



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105330898 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201510898164. 5 *CO8L 75/04*(2006. 01)
 (22) 申请日 2015. 12. 08 *CO8L 59/00*(2006. 01)
 (71) 申请人 四川大学 *CO8L 53/00*(2006. 01)
 地址 610041 四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号 *CO8L 63/00*(2006. 01)

(72) 发明人 周涛 张集海 文亮 张爱民

(74) 专利代理机构 成都高远知识产权代理事务所 (普通合伙) 51222

代理人 李高峡

(51) Int. Cl.
CO8K 9/10(2006. 01)
CO8K 3/22(2006. 01)
CO8K 3/08(2006. 01)
CO8K 3/34(2006. 01)
CO8K 3/32(2006. 01)
CO8K 3/24(2006. 01)
CO8L 23/06(2006. 01)
CO8L 23/12(2006. 01)

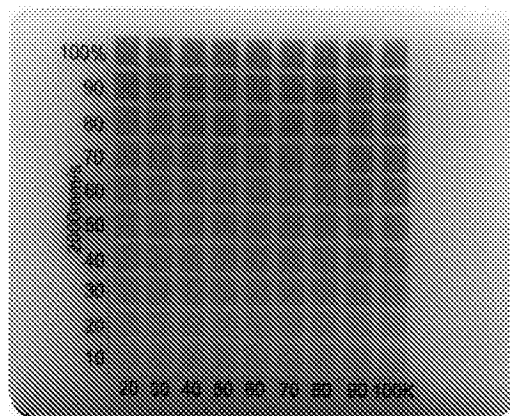
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种激光标记添加剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种激光标记添加剂,是由以下重量份数的原料制成:激光吸收剂 0.1 份~99.9 份,聚合物 0.1 份~99.9 份;其中,所述的聚合物包含苯环结构。本发明激光标记添加剂的原料配方简单,在添加量为 0.1wt%~0.2wt%的情况下,就取得了很好的标记效果;而且,本发明激光标记添加剂的制备方法简单,容易操作和控制,安全、环保,能耗低,具有良好的经济效益,非常适合产业上的规模化生产。



1. 一种激光标记添加剂,其特征在于:所述的激光标记添加剂是由以下重量份数的原料制成:激光吸收剂0.1份~99.9份,聚合物0.1份~99.9份;其中,所述的聚合物包含苯环结构。

2. 根据权利要求1所述的激光标记添加剂,其特征在于:激光吸收剂与聚合物的重量比为1~999:1。

3. 根据权利要求1所述的激光标记添加剂,其特征在于:所述的聚合物选自聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚苯醚中的任意一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的激光标记添加剂,其特征在于:所述的激光吸收剂选自金属粉末、金属氧化物或金属盐中的任意一种或两种以上;

金属粉末选自银、铁、铜、锡、钨、钛、铬、钒、镍、金、钼、锌、铋、铅、铝、镁或其合金中的任意一种或两种以上;

金属氧化物选自二氧化锰、三氧化二铋、氧化铜、二氧化钛、四氧化三铁、三氧化二铝、三氧化二铋、二氧化锡、氧化锡铋、氧化钨锡、氧化钨中的任意一种或两种以上;

金属盐选自硅酸钙、磷酸铜、羟基磷酸铜、锆酸钙、硅酸锆、偏硅酸钙中的任意一种或两种以上。

5. 根据权利要求1所述的激光标记添加剂,其特征在于:所述的激光吸收剂的粒径为5nm~100 μ m;优选的,激光吸收剂的粒径为10nm~30 μ m。

6. 制备权利要求1~5任意一项所述激光标记添加剂的方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、将聚合物溶于低沸点有机溶剂中,得到聚合物的溶液;

b、将步骤a所得聚合物的溶液滴加到激光吸收剂中,控制搅拌速度为5r/s~500r/s,混匀后,除去溶剂,即得。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤a中,低沸点有机溶剂选自沸点为0 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C的有机溶剂;优选的,低沸点有机溶剂选自沸点为35 $^{\circ}$ C~115 $^{\circ}$ C的有机溶剂;更优选的,低沸点有机溶剂选自沸点为39 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C的有机溶剂。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤a中,聚合物与低沸点有机溶剂的重量体积比为1:10~500g/ml;优选的,聚合物与低沸点有机溶剂的重量体积比为1:50~300g/ml。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤b中,搅拌速度为5~500r/s;优选的,搅拌速度为10~400r/s;更优选的,搅拌速度为15~200r/s。

10. 权利要求1~5任意一项所述激光标记添加剂在激光标记聚合物材料中的应用。

一种激光标记添加剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种激光标记添加剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 激光标记是利用激光的高能能量,照射在材料上面使其发生炭化、发泡、变色反应等,得到与基体材料不同颜色的标记,主要应用于聚合物材料的永久标记、产品防伪等方面。

[0003] 由于绝大多数聚合物材料对激光的吸收很差,往往需要在聚合物材料中加入激光吸收剂、激光标记添加剂等助剂,再进行激光打印,才能形成肉眼可以区分的色差(对比度);通常,色差越明显(对比度越高),表明标记效果越好。

[0004] 为了获得更好的标记效果,中国专利 CN 101903182 A 制备了一种微球体作为激光标记添加剂,进行激光打印后的标记效果较好,然而,该微球体,不仅原料配方复杂,需要使用接枝热塑性聚合物作为增容剂以及至少两种激光吸收剂,而且,还需要将进料区域、料筒、挤出模头温度和出口的材料温度分别控制在 170、240、260 和 287℃,存在能耗高、控制过程复杂、经济效益差等诸多缺陷;中国专利 CN 104592618 A 和 CN 104610642 A 也都存在上述类似的缺陷。

[0005] 为了克服现有技术存在的缺陷,需要发明一种新的激光标记添加剂。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种激光标记添加剂。

[0007] 本发明提供的一种激光标记添加剂,是由以下重量份数的原料制成:激光吸收剂 0.1 份~99.9 份,聚合物 0.1 份~99.9 份;其中,所述的聚合物包含苯环结构。

[0008] 本发明上述的激光标记添加剂中,

[0009] 进一步的,激光吸收剂与聚合物的重量比为 1~999:1。

[0010] 进一步的,所述的聚合物选自聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚苯醚中的任意一种或两种以上。

[0011] 本领域中,常用的激光吸收剂有金属粉末、金属氧化物、金属盐等。

[0012] 本发明上述的激光标记添加剂中,

[0013] 进一步的,所述的激光吸收剂选自金属粉末、金属氧化物或金属盐中的任意一种或两种以上;

[0014] 金属粉末选自银、铁、铜、锡、钨、钛、铬、钒、镍、金、钨、锌、铋、铅、铝、镁或其合金中的任意一种或两种以上;

[0015] 金属氧化物选自二氧化锰、三氧化二铋、氧化铜、二氧化钛、四氧化三铁、三氧化二铝、三氧化二铋、二氧化锡、氧化锡铋、氧化钨锡、氧化钨中的任意一种或两种以上;

[0016] 金属盐选自硅酸钙、磷酸铜、羟基磷酸铜、钼酸钙、硅酸钼、偏硅酸钙中的任意一种

或两种以上。

[0017] 进一步的,所述的激光吸收剂的粒径为 5nm ~ 100 μm;优选的,激光吸收剂的粒径为 10nm ~ 30 μm。

[0018] 本发明还提供了制备上述激光标记添加剂的方法,包括以下步骤:

[0019] a、将聚合物溶于低沸点有机溶剂中,得到聚合物的溶液;

[0020] b、将步骤 a 所得聚合物的溶液滴加到激光吸收剂中,控制搅拌速度为 5r/s ~ 500r/s,混匀后,除去溶剂,即得。

[0021] 本发明中,低沸点有机溶剂是指沸点较低的有机溶剂,常用的低沸点有机溶剂有二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、四氢呋喃、甲苯、环己烷等。

[0022] 本发明制备上述激光标记添加剂的方法中,

[0023] 进一步的,步骤 a 中,低沸点有机溶剂选自沸点为 0℃ ~ 200℃ 的有机溶剂;优选的,低沸点有机溶剂选自沸点为 35℃ ~ 115℃ 的有机溶剂;更优选的,低沸点有机溶剂选自沸点为 39℃ ~ 70℃ 的有机溶剂。具体的讲,本发明实施例中低沸点有机溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、四氢呋喃中的任意一种。

[0024] 进一步的,步骤 a 中,聚合物与低沸点有机溶剂的重量体积比为 1 :10 ~ 500g/ml;优选的,聚合物与低沸点有机溶剂的重量体积比为 1 :50 ~ 200g/ml。

[0025] 进一步的,步骤 b 中,搅拌速度为 5 ~ 500r/s;优选的,搅拌速度为 10 ~ 400r/s;更优选的,搅拌速度为 15 ~ 200r/s。

[0026] 本发明还提供了上述激光标记添加剂在激光标记聚合物材料中的应用。

[0027] 本发明激光标记添加剂的原料配方简单,在添加量为 0.1wt% ~ 0.2wt% 的情况下,就取得了很好的标记效果;而且,本发明激光标记添加剂的制备方法简单,容易操作和控制,安全、环保,能耗低,具有良好的经济效益,非常适合产业上的规模化生产。

[0028] 关于本发明的使用术语的定义:除非另有说明,本文中基团或者术语提供的初始定义适用于整篇说明书的该基团或者术语;对于本文没有具体定义的术语,应该根据公开内容和上下文,给出本领域技术人员能够给予它们的含义。

[0029] 显然,根据本发明的上述内容,按照本领域的普通技术知识和惯用手段,在不脱离本发明上述基本技术思想前提下,还可以做出其它多种形式的修改、替换或变更。

[0030] 以下通过实施例形式的具体实施方式,对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明实施例 1 所得聚碳酸酯包覆的二氧化锡的扫描电镜图。

[0032] 图 2 为本发明实施例 1 所得聚碳酸酯包覆的二氧化锡的透射电镜图。

[0033] 图 3 为加入实施例 1 所得聚碳酸酯包覆的二氧化锡后聚乙烯树脂的打标结果图。

[0034] 图 4 为实施例 1 中空白对比(聚乙烯树脂)的打标结果图。

具体实施方式

[0035] 本发明具体实施方式中使用的原料、设备均为已知产品,通过购买市售产品获得。

- [0036] 聚碳酸酯:韩国三星, SC-1220R(密度:1.2g/cm³;熔体流动速率:18g/10min, 300℃, 1.2Kg;热变形温度:125℃)。
- [0037] 聚苯乙烯:独子山石化, GPPS-500(密度:1.04g/cm³;熔体流动速率:5g/10min, 200℃, 5Kg;热变形温度:89℃)。
- [0038] 聚对苯二甲酸乙二醇酯:远纺工业, CB-602(密度:1.40g/cm³;熔融温度:245℃)。
- [0039] 聚对苯二甲酸丁二醇酯:美国杜邦, S650FR(密度:1.46g/cm³;熔融温度:250℃)。
- [0040] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS):台湾奇美, PA747(密度:1.03g/cm³;熔体流动速率:1.2g/10min, 200℃, 5Kg)。
- [0041] 聚乙烯:茂名石化, TR144(密度:0.946g/cm³;熔体流动速率:0.18g/10min, 190℃, 2.16Kg)。
- [0042] 聚丙烯:大庆石化, T30S(密度:0.9g/cm³;熔体流动速率:2.9-3.5g/10min, 190℃, 2.16Kg)。
- [0043] 热塑性聚氨酯:德国巴斯夫, 1185A(密度:1.12g/cm³)。
- [0044] 聚甲醛:云天化, M90(密度:1.41g/cm³;熔体流动速率:9g/10min, 190℃, 2.16Kg)。
- [0045] SEBS树脂:美国科腾, G1657(密度:0.888g/cm³;熔体流动速率:22g/10min, 200℃)。
- [0046] 环氧树脂:巴陵石化, E-44(环氧当量:210-240克/当量)。
- [0047] 实施例1、本发明激光标记添加剂的制备
- [0048] 1、制备方法
- [0049] 激光吸收剂:二氧化锡, 粒径为60-100nm;
- [0050] 聚碳酸酯:韩国三星, SC-1220R;
- [0051] 溶剂:二氯甲烷。
- [0052] 首先, 将99.9g的二氧化锡粉末在高速搅拌机中以15r/s的速度搅拌30s, 此期间不需要溶剂。然后, 将0.1g的聚碳酸酯溶解于10mL二氯甲烷中, 配制聚碳酸酯的二氯甲烷溶液。最后, 将聚碳酸酯的二氯甲烷溶液逐渐滴加到高速搅拌机中, 搅拌速度控制在15r/s, 搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将聚碳酸酯的二氯甲烷溶液分几次, 重复上述滴加的操作, 搅拌过程中的热效应使得低沸点的二氯甲烷溶剂挥发, 除去溶剂后, 得到聚碳酸酯包覆的二氧化锡, 二氧化锡表面包覆有一层聚碳酸酯, 扫描电镜图和透射电镜图分别如图1和图2所示。
- [0053] 2、打标方法
- [0054] 将上述所得聚碳酸酯包覆的二氧化锡以0.1wt%的质量分数加入到聚乙烯树脂中, 经双螺杆挤出机造粒, 挤出温度为170℃, 然后利用单螺杆注塑机制备出打标板, 注塑温度为180℃。然后, 采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器, 激光波长为1064nm, 打标速度为2000mm/s, 激光能量为1~10W, 打标频率为20~100KHz;结果如图3所示, 打标板上共有90个打标窗口, 打标效果见表1。
- [0055] 空白对比:聚乙烯树脂, 经双螺杆挤出机造粒, 挤出温度为170℃, 然后利用单螺杆注塑机制备出空白对比的打标板, 注塑温度为180℃。然后, 采用以下条件对空白对比的打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器, 激光波长为1064nm, 打标速度为

2000mm/s,激光能量为1~10W,打标频率为20~100KHz;结果如图4所示,结果表明,在不加入激光标记添加剂的情况下,空白对比的打标板上不能形成色差,无法实现对聚乙烯树脂的激光标记。

[0056] 实施例2、本发明激光标记添加剂的制备

[0057] 1、制备方法

[0058] 激光吸收剂:三氧化二铋,粒径为80-100nm;

[0059] ABS:台湾奇美,PA747;

[0060] 溶剂:丙酮;

[0061] 首先,将1g的三氧化二铋粉末在高速搅拌机中以30r/s的速度搅拌25s,此期间不需要溶剂。然后,将1g的ABS溶解于100mL丙酮中,配制成ABS的丙酮溶液。最后,将ABS的丙酮溶液逐渐滴加到高速搅拌机中,搅拌速度控制在30r/s,搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将ABS的丙酮溶液分几次,重复上述滴加的操作,搅拌过程中的热效应使得低沸点的丙酮溶剂挥发,除去溶剂后,得到ABS包覆的三氧化二铋。

[0062] 2、打标方法

[0063] 将上述所得ABS包覆的三氧化二铋以0.2wt%的质量分数加入到聚丙烯树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为175℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为180℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为1064nm,打标速度为2000mm/s,激光能量为1~10W,打标频率为20~100KHz,打标效果见表1。

[0064] 实施例3、本发明激光标记添加剂的制备

[0065] 1、制备方法

[0066] 激光吸收剂:氧化锡铋,粒径为10-50nm;

[0067] 聚对苯二甲酸乙二醇酯:远纺工业,CB-602;

[0068] 溶剂:二氯甲烷;

[0069] 首先,将1g的氧化锡铋粉末在高速搅拌机中以50r/s的速度搅拌30s,此期间不需要溶剂。然后,将1g的聚对苯二甲酸乙二醇酯溶解于100mL二氯甲烷中,配制成聚对苯二甲酸乙二醇酯的二氯甲烷溶液。最后,将聚对苯二甲酸乙二醇酯的二氯甲烷溶液逐渐滴加到高速搅拌机中,搅拌速度控制在50r/s,搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将聚对苯二甲酸乙二醇酯的二氯甲烷溶液分几次,重复上述滴加的操作,搅拌过程中的热效应使得低沸点的二氯甲烷溶剂挥发,除去溶剂后,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯包覆的氧化锡铋。

[0070] 2、打标方法

[0071] 将上述所得聚对苯二甲酸乙二醇酯包覆的氧化锡铋以0.2wt%的质量分数加入到热塑性聚氨酯中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为180℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为190℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为1064nm,打标速度为2000mm/s,激光能量为1~10W,打标频率为20~100KHz,打标效果见表1。

[0072] 实施例4、本发明激光标记添加剂的制备

[0073] 1、制备方法

[0074] 激光吸收剂:银粉,粒径为 5-8 μm ;氧化铜,粒径为 25-40nm;

[0075] 聚苯乙烯:独子山石化, GPPS-500;

[0076] 溶剂:四氢呋喃;

[0077] 首先,将 0.5g 银粉和 0.5g 氧化铜在高速搅拌机中以 100r/s 的速度搅拌 30s,此期间不需要溶剂。然后,将 1g 的聚苯乙烯溶解于 100mL 四氢呋喃中,配制成聚苯乙烯的四氢呋喃溶液。最后,将聚苯乙烯的四氢呋喃溶液逐渐滴加到高速搅拌机中,搅拌速度控制在 100r/s,搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将聚苯乙烯的环己烷溶液分几次,重复上述滴加的操作,搅拌过程中的热效应使得低沸点的四氢呋喃溶剂挥发,除去溶剂后,得到聚苯乙烯包覆的银粉/氧化铜。

[0078] 2、打标方法

[0079] 将上述所得聚苯乙烯包覆的银粉/氧化铜以 0.1wt% 的质量分数加入到聚甲醛树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 175 $^{\circ}\text{C}$,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1~10W,打标频率为 20~100KHz,打标效果见表 1。

[0080] 实施例 5、本发明激光标记添加剂的制备

[0081] 1、制备方法

[0082] 激光吸收剂:铁粉,粒径为 250-300nm;

[0083] 聚对苯二甲酸丁二醇酯:美国杜邦, S650FR;

[0084] 聚苯乙烯:独子山石化, GPPS-500;

[0085] 溶剂:三氯甲烷;

[0086] 首先,将 9g 铁粉在高速搅拌机中以 150r/s 的速度搅拌 60s,此期间不需要溶剂。然后,将 0.5g 聚对苯二甲酸丁二醇酯和 0.5g 聚苯乙烯溶解于 100mL 三氯甲烷中,配制成聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚苯乙烯的三氯甲烷溶液。最后,将聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚苯乙烯的三氯甲烷溶液逐渐滴加到高速搅拌机中,搅拌速度控制在 150r/s,搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚苯乙烯的三氯甲烷溶液分几次,重复上述滴加的操作,搅拌过程中的热效应使得低沸点的三氯甲烷溶剂挥发,除去溶剂后,得到聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚苯乙烯包覆的铁粉。

[0087] 2、打标方法

[0088] 将上述所得聚碳酸酯/聚苯乙烯包覆的铁粉以 0.2wt% 的质量分数加入到 SEBS 树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 175 $^{\circ}\text{C}$,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1~10W,打标频率为 20~100KHz,打标效果见表 1。

[0089] 实施例 6、本发明激光标记添加剂的制备

[0090] 1、制备方法

[0091] 激光吸收剂:三氧化二锑,粒径为 20-40nm;

[0092] 聚碳酸酯:韩国三星, SC-1220R;

[0093] 溶剂:二氯甲烷;

[0094] 首先,将 1g 的三氧化二锑粉末在高速搅拌机中以 200r/s 的速度搅拌 30s,此期间不需要溶剂。然后,将 1g 的聚碳酸酯溶解于 100mL 二氯甲烷中,配制成聚碳酸酯的二氯甲烷溶液。最后,将聚碳酸酯的二氯甲烷溶液逐渐滴加到高速搅拌机中,搅拌速度控制在 200r/s,搅拌速度过快和过慢都会导致包覆效果不佳。将聚碳酸酯的二氯甲烷溶液分几次,重复上述滴加的操作,搅拌过程中的热效应使得低沸点的二氯甲烷溶剂挥发,除去溶剂后,得到聚碳酸酯包覆的三氧化二锑。

[0095] 2、打标方法

[0096] 将上述所得聚碳酸酯包覆的三氧化二锑以 0.2wt% 的质量分数加入到含有固化剂的环氧树脂中,在 180℃ 下固化 2 小时,制备出打标板。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1 ~ 10W,打标频率为 20 ~ 100KHz,打标效果见表 1。

[0097] 实施例 7、本发明激光标记添加剂的制备

[0098] 按照实施例 1 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0099] 实施例 8、本发明激光标记添加剂的制备

[0100] 按照实施例 1 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0101] 实施例 9、本发明激光标记添加剂的制备

[0102] 按照实施例 2 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0103] 实施例 10、本发明激光标记添加剂的制备

[0104] 按照实施例 2 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0105] 实施例 11、本发明激光标记添加剂的制备

[0106] 按照实施例 3 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0107] 实施例 12、本发明激光标记添加剂的制备

[0108] 按照实施例 3 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0109] 实施例 13、本发明激光标记添加剂的制备

[0110] 按照实施例 4 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0111] 实施例 14、本发明激光标记添加剂的制备

[0112] 按照实施例 4 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0113] 实施例 15、本发明激光标记添加剂的制备

[0114] 按照实施例 5 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0115] 实施例 16、本发明激光标记添加剂的制备

[0116] 按照实施例 5 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0117] 实施例 17、本发明激光标记添加剂的制备

[0118] 按照实施例 6 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 5r/s,打标效果见表 2。

[0119] 实施例 18、本发明激光标记添加剂的制备

[0120] 按照实施例 6 的组分和用量重复其制备方法和打标方法,但搅拌速度控制在 500r/s,打标效果见表 2。

[0121] 对比例 1

[0122] 将二氧化锡以 0.1wt% 的质量分数加入到聚乙烯树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 170℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180℃。激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度设定为 2000mm/s,激光能量为 1-10W,打标频率为 20-100KHz,打标板上总共有 90 个打标窗口,打标效果见表 1。

[0123] 对比例 2

[0124] 将三氧化二铋以 0.2wt% 的质量分数加入到聚丙烯树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 175℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1 ~ 10W,打标频率为 20 ~ 100KHz,打标效果见表 1。

[0125] 对比例 3

[0126] 将氧化锡铋以 0.2wt% 的质量分数加入到热塑性聚氨酯树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 180℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 190℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1 ~ 10W,打标频率为 20 ~ 100KHz,打标效果见表 1。

[0127] 对比例 4

[0128] 将银粉 / 氧化铜 (1:1) 以 0.1wt% 的质量分数加入到聚甲醛树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 175℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1 ~ 10W,打标频率为 20 ~ 100KHz,打标效果见表 1。操作同对比例 1,将银粉加入到高密度聚乙烯树脂中,添加量为 0.5wt%,打标效果见表 1。

[0129] 对比例 5

[0130] 将铁粉以 0.2wt% 的质量分数加入到 SEBS 树脂中,经双螺杆挤出机造粒,挤出温度为 175℃,然后利用单螺杆注塑机制备出打标板,注塑温度为 180℃。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉冲式近红外激光器,激光波长为 1064nm,打标速度为 2000mm/s,激光能量为 1 ~ 10W,打标频率为 20 ~ 100KHz,打标效果见表 1。

[0131] 对比例 6

[0132] 将三氧化二铋以 0.2wt% 的质量分数加入到含有固化剂的环氧树脂中,在 180℃ 下固化 2 小时,制备出打标板。然后,采用以下条件对打标板进行打标:激光打标设备为脉

冲式近红外激光器,激光波长为1064nm,打标速度为2000mm/s,激光能量为1~10W,打标频率为20~100KHz,打标效果见表1。

[0133] 对比例7

[0134] 操作同对比例1,将中国专利CN 101903182 A的微球体加入到聚乙烯树脂中,添加量为0.1wt%,打标效果见表1。

[0135] 对比例8

[0136] 操作同对比例1,将中国专利CN 101903182 A的微球体加入到聚乙烯树脂中,添加量为0.5wt%,打标效果见表1。

[0137] 打标效果评价:

[0138]

打标效果差	+
打标效果一般	++
打标效果好	+++
打标效果很好	++++
打标效果非常好	+++++

[0139] 打标效果评价中,“+”的个数越多,说明打标的标记效果越好。

[0140] 实施例1~6、对比例1~9的打标效果见表1;实施例1~18的打标效果见表2。

[0141] 表1、打标效果

[0142]

	组分及用量		激光打标	
	激光吸收剂	聚合物	添加量	标记效果
实施例 1	二氧化锡 99.9g	聚碳酸酯 0.1g	0.1wt%	+++++
实施例 2	三氧化二铋 1g	ABS 1g	0.2wt%	++++
实施例 3	氧化锡铋 1g	聚对苯二甲酸乙二醇酯 1g	0.2wt%	++++
实施例 4	银 0.5g、氧化铜 0.5g	聚苯乙烯 1g	0.1wt%	+++++
实施例 5	铁 9g	聚对苯二甲酸丁二醇酯 0.5g、聚苯乙烯 0.5g	0.2wt%	++++
实施例 6	三氧化二铋 9g	聚碳酸酯 1g	0.2wt%	++++
对比例 1	二氧化锡	--	0.1wt%	++
对比例 2	三氧化二铋	--	0.2wt%	+++
对比例 3	氧化锡铋	--	0.2wt%	+++
对比例 4	银/氧化铜 (1:1)	--	0.1wt%	++
对比例 5	铁	--	0.2wt%	+++
对比例 6	三氧化二铋	--	0.2wt%	++
对比例 7	中国专利 CN 101903182 A 的微球体		0.1wt%	++
对比例 8	中国专利 CN 101903182 A 的微球体		0.5wt%	+++

[0143] 表 1 的结果表明,本发明激光标记添加剂,在添加量为 0.1wt%~0.2wt%的情况下,就取得了很好的标记效果。

[0144] 表 2、打标效果

[0145]

	组分及用量		搅拌速度	激光打标	
	激光吸收剂	聚合物		添加量	标记效果
实施例 1	二氧化锡 99.9g	聚碳酸酯 0.1g	15 r/s	0.1wt%	+++++
实施例 7			5 r/s		++
实施例 8			500 r/s		+++
实施例 2	三氧化二铋 1g	ABS 1g	30 r/s	0.2wt%	+++++
实施例 9			5 r/s		++
实施例 10			500 r/s		+++
实施例 3	氧化锡铋 1g	聚对苯二甲酸乙二醇酯 1g	50 r/s	0.2wt%	+++++
实施例 11			5 r/s		++
实施例 12			500 r/s		+++
实施例 4	银 0.5g、氧化铜 0.5g	聚苯乙烯 1g	100 r/s	0.1wt%	+++++
实施例 13			5 r/s		+++
实施例 14			500 r/s		++
实施例 5	铁 9g	聚对苯二甲酸丁二醇酯 0.5g、聚苯乙烯 0.5g	150 r/s	0.2wt%	+++++
实施例 15			5 r/s		++
实施例 16			500 r/s		++
实施例 6	三氧化二铋 9g	聚碳酸酯 1g	200 r/s	0.2wt%	+++++
实施例 17			5 r/s		++
实施例 18			500 r/s		+++

[0146] 表 2 的结果表明,搅拌速度控制在 5r/s ~ 500r/s 范围内,均能制备得到激光标记添加剂;优选的,搅拌速度控制在 10 ~ 400r/s 时,更优选的,搅拌速度控制在 15 ~ 200r/s 时,所得本发明激光标记添加剂的标记效果很好。

[0147] 综上所述,本发明激光标记添加剂的原料配方简单,在添加量为 0.1wt% ~ 0.2wt% 的情况下,就取得了很好的标记效果;而且,本发明激光标记添加剂的制备方法简单,容易操作和控制,安全、环保,能耗低,具有良好的经济效益,非常适合产业上的规模化生产。

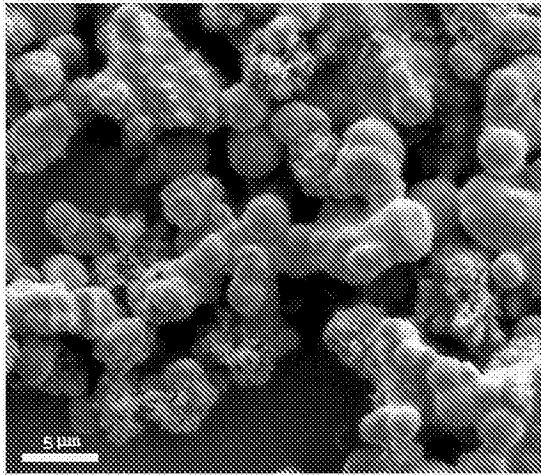


图 1

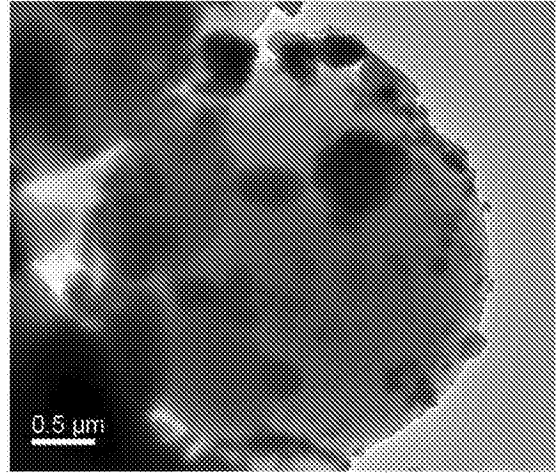


图 2

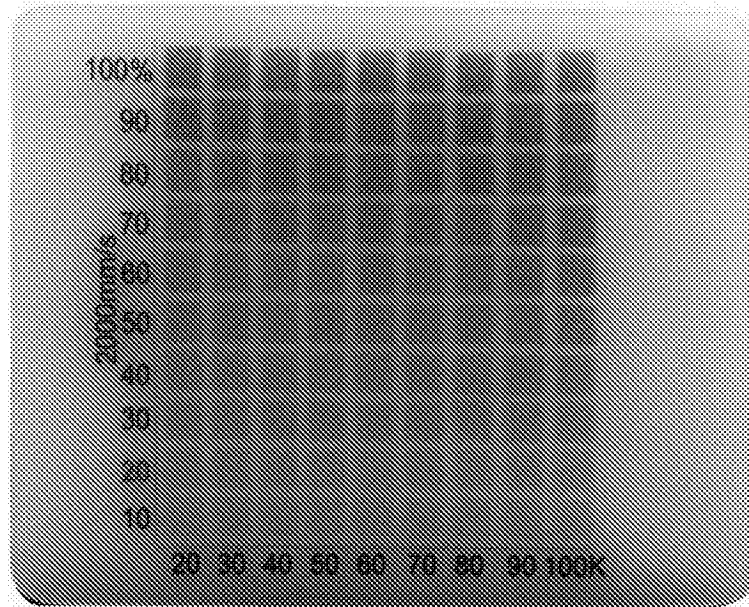


图 3

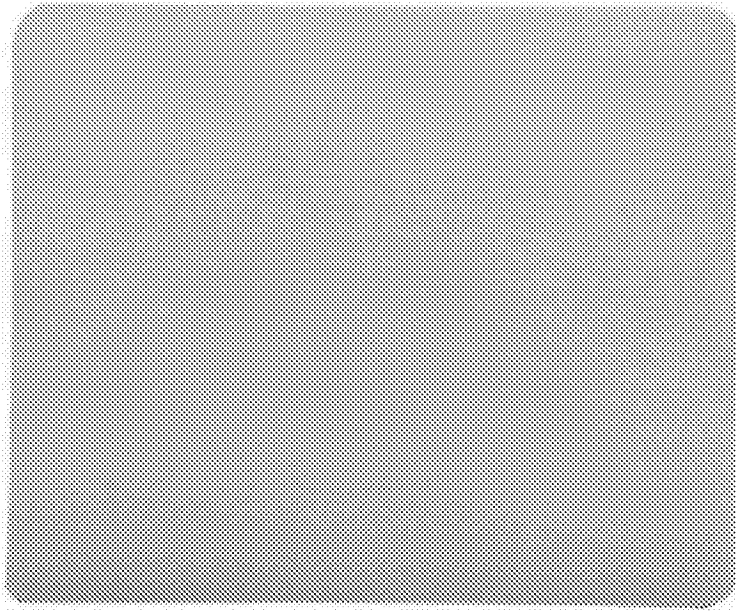


图 4