



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 991 523 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.10.2002 Patentblatt 2002/42

(21) Anmeldenummer: **98929407.9**

(22) Anmeldetag: **30.05.1998**

(51) Int Cl.7: **B41M 5/36**, B41M 5/26

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/03250

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/058805 (30.12.1998 Gazette 1998/52)

(54) **LASERMARKIERBARE KUNSTSTOFFE**

PLASTICS WHICH CAN BE LASER-MARKED

PLASTIQUES PERMETTANT LE MARQUAGE AU LASER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FI FR GB IT

(30) Priorität: **19.06.1997 DE 19726136**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(73) Patentinhaber: **MERCK PATENT GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **DELP, Reiner**
D-64293 Darmstadt (DE)

- **SOLMS, Jürgen**
D-64319 Pfungstadt (DE)
- **EDLER, Gerhard**
D-65468 Trebur (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 367 629 **WO-A-95/30716**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 991 523 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein oder mehrere intrinsisch lasermarkierbare Polymere in Form von mikrovermahlenden Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1-100 µm enthält.

[0002] Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

[0003] Viele Kunststoffe, wie z.B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyoxymethylen (POM), Polyurethan (PUR), Polyester, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit dem Laser markieren. Ein CO₂-Laser, der Licht im Infrarotbereich bei 10,6 µm aussendet, bewirkt bei Polyolefinen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung, da der Absorptionskoeffizient der zu verarbeitenden Kunststoffe bei diesen Wellenlängen nicht hoch genug ist, um einen Farbumschlag im polymeren Material zu induzieren. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z. B. Absorber, zuzugeben.

[0004] Aus dem Artikel "Pearl Lustre Pigments-Characteristics und Functional Effects" in Speciality Chemicals, Mai 1982, Vol.2, Nr. 2 ist die Verwendung von Perlglanzpigmenten für die Lasermarkierung bekannt. Perlglanzpigmente haben aber den Nachteil, daß sie die koloristische Beschaffenheit des Kunststoffes sehr stark verändern, was oft unerwünscht ist.

[0005] Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

[0006] In der EP 0 190 997 A werden Laser-beschriftbare Formmassen, u.a. PE oder PS, dadurch hergestellt, daß man dem hochmolekularem organischem Material mindestens ein anorganisches Pigment zusetzt.

[0007] In der EP 0 330 869 werden PBT und PET mit TiO₂ und Ruß versetzt. Die Beschriftung ist dunkel auf hellem Grund. Die Verwendung von Ruß und/oder Graphit als Absorber bei der Lasermarkierung von Polyester ist aus der EP 0 485 181 bekannt.

[0008] Die für die Lasermarkierung bekannten Füllstoffe besitzen aber entweder den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich, d.h. lesbar, ist oder daß, wie z. B. bei Kaolin, die Markierung sehr schwach ist und erst bei hohen Einsatzmengen des Zuschlagstoffes gut sichtbar wird.

[0009] In der DE 195 36 047 wird die Verwendung von Polycarbonat, welches aufgrund seiner amorphen Struktur selber nur schlecht lasermarkierbar ist, in einer Polymermatrix eines Polyalkylenterephthalats beschrieben. Durch Absorption von Laserenergie können in der Polymermatrix eines Polyalkylenterephthalats dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund erreicht werden.

[0010] Neben den oben genannten Kunststoffen gibt es aber auch Polymere, die ohne Zusatz von Additiven dunkel und sehr kontrastreich mittels eines Lasers markierbar sind. Hierzu zählen z. B. PET, Butadien-Styrol (ABS), Polystyrol, Polyphenylether (PPO), Liquid Crystal Polymers (LCP), Polyphenylensulfid, Polyarylate, Polyarylsulfide, Polyarylsulfone, Polyaryletherketone sowie deren Blends.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine Lasermarkierung mit hohem Kontrast ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe bzw. die Eigenschaften des zu markierenden vorgefärbten Kunststoffes besitzen oder diese nicht oder nur unwesentlich beeinflussen.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein schwer belaserbarer Kunststoff sich sehr gut markieren läßt, wenn man dem Kunststoff z.B. eines der vorgenannten intrinsisch markierbaren Polymere in feiner Verteilung zusetzt. Die intrinsische Markierbarkeit des Polymers wird somit auf den Kunststoff übertragen, der dieses Verhalten nicht oder nur in geringem Maße aufweist. Ein derart dotierter Kunststoff zeigt nach dem Laserbeschuß kontrastreiche und kantenscharfe Markierungen selbst bei geringen Laserintensitäten.

[0013] Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß schwer belaserbare Kunststoffe ein oder mehrere intrinsisch lasermarkierbare Polymere in Form von mikrovermahlenden Par-

tikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 100 µm enthalten.

[0014] Durch den Zusatz von mikrovermahlenden, intrinsisch markierbaren Polymeren als Absorber in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erzielt. Die Konzentration der intrinsisch markierbaren Polymere im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem und dem verwendeten Laser.

[0015] Geeignete Polymere bzw. Polymergemische sind alle bekannten gut belaserbaren Kunststoffe wie z. B. PET, ABS, Polystyrol, PPO, Polyphenylensulfid, Polyphenylsulfon, Polyimidsulfon, LCPs.

[0016] Insbesondere geeignet sind mikrovermahlene Thermoplaste mit einem sehr hohen Schmelzbereich von > 300 °C. Die Kantenschärfe der Markierung wird insbesondere durch die Partikelgröße der mikrovermahlenden Polymere bestimmt. Vorzugsweise weisen die Polymere Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 50 µm, insbesondere von 1 bis 20 µm auf.

[0017] Das Markierungsergebnis wird positiv beeinflusst, wenn das intrinsisch markierbare Polymer als weiteren Absorber ein lichtsensitives Pigment, wie z. B. einen Füllstoff, ein leitfähiges Pigment und/oder ein Effektpigment, enthält. Durch die Zugabe eines weiteren Absorbers wird der Kontrast in Abhängigkeit des verwendeten Kunststoffsystems verstärkt. Die Zusatzmenge an lichtsensitivem Pigment sollte zwischen 0,1 und 90 % betragen.

[0018] Besonders geeignete licht-sensitive Pigmente sind Füllstoffe, wie z. B. TiO₂ und SiO₂, und Schichtsilikate. Als silikatische Plättchen kommen dabei insbesondere helle bzw. weiße Glimmer in Betracht. Selbstverständlich können auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit und Biotit, synthetischer Glimmer, Talk- und Glasschuppen verwendet werden. Unter Effektpigment sind alle bekannten Glanz-, Metall- und Perlglanzpigmente zu verstehen, wie sie z. B. von den Firmen Mearl, Eckart-Werken und Merck KGaA vertrieben werden. Geeignete leitfähige Pigmente sind z. B. die unter dem Handelsnamen Minatec® vertriebenen Pigmente der Fa. Merck KGaA. Hierbei handelt es sich um plättchenförmige TiO₂/Glimmerpigmente, die als leitfähige Schicht eine äußere Schicht aus Zinn-/Antimonoxid enthalten. Als geeignete licht-sensitive Pigmente sind weiterhin die Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate und Phosphate von Metallen, wie z. B. Kupfer, Bismuth, Zinn, Zink, Silber, Antimon, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom hier zu nennen. Hierbei ist insbesondere die Verwendung von Antimon, Bismutoxichlorid und basischem Kupfer(II)-hydroxidphosphat zu erwähnen. Besonders bevorzugt ist hierbei ein Produkt, wie es durch Erhitzen von blauem Cu(II)orthophosphat (Cu₃(PO₄)₂·3 H₂O) auf 100 bis 200 °C entsteht und die chemische Summenformel 4 CuO·P₂O₅·H₂O oder Cu₃(PO₄)₂·Cu(OH)₂ aufweist. Weitere geeignete Kupferphosphate sind 6 CuO·P₂O₅·3 H₂O, Cu₃(PO₄)₂·3 Cu(OH)₂, 5 CuO·P₂O₅·3 H₂O, Cu₃(PO₄)₂·2 Cu(OH)₂·H₂O, 4 CuO·P₂O₅, 4 CuO·P₂O₅·3H₂O, 4 CuO·P₂O₅·1,5 H₂O, 4 CuO·P₂O₅·1,2 H₂O.

[0019] Eine Verbesserung der Lasermarkierbarkeit wird auch erreicht, wenn neben dem intrinsisch markierenden Polymer eine oder mehrere o.g. licht-sensitive Pigmente als weitere Komponente dem Kunststoff beigefügt wird. Dabei sollte der Gewichtsanteil aller Absorber im Kunststoff in Kombination mit den mikrovermahlenden Polymeren insgesamt 10 Gew.% bezogen auf das Kunststoffsystem nicht übersteigen. Vorzugsweise enthält der Kunststoff 0-5 Gew.% an lichtsensitiven Pigmenten, insbesondere 0-1 Gew.%. Das Mischungsverhältnis der lichtsensitiven Pigmente mit den mikrovermahlenden Polymeren unterliegt hierbei keiner Beschränkung.

[0020] Ferner können dem schwer belaserbaren Kunststoff auch Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.

[0021] Die Zugabe der lichtsensitiven Pigmente und/oder Farbpigmente erfolgt vorzugsweise zusammen mit den Polymeren, prinzipiell ist aber auch die separate Zugabe möglich. Es kann auch ein Gemisch verschiedener lichtsensitiver Pigmente dem Kunststoff zugesetzt werden.

[0022] Vorzugsweise wird bei der Markierung energiereiche Strahlung eingesetzt, im allgemeinen, im Wellenlängenbereich von 150 nm bis 10600 nm, insbesondere im Bereich 150 nm bis 1100 nm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10600 nm), Nd:YAG-Laser (1064 nm bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser (Excimer-Laser) erwähnt. Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 nm bzw. 532 nm) und CO₂-Laser (10600 nm) eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm².

[0023] Alle bekannten nur sehr schlecht lasermarkierbaren Kunststoffe, wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH oder Saechtling Kunststoff Taschenbuch beschrieben werden, können durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere für die Lasermarkierung Anwendung finden. Solche Kunststoffe sind z.B. Duroplaste, Polyethylen (PE-HD, PE-LD, PE-LLD), Polypropylen (PP), Polyester, Polyacetal, Polyamide (PA), Polyurethane (PUR), Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylacetal, Polystyrol, Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), und ihre Copolymere und/oder deren Mischungen. Insbesondere sind Polyolefine, Polyurethane, Polyoxymethylene und Polyamide aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften, den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden und ihrer schlechten Lasermarkierbarkeit für die Dotierung mit den erfindungsgemäßen Polymeren geeignet.

[0024] Die Einarbeitung des mikrovermahlenden Polymers in den Kunststoff erfolgt nach den für Pigmente und Füllstoffe bekannten Verfahren. Anschließend wird der pigmentierte Kunststoff dann unter Wärmeeinwirkung verformt. Bei der Wahl des zu vermahlenden intrinsisch markierbaren Polymers ist zu beachten, daß die Partikelstruktur nach der

Einarbeitung erhalten bleibt, d. h., die Partikel sollten nicht in der Schmelze löslich sein, bzw. mit aufschmelzen. Dies wird erreicht durch entsprechende Abstimmung der Schmelzbereiche des Kunststoffsystems mit dem des mikrovermahlenden Polymers.

5 **[0025]** Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung des mikrovermahlenden Polymers gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren, optische Aufheller, Farbpigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Flammschutzadditive, Antistatika und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Neben den üblicherweise eingesetzten Hilfsstoffen können noch weitere, hier nicht erwähnte Additive, dem Kunststoff zugesetzt werden. Das Vorhandensein weiterer Zusätze im bestehenden Kunststoffsystemen kann allerdings einen Einfluß auf das Markierergebnis ausüben.

10 **[0026]** Die Herstellung der Kunststoffgranulat-/ Polymer-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt wird und danach die mikrovermahlenden Polymere zugesetzt und untergemischt werden. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgußmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen meist eine sehr homogene Verteilung der Polymere bzw. des Polymergemisches. Zuletzt findet die Lasermarkierung, vorzugsweise mit einem Nd:YAG-Laser, statt.

15 **[0027]** Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd:YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem CO₂- oder einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des intrinsisch markierenden Polymers aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden durch die Laserparameter, wie die Bestrahlungszeit und Bestrahlungsleistung bestimmt. Die Leistung der verwendeten Lasers hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

20 **[0028]** Die Verwendung des erfindungsgemäß dotierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Gehäusen, Leitungen, Tastenkappen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, kann selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht erfolgen. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeuggereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Ausweiskarten und Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder Ohrmarken. Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

35 **[0029]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen.

40 **Beispiele**

Beispiel 1

[0030]

45

99 Teile	Polypropylen (Stamylan PPH 10 der Fa. DSM)
1 Teil	Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 25 µm

50 **[0031]** Die Komponenten werden physikalisch gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 und 1064 nm Wellenlängen zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

Beispiel 2

55 **[0032]**

99,5 Teile	Polypropylen (Stamylan PPH 10)
0,5 Teil	Polyphenylensulfon vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

EP 0 991 523 B1

[0033] Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

5 Beispiel 3

[0034]

10

99 Teile	Polyamid 6 (Ultramid B3K der Fa. BASF)
1 Teil	Polyimidsulfon vermahlen auf Teilchengröße < 15 µm

[0035] Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine tiefschwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

15

Beispiel 4

[0036]

20

99,6 Teile	Polyamid 6 (Ultramid B3K)
0,4 Teile	Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

[0037] Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

25

Beispiel 5

[0038]

30

99 Teile	Polyoxymethylen (Delrin der Fa. Du Pont)
1 Teil	Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 5 µm

[0039] Die Komponenten werden gemischt und mittels einer Spritzgußmaschine homogenisiert und zu Plättchen geformt. Die Beschriftung mit einem Nd:YAG-Laser zeigt über einen weiten Einstellbereich eine schwarze kontrastreiche Markierung mit glatter Oberfläche.

35

Beispiel 6

40

[0040]

45

99 Teile	ungesättigtes Polyesterharz (Palatal der Fa. BASF)
1 Teil	Polyphenylensulfid vermahlen auf Teilchengröße < 10 µm

[0041] Das Polyphenylensulfid wird in das flüssige Polyestergießharz homogen eingerührt. Nach Zugabe von Beschleuniger (Co-Octoat) und Härter (Cyclohexanonperoxid) wird die Mischung in eine Form gegossen. Nach der Aushärtung erhält man ein Formteil, welches mittels Nd:YAG-Laser schwarz und kontrastreich markierbar ist.

50

Beispiel 7

[0042] 99 Teile Polysulfon (Ultrason der Fa. BASF) werden zusammen mit 1 Teil Glimmer mittels Extruder compoundingiert. Das Compound wird mikrovermahlen auf eine Teilchengröße von < 10 µm. Von dem so erhaltenen Pulver werden 0,5 % einem PMMA zugesetzt. Diese Mischung wird auf einem Extruder zu Platten verarbeitet, welche schwarz und kontrastreich mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 und 1.064 nm Wellenlänge markierbar sind.

55

Beispiel 8

[0043] 96 Teile Polyphenylensulfid werden analog Beispiel 7 mit 4 Teilen basischem Kupferphosphat compoundiert. Mit dem mikrovermahlenden Pulver dieser Mischung erhält man mit einem Nd:YAG-Laser bereits bei einer Zugabe von je 0,4 % in üblicherweise nicht lasermarkierbaren Kunststoffen, wie.

- (a) Polyethylen (PE)
- (b) Polypropylen (PP)
- (c) Polyamid (PA)
- (d) Polymethylmethacrylat (PMMA)
- (e) Polyurethan (PUR)
- (f) Polyoxymethylen (POM)

tiefschwarze kontrastreiche und kantenscharfe Markierungen.

Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein schwer lasermarkierbarer Kunststoff als Absorbermaterial ein intrinsisch laser-markierbares Polymer in Form von mikrovermahlenden Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 - 100 µm enthält.
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Absorbermaterial ein hochtemperaturfester Kunststoff ist.
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Absorbermaterial Polyphenylensulfid, Polysulfon, Polyarylat, Polyimid, flüssigkristalline Polymere (LCPs), PET, ABS, Polystyrol, PPO, Polyphenylsulfon, Polyimidsulfon oder deren Gemisch ist.
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des Absorbermaterials bezogen auf das Kunststoffsystem 0,1 - 10 Gew.% beträgt.
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Teilchenstruktur des intrinsisch markierbaren Polymers im Kunststoff erhalten bleibt.
6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Absorbermaterial zusätzlich als weiteren Absorber ein oder mehrere lichtensitive Pigmente enthält.
7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das lichtensitive Pigment ein Füllstoff, natürlicher oder synthetischer Glimmer, Kupferphosphat, ein Effektpigment, ein leitfähiges Pigment, ein Metallnitrat, Metallsulfat, Metallsulfid, Metalloxid, Talk- und Glasschuppen, Antimon, Bismutoxichlorid, oder basisches Kupfer(II)hydroxidphosphat ist.
8. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der lichtsensitiven Pigmente im Kunststoff 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, beträgt.
9. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der schwer belaserbare Kunststoff Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyoxymethylen, Polyester, Polymethylmethacrylat, Polyurethan oder deren Copolymer ist.
10. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
11. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Lasern markiert werden.
12. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.

Claims

- 5 1. Laser-markable plastics, **characterised in that** a plastic which is difficult to laser-mark comprises, as absorber material, an intrinsically laser-markable polymer in the form of microground particles having a particle size of 0.1 -100 μm .
- 10 2. Laser-markable plastics according to Claim 1, **characterised in that** the absorber material is a plastic which is solid at high temperatures.
- 15 3. Laser-markable plastics according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the absorber material is polyphenylene sulfide, polysulfone, polyarylate, polyimide, liquid-crystalline polymers (LCPs), PET, ABS, polystyrene, PPO, polyphenylene sulfone, polyimide sulfone or a mixture thereof.
- 20 4. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the proportion of the absorber material, based on the plastic system, is 0.1 - 10% by weight.
- 25 5. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the particle structure of the intrinsically markable polymer is retained in the plastic.
- 30 6. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the absorber material additionally comprises, as further absorber, one or more light-sensitive pigments.
- 35 7. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 6, **characterised in that** the light-sensitive pigment is a filler, natural or synthetic mica, copper phosphate, an effect pigment, a conductive pigment, a metal nitrate, metal sulfate, metal sulfide, metal oxide, talc and glass flakes, antimony, bismuth oxychloride, or basic copper(II) hydroxide phosphate.
- 40 8. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 7, **characterised in that** the proportion of the light-sensitive pigments in the plastic is from 0 to 5% by weight, based on the plastic system.
- 45 9. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 8, **characterised in that** the plastic which is difficult to laser-treat is polyethylene, polypropylene, polyamide, polyoxymethylene, polyester, polymethyl methacrylate, polyurethane or a copolymer thereof.
- 50 10. Laser-markable plastics according to one of Claims 1 to 9, **characterised in that** they additionally comprise coloured pigments.
- 55 11. Use of the laser-markable plastics according to Claim 1 as material for the production of mouldings which are marked with the aid of lasers.
- 60 12. Moulding consisting of the laser-markable plastic according to Claim 1.

Revendications

- 45 1. Matières plastiques marquables au laser, **caractérisées en ce qu'**une matière plastique difficilement marquable au laser contient comme matériau absorbant un polymère intrinsèquement marquable au laser sous forme de particules micropulvérisées avec une taille de particule de 0,1 - 100 μm .
- 50 2. Matières plastiques marquables au laser selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le matériau absorbant est une matière plastique résistant aux températures élevées.
- 55 3. Matières plastiques marquables au laser selon la revendication 1 ou 2, **caractérisées en ce que** le matériau absorbant est un polyphénylène sulfure, une polysulfone, un polyarylate, un polyimide, un polymère cristallin liquide (LCPs), un PET, un ABS, un polystyrène, un PPO, une polyphénylène sulfone, une polyimide sulfone ou leurs mélanges.
- 60 4. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisées en ce que** la pro-

portion de matériau absorbant par rapport au système de matière plastique est de 0,1 - 10% en poids.

- 5
- 6
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisées en ce que** la structure de particule du polymère intrinséquement marquable reste maintenue dans la matière plastique.
 6. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisées en ce que** le matériau absorbant contient de manière additionnelle un ou plusieurs pigments photosensibles comme absorbant(s) supplémentaire(s).
 7. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisées en ce que** le pigment photosensible est une matière de remplissage, un mica naturel ou synthétique, du phosphate de cuivre, un pigment effecteur, un pigment conducteur, un nitrate métallique, un sulfate métallique, un sulfure métallique, un oxyde métallique, des paillettes de talc et de verre, de l'antimoine, de l'oxychlorure de bismuth, ou de l'hydroxyphosphate de cuivre (II).
 8. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisées en ce que** la proportion de pigment photosensible dans la matière plastique est comprise entre 0 et 5% par rapport au système de matière plastique.
 9. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisées en ce que** la matière plastique difficilement marquable au laser est le polyéthylène, le polypropylène, le polyamide, le polyoxyméthylène, le polyester, le polyméthylméthacrylate, le polyuréthane ou leurs copolymères.
 10. Matières plastiques marquables au laser selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent de manière additionnelle des pigments colorés.
 11. Utilisation des matières plastiques marquables au laser selon la revendication 1 comme matériau pour la fabrication d'articles façonnés qui seront marqués à l'aide d'un laser.
 12. Articles façonnés composés d'une matière plastique marquable au laser selon la revendication 1.