

公告

申請日期	87 年 6 月 16 日
案 號	87109560
類 別	87109560

A4
C4

589339

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	可用雷射標記之塑料
	英 文	Laser-markable plastics
二、發明 創作人	姓 名	(1) 雷諾·迪布 Delp, Reiner (2) 傑恩·桑姆斯 Solms, Jurgen (3) 葛哈特·艾德爾 Edler, Gerhard
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福街二五〇號 c/o Merck KGaA, Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福街二五〇號 c/o Merck KGaA, Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福街二五〇號 c/o Merck KGaA, Frnakfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 克利斯汀·佛萊明 Flamig, Christian

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
德國 1997 年 6 月 19 日 197 26 136.1 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係關於可用雷射標記之塑料，其特徵為難以雷射處理之塑料係包含具有 $0.1 - 100 \mu m$ 粒子大小之微磨碎粒子形態的本質上可用雷射標記之聚合物做為吸收劑物質。

在幾乎所有的各工業部門中，製造物品的標記已漸漸變得愈重要。舉例之，施加製造日期、截止日期、條碼、公司理念、系列號碼等是經常需要的事。目前這些標記主要地係使用已知之技巧如印刷、浮刻、戳記及貼標纖來完成。然而，使用雷射之無接觸、高速及可變形的標記已漸增重要性，尤其是在塑料的情況下。此技巧使施加圖表式銘刻變得可行，舉例之，可在高速度下於非平面上加條碼。由於銘刻係在塑料物件本身內進行，所以更能耐久及耐磨損。

迄今，很多塑料如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚醯胺 (PA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚氧化甲烯 (POM)、聚胺基甲酸酯 (PUR)、聚酯經證明，很難或甚而不可能用雷射來標記。一放射出 $10.6 \mu m$ 紅外線區域之光的 CO_2 雷射 (縱使在非常高的輸出值下) 在聚烯烴上也只能產生模糊、幾乎不能辨讀的標記，此乃因為欲處理之塑料的吸收係數在這些波長下並沒有高到足以誘使聚合物材料內的顏色改變，塑料必須不能完全反射或透射雷射光，若果真如此，則就沒有任何交互作用。然而，也必須不能有很強的吸收，因為在此情況下塑料會蒸發而只留下一個刻標。雷射光束之吸收及依

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

此與材料的交互作用係視塑料的化學結構及所用之雷射波長而定。在很多例子中，是需要添加適當的添加劑（如吸收劑）以使塑料可用雷射銘刻。

Speciality Cemicals, 1982年5月份，第2卷，第2期中之論文“Pearl Lustre Pigments-Characteristics and Functional Effects”揭示了珍珠光澤顏料在雷射標記上之用途。然而，珍珠光澤顏料有一缺點，即彼等嚴重地改變塑料之顏色特性，此常常是一個不想要的結果。

德國專利 D E - A 2 9 3 6 9 2 6 案號揭示了聚合物材料之雷射光銘刻可藉由將一填充劑（如碳黑或石墨加入於塑料中而達成，該填充劑在暴露於熱力輻射時會色。

歐洲專利 E P O 1 9 7 9 9 7 A 案號係藉由至少一個無機顏料加入於高分子量有機物質中而製備出可用雷射銘刻的模塑化合物，包括 P E 、 P E [S i C] 或 P S 。

在歐洲專利 E P O 3 3 0 8 6 9 案號中係將碳黑加入於 P B T 及 P E T 中。在光亮背景下此銘刻係暗色的。在歐洲專利 E P O 4 8 5 1 8 1 案號中也可得知，相關於聚酯之雷射標記時，係使用碳黑及／或石墨做為吸收劑。

然而，用於雷射標記之已知填充劑卻有缺點，彼等將使欲銘刻之塑料永久性著色，因此雷射銘刻在較光亮背景下經常是暗色字體而缺少足夠的對比（亦即易讀性）；或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (3)

者，在高嶺土之例子中，標記也是非常模糊，只有在大量使用添加劑時該標記才能輕鬆地看到。

德國專利 D E 1 9 5 3 6 0 4 7 案號係揭示出聚碳酸酯之用途，但由於其無定形構造，所以在聚對苯二甲酸烷基二酯之聚合物基質中也是難以用雷射標記。經由吸收雷射能量，在光亮背景下於聚對苯二甲酸烷基二酯之聚合物基質中便可能得到暗色記號。

然而，除了上文提及之塑料外，還有許多聚合物無需添加添加劑即可藉由雷射以暗色及較大對比度來標記。此類聚合物之實例包括 P E T、丁二烯－苯乙烯（A B S）、聚苯乙烯、聚苯醚（P P O）、液晶聚合物（L C P）、聚苯硫醚、聚丙烯酸酯、聚芳硫醚、聚芳基砜、聚芳醚酮、及彼等之摻合物。

所以，本發明之目標係欲發掘暴露於雷射光時能允許高對比之雷射標記的可用雷射標記之塑料。在本文中，填充劑或成功之吸收劑應具有非常淡、中性的原色，並且應擁有使該欲標記之塑料預先著色的特性，或者對這些特性應具有些微或沒有任何影響。

令人驚訝地頃發現到，若將任一個上文提及之本質上可標記聚合物以精細分佈方式加入於難以雷射處理之塑料中，則該塑料將可非常有效地被標記好。因此，聚合物之原備有的可標記性便可移轉到可能只顯現些微此類行為之塑料上。緊接著雷射衝擊後，依方式摻雜之塑料縱使在低雷射強度下也將顯現高對比度及有清晰輪廓的標記。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)

所以，本發明係提供可用雷射標記之塑料，其特徵為那難以雷射處理之塑料係包含一或多個粒子大小在 0 . 1 至 1 0 0 μ m 之本質上可標記聚合物。

經由添加濃度在 0 . 1 至 1 0 重量%，較佳地 0 . 1 至 5 重量%，更佳地 0 . 1 至 2 重量%（相對於塑料系統重量）之微磨碎、本質上可標記聚合物做為吸收劑時，相對於雷射標記上可獲得高對比度。然而，該本質上可標記聚合物在塑料中之濃度係視所用之塑料系統及所用之雷射而定。

合適之聚合物或聚合物混合物係所有可輕鬆地用雷射處理之已知塑料，例如 P E T、A B S、聚苯乙烯、P P O、聚苯硫醚、聚苯基砜、聚醯亞胺基砜、及 L C P s。

具有 $> 300^{\circ}\text{C}$ 之非常高熔點範圍的微磨碎熱塑性塑料乃特別合適。特定言之標記之輪廓清晰度係由微磨碎聚合物的粒子大小來決定。較佳地，該聚合物係具有範圍在 0 . 1 至 5 0 μ m 之粒子大小，更佳的是 1 至 2 0 μ m。

若該本質上可標記聚合物含有光敏性顏料（如填充劑）、導電性顏料及／或特殊效果顏料做為另外的吸收劑時，則所得之標記會受到正面之影響。光敏性顏料之添加量應在 0 . 1 至 9 0 % 之間。

特別合適之光敏性顏料係填充劑如 TiO_2 及 SiO_2 ，以及葉矽酸鹽（phyllosilicates）。特定言之，本文之矽酸鹽小片狀體係亮色或白色雲母。當然也可使用其他天然雲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (5)

母如金雲母及黑雲母、合成雲母、滑石薄片、及玻璃薄片。特殊效果顏料一詞係表示所有已知之光澤、金屬、及珍珠光澤顏料，舉例之，如 Companies Hearl, Eckart-Werken and Merck KGaA 等公司所銷售者。合適之導電性顏料實例有 Merck KGaA 公司以商品名 Minatec[®] 所販售之顏料。這些都是小片狀體形狀之 TiO_2 / 雲母顏料，其含有做為導電塗層之錫 / 銻氧化物外層。其他合適之光敏性顏料為金屬之氧化、氫氧化物、硫化物、硫酸鹽、及磷酸鹽；舉例之，金屬可為銅、鈹、錫、鋅、銀、銻、錳、鐵、鎳、及鉻。在此情況下，特別有用的是銻、鈹之氫氧化物及鹼式磷酸氫氧化銅 (II)。本文中更佳的是，藉使藍色正磷酸銅 ($Cu(II)$) ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$) 加熱至 100 至 200 °C 而生成之產物，且其具有實驗式 $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ 或 $Cu_3(PO_4) \cdot Cu(OH)_2$ 。其他合適之磷酸銅為 $6CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ 、 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ 、 $5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ 、 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 、 $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ 、 $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 1.5H_2O$ 、 $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 1.2H_2O$ 。

假若除了添加本質上可標記聚合物之外，還將一或多個上述光敏性顏料加入於塑料中做為另一組份時，便可達到雷射標記能力之增進。在此情況下，所有吸收劑在該塑料中之重量比（連同微磨碎聚合物一起）應不超過相對於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (6)

此塑料系統總重量的 10%。該塑料較佳地係含有 0 - 5 重量%光敏性顏料，更佳地為 0 - 1 重量%。在本文中，對光敏性顏料與微磨碎聚合物混合時之比例並沒有任何限制。

同時，也可行的是將著色顏料加入於該難以雷射處理之塑料中，其可允許任何形態的顏色變換，同時也可確使雷射標記被保留住。

雖然光敏性顏及／或著色顏料原則上可個別地添加至聚合物中，但較佳地是一起加入於聚合物中。各種光敏性顏料之混合物也可加入於塑料中。

標記較佳地係使用高能量輻射來進行，一般而言，係在 150 nm 至 10,600 nm 的波長範圍內，較佳地係為 150 nm 至 1100 nm。舉例之，可提及的有 CO₂雷射 (10,600 nm)、Nd:YAG雷射 (1064 nm 或 532 nm) 或脈動 UV 雷射 (激光雷射)。更佳地是使用 Nd:YAG雷射 (1064 nm 及 532 nm) 及 CO₂雷射 (10,600 nm)。所用之能量密度通常是在 0.3 mJ / cm² 至 50 J / cm² 範圍內，較佳地係在 0.3 mJ / cm² 至 10 J / cm² 範圍內。

經由加添本發明之聚合物，所有只要用雷射標記就有相當困難的已知塑料，舉例之，如 Ullmann, 第 15 卷，第 457 頁 ff. Verlag VCH 或 Seachtling Kunststoff Taschenbuch 中揭示者，都可引用雷射標記。此類塑料之實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

例包括熱固性塑料、聚乙烯 (P E - H D 、 P E - L D 、 P E - L L D) 、聚丙烯 (P P) 、聚酯、聚縮醛、聚醯胺 (P A) 、聚胺基甲酸酯 (P U R) 、聚對苯二甲酸丁二酯、聚甲基丙烯酸甲酯 (P M M A) 、聚乙烯基乙縮醛、聚苯乙烯、丁二烯 - 苯乙烯 (A B S) 、丙烯腈 - 苯乙烯 - 丙烯酸酯 (A S A) 、及彼等之共聚物及 / 或彼等之混合物。由於聚烯烴、聚胺基甲酸酯、聚氧化甲烯及聚醯胺之機械特性、有效成本處理法及較差的雷射標記能力之故，所以彼等很適合與本發明之聚合物摻雜。

微磨碎聚合物與塑料之摻合係藉由已知用於顏料及填充劑之技巧來進行。隨後，該著色劑塑料在熱作用下會變形。在挑選欲磨碎之本質上可標記聚合物時，應銘記在心的是，摻合後應保留其粒子結構；換言之，這些粒子在熔融時應該是不可溶的，而且也不應熔化。此舉可經由適當地修飾塑料系統之熔點範圍以適合微磨碎聚合物之熔點。

當將微磨碎聚合物摻入於塑料顆粒時，若需要時，可加入偶合劑，聚合物可相容之有機溶劑、安定劑、光學增亮劑、著色顏料、染料、填充劑、強化試劑、耐火添加劑、抗靜電劑及 / 或在操作條件下呈溫度安定性之界面活性劑。除了常用之輔助劑外，也可將另外之添加劑 (本文未提及的) 加入於塑料中。然而，存在於既定之塑料系統中的另外添加劑對標記結果應有其影響。

一般而言，塑料顆粒 / 聚合物混合物之製備係先將塑料顆粒裝入一適當之混合器內，再用任何添加劑潤濕，然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

後加入微磨碎聚合物並使彼等混合。接著，依此方式獲得之混合物可直接在擠壓機或注射模塑機中加工處理。在加工過程中所形成之模塑成形物通常會展現均勻的聚合物分佈或聚合物混合物分佈。最後，較佳地是用 Nd : YAG 雷射進行雷射標記。

雷射銘刻係藉由將試樣放入於脈動雷射（較佳地 Nd : YAG 雷射）之光束路徑中而進行。用 CO₂ 雷射或激元雷射來銘刻也是可行的。然而，經由本質上可標記聚合物並使用波長在高吸收範圍之其他形式雷射也可達成所需結果。所得之顏色色調及濃度係由雷射參數，如照射時間及照射輸出量所決定。所用雷射之輸出量係視特定應用而定，而在每一個別例子中可經由熟諳此藝者列行地判定。

根據本發明而摻雜之塑料可用於所有迄今仍使用印刷法來銘刻塑料之部門。舉例之，本發明之塑料模塑成形物可用在電、電子及汽車工業上。例如，在加熱、通風及冷卻部份的罩套、管線、鑰匙蓋、副本或功能零件，或者由本發明之塑料所組成之電閘、插頭、槓桿及把手的標記及銘刻都可藉助於雷射光來標記，縱使在難以到達的點亦然。由於本發明塑料系統之低重金屬含量，其亦可用於食品部門及玩具部門之包裝上。包裝上之標記由於耐擦拭及耐刮，且在隨後消毒過程時較具安定性、及標記過程中可施以衛生上較清潔方式，所以是很值得注意的。雷射銘刻另一重要的應用領域係用在動物個別身份鑑定時之身份證及塑膠標籤：所謂的牛標籤或耳上記號。所以，由本發明之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (9)

塑料所組成之塑料物件或模塑成形物的雷射標記係可行的。

下文之實施例乃意圖解說本發明，然而卻非使本發明受限。

實施例

實施例 1

99份 聚丙烯（取自DSM公司之Stamylan PPH）

1份 研磨至粒子大小 $< 25\mu\text{m}$ 之聚苯硫醚

以物理方式混合各組份，藉由注射模塑機均化並射出形成小片狀體。使用Nd:YAG雷射在532及1064nm波長下銘刻，在寬廣範圍的安置上顯現出具有平滑表面之高對比黑色標記。

實施例 2

99.5份 聚丙烯（Stamylan PPH 10）

0.5份 研磨至粒子大小 $< 10\mu\text{m}$ 之聚苯基碲

混合各組份，藉由注射模塑機均化並射出形成素坯。用Nd:YAG雷射來銘刻，在寬廣範圍之安置上可展現具有平滑表面之高對比黑色標記。

實施例 3

99份 聚醯胺（取自BASF公司之Ultramid B3K）

1份 研磨至粒子大小 $< 15\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺基碲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(10)

混合各組份，藉由注射模塑機均化並射出形成小片狀體。用 Nd : YAG 雷射銘刻後，在寬廣範圍之安置上可展現具有平滑表面之高對比深黑色標記。

實施例 4

99.6 份 聚醯胺 6 (Ultramid B3K)

0.4 份 研磨至粒子大小 $< 10 \mu m$ 之聚苯基硫醚

混合各組份，藉由注射模塑機均化並射出形成小片狀體。用 Nd : YAG 雷射標記後，在寬廣範圍之安置上可展現出具有平滑表面之高對比深黑色標記。

實施例 5

99 份 聚氧化甲烯 (取自 Du Pont 公司之 Delrin)

1 份 研磨至粒子大小 $< 5 \mu m$ 之聚苯基硫醚

混合各組份，藉由注射模塑機均化並射出形成素坯。用 Nd : YAG 雷射標記後，在寬廣範圍之安置上可展現出具有平滑表面之高對比深黑色標記。

實施例 6

99 份 不飽和聚酯樹脂 (取自 BASF 公司之 Palatal)

1 份 研磨至粒子大小 $< 10 \mu m$ 之聚苯基硫醚

經由攪拌將聚苯基硫醚摻入液態聚酯澆鑄樹脂中。接著添加促進劑 (辛酸鈷) 及硬化劑 (過氧化環己酮)，再將此混合物倒入模子中。熟化後，藉由 Nd : YAG 雷射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (1)

，即可獲得具有高對比黑色標記之模塑成形物。

實施例 7

在擠壓機中將 99 份聚礬（取自 B A S F 公司之 Ultrason）與 1 份雲母混合。微磨碎此混合物至粒子大小 $< 10 \mu m$ 。將依此獲得之 0.5% 粉末加入於 P M M A 中。在擠壓機上處理此混合物，以便獲得薄片，並以波長在 532 及 1,064 nm 之 N d : Y A G 雷射，即可得到一黑色且高對比之標記。

實施例 8

依實施例 7 之方法，將 96 份聚苯基硫醚和 4 份鹼式磷酸銅混合。將剛好是 0.4% 微磨碎的此混合物粉末加入於如下之常常不能用雷射標記的塑料中。

(a) 聚乙 烯 (P E)

(b) 聚丙 烯 (P P)

(c) 聚 醯 胺 (P A)

(d) 聚 甲 基 丙 醯 酸 甲 酯 (P M M A)

(e) 聚 胺 基 甲 酸 酯 (P U)

(f) 聚 氧 化 甲 烯 (P O M)

使用 N d : Y A G 雷射，即可得到清晰輪廓之深黑色高對比標記。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱: 可用雷射標記之塑料)
 本發明係關於可用雷射標記之塑料，其特徵為難以雷射處理之塑料係包含具有 $0.1 - 100 \mu m$ 粒子大小之微磨碎粒子形態的本質上可用雷射標記之聚合物做為吸收劑物質。

英文發明摘要(發明之名稱: Laser-markable plastics)

The present invention relates to laser-markable plastics of which a feature is that a plastic which is difficult to laser-treat comprises as absorber material an intrinsically laser-markable polymer in the form of micromilled particles having a particle size of $0.1 - 100 \mu m$.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件二：第 87109560 號專利申請案
修正後無劃線之中文申請專利範圍替換本
民國 93 年 4 月 20 日呈

1 . 一種可用雷射標記之塑料，其特徵為難以雷射標記之塑料係包含，作為吸收劑物質之具有 $0.1 - 100 \mu m$ 粒子大小及不規則表面之微磨碎粒子形態的本質上可用雷射標記之聚合物，以及選自下列之一或多種光敏性顏料：天然或合成的雲母、磷酸銅、特殊效果之顏料、導電性顏料、金屬硝酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硫化物或金屬氧化物。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該吸收劑物質係一耐高溫塑料。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該吸收劑物質係聚苯基硫醚、聚砵、聚芳酯、聚醯亞胺、液晶聚合物或彼等之混合物。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該吸收劑物質相對於該塑料系統之比例係為 $0.1 - 10$ 重量 %。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該本質上可標記之聚合物的粒子結構係保留在該塑料中。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該光敏性顏料在該塑料中之比例係 0 至 50 重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

%，相對於該塑料系統。

7．如申請專利範圍第1至6項中任一項之可用雷射標記之塑料，其特徵為該難以雷射處理之塑料係聚乙烯、聚丙烯、聚醯胺、聚氧化甲烯、聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚胺基甲酸酯或彼等之共聚物。

8．如申請專利範圍第1至6項中任一項之可用雷射標記之塑料，其特徵為彼等可額外含有著色顏料。

9．如申請專利範圍第1項之可用雷射標記之塑料，其可藉助雷射標記而做為製造模塑成形物的材料。

10．一種由如申請專利範圍第1項之可用雷射標記之塑料所組成的模塑成形物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂