



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 413 664 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.03.95**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41M 5/24**, B41M 1/30

Anmeldenummer: **90810601.6**

Anmeldetag: **09.08.90**

**Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form mit besonderen Effekten.**

Priorität: **18.08.89 CH 3011/89**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.02.91 Patentblatt 91/08**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**22.03.95 Patentblatt 95/12**

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 327 508**  
**WO-A-86/00575**  
**US-A- 4 609 611**

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

Erfinder: **Bäbler, Fridolin**  
**509 Stenning Drive**  
**Hoctessin,**  
**Delaware 19707 (US)**  
Erfinder: **Hofmann, Manfred**  
**Route Bel-Air 38**  
**CH-1723 Marly (CH)**

**EP 0 413 664 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

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form mit besonderen Effekten, sowie das so markierte Material.

Das Lasermarkieren von Kunststoffgegenständen mit einer Kontrastmarkierung an den bestrahlten Stellen des Kunststoffes ist bekannt. Zu diesem Zweck wird dem zu beschriftenden Material oft ein laserempfindlicher Zusatzstoff beigemischt, wobei sich der Zusatzstoff durch Absorption der Laserenergie verfärbt, ausbleicht, sich zersetzt oder eine Verfärbung verursacht, so dass an den bestrahlten Stellen eine Kontrastmarkierung erzeugt wird (vgl. z.B. EP-Patentanmeldungen Nr. 0036680 und Nr. 0190997 sowie US-Patentschrift Nr. 4307047).

Um Farbkontrastmarkierungen zu erzeugen, ist als Zusatzstoff z.B. ein Gemisch verschiedener Farbstoffe vorgeschlagen worden, wobei sich nur die eine Komponente des Gemisches bei der Bestrahlung verfärbt oder ausbleicht, so dass an den bestrahlten Stellen ein Farbkontrast entsteht (vgl. z.B. JP-Patentanmeldungen Nr. 58-210937 oder Nr. 60-155493).

In der EP-A-0 327 508 ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von organischen Materialien beschrieben die einenstrahlungsempfindlichen, ausbleichbaren Zusatzstoff und eine nicht verfärbbare Verbindung, zum Beispiel ein anorganisches Pigment enthalten.

Auch Russ und Graphit wurden als Zusatzstoff bei der Lasermarkierung von Kunststoffen vorgeschlagen. Gemäss der US-Patentschrift Nr. 4391764 wird z.B. dem Kunststoff als Füllstoff Russ oder Graphit in einer derartigen Konzentration beigemischt, dass die Absorption der Energiestrahlung eine lokale Zersetzung (einen Schmelz-Gasungsvorgang) im Kunststoff auslöst und daher eine meistens Schwarz/weiss-Kontrastmarkierung bewirkt.

Die oben aufgeführten Verfahren bzw. Zusammensetzungen vermögen jedoch den heutigen Anforderungen der Praxis nicht immer zu genügen; oft wird die Oberfläche des beschrifteten Materials an den bestrahlten Stellen stark beschädigt, was zu unerwünschten Rillen, Vertiefungen oder Verätzungen und darüber hinaus zu Markierungen ungenügender allgemeiner Eigenschaften, wie ungenügende Abrieb- und Kratzfestigkeit, schlechte Beständigkeit gegen Chemikalien und Verschmutzung, und unsaubere Randzonen, führt. Ausserdem ergeben diese Verfahren Markierungen, die von jedem Beobachtungswinkel aus visuell praktisch gleich aussehen.

Es wurde nun ein Laserbeschriftungsverfahren gefunden, das zu Effektmarkierungen führt, welche je nach Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel deutlich sichtbar oder vollständig unsichtbar erscheinen und ausserdem noch einwandfreie allgemeine Eigenschaften, wie Abrieb- und Kratzfestigkeit, sowie gute Beständigkeit gegen Chemikalien, Licht und Wetter, besitzen. Zudem erlaubt das neue Verfahren eine sogenannte subkutane Beschriftung des Materials, ohne dass dabei die Oberfläche des Gegenstandes von Auge erkennbar beschädigt wird.

Der vorliegende Erfindungsgegenstand betrifft demnach ein Verfahren zur Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form, wonach der zu beschriftende Gegenstand einen strahlungsempfindlichen, eine Veränderung der Lichtreflexion verursachenden Zusatzstoff enthält und einem Laser mit pulsiertem Licht so ausgesetzt wird, dass der Strahl des Lasers entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung mittels einer Maske geformt oder über die Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes geführt wird, so dass an den bestrahlten Stellen des Gegenstandes eine visuelle Effektmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Gegenstandes von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoff Molybdändisulfid verwendet und die Laserparameter Wellenlänge, Pulsenergiedichte und Pulsbreite so wählt, dass eine Effektmarkierung erzeugt wird, deren Kontrast sich je nach Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel visuell verändert.

Bei der erfindungsgemäss erzeugten Markierung ist der Effekt eigenartig, indem die Markierung bei bestimmten Beleuchtungs- und Beobachtungswinkeln sichtbar, bei anderen Winkeln dagegen unsichtbar wird. Im allgemeinen ist die Markierung bei grösseren Beobachtungswinkeln, z.B. etwa bei Winkeln von 60°-90° schwarz. Bei schmalen Beobachtungswinkeln dagegen, also bei seitlicher Beobachtung, verschwindet die dunkle Markierung, d.h. es ist kein Kontrast mehr erkennbar. Bei dünnen Folien, z.B. PVC-Folien, erlaubt das erfindungsgemässe Verfahren eine Markierung mit noch einem zusätzlichen Effekt, indem die Markierung in der Aufsicht dunkel, in der Durchsicht dagegen hell und nahezu transparent erscheint.

Beim Kunststoff kann es sich z.B. um abgewandelte Naturstoffe handeln, beispielsweise um Cellulose-derivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und besonders um vollsynthetische organische Polyplaste, das heisst um Kunststoffe, die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse dieser Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen, ferner Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, die

fluorhaltigen Polymere, wie Polytetrafluorethylen, ferner Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon, insbesondere ABS oder EVA; Polyester, insbesondere hochmolekulare Ester aromatischer Polycarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen; Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, wie Polyphenylenoxid, ferner Polyacetale, die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin, die sogenannten Aminoplaste; die unter dem Namen "Epoxyharze" bekannten Polyadditions- bzw. Polykondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit z.B. Diolen oder Polyphenolen, und ferner die als Lackharze verwendeten ungesättigten Polyester, wie beispielsweise Maleinatharze. Es sei betont, dass nicht nur die einheitlichen Verbindungen, sondern auch Gemische von Polyplasten, sowie Mischkondensate und Mischpolymerisate, wie z.B. solche auf Basis von Butadien, erfindungsgemäss verwendet werden können.

Kunststoffe in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Anstrichstoffe oder Druckfarben kommen auch in Frage, wie z.B. Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Phenolharze, Melaminharze, Acrylharze und Harnstoff-Formaldehydharze, wobei die daraus erhaltenen Filme erfindungsgemäss beschriftet werden können.

Für das erfindungsgemässe Verfahren besonders geeignete Kunststoffe sind Polyvinylchlorid, Polyvinylester, wie Polyvinylacetale, ferner Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, insbesondere Polyphenylenoxide, ferner Polyacetale, Phenoplaste, Aminoplaste, Epoxyharze und ganz besonders Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen.

Als Molybdändisulfid eignet sich insbesondere Molybdändisulfid in Schuppen- oder Plättchenform mit einem Teilchen-Durchmesser von weniger als 100  $\mu\text{m}$ , ganz besonders aber mit einem Teilchen-Durchmesser von 0,1 bis 25  $\mu\text{m}$ , und einer Dicke von bis zu 4  $\mu\text{m}$ .

Ausgehend vom handelsüblichen Molybdändisulfid lässt sich Molybdändisulfid in der bevorzugten Teilchenbeschaffenheit auf bekannte Art erhalten, wie beispielsweise durch Mahlen in Luftstrahl-, Sand- oder Kugelmöhlen. So erhält man ausgeprägt flächige, plättchen- oder schuppenförmige Molybdändisulfidteilchen beispielsweise durch Nassmahlung von grobkristallinem Molybdändisulfid in einer Mahlvorrichtung, die Metall-, Glas- oder Porzellankugeln, Kunststoffgranulat oder Sandkörner als Mahlkörper enthält. Diese Mahlkörper werden dabei beispielsweise durch Rotation des Gefässes oder durch Schwingungserzeuger oder Rührer in Bewegung gesetzt.

Die optimalen Effektmarkierungen lassen sich durch Variieren der Molybdändisulfidmenge innerhalb des nachstehend angegebenen Bereiches festlegen. Für als Anstrichstoff oder Druckfarbe vorliegende Kunststoffe verwendet man bevorzugt von 1,0 bis 15,0 Gew.%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.% Molybdändisulfid, bezogen auf die trockene Anstrich- oder Druckfarbenschicht. Für in der Masse eingefärbte Kunststoffe verwendet man bevorzugt von 0,01 bis 5,0 Gew.%, insbesondere von 0,05 bis 1 Gew.% Molybdändisulfid, bezogen auf das Kunststoffmaterial.

Besonders bevorzugt eignet sich schuppen- oder plättchenförmiges Molybdändisulfid mit 60-95 Gew.% der Partikel, die einen Median-Wert von 1-12  $\mu\text{m}$  aufweisen. Zweckmässig weisen sie einen Durchmesser von 0,1 bis 25  $\mu\text{m}$  auf.

Neben dem Molybdändisulfid kann es von Vorteil sein, dem Kunststoffgegenstand auch noch ein zusätzliches Farbmittel oder ein Gemisch von Farbmitteln beizumischen. Das Farbmittel bzw. Gemisch davon darf im Kunststoff jedoch nur in solcher Konzentration vorhanden sein, dass die erfindungsgemäss erzeugte Effektmarkierung nicht beeinträchtigt bzw. überdeckt wird. Je nach Kunststoff bzw. Anstrichstoff oder Druckfarbe beträgt die Konzentration zweckmässig 0,01 bis 0,5 Gew.% bzw. 0,5 bis 5 Gew.%.

Als zusätzliche Farbmittel kommen anorganische oder organische Pigmente, sowie polymerlösliche Farbstoffe in Frage, insbesondere solche, die im sichtbaren Bereich absorbieren.

Beispiele von anorganischen Pigmenten sind Weisspigmente, wie Titandioxide (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Antimontrioxid, Zinksulfid, Lithopone, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder basisches Bleisilikat, ferner Buntpigmente, wie Eisenoxide, Nickel-antimon-titanat, Chrom-antimon-titanat, Manganblau, Manganviolett, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau oder Ultramarinblau, Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfochromate, Molybdatorange, Molybdatot, Cadmiumsulfide, Cadmiumsulfoselenide, Antimontrisulfid, Zirkonsilikate, wie Zirkonvanadiumblau und Zirkonpraseodymgelb, sowie Russ oder Graphit in geringer Konzentration, ferner andere Effektpigmente, wie Aluminiummetall, eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente oder plättchenförmige Mischphasenpigmente, wie plättchenförmiges Eisenoxid dotiert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , sowie Perlglanzpigmente, wie basisches Bleicarbonat, Wismutoxidchlorid, Wismutoxidchlorid auf Träger und insbesondere die Titandioxid-Glimmer-Pigmente, wobei die letzteren auch andere farbgebende Metalloxide, wie Eisen-, Kobalt-, Mangan- oder Chromoxide, enthalten können.

Beispiele von organischen Pigmenten sind Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavanthron-, Benzanthron-, Phthalocyanin-, Perinon-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindo-

lin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigmente, ferner Metallkomplexe von z.B. Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, oder Metallsalze von Azoverbindungen sowie auch plättchenförmige organische Pigmente.

Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Cyclohexylamino-, Arylamino-, Hydroxylamino- oder Phenylmercapto-anthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder -Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, ferner Fluoreszenzfarbstoffe, wie solche aus der Cumarin-, Naphthalimid-, Pyrazolin-, Acridin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Oxazin-, Thiazin- oder Benzthiazolreihe.

Die anorganischen und organischen Pigmente oder polymerlöslichen Farbstoffe können erfindungsgemäss einzeln oder als Gemische, gegebenenfalls zusammen mit Pigmentzusätzen, verwendet werden.

Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Stearinsäure oder Behensäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Magnesiumstearat, Zinkstearat, Aluminiumstearat oder Magnesiumbehenat, ferner quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyolefinwachse, z.B. Polyethylenwachs, ferner Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Paraffindisulfonsäure oder Alkylphenole, Alkohole, wie ® TCD-Alkohol M, oder vicinale aliphatische 1,2-Diole.

Die Herstellung der Kunststoffgegenstände erfolgt nach an und für sich bekannten Methoden, beispielsweise derart, dass man die benötigten Farbkomponenten (Molybdändisulfid und gegebenenfalls ein zusätzliches Farbmittel) gegebenenfalls in Form von Masterbatches, das Kunststoffmaterial und die üblichen Zusätze unter Verwendung von Extrudern, Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das erhaltene Gemisch wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Schleudern, Giessen, Extrudieren, Aufblasen oder durch Spritzguss, in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit, dem Kunststoff vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können vor oder nach der Einverleibung der erfindungsgemäss in Frage kommenden farbgebenden Komponenten in die Polymeren eingearbeitet werden.

Je nach Verwendungszweck können ferner dem Kunststoffmaterial noch weitere Stoffe zugefügt werden, wie beispielsweise Füllstoffe, wie Kaolin, Glimmer, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilikat, Quarz- oder Glaspulver, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Talk, Calcit und Dolomit, ferner Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Glasfasern oder Verarbeitungshilfsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich und dem Fachmann bekannt sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäss in Frage kommenden Anstrichstoffe und Druckfarben werden das Kunststoffmaterial, das Molybdändisulfid und gegebenenfalls ein zusätzliches Farbmittel zusammen mit weiteren Anstrichstoff- und Druckfarbenzusätzen, in Wasser oder einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Der homogenisierte Anstrichstoff bzw. die Druckfarbe wird dann auf einem Substrat nach an sich bekannten Verfahren aufgetragen und eingebrannt bzw. getrocknet, und der erhaltene Anstrich- bzw. Druckfarbenfilm dann erfindungsgemäss beschriftet.

Zur Beschriftung der erfindungsgemäss in Frage kommenden Kunststoffgegenstände werden energiereiche gepulste Laser-Quellen verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung, zweckmässig in steilem Winkel, auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Effektmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird.

Beispiele für solche Laser-Quellen sind Festkörper-Pulslaser, wie Rubinlaser oder frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser, gepulste Laser mit Zusatzeinrichtung, wie gepulste Farbstofflaser oder Ramanshifter, weiter Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen (Q-Switch, Mode-Locker), beispielsweise auf Basis von CW Nd:YAG-Lasern mit Frequenzvervielfacher, oder CW Ionen-Laser (Ar, Kr), ferner gepulste Metaldampflaser, wie beispielsweise Cu-Dampflaser oder Au-Dampflaser, oder allenfalls leistungsstarke gepulste Halbleiter-Laser, die direkt oder durch Frequenzverdoppelung sichtbares Licht emittieren, ferner gepulste Gaslaser, wie Excimer- und Stickstofflaser.

Je nach eingesetztem Laser-System sind Pulsenergiedichten bis einige Joule pro cm<sup>2</sup>, Leistungsdichten bis Terawatt pro cm<sup>2</sup>, Pulsbreiten von Femto-Sekunden bis Micro-Sekunden und Repetitionsraten bis Gigahertz möglich.

Vorteilhafterweise werden Pulsenergiedichten von Millijoule bis ein Kilojoule pro cm<sup>2</sup> und Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden eingesetzt. Dies entspricht Leistungsdichten von Kilowatt pro cm<sup>2</sup> bis Megawatt pro cm<sup>2</sup> und Repetitionsraten von wenigen Hertz bis 50 Kilohertz.

Bevorzugt werden gepulste oder pulsmodifizierte frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser oder Metaldampf-Laser, wie Au- oder insbesondere Cu-Dampflaser, sowie Excimer-Laser verwendet.

In der folgenden Tabelle sind einige handelsübliche Laser aufgeführt, die erfindungsgemäss in Frage kommen können.

5

### Tabelle

10	<u>Art/Vertreter</u>	Kommerzielles Beispiel	Hauptwellenlänge (Nebenwellenlängen) [nm]
15	<u>Festkörper-Pulslaser</u>		
	• Rubinlaser	Lasermetrics (938R6R4L-4)	694 (347)
	• Nd:YAG-Laser	Quanta Ray (DCR 2A)	1064, (532, 355, 266)
20	• Alexandrit-Laser	Apollo (7562)	730-780
	<u>Gepulste Laser mit Zusatzeinrichtung, wie</u>		
25	• Raman-Shifter	Quanta Ray (RS-1)	UV-IR
	• Farbstofflaser	Lambda Physik FL2002	ca. 300-1000
	<u>CW-Laser mit Pulsmodifikation</u>		
30	• Nd:YAG (Q-Switch, 2 $\omega$ )	Lasermetrics (9560QTG)	1064 (532)
	• Argon (mode-locked)	Spectra-Physics SP2030	514,5 488
35	<u>Gepulste Metaldampflaser</u>		
	• Cu-Dampflaser	Plasma-Kinetics 751	510, 578
	• Au-Dampflaser	Plasma-Kinetics	628
40	• Mn-Dampflaser	} Oxford Laser CU 25	534, 1290
	• Pb-Dampflaser		
45	<u>Halbeiter Diodenlaser</u> (Frequenzverdoppelung)	M/A COM Typ LD 65	ca. 905 (402)
	" Array (Frequenzverdoppelung)	STANTEL Typ LF 100	ca. 950 (425)
50	<u>Gepulste Gaslaser</u>		
	<u>Excimer</u>		
	• XeCl	Lambda Physik	308
55	• XeF sowie	EMG-103	351
	• N <sub>2</sub>		337

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird beispielsweise mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser zwischen 0,05 und 1 Joule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergiedichte, etwa 4 Kilowatt Spitzenleistung, 6-8 Nano-Sekunden Pulsbreite und 30 Hertz Repetitionsrate (Modell Quanta Ray DCR-2 A der Firma Spectra Physics, Mountain View, California) gearbeitet.

5 Verwendet man einen Cu-Dampflaser (Plasma Kinetics Modell 151) mit Fokussieroptik, so wird beispielsweise mit 250 Millijoule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergiedichte, etwa 10 Kilowatt Spitzenleistung, 30 Nano-Sekunden Pulsbreite und 6 Kilohertz Repetitionsrate belichtet.

Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter, wie beispielsweise Pulsenergie und Einwirkzeit, erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Materialien.

10 Die optimale, zur Bestrahlung auszuwählende Wellenlänge ist diejenige, bei welcher das strahlungsempfindliche MoS<sub>2</sub> und gegebenenfalls das zusätzliche Farbmittel am meisten, der zu beschriftende Kunststoff dagegen wenig absorbieren.

Zweckmässig wird Laserlicht mit einer Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich verwendet, bevorzugt aber mit einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich.

15 Unter sichtbarem Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,38 µm und 0,78 µm, unter nahem IR-Bereich den Bereich zwischen 0,78 µm und 2 µm und unter nahem UV-Bereich den Bereich zwischen 0,25 µm und 0,38 µm.

Zur Beschriftung mit Lasern kommen im allgemeinen drei verschiedene Verfahren in Frage: das Maskenverfahren, die linienförmige Beschriftung und das Punkt-Matrix-Verfahren. Bei den zwei letztgenannten Beschriftungsarten (dynamische Strahlführung) wird der Laser bevorzugt mit einem Laserbeschriftungssystem gekoppelt, so dass der Kunststoff mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Sonderzeichen beschriftet werden kann.

Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung und Repetitionsrate richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung und niedere Repetitionsrate, wie beim 25 Festkörper-Pulslaser und Excimerlaser, werden bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen und schnelle Repetitionsraten beim gepulsten Metaldampflaser oder beim Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die Strahlablenkung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch, mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung erlaubt eine äusserst flexible Beschriftung 30 oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Markierungs- und Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: Variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels Texteingabe über eine Tastatur, Textprogramm von Standardzeichen oder Sonderzeichen, wie 35 Namenszüge, ferner Initialen und Widmungen, Identitätskarten, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlnumerierung, Eingabe von Messgrössen, Eingabe von gespeicherten Programmen, Linienbeschriftung oder auch Graphik und Dekorationen, ferner Sicherheitsdokumente, wie Checks, Travelerchecks, Banknoten, Lotteriebilletts, Kreditkarten, Pässe mit Daten aus Computerprogrammen, graphische Datensätze oder Vorlagen, die mit Digitalisiergeräten oder Scannern eingelesen werden.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Kunststoffgegenstände beschriftet werden, wie Kunststoff-Formkörper oder -Folien sowie Anstrich- und Druckfarben-Filme. Beispiele hierfür 40 sind Bänder, Tafeln, Rohre und Profile, Tasten, Knöpfe und mit Kunststoff umhüllte elektronische Bauteile oder im Zweiphasen-Spritzgussverfahren hergestellte Teile mit unterschiedlichen Einfärbungen.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind korrosionsbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig. Sie haben saubere Randzone und sind von blossen Auge im 45 eingangs beschriebenen Bereich gut lesbar, ohne z.B. IR- oder UV-Lesegeräte verwenden zu müssen. Ferner werden die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des so beschrifteten Materials praktisch nicht beeinträchtigt, wie beispielsweise die mechanische Festigkeit und die chemische Resistenz. Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Kunststoff ab. Sie beträgt üblicherweise weniger als 1 mm. Das Kunststoffmaterial wird dabei weitgehendst geschont. Es sind somit Beschriftungen möglich, die 50 keinen von Auge erkennbaren Verlust an Oberflächenglanz bewirken und die Festigkeitseigenschaften des Werkstückes nicht beeinträchtigen.

Gemäss dem vorliegenden Verfahren tritt unter Laserbestrahlung an den bestrahlten Stellen des Materials eine Reflexionsänderung mit einem variablen Kontrast ein. Meistens entsteht in der Aufsicht ein Farbumschlag nach schwarz oder dunkelgrau, in der Durchsicht helle Markierungen und bei einem 55 schmalen bzw. reduzierten Beobachtungswinkel verschwinden die Markierungen. Zudem ist es möglich, je nach Lasersystem eine Kontrastmarkierung zu erzeugen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, zusätzlich eine deutlich erkennbare Feinstruktur aufweist.

Wird ein zusätzliches Farbmittel verwendet, so erscheint die Effektmarkierung in der Auf- und Durchsicht oft in der zurückbleibenden Farbnuance des eingesetzten Farbmittels.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile, sofern nichts anderes angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel 1: Eine Mischung von 10,0 g eines plättchenförmigen Molybdän-IV-sulfidpigmentes, in dem 85 % der Partikel eine Partikelgrösse von 6-24  $\mu\text{m}$  mit einem Medianwert von 9,6  $\mu\text{m}$  aufweisen (gemessen auf Granulometer 715 E 598 der Firma CILAS, F-91463 Marcoussis/FR), 1,0 g Antioxydans (®IRGANOX 1010, CIBA-GEIGY AG) und 1000 g Polyethylen-HD Granulat (®VESTOLEN A 60-16, HUELS) wird während 15 Minuten in einer Glasflasche auf einer Rollbank gemischt. Danach wird die Mischung in zwei Passagen auf einem Einwellenextruder extrudiert, das so erhaltene Granulat wird auf der Spritzgussmaschine (Allround Aarburg 200) bei 220 °C zu Platten verspritzt, die dann 5 Minuten bei 180 °C nachgepresst werden. Die Pressplatten weisen eine homogene metallischgrau schimmernde Färbung auf. Die so erhaltenen Pressplatten werden mit einem über zwei orthogonal bewegliche Spiegel abgelenkten Laserstrahl entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung beschriftet (im vorliegenden Fall die Beschriftung "GRETAG"; Höhe und Breite der Buchstaben 6 mm; Schriftbreite 0,1 mm). Als Laser wird ein Nd:YAG Puls laser (®Quanta Ray DCR 2, Spectra Physics) mit Frequenzverdoppler (Harmonic Generator) und Frequenzfilter (Harmonic Separator) verwendet. Der Laser wird so eingestellt und mit Neutralfiltern abgeschwächt, dass der über eine Linse (Brennweite 200 mm) fokussierte Strahl auf der Oberfläche der Platte eine Puls-Energie von 0,2 mJ bei einer Pulsbreite von 10 Nano-Sekunden erreicht. Die Ablenkeinheit mit den orthogonal beweglichen Spiegeln ist Bestandteil eines ®GRETAG 6210 Laserbeschriftungssystems (GRETAG AG, Schweiz) und wird senkrecht über der Musterplatte montiert. Die so erzielte Beschriftung ist dunkel (schwarz auf der grauen Unterlage bei etwa senkrechter Aufsicht) und hebt sich deutlich vom unmarkierten metallischgrau schimmernd gefärbten Artikel ab. Je nach Lichteinfall und Beobachtungswinkel ist die Markierung deutlich erkennbar oder verschwindet vollständig.

Beispiele 2-9: Das Kunststoffgranulat wird gemäss den Angaben der nachstehenden Liste mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Molybdändisulfidpigment gemischt und zu Plättchen der Grösse 55x45x1,5 mm gespritzt. Die so hergestellten Proben werden gemäss Beispiel 1 mit dem dort beschriebenen Gerät beschriftet; anstelle des 'GRETAG' Schriftzuges werden je zwei Markierungen in der Form eines Kreisbogens (3/4-Kreis) und eines Rechteckes (9x9 mm) angebracht.

Die beschrifteten Platten zeigen alle den Effekt, dass die Markierungen nur unter bestimmten Beleuchtungs- und Betrachtungswinkeln sichtbar sind, bei flacher Beleuchtung aber praktisch verschwinden.

Je ein Muster jedes in der Liste aufgeführten Kunststoffes wurde während 500 Stunden im Weather-O-Meter exponiert; dabei blieben alle Markierungen erhalten.

Prüfmethoden in ABS, PC, PA, Xenoy, PES, PMMA, HDPE, PP (Herstellung der Muster)

Prüfung in ABS:

Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
Polymer:	ABS [®TERLURAN 877M, BASF, DE];
Ansatz:	1000 g;
Mischen Polymer + Pigment:	3 l Glasflasche, 15 Min. bei 60 Upm, Rollengestell;
Extrudieren:	2x bei 190 °C - Kleinextruder Typ 133, [Fa. Collin, DE];
Granulieren:	Stranggranuliermaschine - [Fa. WILCO AG, CH];
Trocknen:	90 °C während 4 Std. - Granulat-Gebläsetrockner [Turb. Etuve TE 25, MAPAG AG, CH];
Spritztemperatur:	220 °C;
	Spritzautomat Aarburg 200 allrounder;
	[Fa. Aarburg, DE];
Probengrösse:	55x45 mm - 1,5 mm Dicke.

## EP 0 413 664 B1

### Prüfung in PC:

5

10

Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
Polymer:	®MACROLON 2800 [BASF];
Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
Vortrocknen:	120 ° C während 4 Std.;
Extrudieren:	2x bei 270 ° C;
Trocknen:	120 ° C während 4 Std.;
Spritztemperatur:	300 ° C.

### Prüfung in PA 6:

15

20

25

Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
Polymer:	®ULTRAMID B3K [BASF];
Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
Vortrocknen:	120 ° C während 4 Std.;
Extrudieren:	2x bei 220 ° C;
Trocknen:	120 ° C während 4 Std.;
Spritztemperatur:	240 ° C.

### Prüfung in ®Xenoy (Polycarbonat/Polybutadienterephthalat-Gemisch)

30

35

Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
Polymer:	®XENOY CL 100, Pulverqualität [General Electric, NL];;
Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
Extrudieren:	2x bei 250 ° C;
Trocknen:	120 ° C während 4 Std.;
Spritztemperatur:	280 ° C.

### Prüfung in PES:

40

45

50

55

Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
Polymer:	®MELINOR B 90 [ICI, GB];
Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
Vortrocknen:	90 ° C während 4 Std.;
Extrudieren:	2x bei 270 ° C;
Trocknen:	90 ° C während 4 Std.;
Spritztemperatur:	280 ° C.



Prüfung in PMMA:

5	Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
	Polymer:	®Plexiglas Formmasse N 6 [Röhm GMBH, DE];
	Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
	Vortrocknung:	90 ° C während 8 Std.;
	Extrudieren:	2x bei 220 ° C;
10	Spritztemperatur:	240 ° C.

Prüfung in HDPE:

15	Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
	Polymer:	®VESTOLEN A 6016 [Hüls AG, DE];
	Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
	Extrudieren:	2x bei 200 ° C;
20	Spritztemperatur:	220 ° C.

Prüfung in PP:

25	Prüfkonzentration:	0,1 % Molybdändisulfidpigment;
	Polymer:	®STAMYLAN P 83 HF 10 [DSM, NL];
	Mischen Polymer + Pigment:	15 Min. bei 60 Upm.;
	Extrudieren:	2x bei 200 ° C;
30	Spritztemperatur:	240 ° C.

Beispiel 10: 200 mg eines plättchenförmigen Molybdän-IV-disulfidpigmentes mit einem Partikelanteil von 80-90 % einer Grösse von 4-25 Micrometer und einem Medianwert von 9,5 Micrometer (gemessen auf Granulometer 715E598 der Firma CILAS, F-91460, Marcoussis/FR), 7,3 ml Dioctylphthalat und 13,3 g stabilisiertes Polyvinylchlorid werden in einem Becherglas mit einem Glasstab gut vermischt und dann auf einem Walzenstuhl bei 160 ° C während 5 Minuten zu einer dünnen Folie verarbeitet. Die so erhaltene Folie wird gemäss Beispiel 1 mit einem Laserstrahl beschriftet. Die erhaltenen Beschriftungen sind dunkel (schwarz auf der grauen Unterlage) bei etwa senkrechter Aufsicht, sie erscheinen aber hell in der Durchsicht mit einem ausgeprägter Feinstruktur.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form, wonach der zu beschriftende Gegenstand einen strahlungsempfindlichen, eine Veränderung der Lichtreflexion verursachenden Zusatzstoff enthält und einem Laser mit pulsiertem Licht so ausgesetzt wird, dass der Strahl des Lasers entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung mittels einer Maske geformt oder über die Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes geführt wird, so dass an den bestrahlten Stellen des Gegenstandes eine visuelle Effektmarkierung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Gegenstandes von Auge erkennbar beschädigt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoff Molybdändisulfid verwendet und die Laserparameter Wellenlänge, Pulsenergiedichte und Pulsbreite so wählt, dass eine Effektmarkierung erzeugt wird, deren Kontrast sich je nach Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel visuell verändert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Laserlicht mit einer Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich verwendet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Laserlicht mit einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich verwendet.
- 5 4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen gepulsten oder pulsmodifizierten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser oder einen Metaldampf-Laser oder einen Excimer-Laser verwendet.
- 10 5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Pulsenergiedichten von Millijoule bis ein Kilojoule pro cm<sup>2</sup> und Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden einsetzt.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Molybdändisulfid in Schuppen- oder Plättchenform mit einem Teilchen-Durchmesser von weniger als 100 µm und einer Dicke von bis zu 4 µm verwendet.
- 15 7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für in der Masse eingefärbte Kunststoffe von 0,01 bis 5,0 Gew.% und für als Anstrichstoff oder Druckfarbe vorliegende Kunststoffe von 1,0 bis 15,0 Gew.% Molybdändisulfid, bezogen auf das Kunststoffmaterial bzw. die trockene Anstrichstoff- oder Druckfarbenschicht, verwendet.
- 20 8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff Polyvinylchlorid, Polyvinylester, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamid, Polyimid, Polycarbonat, Polyurethan, Polyether, Polyacetal, Phenoplast, Aminoplast, Epoxyharz oder Polyolefin ist.
- 25 9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Kunststoffmaterial ein zusätzliches Farbmittel oder ein Gemisch von Farbmitteln beimischt.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbmittel ein anorganisches oder organisches Pigment oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet.
- 30 11. Das gemäss Anspruch 1 beschriftete Material.

#### Claims

- 35 1. A method of laser marking plastics objects of any desired shape, wherein the object to be marked contains a radiation-sensitive additive which effects a change in the light reflectance and is subjected to a laser with pulsed light such that the laser beam is configured by means of a mask or directed over the surface of the object to be marked, in conformity with the shape of the marking which is to be applied, so as to form a visual effect marking at the irradiated areas of the object without the surface of the marked object suffering damage which is visible to the eye, which method comprises using 40 molybdenum disulfide as additive and choosing the laser parameters of wavelength, pulse energy and pulse width so as to produce an effect marking whose contrast undergoes visual change depending on the angles of illumination and of observation.
- 45 2. A method according to claim 1, which comprises using laser light with a wavelength in the near UV and/or visible and/or near IR range.
3. A method according to claim 1, which comprises using laser light with a wavelength in the visible range.
- 50 4. A method according to claim 1, which comprises using a pulsed or pulse-modified, frequency doubled Nd:YAG laser or a metal vapour laser or an excimer laser.
5. A method according to claim 1, which comprises using pulse energies ranging from a millijoule to one kilojoule per cm<sup>2</sup> and pulse widths ranging from microseconds to picoseconds.
- 55 6. A method according to claim 1, which comprises using molybdenum disulfide in flake or platelet form having a particle diameter of less than 100 µm and a thickness of up to 4 µm.

7. A method according to claim 1, which comprises using, for mass-coloured plastics, from 0.01 to 5.0% by weight and, for polymers in the form of a coating material or printing ink from 1.0 to 15.0% by weight of molybdenum disulfide, based on the plastics material or on the dry layer of coating material or printing ink.
- 5 8. A method according to claim 1, wherein the plastic is a polyvinyl chloride, polyvinyl ester, polyacrylate or polymethacrylate, polyester, polyamide, polyimide, polycarbonate, polyurethane, polyether, polyacetal, phenolic resin, amine resin, epoxy resin or polyolefin.
- 10 9. A method according to claim 1, wherein the plastics material is blended with an additional colorant or mixture of colorants.
10. A method according to claim 9, wherein the colorant used is an inorganic or organic pigment or a polymer-soluble dye.
- 15 11. Material marked according to claim 1.

## Revendications

- 20 1. Procédé de marquage au laser d'objets en plastique, sous une forme quelconque, procédé selon lequel l'objet à inscrire contient un additif sensible au rayonnement, provoquant une modification de la réflexion lumineuse, et est exposé à un laser à lumière pulsée, de telle sorte que le faisceau laser prenne, à l'aide d'un masque, la forme du marquage à appliquer, ou encore est guidé sur la surface de l'objet à marquer de telle sorte qu'il se crée en les points irradiés de l'objet un marquage à effets  
25 visuels, sans qu'il en résulte une détérioration, visible à l'oeil nu, de la surface de l'objet marqué, caractérisé en ce qu'on utilise comme additif du disulfure de molybdène, et que l'on choisit les paramètres du laser tels que la longueur d'onde, la densité d'énergie d'impulsion et la largeur de l'impulsion, de façon à produire un marquage à effets dont le contraste varie visuellement en fonction de l'angle d'éclairement et de l'angle d'observation.
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une lumière laser ayant une longueur d'onde dans l'UV proche et/ou dans le visible et/ou dans l'IR proche.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une lumière laser dont la longueur  
35 d'onde est dans le visible.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un laser à Nd:YAG à doublement de fréquence, pulsé ou à modification d'impulsion, ou encore un laser à vapeur métallique ou un laser à excimère.
- 40 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des densités d'énergie d'impulsion comprises entre 1 millijoule et 1 kilojoule par cm<sup>2</sup> et des largeurs d'impulsions comprises entre quelques microsecondes et quelques picosecondes.
- 45 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un disulfure de molybdène sous forme de lamelles ou d'écailles ayant une granulométrie inférieure à 100 µm et une épaisseur allant jusqu'à 4 µm.
- 50 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise pour les plastiques colorés dans la masse de 0,01 à 5,0 % en poids de disulfure de molybdène, et, pour les plastiques utilisés sous forme d'une peinture ou d'une encre d'imprimerie, de 1,0 à 15,0 % en poids de disulfure de molybdène, par rapport respectivement au matériau plastique ou encore au feuil de peinture sec ou au film d'encre d'imprimerie sec.
- 55 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le plastique est le poly(chlorure de vinyle), un ester polyvinylique, un polyacrylate ou polyméthacrylate, un polyester, un polyamide, un polyimide, un polycarbonate, un polyuréthane, un polyéther, un polyacétal, un phénoplaste, un aminoplaste, une résine époxyde ou une polyoléfine.

## EP 0 413 664 B1

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mélange du matériau plastique un colorant supplémentaire ou un mélange de colorants.

5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme colorant un pigment organique ou minéral ou un colorant soluble dans les polymères.

11. Le matériau inscrit selon la revendication 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55