

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4490478号
(P4490478)

(45) 発行日 平成22年6月23日 (2010. 6. 23)

(24) 登録日 平成22年4月9日 (2010. 4. 9)

(51) Int. Cl.		F I	
B 4 1 M 5/26	(2006. 01)	B 4 1 M	5/26 S
C O 8 L 101/12	(2006. 01)	C O 8 L	101/12
C O 8 K 3/22	(2006. 01)	C O 8 K	3/22

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-501153 (P2007-501153)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成17年2月18日 (2005. 2. 18)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2007-526149 (P2007-526149A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成19年9月13日 (2007. 9. 13)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/001689		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02005/084956	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成17年9月15日 (2005. 9. 15)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成18年12月12日 (2006. 12. 12)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	102004010504. 9		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成16年3月4日 (2004. 3. 4)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング可能及びレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドーブ酸化インジウム、ドーブ酸化スズ及びドーブ酸化アンチモンから選択されたナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を含有するレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性のプラスチック材料において、金属酸化物の粒度が1~100nmであり、かつ金属酸化物の含有率が、プラスチック材料に対して0.0001~0.1質量%であり、そのため、プラスチック材料の厚さが2mmの場合に、透過率が85%より大きく、かつ曇り度が3%未満であり、ここで、透過率及び曇り度の双方はASTM D 1003により測定されたものであることを特徴とするプラスチック材料。

【請求項 2】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物の含有率が、プラスチック材料に対して0.001~0.01質量%であることを特徴とする、請求項1に記載のプラスチック材料。

【請求項 3】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物として、酸化インジウムスズ又は酸化アンチモンズを含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のプラスチック材料。

【請求項 4】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物として、青色酸化インジウムスズを含有することを特徴とする、請求項1から3までの何れか1項に記載のプラスチック材料。

【請求項 5】

プラスチックマトリックスが、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、ポリウレタン

、ポリオレフィン、スチレンポリマー及びスチレンコポリマー、ポリカーボネート、シリコン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、ポリオレフィン又はフッ素含有ポリマーを基礎とすることを特徴とする、請求項 1 から 4 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料。

【請求項 6】

ポリメチルメタクリレートを基礎とすることを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料。

【請求項 7】

ビスフェノール - A - ポリカーボネートを基礎とすることを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料。

10

【請求項 8】

ポリアミドを基礎とすることを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料。

【請求項 9】

成形体、半製品、成形材料又は塗料として存在することを特徴とする、請求項 1 から 8 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料。

【請求項 10】

ドーパ酸化インジウム、ドーパ酸化スズ及びドーパ酸化アンチモンから選択され、かつ粒度が 1 ~ 100 nm であるナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を、プラスチック材料に対して 0.0001 ~ 0.1 質量%の含有率で、レーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料の製造に用いる使用。

20

【請求項 11】

請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載のレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料を製造する方法において、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を、高剪断下でプラスチックマトリックス中に混和することを特徴とする方法。

【請求項 12】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を、プラスチック材料との濃縮された予備混合物の形で、プラスチックマトリックス中に混和することを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

30

【請求項 13】

プラスチック成形体又はプラスチック半製品を溶接するにあたり、少なくとも 1 つの接合されるべき部品の少なくとも表面範囲が請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料からなる方法において、この接合面に、プラスチック材料中に含まれる金属酸化物が感受性を示すレーザー光を照射する方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料をレーザーマーキング可能な製造製品の製造に用いる使用。

【請求項 15】

請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載のプラスチック材料から製造された製造製品を印刻する方法において、前記製造製品に、前記プラスチック材料中に含まれる金属酸化物が感受性を示すレーザー光を照射する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を含有することによりレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能である高透明性プラスチック材料、かかるプラスチック材料の製造方法並びにその使用に関する。

【0002】

50

レーザーマーキングによるプラスチックの印刻並びにレーザーエネルギーを用いるプラスチック部品の溶接は自体公知である。これらは両方とも、プラスチック材料中でのレーザーエネルギーの吸収によって、ポリマーとの相互作用によって直接的に生ずるか又はプラスチック材料に添加されたレーザー感受性物質との相互作用によって間接的に生ずる。このレーザー感受性物質は、レーザーエネルギーの吸収によってプラスチックの局所的な可視的な着色をもたらす有機着色剤、顔料であってよい。これは、レーザー光での放射の際に、不可視的な、無色の形から可視的な形に変換させる化合物であってよい。レーザー溶接の際に、プラスチック材料はこの接合範囲内でのレーザーエネルギーの吸収によって激しく加熱され、そしてこの材料は溶融し、そして両方の部品は互いに溶接する。

【 0 0 0 3 】

製造製品の印刻は、ほとんど全ての産業分野において次第に重要になりつつある。従って、例えば製造日、バッチ番号、有効期限、製品識別、バーコード、会社のロゴ等が施与されなければならない。慣用の印刻技術、例えば印刷、型押、スタンピング、ラベリングに対して、レーザーマーキングは明らかに早い。それというも、それは非接触で機能し、より正確であり、かつ更なる技術を有さずに非平面の表面上に施与することができるからである。このレーザーマーキングは、材料の表面下で生じるので、これらは持続性、安定性を示し、かつ除去、変化又は偽造にさえも顕著に耐性を示す。他の媒質との接触、例えば液体容器及び栓の場合、これらの理由（プラスチックマトリックスが一定であるという自明の条件下で）から同様に重要ではない。製品識別の耐性及び持続性並びに汚染不含有性は、例えば医薬品、食品及び飲料の包装の場合に非常に重要である。

【 0 0 0 4 】

レーザー溶接の際の接合相手間の結合の形成の原理は、レーザー源の方を向いた接合相手が、特定の波長を示すレーザー源の光について十分な透過率を有し、そしてこの放射線がその下方に存在する接合相手に達し、これが吸収されることに基づくものである。この吸収によって、熱は遊離し、そして接合相手の接触範囲内で、吸収材料だけでなく、透明材料も局所的に溶融し、かつ部分的に混ざり、これにより冷却後に結合が生ずる。この両方の部品は最終的に、このように互いに溶接する。

【 0 0 0 5 】

レーザーマーキング可能性若しくはレーザー溶接可能性は、プラスチック材料若しくはこの基礎をなすポリマーの性質、場合によるレーザー感受性添加物の性質及び含有率並びに使用されるレーザーの波長及び放射線出力に依存する。この技術においては、CO₂-及びエキシマーレーザーの他に、特徴的な波長1064nm及び532nmを有するNd:YAGレーザー（ニオジウムドープされたイットリウム-アルミニウム-ガーネット-レーザー）がますます使用されつつある。このレーザーマーキングの際には、良好な識別性（光の背景の前で可能な限り暗い）及びより高度なコントラストが望まれる。

【 0 0 0 6 】

レーザー感受性添加物を着色剤及び/又は顔料の形で含有するレーザーマーキング可能な若しくはレーザー溶接可能なプラスチック材料は、一般的に明確な着色及び/又は不透明性を有する。レーザー溶接の場合には、レーザー吸収性に調節されるべき成形材料に、非常に頻繁には、カーボンブラックの導入による仕上を実施する。

【 0 0 0 7 】

EP-A0797511号B1には、例えば、ドープ二酸化スズ製の伝導性層を有する顔料を含有するレーザーマーキング可能なプラスチック材料が記載されている。これらの顔料は、この材料中に0.1~4質量%濃度で含まれ、薄片状の透明又は半透明の基材、特に層状ケイ酸塩、例えば雲母を基礎としている。かかる顔料を有する透明の熱可塑性プラスチックは一般的に金属光沢を示すが、これは被覆顔料の添加によって完全に被覆されていてよい。従って、かかる顔料を用いれば、レーザーマーキング可能な高透明性プラスチック材料を製造することはできない。

【 0 0 0 8 】

WO01/00719号には、粒度が0.5µmより大きい三酸化アンチモンをレーザ

10

20

30

40

50

マーキング顔料として含有するレーザーマーキング可能な物品が記載されている。光の背景からの濃いマーキング及び良好なコントラストが得られる。しかしながら、この物品は、顔料の粒度のためにさほど透明ではない。

【0009】

更なるレーザー感受性添加物を有さず、それ自体でレーザーマーキング可能か若しくはレーザー溶接可能なポリマー系は、わずかしが存在しない。このために、レーザー放射の作用下で容易に炭化の傾向を示す環形又は芳香族構造を有するポリマーを主に使用する。しかしながら、かかるポリマー材料は、その組成のために耐候性を示さない。この印字のコントラストは、不完全であり、かつレーザー感受性粒子又は着色剤の添加によってのみ改善されるにすぎない。このポリマー材料は、レーザー透過率が不十分なため、溶接可能ではない。

10

【0010】

WO98/28365号には、アクリレートモノマーを有するポリメタクリレートと、スチレン及び無水マレイン酸からの第2のポリマーからの、場合により更なる添加剤を含有してよいレーザーマーキング可能なポリマー組成物が記載されている。スチレン及び無水マレイン酸を含有しているため、付加的なレーザー感受性顔料を必要としない。この成形部品は、曇り度が約5%～約10%である。しかしながら、曇り度が約5%～約10%であるプラスチック成形体は、今日の要求を満たすものではない。高透明性が要求されるため、1%未満、しかしながら少なくとも2%未満の曇り度が必要である。

【0011】

20

DE10054859号A1には、レーザー光をレーザー透過性の成形部品Iによって導き、そしてレーザー吸収性の成形部品II中で加熱を生じさせ、これにより溶接を実施するプラスチック材料のレーザー溶接の方法が記載されている。これらの成形部品は、レーザー透過性及びレーザー吸収性の着色剤及び顔料、例えば特にカーボンブラックを含有し、これらは互いに調和されており、そうして均一な色の印象が生ずる。この材料は、必然的に透明ではない。

【0012】

技術水準からは、高透明性のレーザーマーキング可能及びレーザー溶接可能なプラスチック材料、特に、更に耐候性をも示すプラスチック材料は知られていない。

【0013】

30

従って、本発明の課題は、レーザーマーキング可能及びレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料を提供することである。特に、プラスチック材料をレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能とし、但しこの材料の透明度が損なわれないプラスチック材料用のレーザー感受性添加物を見出すことが望ましい。

【0014】

驚くべきことに、高透明性プラスチック材料が、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を含有することによりレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能になり得、但しその透明度が損なわれないことを見出した。

【0015】

40

従って本発明の対象は、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を含有することによりレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接であることを特徴とする、高透明性プラスチック材料である。

【0016】

更に本発明の対象は、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物をレーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料の製造に用いる使用である。

【0017】

更に本発明の対象は、レーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料を、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を用いて製造するにあたり、前記金属酸化物を激しく高剪断下でプラスチックマトリックス中に混和する方法であ

50

る。

【0018】

本発明は、技術水準から公知のレーザーマーキング顔料は、その粒度及び形態により、高透明性の系に好適ではないという知見に基づくものである。それというのも、この顔料は通常は可視光の波長の4分の1の限界の大きさの約80nmを明らかに超過しているからである。粒度が80nm未満の一次粒子を有するレーザー感受性顔料が公知ではあるが、これは単離された一次粒子の形又は小さい凝結体の形ではなく、例えばカーボンブラックの場合には、高度に凝結し部分的には凝集したこれより明らかに粒径が大きい粒子としてのみ使用可能である。従って、この公知のレーザーマーキング顔料は、相当な光の散乱をもたらす、これによりプラスチック材料の曇りをもたらす。

10

【0019】

本発明によれば、プラスチック材料に、特に、それ自体高度な透明度を示すプラスチック材料に、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を添加し、このプラスチック材料をレーザーマーキング可能若しくはレーザー溶接可能にする。高透明性プラスチック材料とは、材料の厚さが2mmの場合に、透過率が85%より大きく、特に90%より大きく、かつ曇り度が3%未満、好ましくは2%未満、特に好ましくは1%未満のプラスチック材料と解されるべきである。透過率及び曇り度の測定は、ASTM D1003によって実施する。

【0020】

レーザー感受性金属酸化物とは、使用されるべきレーザーの特徴的な波長範囲を吸収し、そしてこのことにより、それが埋め込まれたプラスチックマトリックス中に可視的な局所的変化をもたらすことができる全種の無機金属酸化物、例えば金属酸化物、金属混合酸化物、錯体酸化物と解されるべきである。

20

【0021】

ナノスケールとは、レーザー感受性金属酸化物の離散した粒子の最大寸法が1μm未満、すなわちナノメートル範囲内であることと解されるべきである。この場合、この大きさの定義は、考えられる全ての粒子形態例えば、一次粒子並びに場合により凝結体及び凝集体に関連する。

【0022】

このレーザー感受性金属酸化物の粒度は、1~500nm、特に5~100nmであることが好ましい。粒度を100nmに選択すれば、この金属酸化物粒子はそれ自体もはや視認できず、かつプラスチックマトリックスの透明度を損なうこともない。

30

【0023】

プラスチック材料中においては、レーザー感受性金属酸化物の含有率は、このプラスチック材料に対して適切には0.0001~0.1質量%、好ましくは0.001~0.01質量%である。通常はこの濃度範囲で、考えられる全種のプラスチック材料について、プラスチックマトリックスの十分なレーザーマーキング可能性若しくはレーザー溶接可能性がもたらされる。

【0024】

挙げられた範囲内で粒度及び濃度をより好適に選択すれば、高透明性を示す母材材料の場合にも、その本来の透明度の損失が抑えられる。従って、粒度が100nmより大きい金属酸化物についてはより小さい濃度範囲を選択することが適切である一方で、粒度が100nm未満の金属酸化物の場合にはより大きい濃度を選択することができる。

40

【0025】

レーザーマーキング可能及び/又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料の製造のためのナノスケールのレーザー感受性金属酸化物としては、好ましくは、ドーブ酸化インジウム、ドーブ酸化スズ及びドーブ酸化アンチモンが挙げられる。

【0026】

特に好適な金属酸化物は、酸化インジウムスズ(ITO)又は酸化アンチモンズ(ATO)並びにドーブされた酸化インジウムスズ若しくは酸化アンチモンズズである。酸化

50

インジウムスズ及びこれから部分還元工程により再び得られる「青色」酸化インジウムスズが特に好ましい。還元されていない「黄色」酸化インジウムスズは、上述の範囲内でのより大きい濃度及びノ又は粒度の場合には、視覚的に知覚可能なプラスチック材料の淡黄色の色調をもたらすことがある一方で、「青色」酸化インジウムスズの場合には知覚可能な変色をもたらさない。

【0027】

本発明により使用されるべきレーザー感受性金属酸化物は、自体公知であり、かつナノスケールの形で、すなわち1 μ m未満の大きさの分散した粒子として、特にこの場合に好ましい大きさの範囲内で、一般的には分散液の形で市販されている。

【0028】

通常は、このレーザー感受性金属酸化物は、その提供形では、凝集した粒子として、例えば凝集体であり、これは粒度が1 μ m～数mmであってよい。これを本発明にかかる方法により、激しい剪断下でプラスチックマトリックス中に混和することができ、これによりこの凝集体はナノスケールの一次粒子に分解される。

【0029】

凝集度の測定は、DIN 53206 (1972年8月)によって実施する。

【0030】

ナノスケールの金属酸化物は、例えば熱分解法によって製造することができる。かかる方法は、例えばEP 1142830号A、EP 1270511号A又はDE 10311645号に記載されている。更に、ナノスケールの金属酸化物は、例えばDE 10022037号に記載されている沈殿法によって製造することができる。

【0031】

このナノスケールのレーザー感受性金属酸化物は、実質的に全種のプラスチック系に混和し、この系にレーザーマーキング可能性若しくはレーザー溶接可能性をもたらすことができる。プラスチックマトリックスが、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、スチレンポリマー及びスチレンコポリマー、ポリカーボネート、シリコン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、PEEK、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル(例えばPET、PEN、PBT)、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、ポリオレフィン又はフッ素含有ポリマー(例えばPVDF、EFEP、PTFE)を基礎とするプラスチック材料が一般的である。同様に、成分として上述のプラスチックを含有するブレンドへの混和又はこのクラスから追加反応により変換され、誘導されたポリマーへの混和が可能である。これらの材料は、極めて多岐にわたって公知であり、かつ市販されている。本発明によるナノスケールの金属酸化物の利点は、特に高透明性プラスチック系、例えばポリカーボネート、透明性ポリアミド(例えばGrilamid(登録商標)TR55、TR90、Trogamid(登録商標)T5000、CX7323)、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シクロオレフィンコポリマー(Topas(登録商標)、Zeonex(登録商標))、ポリメチルメタクリレート及びそのコポリマーの場合に効果を発揮する。それというのも、この金属酸化物はこれらの材料の透明度に影響を与えないからである。更に、透明性ポリスチレン及びポリプロピレンが挙げられ、更に、成核剤又は特定の加工条件の使用によって透明のフィルム又は成形体に加工することができる全種の部分結晶性プラスチックを挙げることができる。

【0032】

本発明にかかる透明性ポリアミドは、一般的に構成成分：分枝鎖状及び非分枝鎖状の芳香族化合物(6C～14C原子)、アルキル置換された又は非置換の脂環式化合物(14C～22C原子)、芳香脂肪族ジアミン(C14～C22)並びに脂肪族及び脂環式ジカルボン酸(C6～C44)(このジカルボン酸は部分的に芳香族ジカルボン酸によって置き換えられていてよい)から製造する。特に、透明性ポリアミドは、付加的に、ラクタム又は-アミノカルボン酸から誘導された6C原子、11C原子若しくは12C原子を有するモノマー構成成分から構成されていてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

本発明にかかる透明性ポリアミドは、限定されるものではないが、以下の構成成分から製造することが好ましい：ラウリンラクタム又は - アミノドデカン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、脂肪酸（C18～C36；例えば商品名Prisol（登録商標）の下）、シクロヘキサンジカルボン酸、これらの脂肪酸の、イソテレフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリブチルイソフタル酸による部分的又は一部の置換体。更に、デカンジアミン、ドデカンジアミン、ノナンジアミン、ヘキサメチレンジアミンが、分枝鎖状、非分枝鎖状又は置換された形で、並びにアルキル置換されたノ非置換の脂環式ジアミンのクラスからの代表的物質として、ビス-（4-アミノシクロヘキシル）-メタン、ビス-（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）-メタン、ビス-（4-アミノシクロヘキシル）-プロパン、ビス-（アミノシクロヘキサン）、ビス-（アミノメチル）-シクロヘキサン、イソホロンジアミン又は置換されたペンタメチレンジアミンが使用される。

10

【 0 0 3 4 】

適切な透明性ポリアミドの例は、例えばEP0725100号及びEP0725101号に記載されている。

【 0 0 3 5 】

ポリメチルメタクリレート、ビスフェノール-A-ポリカーボネート、ポリアミド及びノルボルネンと - オレフィンとのいわゆるシクロオレフィンコポリマーを基礎とする高透明性プラスチック系が特に好ましく、これらは本発明にかかるナノスケールの金属酸化物を用いてレーザーマーキング可能若しくはレーザー溶接可能にすることができ、但しこの材料の透明度を損なわない。

20

【 0 0 3 6 】

本発明にかかるレーザーマーキング可能な高透明性プラスチック材料は、成形体、半製品、成形材料又は塗料として存在する。本発明にかかるレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料は、一般的には成形体又は半製品として存在する。

【 0 0 3 7 】

本発明にかかるレーザーマーキング可能及びノ又はレーザー溶接可能な高透明性プラスチック材料の製造は、プラスチック製造及び加工において行われている慣用の技術及び方法によって自体公知のように実施する。この場合、レーザー感受性添加剤を重合又は重縮合の前又はその間に、個々の出発物又は出発混合物に導入するか又はこの反応の間に添加し、その際、当業者に知られたこのプラスチックのための特定の製造法を使用することが可能である。重縮合物、例えばポリアミドの場合には、例えば添加剤をモノマー成分の1つに混和してよい。次いで、このモノマー成分は、慣用の反応相手との慣用的な重縮合反応に供する。更に、巨大分子の形成の後に、生じた高分子の中間生成物又は最終生成物と、レーザー感受性添加剤とを混合してよく、その際、当業者に知られている全ての方法をこの場合に使用することができる。

30

【 0 0 3 8 】

このプラスチック材料の配合に応じて、液状、半液状、及び固体の配合構成成分又はモノマー並びに場合により必要な添加剤、例えば重合開始剤、安定剤（例えばUV吸収剤、熱安定剤）、蛍光増白剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、滑沢剤、分散剤、耐電防止剤、しかし充填剤及び補強剤又は耐衝撃性改良剤等を、その目的で慣用の装置及び設備、例えば反応器、攪拌容器、混合機、シリンダーミル、押出機等の中で混合及び均質化し、場合により成形し、次いで硬化させる。これに関しては、ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を好適な時点でこの材料中に導入し、そして均質に混和する。ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を、同じ又は相溶性のプラスチック材料との濃縮された予備混合物（マスターバッチ）の形で混和することが特に好ましい。

40

【 0 0 3 9 】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を高剪断下でプラスチック材料中に混和すれば、有利である。これは、混合機、シリンダーミル、押出機を適切に調節することによ

50

て実施することができる。これによって、場合によって生じうるナノスケール金属酸化物粒子のより大きい単位への凝集又は凝結が効果的に阻止される；例えば、存在するより大きい粒子は分解される。これに適切な技術及びそれぞれ選択されるべき方法パラメータは、当業者には知られている。

【0040】

プラスチック成形体及び半製品は、成形体からの射出成形又は押出成形によってか又はモノマー及び/又はプレポリマーからの注型法によって得られる。

【0041】

重合は、当業者に知られている方法、例えば1種又は複数種の重合開始剤の添加及び加熱又は放射線照射による重合の誘導によって実施する。1種又は複数種のモノマーの完全な反応のために、この重合に引き続いて焼戻し工程を実施してよい。

10

【0042】

レーザーマーキング可能及びレーザー溶接可能な塗料被覆物は、ナノスケールのレーザー感受性酸化物の慣用の塗料配合物中への分散、この塗料層の被覆及び乾燥又は硬化によって得られる。

【0043】

好適な塗料の群は、例えば粉末塗料、物理的乾燥塗料、放射線硬化性塗料、1成分又は他成分反応性塗料、例えば2成分ポリウレタン塗料である。

【0044】

ナノスケールのレーザー感受性金属酸化物を含有するプラスチック材料からのプラスチック成形部品又は塗料被覆物の製造後に、これをレーザー光での放射線照射によってマーキング又は溶接することができる。

20

【0045】

このレーザーマーキングは、市販のレーザーマーキング装置、例えばFa. Baasel社のレーザー、標準レーザー出力が65ワットであり、かつ書込速度が1~200mm/sであるStarMark SMM65型上で実施してよい。印字されるべき成形体をこの装置内に装入し、そして焦点を合わせたレーザー光での放射線照射の後に、鮮鋭な輪郭及び無色の透明性の基材上での良好な可読性を有する白色ないし暗灰色の印字が得られる。特定の実施形態においては、有利にはレーザー光を基材の上方に焦点を合わせてもよい。これにより、顔料粒子の大部分にこの光が当たり、そして顔料濃度が小さくても高コントラストの印字像が得られる。これに必要なエネルギー及び書込速度は、使用されるレーザー感受性酸化物の性質及び量に依存する。酸化物の含有率が大きければ大きいほど、必要なエネルギーが小さくなり、かつレーザー光の最大書込速度が大きくなる。これに必要な調節は、個々の事例において更なる手段を用いず決定することができる。

30

【0046】

レーザー溶接は、市販のレーザーマーキング装置、例えばFa. Baasel社のレーザー、出力が0.1~22アンペアであり、かつ送り速度が1~100mm/sであるStarMark SMM65型上で実施してよい。レーザーエネルギー及び送り速度の調節の際には、この出力を高すぎず、この送り速度を小さすぎず選択し、不所望な炭化を回避することに留意すべきである。出力が小さすぎる場合及び送り速度が大きすぎる場合には、溶接が不十分になることがある。このために、個々の事例において必要な調節を更なる手段を用いず決定することができる。

40

【0047】

プラスチック成形体又はプラスチック半製品の溶接のために、少なくとも1つの接合されるべき部品の少なくとも表面領域が本発明に係るプラスチック材料からなり、この接合面にこのプラスチック材料中に含まれる金属酸化物が感受性を示すレーザー光を照射することが必要である。レーザー光に向けられた接合部品がこのレーザーエネルギーを吸収せず、かつ第2の接合部品が本発明にかかるプラスチック材料からなっており、これによりこれらをその界面上で極めて激しく加熱し、そうしてこの両方の部品を互いに溶接する方法を行うことが適切である。

50

【0048】

本発明にかかるレーザー感受性の高透明性プラスチック材料は、有利には、レーザーマーキング可能な製造製品の製造に使用することができる。このプラスチック材料から製造された製造製品の印刻は、この製品を、このプラスチック材料中に含まれる金属酸化物が感受性を示すレーザー光で照射することによって実施する。

【0049】

比較例 A :

プラスチック成形材料として、Trogamid (登録商標) CX7323 (Degussa AG社、高性能ポリマー部門(マール)の市販製品)を使用する。レーザー感受性顔料としては、Firma Merck KgaA社(ダルムシュタット)のIriodin (登録商標) LS800を、0.2質量%の濃度で使用する。

10

【0050】

可視範囲内の光透過率は80%であり、かつ曇り度は5%である。

【0051】

比較例 B :

PLEXIGLAS (登録商標) 7N (Degussa AG社、メタクリレート部門(ダルムシュタット)の市販製品)を、排ガス領域を備えた35式押出機(Fa. Storck社製)上で240 で配合し、そして造粒する。レーザー感受性顔料としては、Firma Merck KgaA社(ダルムシュタット)のIriodin (登録商標) LS800を、0.2質量%の濃度で使用する。

20

【0052】

可視範囲内の光透過率は85%であり、かつ曇り度は4%である。

【0053】

実施例 1 :高透明性のレーザー感受性プラスチック成形体の製造

レーザー感受性のナノスケール顔料を含有するプラスチック成形材料を、押出機内で溶融させ、そして射出成形機内で射出成形してプラスチック片を得るか又は押出成形して板、フィルム又は管を得る。

【0054】

このレーザー感受性顔料を激しい剪断下で混和し、場合により凝集する粒子を分解してナノスケールの一次粒子を得る。

30

【0055】

実施形態 A)

プラスチック成形材料として、Trogamid (登録商標) CX7323 (Degussa AG社、高性能ポリマー部門(マール)の市販製品)を使用する。レーザー感受性顔料として、ナノスケールの酸化インジウムスズのNano (登録商標) ITO IT-05C5000 (Firma Nanogate社製)を、0.01質量%の濃度で使用する。可視範囲内の光透過率は90%であり、かつ曇り度は1.5%である。

【0056】

実施形態 B)

プラスチック成形体として、PLEXIGLAS (登録商標) 7N (Degussa AG社、メタクリレート部門(ダルムシュタット)の市販製品)を使用する。レーザー感受性顔料として、ナノスケールの酸化インジウムスズのNano (登録商標) ITO IT-05C5000 (Firma Nanogate社製)を、0.001質量%の濃度で使用する。この押出の場合には、高分子成形材料の型PLEXIGLAS (登録商標) 7Hを使用することも有利である。可視範囲内の光透過率は92%であり、かつ曇り度は<1%である。

40

【0057】

実施例 2 :高透明性のレーザー感受性プラスチック成形材料の製造

50

実施形態 A)

Trogamid (登録商標) CX7323 (Degussa AG社、高性能ポリマー部門(マール)の市販製品)を、濃度0.01質量%のレーザー感受性顔料としてのナノスケールの酸化インジウムスズNano (登録商標) ITO IT-05C5000 (Firma Nanogate社)と、Berstorff型ZE2533D押出機上で300で配合し、そして造粒する。可視範囲内の光透過率は90%であり、かつ曇り度は1.5%である。

【0058】

実施形態 B)

PLEXIGLAS (登録商標) 7N (Degussa AG社、メタクリレート部門(ダルムシュタット)の市販製品)を、濃度0.001質量%のレーザー感受性顔料としてのナノスケールの酸化インジウムスズNano (登録商標) ITO IT-05C5000 (Firma Nanogate社製)と、排ガス領域を備えた35式押出機(Fa. Storck社製)上で240で配合し、そして造粒する。可視範囲内の光透過率は92%であり、かつ曇り度は<1%である。

【0059】

実施例 3:高透明性のレーザー感受性塗料及び塗料被覆物の製造実施形態 A)

40質量部のペンタエリトリトール-トリ-アクリレート、60質量部のヘキサジオールジアクリレートからの放射線硬化性アクリレート塗料、100質量部のナノスケールの酸化インジウムスズVP AdNano (登録商標) ITO R50 (Degussa社製)及び200質量部のエタノールを、ガラス製容器中で66時間にわたってローラベンチ(Rollenbank)上で、直径1mmのガラス球の添加下で分散させ、このミルボールを除去した後に、2質量部の光開始剤Irgacure (登録商標) 184を添加し、そしてワイヤドクター(Draht rakel)でナイフ塗布することによってプラスチック板上に塗布する。この硬化は、短い排気時間の後に、市販のUV乾燥機Fusion F400を用いて、1m/分の送りでの不活性ガス下での放射線照射によって実施する。可視範囲内の光透過率は90%であり、かつ曇り度は<2%である。

【0060】

実施形態 B)

物理的乾燥塗料は、100質量部のナノスケールの酸化インジウムスズVP AdNano (登録商標) ITO R50 (Degussa社製)、100質量部のポリメタクリレート(Degalan (登録商標) 742)及び200質量部のブチルアセテートをガラス製容器中で直径1mmのガラス球の添加下で66時間にわたってローラベンチ上で分散させることによって製造する。この被覆は、24µmのワイヤドクターでナイフ塗布し、そしてこの塗料を室温で乾燥させることによって実施する。

【0061】

可視範囲内の光透過率は90%であり、かつ曇り度は<2%である。

【0062】

実施例 4:レーザーマーキングの実施 (ITO含有率0.01質量%の注型PMMA)

ITO含有率が0.01質量%の注型PMMAからの高透明性のレーザー感受性プラスチック板(寸法100mm*60mm*2mm)を、器具StarmarkレーザーSM65 (Fa. Baasel-Lasertechnik社製)内に入れる。この場合、この板はこの器具の下方の支持面と少なくとも10mmの間隔を有することに留意すべきである。レーザー光の焦点を、板厚の中央部に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数(2250Hz)、ランプ電流(21.0A)及び書込速度(100mm s⁻¹)を調節する。所望の印字テキストを入力した後に、このレーザーを開始する。この印字工程の終盤には、このプラスチック板を装置から取り出すことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

このコントラストは、評価 4 である。

【 0 0 6 4 】

このコントラストを、以下の質的な方法で決定した：

コントラスト評価 0：印字不可能コントラスト評価 1：プラスチック表面の変化が観察されるが、但しこの印字は可読性を有さない。コントラスト評価 2：印字が良好な可読性を有する。コントラスト評価 3：印字及び A r i a l の大きさ 1 8 のボールドの印字テキストが良好な可読性を有する。

【 0 0 6 5 】

コントラスト評価 4：印字、A r i a l の大きさ 1 8 のボールドの印字テキスト及び A r i a l の大きさ 1 2 のボールドの印字テキストが良好な可読性を有する。

10

【 0 0 6 6 】

実施例 5：レーザーマーキングの実施（I T O 含有率 0 . 0 0 0 1 質量%の注型 P M M A ）

I T O 含有率が 0 . 0 0 0 1 質量%の注型 P M M A からの高透明性のレーザー感受性プラスチック板（寸法 1 0 0 m m * 6 0 m m * 2 m m ）を、器具 S t a r m a r k レーザー S M M 6 5（F a . B a a s e l - L a s e r t e c h n i k 社製）内に入れる。この場合、この板はこの器具の下方の支持面と少なくとも 1 0 m m の間隔を有することに留意すべきである。レーザー光の焦点を、板厚の中央部より 2 0 m m だけ上方に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数（2 2 5 0 H z）、ランプ電流（2 2 . 0 A）及び書込速度（1 0 m m s⁻¹）を調節する。所望の印字テキストを入力した後に、このレーザーを開始する。この印字工程の終盤には、このプラスチック板を装置から取り出すことができる。

20

【 0 0 6 7 】

このコントラストは、評価 4 である。

【 0 0 6 8 】

実施例 6：

レーザーマーキングの実施（0 . 0 0 1 質量%の I T O を含有する P M M A 塗料で被覆された注型 P M M A ）

0 . 0 0 1 質量%の I T O を含有する P M M A 塗料で両面被覆された注型 P M M A からの高透明性のレーザー感受性プラスチック板（寸法 1 0 0 m m * 6 0 m m * 2 m m ）を、器具 S t a r m a r k レーザー S M M 6 5（B a a s e l - L a s e r t e c h n i k 社製）内に入れる。この場合、この板はこの器具の下方の支持面と少なくとも 1 0 m m の間隔を有することに留意すべきである。レーザー光の焦点を、板厚の中央部より 2 0 m m だけ上方に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数（2 2 5 0 H z）、ランプ電流（2 1 . 0 A）及び書込速度（1 5 m m s⁻¹）を調節する。所望の印字テキストを入力した後に、このレーザーを開始する。この印字工程の終盤には、このプラスチック板を装置から取り出すことができる。

30

【 0 0 6 9 】

このコントラストは、評価 4 である。

40

【 0 0 7 0 】

実施例 7：レーザーマーキングの実施（I T O 含有率 0 . 1 質量%の P A 1 2 ）

I T O 含有率が 0 . 1 質量%の P A 1 2 からの高透明性のレーザー感受性の標準射出成形プラスチック板（寸法 6 0 m m * 6 0 m m * 2 m m ）を、器具 S t a r m a r k レーザー S M M 6 5（F a . B a a s e l - L a s e r t e c h n i k 社製）内に入れる。この場合、この板はこの器具の下方の支持面と少なくとも 1 0 m m の間隔を有することに留意すべきである。レーザー光の焦点を、板厚の中央部に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数（2 2 5 0 H z）、ランプ電流（2 0 . 0 A）及び書込速度（5 0 m m s⁻¹）を調節する。所望の印字テキストを入力した後に、このレーザーを開

50

始する。この印字工程の終盤には、このプラスチック板を装置から取り出すことができる。

【0071】

このコントラストは、評価4である。

【0072】

実施例8：

レーザーマーキングの実施（ITO含有率0.01質量%のPA12）

ITO含有率が0.01質量%のPA12からの高透明性のレーザー感受性の標準射出成形プラスチック板（寸法60mm×60mm×2mm）を、器具StarMarkレーザーSMM65（Fa.Baasel-Lasertechnik社製）内に入れる。この場合、この板はこの器具の下方の支持面と少なくとも10mmの間隔を有することに留意すべきである。レーザー光の焦点を、板厚の中央部より20mmだけ上方に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数（2250Hz）、ランプ電流（20.0A）及び書込速度（50mm s⁻¹）を調節する。所望の印字テキストを入力した後に、このレーザーを開始する。この印字工程の終盤には、このプラスチック板を装置から取り出すことができる。

10

【0073】

このコントラストは、評価4である。

【0074】

実施例9：

レーザー溶接の実施（ITO含有率0.01質量%の注型PMMA）

ITO含有率が0.01質量%の注型PMMAからの高透明性のレーザー感受性プラスチック板（寸法60mm×60mm×2mm）を、溶接されるべき表面を有するドープされていない注型PMMAからの第2のプラスチック板と接触させる。これらの板を、StarMarkレーザーSMM65（Fa.Baasel-Lasertechnik社製）の溶接支持体中に、ドープされていない板が上方に位置するように、すなわちレーザー光によって最初に透過されるように入れる。レーザー光の焦点を、両方の板の接触面に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数（2250Hz）、ランプ電流（22.0A）及び送り速度（30mm s⁻¹）を調節する。溶接されるべき表面（22×4mm²）の大きさを入力した後に、レーザーを開始する。溶接工程の終盤には、この溶接されたプラスチック板を装置から取り出すことができる。

20

30

【0075】

ハンドテスト（Handtest）では、評価4の接着度が達せられる。

【0076】

この接着性は、以下のように評価する：

- 0 接着性を示さない。
- 1 わずかに接着性を示す。
- 2 いくらか接着性を示す；労力を要せず剥離できる。
- 3 良好な接着性を示す；多大な労力を伴ってのみ、かつ場合により工具を用いて剥離できる。
- 4 剥離不可能な接着性を示す；凝集破壊によってのみ剥離できる。

40

【0077】

実施例10：

レーザー溶接の実施（ITO含有率0.01質量%のPA12）

ITO含有率が0.01質量%のPA12からの高透明性のレーザー感受性の標準射出成形プラスチック板（寸法60mm×60mm×2mm）を、溶接されるべき表面を有するドープされていないPA12からの第2の標準射出成形プラスチック板（寸法60mm×60mm×2mm）と接触させる。これらの板を、StarMarkレーザーSMM65（Fa.Baasel-Lasertechnik社製）の溶接支持体中に、ドープされていない板が上方に位置するように、すなわちレーザー光によって最初に透過されるよ

50

うに入れる。レーザー光の焦点を、両方の板の接触面に調節する。このレーザーの制御装置において、パラメータの周波数(2250 Hz)、ランプ電流(22.0 A)及び送り速度(10 mm s⁻¹)を調節する。溶接されるべき表面(22 * 4 mm²)の大きさを入力した後に、レーザーを開始する。この溶接工程の終盤には、この溶接されたプラスチック板を装置から取り出すことができる。

【0078】

ハンドテストでは、評価4の接着度が達せられる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト プレンターノシュトラッセ 2
- (72)発明者 トーマス ハスケアル
ドイツ連邦共和国 クローンベルク アルトケーニヒシュトラッセ 2
- (72)発明者 ローラント ヴルシェ
ドイツ連邦共和国 デュルメン シュピーカーホーフ 20
- (72)発明者 ギュンター イットマン
ドイツ連邦共和国 グロース－ウムシュタット ヴァルトシュトラッセ 15
- (72)発明者 ハンス－ギュンター ローケンパー
ドイツ連邦共和国 ハルテルン イム ヴィンケル 13
- (72)発明者 クラウス－ディーター シューベル
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヘルテナー シュトラッセ 12

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開2001-233976(JP,A)
特開平10-016390(JP,A)
国際公開第02/083567(WO,A1)
特表平10-500149(JP,A)
国際公開第01/000719(WO,A1)
国際公開第98/028365(WO,A1)
特開2000-309694(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/26