

# 發明專利說明書 200422343

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132236

※申請日期：92-11-18

※IPC 分類：C08L59/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物

POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

韓國工程塑膠股份有限公司/KOREA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 金琢圭/KIM, TAK-GYU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 麻浦區 孔德2洞 450

450 Gongduk-2-dong, Mapo-gu, Seoul, Republic of Korea

國籍：(中文/英文) 韓國/KOREA

參、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 金琢圭/KIM, TAK-GYU

2. 鄭忠冽/JUNG, CHUNG-YOUL

3. 姜兌坤/KANG, TAE-GON

住居所地址：(中文/英文)

1. 大韓民國 京畿道 龍仁市 水枝邑 上峴里 三星-Chereville 103洞 1002號

103-1002 Samsung-Chereville, Sanghyun-ri, Suji-eup, Yongin,

Kyungki-do, Republic of Korea

2. 大韓民國 京畿道 安養市 東安區 冠陽洞 1586-5 Hangaram-三星 Apt.,

205洞 1202號

205-1202 Hangaram-Samsung Apt., 1586-5 Gwanyang-dong, Dongan-gu,

Anyang, Kyungki-do, Republic of Korea

3. 大韓民國 京畿道 水原市 長安區 棗園洞 Haniltown 113洞 306號

113-306 Haniltown, Jowon-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyungki-do,

Republic of Korea

國籍：(中文/英文) 韓國/KOREA

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 韓國 2002年11月18日 2002-71679（主張優先權）

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

[發明所屬之技術領域]

一般而言，本發明係有關於一種雷射標記之聚縮醛樹脂組成物，具體而言，係有關於一種用於雷射標記之聚縮醛樹脂組成物；其中，係使用二醯肼化合物作為熱安定劑以增進雷射標記之模製品的熱安定性，並減少製造過程中的甲醛釋放(emission)。

[先前技術]

一般而言，為了在樹脂模製品或塗覆有樹脂之模製品上標記所需的標識、符號、以及圖樣，通常係使用熱強化油墨(heat-reinforced)進行印刷法。然而，當縮醛係結晶樹脂時，在印刷過程會導致油墨黏著性不佳的結果。因此，進行該印刷程序時必需進行預處理俾獲得較高的黏著性。再者，根據一般習用的情況，油墨印刷部分對於低溫、磨耗、及化學腐蝕性的抗性並不充分。

因此，為了解決使用熱強化油墨之印刷法所衍生的問題，而提出藉由雷射照射標記熱塑性塑膠之方法。

雷射標記法的優點係在於在需要經常變換之少量操作上的快速標記，不需要預處理以及後處理，以及製程簡單不需額外的材料與加工步驟。再者，藉由與電腦輔助繪圖軟體之連線，可以不受限地修改標記圖樣；因此，所需成本較低。然而，相較於印刷製程，雷射標記製程較不適合廣泛地用於彩色製品。

雷射標記技術中所使用的雷射包括 Nd:YAG(鈹：鈮

鋁紅寶石)雷射。按照欲進行標記之材料，使用 Nd:YAG 雷射可以在金屬、塑膠、矽、木材、紙、皮革、以及玻璃上形成雷射標記。再者，Nd:YAG 雷射亦用於切割材料或進行表面標記。此外，上述可用以進行雷射標記之表面，亦可根據表面標記的方法進行浮雕凸飾或雕刻。亦即，該加工表面經挖刻而形成經雕刻之表面，或該標的物表面係經褪色進行標記製程，或該加工表面經浮雕凸飾而產生標記的效果。

就標記的類型而言，其方法包括用於夜視電器開關與塑膠標記之雕刻，其係藉由雷射照射部分之蒸發而完全移除毛邊；用於塑膠標記以及銅、鋁以外之大部分金屬之雕刻與褪色，其係同時地對經光束照射之標記表面進行雕刻與褪色，該經照射之表面係留有部分毛邊；以及用於例如鍵盤之塑膠標記，或使用高頻率之金屬表面之褪色標記之褪色與漂白，其係利用即時的化學改變所誘發的單純顏色變化，而非在標記表面進行雕刻。

就此項而言，日本專利特開昭 58-67496 號揭示一種較簡單的標記製程，其係藉由雷射加工表面之物理變化而形成所期望之標記，亦即，熱加工法。再者，日本專利特開昭 63-216790 號、61-41320 號、以及日本專利特開平 1-306285 號揭示一種藉由添加能夠褪色及脫色之填料的雷射標記製程。

上述使用此種填料之雷射標記製程的特徵係在於，該基材係經顏料染色，再使用不同於基材之顏色進行標記製

程。特別是，針對在黑色基材上形成高對比之白色標記之雷射標記組成物的研究。

例如，日本專利特開平 11-140271 號係揭示一種包括聚縮醛與碳黑之雷射標記樹脂組成物，該碳黑之顆粒尺寸為 17 至 90 nm，且每 100 毫克之 DBP(鄰苯二甲酸二丁酯)油吸收為 70 至 200 毫升。在此實例中，在黑色基材上使用上述之標記樹脂組成物可以形成高對比性與高亮度之白色標記。然而，由上述組成物所形成之模製品中，由於該組成物中具有碳黑及顏料，故熱安定性較低，而造成褪色及機械特性降低的結果。

在美國第 5,218,041 號專利中，係揭示一種聚縮醛組成物，該組成物包含聚縮醛、環內橋接之共聚物、酚型抗氧化劑、以及碳黑，以解決上述問題，並減少該組成物在高溫製程下之甲醛釋放。上述專利之優點係在於減少了甲醛的釋放，但使用了環內橋接之共聚物而降低了聚縮醛樹脂之機械特性。

#### [發明內容]

本發明之達成係發明人為克服習知技術中的既存問題點，針對雷射標記之聚縮醛樹脂組成物進行深入且完整的研究，發現將二醯肼化合物添加至雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物中用作為熱安定劑，可以增進雷射標記之模製品的熱安定性並減少製造過程中的甲醛釋放。

因此，本發明之一目的即係在於提供一種具有優異的熱安定性的雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物。

本發明之另一目的係提供一種在製造過程中能減少甲醛釋放的雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物。

本發明之又一目的係提供一種能展現出較佳的上色效果以及較高亮度的雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物。

為達成本發明上述目的，係提供一種雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物，該組成物係包含 100 重量份之聚縮醛、0.01 至 3.0 重量份之碳黑、以及 0.01 至 5.0 重量份之二醯肼化合物。

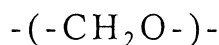
#### [實施方式]

本發明所揭示雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物的特徵係在於使用二醯肼化合物作為熱安定劑，而增進雷射標記之模製品的熱安定性，並在製造的過程中降低了甲醛的釋放。

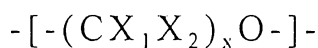
本發明之雷射標記用組成物包含 100 重量份之聚縮醛、0.01 至 3.0 重量份之碳黑、以及 0.01 至 5.0 重量份之二醯肼。

本發明所使用的聚縮醛樹脂係由甲醛基團所組成之均聚物，其係以下式 1 所示之單元作為主要的基本單元，或係由下式 1 之甲醛基團與下式 2 所示之單體基團進行隨機的聚合反應所獲得者：

式 1



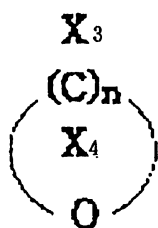
式 2



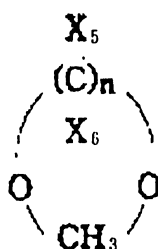
其中， $X_1$ 、 $X_2$ 可相同或不同，分別為氫、烷基基團、或芳基基團，以及  $x$  為 2 至 6 之整數，其條件為  $X_1$  與  $X_2$  不可同時為氫。該聚縮醛樹脂具有 10,000 至 200,000 之平均分子量。

該甲醛均聚物係由甲醛或其環狀寡聚物(亦即，三噁烷)之聚合反應所形成。此外，該甲醛共聚物包括式 1 之甲醛基團以及式 2 之單體基團，該共聚物係由甲醛或其環狀寡聚物、及下式 3 所示之環狀醚化合物，或下式 4 所示之環狀縮甲醛化合物進行隨機的共聚合反應所形成者：

式 3



式 4



其中， $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、及  $X_6$ 可相同或不同，分別為氫、或烷基基團，亦可連接至相同碳原子或連接至不同碳原子，以及  $n$  及  $m$  分別為 2 至 6 之整數。

就該隨機的共聚合反應所使用之共聚單體而言，該環狀醚化合物的示範性實例為環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁

烷、及苯醚；以及該環狀縮甲醛化合物的實例包含 1,3-二噁茂、二乙二醇縮甲醛、1,3-丙二醇縮甲醛、1,4-丁二醇縮甲醛、1,3-二氧環庚烷縮甲醛(dioxepaneformal)、以及 1,3,6-三氧咁(1,3,6-trioxocane)。較佳者係使用選自環氧乙烷、1,3-二噁茂、1,4-丁二醇縮甲醛、及其混合物之共聚單體。上述共聚單體係在路易士酸催化劑存在的條件下添加至三噁烷或甲醛以進行隨機的共聚合反應，俾獲得主鏈具有兩個或多個連接碳原子且熔點為 150°C 或更高之甲縮醛共聚物。

在該甲醛共聚物中，甲醛聚合物對甲醛重複單體之莫耳比係在 0.05 至 50 之範圍內，較佳為 0.1 至 20 之範圍內。

形成該甲醛聚合物之聚合反應中所用之催化劑的具體實例包括  $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OBu}_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{PF}_5\text{HF}$ 、 $\text{BF}_3$ -10-羥基乙醯苯等；其中，Et 係表示乙基，Bu 係表示丁基。較佳者，係使用  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OBu}_2$ 。該催化劑之添加量，以 1 莫耳三噁烷計，較佳係在  $2 \times 10^{-6}$  至  $2 \times 10^{-2}$  莫耳之範圍內。

該聚合反應的示例包括整體聚合反應、懸浮聚合反應、或溶液聚合反應，該反應係在 0 至 100°C 的條件下進行，較佳係在 20 至 80°C 的條件下進行。

然而，該聚合反應之後，會留下使催化劑去活性之去活性劑，例如三乙胺之三級胺類、例如噻吩之環狀硫化合物、例如三苯基磷之磷化合物、以及經烷基取代之三聚氰胺化合物。此種去活性劑係具有未共用電子對之路易士

鹼，可與催化劑形成錯合物。

在甲醛之聚合反應後，使用鏈轉移試劑(chain transfer agent)，例如經烷基取代之酚類或醚類。特別是，較佳係使用包含二甲氧基甲烷之烷基醚。

就所製備之聚縮醛樹脂而言，較佳者係具有約 160°C 或更高之熔點、結晶度為 65 至 85%、且平均分子量為 10,000 至 200,000 之聚縮醛均聚物或共聚物。

再者，在本發明中，係使用碳黑作為吸收雷射光之材料，俾於使用低能階雷射時能獲得較佳的標記結果。在使用碳黑之聚縮醛樹脂所形成之基材進行上色，特別是黑色時，對於結合有碳黑之樹脂的雷射標記與黑度主要係取決於該碳黑之平均顆粒尺寸以及 DBP 油之吸收，亦即個別碳黑顆粒之尺寸以及聚集之顆粒結構，以及碳黑之添加量。上色，特別是黑色，以及雷射標記對於碳黑添加量的效果並不相同。因此，為了同時獲得較佳的上色與雷射標記結果，選擇適當的碳黑是相當重要的。在本發明中，較佳係使用顆粒尺寸為 10 至 50 nm，以及每 100 毫克之 DBP 油吸收為 40 至 100 cc 之碳黑。若碳黑的顆粒尺寸小於 10 nm，會減弱樹脂中的分散性。同時，若顆粒尺寸大於 50 nm，則會降低該聚縮醛樹脂的上色。此外，當該碳黑每 100 毫克之 DBP 油吸收小於 40 cc 時，會降低該聚縮醛樹脂的上色。反之，當該碳黑每 100 毫克之 DBP 油吸收大於 100 cc 時，則會減弱樹脂中的分散性。特別是，經 -OH 覆以增加分散性之碳黑，由於與聚縮醛樹脂末端基團之相容性，

因此，僅少量的碳黑即可達到所需的黑色程度。

根據本發明，與標記組成物混合之碳黑，亦係用於黑色或深色基材進行白色標記的製程中。此外，灰色基材進行上色時，亦可使用少量的碳黑，或將碳黑應用於與其他複雜的顏色混合。就其本身而言，以 100 重量份之聚縮醛計，碳黑之用量係 0.01 至 3.0 重量份。所使用的碳黑不足 0.01 重量份時，會形成非期望之黑色程度；然而，所使用的碳黑超過 3.0 重量份時，則會導致不良的標記結果。

再者，除了碳黑以外，亦可選用二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、無機顏料、以及有機顏料作為雷射吸收材料，以改善雷射標記的效果。

然而，使用包含碳黑以及其他顏料之聚縮醛模製材料時，不利於主要形狀之沈澱(deposition)或減低了成型之脫模性、去色與熱穩定性低所導致的機械特性下降、以及高溫製程之甲醛釋放所產生的反感氣味。

在本發明中，由於使用二醯肼化合物作為熱安定劑，該聚縮醛模製材料得以具有較佳的色彩均勻性(color consistency)以及持久的亮度，同時，在高溫製造過程中展現出優異的熱穩定性。

該二醯肼化合物具有反應性氫，會與無機酸或有機酸產生附加產物，或由反應性化合物(即，有機基團或自由基)之反應所衍生之聚縮合反應期間產生聚合物產物。因此，該二醯肼係用作為環氧樹脂之硬化劑、丙烯酸酯(acrylate ester)之交聯劑、合成纖維或合成樹脂之改良劑、纖維處理

劑、或自由基清除物。

特別是，由於添加了碳黑以及其他顏料，藉由使用具有高度誘發還原反應(reduction-inducing)特性之二醯肼，免除了聚縮醛樹脂材料所引起之分解。因而增進了雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物的熱安定性，同時降低了高溫製造過程中的甲醛釋放。較佳者，該二醯肼化合物係選自由乙二酸二醯肼、丙二酸二醯肼、丁二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、十二烷酸二醯肼、異酞酸二醯肼、哌嗪N,N'-醯肼、間-苯-二醯肼、以及對-苯-二醯肼所構成之組群。

就其本身而言，以 100 重量份之聚縮醛計，該二醯肼化合物之用量係 0.01 至 5.0 重量份。若上述用量小於 0.01 重量份，將無法獲得所期望之熱安定性。同時，若用量超過 5.0 重量份，則該聚縮醛樹脂組成物具有較低的熱安定性，且會由側反應導致性能的降低。

為了使白色雷射標記具有高對比以及較佳的亮度，係選擇性地使用二氧化鈦。在此實例中，該二氧化鈦之用量以 100 重量份之雷射標記樹脂組成物計，係小於 5.0 重量份。

然而，為了使黑色以外的其他預定顏色基材亦達到較佳的白色雷射標記，係使用無機顏料顯現出預定顏色。較佳者，該無機顏料係選自鈷綠、鈷藍、氧化鉻綠、鎳顏料、鎳/鉻鈦酸鹽、群青藍、或其混合物所構成之組群。就其本身而言，該無機顏料之用量，以 100 重量份之雷射標記用

之聚縮醛樹脂組成物計，係 10 重量份以下。

再者，為了能夠以白色以外的特定顏色標記預定顏色的基材，係選擇性地使用有機顏料顯現出特定顏色。較佳者，該有機顏料係選自蔥醌、酞青藍、酞青綠、鉻酞紅 (chromophthal red)、或其混合物所構成之組群。在此一情況下，該有機顏料之用量，以 100 重量份之雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物計，係 10 重量份以下。

視需要，在不減損雷射照射標記特性的範圍內，可以更進一步使用已知的添加劑或填充劑。例如，為了改善對氣候的耐性，亦可進一步使用多種不同的安定劑、抗氧化劑、潤滑劑、塑化劑、晶核劑、脫模劑、抗靜電劑、以及界面活性劑。

同時，藉由以雷射光照射該樹脂組成物所形成之模製品的預定部分，可輕易地進行雷射標記製程。就其本身而言，為了獲得所期望的標記，示例性方法係在標的物表面的適當位置尺寸照射雷射，以及藉由遮蔽雷射的方式以所期望之雷射形狀照射標的物的表面。

適合的雷射實例包含碳酸氣體雷射、紅寶石雷射、半導體雷射、氬氣雷射、準分子雷射、YAG 雷射等。其中，以 Nd:YAG 雷射較佳。就其本身而言，連續波或一般的脈衝波均可使用；惟，較佳者係使用藉由連續波之 Q-開關之掃描法中的高能脈衝雷射。

如上所述，使用本發明之雷射標記樹脂組成物，能夠增進模製品的熱安定性。再者，在製造的過程中，能夠減

少甲醛的釋放，且亦可克服進行一般印刷法時該模製品之磨耗所形成的耐久性問題。同樣地，亦可解決油料浸漬或溶劑浸漬後減損了抗化學腐蝕性所導致的老化問題。此外，本發明之樹脂組成物具有優異的雷射標記結果，且能充分地維持縮醛(acetal)的基本特性，亦即機械特性、抗化學腐蝕性、及耐疲勞性，因而可應用於需要耐磨耗性的部件。

該雷射標記用樹脂組成物所製得之模製品係以 Nd : YAG 雷射進行雷射標記，得以進行快速印刷處理，而不需預處理及後處理，且透過與電腦繪圖輔助軟體的連線可以不受限地修改圖樣，而獲得所具有所期望之品質的模製品。再者，除了白色製品以外的彩色製品亦可顯現出白色或彩色的電腦條碼、數字、標識、圖樣、以及二維符號。

因此，本發明之雷射標記樹脂組成物可以廣泛地應用於多種油料或溶劑浸漬印刷製品的領域；需要顯示彩色電腦條碼、數字、標識、圖樣、以及二維符號的部件；造成印刷製品印刷磨損的部件；以及需要高耐磨耗性與雷射標示特性的部件。例如，鍵盤的按鍵頂部部件、行動電話的按鍵部件、汽車內部與外部的部件、汽車的燃料部件、帶扣部件(buckles)、拉鍊部件、紀念品、玩具等。

在本發明的具體實例中，該聚縮醛樹脂係經熔融，並利用雙螺桿押出機與碳黑及二氧化鈦進行捏合，藉由冷卻浴槽冷卻來自於押出機眼模之熔融物，以製備顆粒型式的聚縮醛組成物。利用射出成型機，使由此製得之聚縮醛組

成物經射出成型，而獲得射出成型材料。

藉由後文所揭示之實施例與比較例可更進一步瞭解本發明，惟該等實施例與比較例僅係用以說明而非用以限制本發明。

實施例與比較例中之組成物的物理特性，係根據下列方法進行量測：

熔融流動指數(MI)；流動性

根據 ASTM D1238，在 190°C 負載 2.16 公斤的條件下，押出試品歷時 10 分鐘，量測由具有預定內徑之開孔所押出的重量。所量測之重量數值越大，表示具有較佳的流動性；反之，數值越小表示流動性越差。

抗拉強度以及拉伸伸長率

根據 ASTM D638，量測抗張強度以及伸長率。高數值表示抗張強度以及伸長率高；反之，低數值表示抗張強度以及伸長率低。

Izod 衝擊強度

根據 ASTM D256 量測 Izod 衝擊強度(有凹口的)。高數值表示衝擊強度高；相反地，低數值表示衝擊強度低。

甲醛氣體釋放

將 50 毫升的蒸餾水注入 1 公升的聚乙烯瓶中，將測試片置入瓶中並使該測試片維持未接觸蒸餾水的狀態；接著，置於 UL-spec 烘箱，在 60°C 的條件下歷時 3 小時。然後，將預定量的乙醯丙酮與醋酸銨添加至蒸餾水中，形成發色團(chromophore)。藉由 UV 分光鏡量測該甲醛氣

體溶於蒸餾水之濃度。所量測的數值高，表示產生大量的甲醛氣體；反之，數值低則表示僅形成少量甲醛氣體。

#### 重量減損

在 222°C 之氮氣氣氛的熱重量分析(TGA)中，維持 1 小時，量測試品減損的重量。高數值表示熱穩定性低；反之，低數值表示熱穩定性高。

#### 雷射標記(L-比例)

使用 1064 nm 之 Nd:YAG 雷射，在 10×20 mm 之方形基材上標記“KEPITAL”標識。使用購自 X-Rite Co. 之 SP88 分光光度計，在光源為 D65 的條件下，於 10° 之角度量測 L 比，即 L-白/L-黑之比率。較高的比率則表示較佳的結果。

#### 實施例 1

將 100 重量分聚縮醛共聚合樹脂(商品名 KEPITAL F20-01, MI=9.5 克/10 分鐘，購自 Korea Engineering Plastics Co. Ltd., 又稱‘POM’)熔融，再使用雙螺桿押出機使該樹脂與 1.0 重量份之乙二酸二醯肼(OADH)、0.15 重量份覆有 OH 基團之碳黑、以及 0.05 重量份之二氧化鈦進行捏合。藉由冷卻浴槽冷卻來自於押出機眼模之熔融物，以製備顆粒型式的聚縮醛組成物，使用射出成型機，由該顆粒型式的聚縮醛組成物製備測試片。根據上述量測方法，量測該測試片之物理特性。結果係示於下列表 1 與表 2 中。

#### 實施例 2

以實施例 1 之相同方法製備測試片，其差異係在於更

進一步使用 0.5 重量份之無機顏料(群青藍)。根據上述量測方法，量測該測試片之物理特性。結果係示於下列表 2 中。

#### 實施例 3

以實施例 1 之相同方法製備測試片，其差異係在於更進一步使用 0.5 重量份之有機顏料(酞青藍)。根據上述量測方法，量測該測試片之物理特性。結果係示於下列表 2 中。

#### 實施例 4

以實施例 1 之相同方法製備測試片，其差異係在於並未使用二氧化鈦。根據上述量測方法，量測該測試片之物理特性。結果係示於下列表 2 中。

#### 比較例 1 至 3

以實施例 1 之相同方法製備各個測試片，其差異係在於並未使用乙二酸二醯肼，以及碳黑之用量變化係如下表 2 所示。根據上述量測方法，量測該測試片之物理特性。結果係示於下列表 2 中。

表 1

		量測方法 (ASTM)	量測條件	單位	實施例 1
物理特性	比重水吸收率	D792	23°C	-	1.41
		D570	23°C, 60% RH	%	0.22
熱	M1	D1238	190°C	克/10 分鐘	9.8
性質	熔點	DSC	-	°C	165
機械特性	抗張強度	D638	23± 2°C	Kgf/cm <sup>2</sup>	600
	伸長率		50± 5% RH	%	60
	撓曲強度 撓曲模數 Izod 衝擊強度 (有凹口的)	D790 D256	23± 2°C 50± 5% RH 有凹口 t=3.2 mm	Kgf/cm <sup>2</sup> Kgf/cm <sup>2</sup> Kgf/cm	860 25000 7.0
成形收縮率	(t 5 mm, Φ100 mm)	流動方向	-	%	2.0

表 2

實例 編號	POM (重量份)	碳黑 (重量份)	熱穩定劑 (重量份)	上色顏料 (重量份)	L 比	甲醛 氣體 釋放 (ppm)	雷射標記部 分的顏色	底色
1	100	0.15	OADH 1.0	二氧化鈦 0.05	2.5	3.4	白色	黑色
2	100	0.20	OADH 1.0	二氧化鈦 0.05, 群青藍 0.5	-	3.9	白色	群青藍
3	100	0.20	OADH 1.0	酞青藍 0.5	-	4.3	藍色	群青藍
4	100	0.15	OADH 1.0	-	2.0	3.6	白色	黑色
比較 例 1	100	0.15	-	二氧化鈦 0.05	2.4	9.0	白色	黑色
比較 例 2	100	0.4	OADH 1.0	-	0.52	4.7	灰色	黑色
比較 例 3	100	0.4	-	-	0.47	11.3	灰色	黑色

## [工業應用性]

如上述所揭示者，本發明係提供一種雷射標記用之聚

縮醛樹脂組成物，該組成物所形成之模製品具有較佳的雷射標記結果，且具有增強之耐磨耗性、耐久性、抗化學腐蝕性、以及耐疲勞性，該組成物係藉由使用二醯肼作為熱安定劑而增進了模製品的熱安定性，並減少了製造過程中的甲醛釋放。再者，此種模製品係利用 Nd:YAG 雷射進行雷射標記，藉以在彩色製品上顯現出白色或彩色的形式；同樣地，相較於習用的印刷方法，該種雷射製程亦可快速地進行，而不需要預處理以及後處理。再者，透過與電腦繪圖輔助軟體的連線可以不受限地修改圖樣，因此可以使模製品之雷射標記具有所需的品質。

雖然已揭示本發明之較佳具體實例說明本發明之功效，惟，熟習該項技術者仍可在未悖離後文之申請專利範圍所界定之精神與範疇內進行各種修飾、新增以及替換。

### 伍、中文發明摘要：

本發明係揭示一種雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物，該組成物係包括 100 重量份之聚縮醛、0.01 至 3.0 重量份之碳黑、以及 0.01 至 5.0 重量份之二醯肼，其特徵係在於使用二醯肼作為熱安定劑，而增進模製品的熱安定性，並減少甲醛的釋放。因此，該聚縮醛組成物可以顯現出優異的雷射標記結果，並改善耐磨耗抗力、耐久性、抗化學腐蝕性、以及耐疲勞性。再者，該聚縮醛樹脂組成物所形成之模製品係經 Nd:YAG 雷射進行雷射標記，藉以在彩色製品上顯現出白色或彩色的形式；再者，透過與電腦繪圖輔助軟體的連線可以不受限地修改圖樣，因此可以獲得具有所期望之品質的製品。

### 陸、英文發明摘要：

Disclosed is a polyoxymethylene resin composition for laser marking, including 100 parts by weight of polyoxymethylene, 0.01-3.0 parts by weight of carbon black, and 0.01-5.0 parts by weight of dihydrazide, characterized in that the use of the dihydrazide as a thermal stabilizer results in enhanced thermal stability of molded articles and decreased emission of formaldehyde. Thus, the polyoxymethylene composition can function to exhibit superior laser marking results, and to improve abrasion resistance, durability, chemical resistance and fatigue resistance. Further, the molded articles from the polyoxymethylene composition are subjected to laser marking with an Nd:YAG laser, whereby white or multi-colored shapes can be displayed on multi-colored articles and also designs can be freely modified through connection with auto cads, thus realizing desired quality of the articles.

### 拾、申請專利範圍：

1. 一種雷射標記用之聚縮醛樹脂組成物，該組成物係包括 100 重量份 92 至 99 重量% 之聚縮醛、0.01 至 3.0 重量份之碳黑、以及 0.01 至 5.0 重量份之二醯肼化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該碳黑具有 10 至 50 nm 之顆粒尺寸，以及每 100 毫克之 DBP(鄰苯二甲酸二丁酯)油之吸收量為 40 至 100 cc，且該碳黑係覆有 -OH 基團。
3. 如申請專利範圍第 1 之組成物，其中，該二醯肼化合物係選自由乙二酸二醯肼、丙二酸二醯肼、丁二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、十二烷酸二醯肼、異酞酸二醯肼、哌嗪 N,N'-二醯肼、間-苯-二醯肼、以及對-苯-二醯肼所構成之組群。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，復包括  $TiO_2$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，復包括無機顏料，該無機顏料係選自鈷綠、鈷藍、氧化鉻綠、鎘顏料、鎳/鉻鈦酸鹽、群青藍、或其混合物所構成之組群。
6. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，復包括無機顏料，該無機顏料係選自鈷綠、鈷藍、氧化鉻綠、鎘顏料、鎳/鉻鈦酸鹽、群青藍、或其混合物所構成之組群。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，復包括有機顏料，該有機顏料係選自蔥醌、酞青藍、酞青綠、

鉻酞紅(chromophthal red)、或其混合物所構成之組群。

8. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，復包括有機顏料，該有機顏料係選自蔥醌、酞青藍、酞青綠、鉻酞紅(chromophthal red)、或其混合物所構成之組群。

柒、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：