-04-2006	AT 403512 T CN 101043970 A DE 102004051246 A1 EP 1802420 A1 JP 5221139 B2 JP 2008517112 A KR 20070067154 A US 2008004363 A1 WO 2006042623 A1	15-08-2008 26-09-2007 04-05-2006 04-07-2007 26-06-2013 22-05-2008 27-06-2007 03-01-2008 27-04-2006
EP 0448946 A2	02-10-1991	DE 4006044 A1 EP 0448946 A2	29-08-1991 02-10-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K3/22
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/029677 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ROSENBERGER SILVIA [DE]; KIESER MANFRED [DE];) 23. März 2006 (2006-03-23) Ansprüche 1-15	1-10
A	WO 2006/042623 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ROSENBERGER SILVIA [DE]) 27. April 2006 (2006-04-27) Ansprüche 1-14	1-10
A	EP 0 448 946 A2 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3, 7, 9	1-10



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2015

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

Scheid, Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/001058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006029677 A1	23-03-2006	DE 102004045305 A1	23-03-2006
		WO 2006029677 A1	23-03-2006

WO 2006042623 A1	27-04-2006	AT 403512 T	15-08-2008
		CN 101043970 A	26-09-2007
		DE 102004051246 A1	04-05-2006
		EP 1802420 A1	04-07-2007
		JP 5221139 B2	26-06-2013
		JP 2008517112 A	22-05-2008
		KR 20070067154 A	27-06-2007
		US 2008004363 A1	03-01-2008
		WO 2006042623 A1	27-04-2006

EP 0448946 A2	02-10-1991	DE 4006044 A1	29-08-1991
		EP 0448946 A2	02-10-1991
