



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597081 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201080048154. 8

(22) 申请日 2010. 10. 25

(30) 优先权数据

09174512. 5 2009. 10. 29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/006506 2010. 10. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/050934 EN 2011. 05. 05

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 弗拉其苏斯·威廉默斯·玛丽亚·杰  
利森

弗拉其苏斯·格拉尔杜斯·亨利克  
斯·杜伊好文 范

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

*C08K 3/22*(2006. 01)

*B41M 5/24*(2006. 01)

*B41M 5/26*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1720296 A, 2006. 01. 11, 说明书第 1 页第  
15 行至第 10 页第 27 行.

CN 1720297 A, 2006. 01. 11, 说明书第 1 页第  
14 行至第 10 页第 24 行.

WO 2009003976 A1, 2009. 01. 08, 说明书第 2  
页第 6 行至第 8 页最后一行, 表 1 和表 2.

审查员 曾玮

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

激光标记添加剂

(57) 摘要

本发明涉及一种激光标记添加剂, 其中所述激光标记添加剂包含含铋化合物和具有 0. 01-50wt% 的官能团的官能化的聚合物, 其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。本发明进一步涉及所述激光标记添加剂的制备方法, 涉及包含所述激光标记添加剂的可激光标记的组合物及其制备, 涉及包含所述可激光标记的组合物模制部件, 以及由所述可激光标记的组合物制成的膜。

1. 一种无铈的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂包含含铋化合物和作为所述含铋化合物的载体的具有 0.01-50wt%的官能团的官能化的聚合物,其中所述重量百分比基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量,其中,所述含铋化合物选自由  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和柠檬酸铋组成的组。

2. 如权利要求 1 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述官能化的聚合物是经接枝的聚乙烯或经接枝的聚丙烯。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述官能团选自由马来酸酐官能团或环氧官能团组成的组。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂包含至少 0.05wt%的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。

5. 如权利要求 4 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂包含至少 0.1wt%的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂包含至多 30wt%的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。

7. 如权利要求 6 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂包含至多 20wt%的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的激光标记添加剂,其特征在于,所述激光标记添加剂是无卤的。

9. 一种用于制备前面任何一个权利要求所述的激光标记添加剂的方法,其特征在于,所述官能化的聚合物与所述含铋化合物熔融共混。

10. 一种可激光标记的组合物,其包含热塑性聚合物作为基质聚合物和根据权利要求 1-8 中任意一项所述的激光标记添加剂,并任选地包含其他热塑性聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的可激光标记的组合物,其特征在于,所述热塑性聚合物选自由聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯组成的组。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的可激光标记的组合物,其特征在于,基于所述组合物的总重量,铋的量为 0.05-2wt%。

13. 权利要求 10-12 中任意一项所述的可激光标记的组合物制备方法或其加工方法,其特征在于,所述制备或加工在至少 220°C 的温度下进行。

14. 一种模制部件,其包含权利要求 10-12 中任意一项所述的可激光标记的组合物。

15. 一种膜,其由权利要求 10-12 中任意一项所述的可激光标记的组合物制成。

## 激光标记添加剂

[0001] 本发明涉及一种激光标记添加剂及其制备方法、包含所述激光标记添加剂的可激光标记的组合物及其制备。本发明还涉及包含所述可激光标记的组合物模制部件,以及由所述可激光标记的组合物制成的膜。

[0002] 激光标记添加剂是已知的,包括例如三氧化铋(如 W001/00719 中所述)。然而,三氧化铋是疑似致癌物,因而期望不含铋的激光标记添加剂。

[0003] 因此,本发明的目标是提供能显示出良好的激光标记性能同时铋含量较低的激光标记添加剂。

[0004] 业已令人惊讶地发现,包含含铋化合物和具有 0.01-50wt% 官能团的官能化的聚合物的激光标记添加剂显示出良好的激光标记性能,同时铋含量较低,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。这在下面所列的实施例中得到例证。

[0005] 根据本发明的激光标记添加剂的一个额外的优点为,其易于制备。另一个优点为,根据本发明的激光标记添加剂包含较少的卤素,优选是无卤的。

[0006] 无铋的激光标记添加剂是已知的。例如 EP1190988 描述了包含铋和至少一种额外的金属的激光标记添加剂。US2007/02924 描述了式  $\text{MOCl}$  (其中 M 为 As、Sb 或 Bi)、 $\text{BiONO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BiOOH}$ 、 $\text{BiOF}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ 、 $\text{BiPO}_4$ 、 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  的可激光标记的化合物,作为添加剂。这些添加剂中许多都包含卤素,这是不期望的。另一个缺点是,对于其中直接混入含铋化合物的某些基质聚合物来说,使用高加工温度时,显示出严重的变色。业已发现,当使用诸如聚酯和聚酰胺的基质聚合物时,高于 220°C 的温度便显示出严重的组合物变色。这导致激光标记性能较差。不希望束缚于理论,本发明人认为这最有可能是由于激光标记添加剂与基质聚合物之间的反应导致的降解而产生的。

[0007] 业已发现,根据本发明的激光标记添加剂在与基质聚合物混合时没有显示出变色。

[0008] W02004/050766 中描述了已找到的将激光标记添加剂分散到基质聚合物中的一种解决方案。该文献描述了具有核和壳的微球以及其中使用铋的激光吸收剂。W02004/050766 中所述微球的缺点为,在将微球分散到基质聚合物中之前,需要至少两种载体,一种用于核一种用于壳。此外,需要两个工艺步骤才得到激光标记添加剂,这将导致额外的费用。

[0009] 业已令人惊讶地发现,根据本发明的激光标记添加剂可以通过将含铋化合物与具有 0.01-50wt% 官能团的官能化的聚合物熔融共混很容易地制备,其中所述重量百分比基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。在该方法中需要一种载体,这简化了制备方法。

[0010] 根据本发明的激光标记添加剂的另一个优点为,与包含铋作为激光标记添加剂的组合物相比,当掺入根据本发明的激光标记添加剂时,可激光标记的组合物相比漏电起痕指数(下文记为 CTI)受到的影响较小。含有铋的组合物与不含铋的组合物相比,显示出降低的 CTI,而使用根据本发明的激光标记添加剂时,基本上不影响 CTI。

[0011] 优选地,激光标记添加剂是无铋的,因为铋是疑似致癌物。

[0012] 优选地,激光标记添加剂是无卤的,因为卤素是不希望的。

[0013] 根据本发明的激光标记添加剂被掺入基质聚合物中,以提供可激光标记的组合物。

物。基质聚合物包括热塑性聚合物,例如聚酰胺、聚碳酸酯和聚酯。优选地,基质聚合物为聚酰胺(例如 PA6、PA66、PA46、PA4, 10、PA6, 10、PA11、PA12)或聚酯(例如 PET、PBT 和 PEN)。所述激光标记添加剂特别有利地熔融共混在需要高于 220°C 的温度的基质聚合物中,因为已表明,在这些温度下没有出现可激光标记的组合物的变色。

[0014] 业已令人惊讶地显示出,当可激光标记的添加剂被掺入基质聚合物中时,其可以充当用于任何其他热塑性聚合物(包括聚烯烃、热塑性聚氨酯、聚酰胺、聚碳酸酯、苯乙烯类聚合物和聚酯)的可激光标记的母料,只要其他热塑性聚合物的熔融温度低于基质聚合物的最高熔融温度即可。

[0015] 聚酰胺的例子包括 PA66、PA11、PA12、PA410、PA610、PA46。苯乙烯类聚合物的例子包括苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚苯乙烯(PS)。聚丙烯酸酯类的例子包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)。聚烯烃的例子包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯丙烯二烯共聚物(EPDM)、热塑性硫化橡胶(TPV)及其共聚物。其他例子包括乙烯-甲基丙烯酸酯聚合物(Ethylene methacrylate polymer, EMA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、马来酸接枝的 PE 和 PP、聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚羟基链烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)。

[0016] 所得到的组合物在本文中也称为可激光标记的组合物。其优点为,可激光标记的组合物的分辨率得到进一步增强。为了制备可激光标记的母料,优选地聚酰胺或聚酯被用作基质聚合物,更优选聚酰胺-6 或 PBT 被用作基质聚合物。

[0017] 本发明还涉及可激光标记的组合物的加工方法,其中可激光标记的组合物的加工在至少 220°C 的温度下进行。这将产生具有良好的激光标记性能的组合物,同时可激光标记的组合物显示出较少的变色。

[0018] 可激光标记的组合物可以包含添加剂,例如填料、阻燃剂、颜料等。作为可激光标记的组合物用的增白剂,可以使用多种添加剂,例如二氧化钛或硫化锌。根据本发明的激光标记添加剂可以有利地用在包含硫化锌作为增白剂的组合物中,因为这允许组合物通过紫外激光器被激光标记。优选地,激光标记添加剂包含铝以增强激光标记性能。

[0019] 激光标记添加剂能吸收某一波长的激光。在实践中,该波长介于 157nm 和 10.6 微米(激光通常的波长范围)之间。如果更大或更小波长的激光成为可用的,也可以考虑将其他吸收剂用在根据本发明的添加剂中。在所述区域工作的激光器的例子为 CO<sub>2</sub>激光器(10.6 微米),Nd:YAG 激光器(1064、532、355、266nm),下列波长的钷酸盐和准分子激光器:F<sub>2</sub>(157nm)、ArF(193nm)、KrCl(222nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)和 XeF(351nm),FAYb 纤维激光器,二极管激光器和二极管阵列激光器。优选地,使用 Nd:YAG 激光器和 CO<sub>2</sub>激光器,因为这些类型的激光器在非常适合引发用于标记目的的热过程的波长范围内工作。

[0020] “官能化的聚合物”在本文中被理解为具有能与其他官能团反应的官能团的聚合物。

[0021] 合适的官能团的例子为羧酸基、酸酐基、酯基、盐基(salt group)、醚基、环氧基、胺基、烷氧基硅烷基、醇基或噁唑啉基。优选地,所述官能团选自马来酸酐(MAH)或环氧组成的组,因为这些基团在根据本发明的激光标记添加剂中显示出良好的激光性能。

[0022] 可被提供官能团的合适的聚合物包括例如聚烯烃、弹性体、EP-橡胶、EPDM-橡胶和苯乙烯类聚合物。

[0023] 优选地,所述聚合物是聚烯烃。合适的聚烯烃的例子为乙烯聚合物和丙烯聚合物。合适的乙烯聚合物的例子为可通过使用已知的催化剂(例如 Ziegler-Natta、Philips 和单点催化剂)制备的所有的乙烯热塑性均聚物和乙烯与作为共聚单体的一种或更多种具有 3-10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃(特别是丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯)的热塑性共聚物。通常,共聚单体的量在 0-50wt.% 之间,优选地在 5-35wt.% 之间。这样的聚乙烯被称为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、线性极低密度聚乙烯(VL(L)DPE)和塑性体。

[0024] 合适的丙烯聚合物的例子为丙烯均聚物、无规共聚物、共聚物和单点聚合物。

[0025] 官能团可以固有地存在于聚合物(例如共聚物)中,但也可以由于接枝而存在。其中固有地存在官能团的合适的聚合物包括例如乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸甲酯(ethylene methylacrylate, EMA)、乙烯-丙烯酸丁酯(EBA)、聚醋酸乙烯酯(PVA)、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)、苯乙烯-马来酸酐(SMA)和离聚物。

[0026] 优选地,官能团是通过将烯属不饱和的官能化的化合物接枝到聚合物上而存在于聚合物中。

[0027] 适合的烯属不饱和的官能化的化合物是可以被接枝到至少一个上述合适的聚合物上的那些。烯属不饱和的官能化的化合物含有碳碳双键并且可以通过接枝于其上而在聚合物上形成侧链。

[0028] 适合的烯属不饱和的官能化的化合物的例子为不饱和的羧酸、酯、酸酐及其金属盐和非金属盐。优选地,化合物中的烯属不饱和基团与羰基共轭。实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、甲基巴豆酸、肉桂酸及其酯、酸酐和可能的盐。在具有至少一个羰基的化合物中,马来酸酐是优选的。

[0029] 具有至少一个环氧环的适合的烯属不饱和的官能化的化合物的例子例如为不饱和和羧酸的缩水甘油酯、不饱和醇和烷基酚的缩水甘油醚、环氧羧酸的乙烯基酯和烯丙基酯。甲基丙烯酸缩水甘油酯是特别适合的。

[0030] 具有至少一个胺官能团的适合的烯属不饱和的官能化的化合物的例子例如为烯丙基胺、丙烯基胺、丁烯基胺、戊烯基胺和己烯基胺、胺醚(例如异丙烯基苯基乙基胺醚)。胺基和不饱和基团相互间应该处于这样的位置,即它们不会影响接枝反应至任何不期望的程度。

[0031] 胺可以是未取代的,也可以被例如烷基和芳基、卤素基、醚基和硫醚基取代。

[0032] 具有至少一个醇官能团的适合的烯属不饱和的官能化的化合物的例子为具有一个羟基的所有烯属不饱和的化合物,其可以是或者可以不是醚化的或酯化的,例如为醇(例如乙醇以及更高级的支化的和未支化的烷基醇)的烯丙基醚和乙烯基醚,被醇取代的酸的烯丙基酯和乙烯基酯(优选羧酸和 C3-C8 的烯基醇)。

[0033] 在一个优选的实施方式中,官能化的聚合物选自自由接枝的聚烯烃和聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)组成的组。更优选地,官能化的聚合物是接枝的聚乙烯或接枝的聚丙烯。优选地,聚乙烯或聚丙烯用烯属不饱和官能化的聚合物来接枝。

[0034] 官能化的聚合物具有 0.01-50wt% 的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。优选地,官能化的聚合物具有至少 0.05wt% 的官能团,更优选至少 0.1wt% 的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总

量。优选地,官能化的聚合物具有至多 40wt% 的官能团,更优选至多 30wt%,甚至更优选至多 20wt% 的官能团,其中所述重量百分比是基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量。

[0035] 含铋化合物是本领域技术人员已知的,例如在 US2007/02924 中有所描述。“含铋化合物”在本文中理解为包括铋盐、氧化铋等。该化合物可以例如选自由  $\text{BiONO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BiOOH}$ 、 $\text{BiOF}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiOC}_3\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ 、 $\text{BiPO}_4$ 、 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  和柠檬酸铋组成的组。含铋化合物优选是无卤的,因为不希望含有卤素。更优选地,含铋化合物是柠檬酸铋,因为柠檬酸铋是无卤的。最优选地,含铋化合物是  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 因为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是无卤的,颜色较浅,因而对背景颜色的影响很小,与其他含铋化合物相比,在最高的标记速度下给出较高的对比度。

[0036] 在本发明中,基于官能化的聚合物与含铋化合物的总量,存在于官能化的聚合物中的含铋化合物的量为 0.1wt% -95wt%,更优选 5-80wt%,最优选 50-80wt%。为了选择适当的浓度,本领域技术人员主要是通过基质聚合物中激光标记添加剂的期望用量来指导。

[0037] 为了得到良好的分辨率,可激光标记的组合物中铋的含量甚至可以低至 500ppm,或甚至低至 250ppm。优选地,基于组合物的总重量,可激光标记的组合物中铋的含量介于 0.05-2wt% 之间。这将得到良好的激光标记性能,同时保持组合物的机械性能。

[0038] 本发明还涉及激光标记添加剂的制备方法,其中官能化的聚合物与含铋化合物熔融共混。该方法的优点为仅包括一个工艺步骤。

[0039] 本发明还涉及根据本发明的可激光标记的组合物加工方法,其中可激光标记的组合物加工在至少 220°C 的温度下进行。该加工导致基质聚合物的降解较少。

[0040] 本发明还涉及含有可激光标记的组合物模制部件。这些部件为例如断路器或灯座。该部件显示出良好的激光标记性能。

[0041] 本发明还涉及由可激光标记的组合物制成的膜。这些膜显示出高的激光标记性能。

[0042] 本发明将在下列实施例的基础上进行说明。

[0043] 在实施例和对比实验中,使用了下列材料:

[0044] 作为激光标记添加剂中的吸收剂:

[0045] A-1 氧化铋  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

[0046] A-2 氧化锡铋

[0047] A-3 三氧化铋

[0048] 作为激光标记添加剂 (LMA) 中的聚合物:

[0049] P1 用 0.26wt. % (相对于官能化的聚合物的量) 的 MAH 接枝的 LLDPE。

[0050] P2 **Fusabond**® M0525D (Dupont), 其为用 0.9wtwt. % (相对于官能化的聚合物的量) 的 MAH 接枝的聚乙烯。

[0052] P3LLDPE, 其为乙烯与辛烯的共聚物,其熔融指数为 30。

[0053] 作为可激光标记的母料 (LMB) 中的聚合物:

[0054] P4HDPE

[0055] 作为可激光标记的组合物 (LMC) 中的基质聚合物:

[0056] M-1. 来自 DSM 的 **Akulon**® K222-KGV4 :PA-6, 用 20% 玻璃纤维增强, 包含阻燃剂, 是无卤、无磷的。

[0057] M1-1 聚酰胺 6 化合物, 用 20% 玻璃纤维增强, 包含阻燃剂, 是无卤、无磷的。

- [0058] M-1.2. 聚酰胺 6,用 25%滑石填充 / 增强,包含阻燃剂,是无卤、无磷的。
- [0059] M-2 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 1060DSM。
- [0060] M-2.1 聚对苯二甲酸丁二醇酯,用 20%玻璃纤维增强。
- [0061] M-2.2 聚对苯二甲酸丁二醇酯,用 20%玻璃纤维增强,包含阻燃剂,是无卤、无磷的。
- [0062] M-3TPE 热塑性共聚酯弹性体。
- [0063] 所有量都是重量份,除非另外指出。
- [0064] 激光标记添加剂 (LMA) 的制备方法
- [0065] 通过使用双螺杆挤出机 (Werner&Pfleiderer 的 ZSK 30) 制备多种激光标记添加剂 LMA01-LMA04 以及对比例。表 1 中给出了各 LMA 的组成。螺杆转速为每分钟 250 转,生产量为 20kg/h。区域 1 的温度为 140℃,区域 10 的温度为 160℃。
- [0066] 表 1. 激光标记添加剂

化合物	LMA01	LMA02	LMA03	LMA04	对比例 LMA-A
聚合物	P1 95	P1 50	P2 95	P2 50	P3 50
吸收剂	A1 5	A1 50	A1 5	A1 50	A1 50

- [0067]
- [0068] 可激光标记的母料 (LMB) 的制备方法
- [0069] 通过使用双螺杆挤出机 (Werner&Pfleiderer 的 ZSK 30) 来制备激光标记组合物。表 1.1 中给出了 LMB 的组成及加工条件。
- [0070] 螺杆转速为每分钟 250 转,生产量为 10kg/h。区域 1 到 10 的温度是相等的,均为 280℃。
- [0071] 表 1.1. 激光标记的母料

化合物	LMB01
LMA02	25
M1	25
P4	47.5
P2	2.5
熔融温度[°C]	280

- [0072]
- [0073] 可激光标记的组合物 (LMC) 的制备方法
- [0074] 通过使用双螺杆挤出机 (Werner&Pfleiderer 的 ZSK 30) 来制备可激光标记的组合物。表 2 中给出了各 LMC 的组成及加工条件。
- [0075] 螺杆转速为每分钟 250 转,生产量为 15kg/h。聚酰胺 (M-1、M-1.1、M-1.2) 作为基质时,区域 1 的温度为 190℃;聚对苯二甲酸丁二醇酯 (M-2、M-2.1、M2.2) 作为基质时,区域 1 的温度为 230℃。对于基于聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (M-1、1.1、M-2、M2.1 和 M2.2) 的基质聚合物来说,区域 10 的温度为 280℃。对于 TPE 热塑性共聚酯弹性体 (M-3) 来说,

区域 1 的温度为 195℃。区域 10 的温度为 240℃。

[0076] 表 2. 可激光标记的组合物 (LMC) 和加工条件

[0077]

化合物	LMC01	LMC02	LMC03	LMC04	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
激光标记添加剂:	LMA02	LMA02	LMA02	LMA02	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LMA-A	LMA-A
	2	1	0.5	2	0.25	0.25	2	2
基质聚合物:	98	99	99.5		99.75		98	
聚酰胺 M-1								
基质聚合物:				98		99.75		98
PBT M-2								
熔融温度[°C]	300	300	301	300	280	280	300	300
扭矩[%]	68	67	67	59	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

[0078] n. a. = 不可得 ;所有的量都是基于可激光标记的组合物的总量以 wt% 给出。

[0079] 表 2-1. 可激光标记的组合物 (LMC) 和加工条件

		LMC05	LMC06	LMC07	LMC08	LMC09	
[0080]	基质聚合物:	M-1.1	100	99	99.5	99.75	99
	LMA:	LMA02		1	0.50	0.25	
	LMA:	LMA04					1
	温度[°C]		280-290				

[0081] 表 2-2. 可激光标记的组合物 (LMC) 和加工条件

		LMC10	LMC11	LMC12	LMC13	LMC14	
[0082]	基质聚合物:	M-1.2	100	99	99.5	99.75	99
	LMA:	LMA02		1	0.50	0.25	
	LMA:	LMA04					1
	温度[°C]		280-300				

[0083] 表 2-3. 可激光标记的组合物 (LMC) 和加工条件



		LMC15	LMC16	LMC17	LMC18	LMC19	LMC20	LMC21
[0084]	基质聚合物:							
	M-2.1				99	99.5	99.75	99
	M-3	98	99	99.5				
LMA:	LMA02	2	1	0.5	1	0.5	0.25	
LMA:	LMA04							1
温度[°C]		240-250			280-300			

[0085] 表 2-4. 可激光标记的组合物 (LMC) 和加工条件

		LMC22	LMC23	LMC24	LMC25	
[0086]	基质聚合物:	M-2.2	99	99.5	99.75	99
	LMA:	LMA02	1	0.5	0.25	
	LMA:	LMA04				1
	温度[°C]		280-290			

		LMC26	LMC27	LMC28	
[0087]	其他聚合物:	P4	92	97	96
	LMB:	LMB01	2	3	4
	温度[°C]		280-300		

[0088] 所有的共混物 (LMC01 到 LMC28) 都产生这样的组合物, 其中激光标记添加剂的存在基本上不会对颜色造成任何影响。然而, 对比例 1 和 2 导致严重的变色, 并且不能进一步加工成可激光标记的样品。在与基质聚合物混合之后, 对比例 3 和 4 也显示出严重的变色, 并且由于基质聚合物的降解, 不能进一步加工成可激光标记的样品。

#### [0089] 激光标记样品的制备

[0090] 通过使用注射成型, 制备可激光标记的组合物样品。对于所有样品来说, 区域 1 的温度都被设定为 215°C。对于具有聚酰胺作为基质聚合物的样品来说, 区域 2、区域 3 和机头处的温度均为 225°C, 而对于具有 PBT 作为基质聚合物的样品来说, 区域 2、区域 3 和机头处的温度分别为 230°C、240°C 和 240°C。对于具有 TPE (M-3) 作为基质聚合物的样品来说, 区域 1 的温度被设定为 200°C, 所有样品在区域 2、3 和机头处的温度分别为 210°C、230°C 和 240°C。

## [0091] 激光标记性能

[0092] 通过二极管泵浦的 TrumpfVMc3 激光系统进行激光标记性能的评价。标记所谓的评价矩阵。在所述矩阵中,标记速度 (V[mm/sec]) 和频率 (f[kHz]) 在给定的功率 (p[%])、焦距 (z = 0 [焦点对准] 或在样品上方 6mm) 和行间距下变化。基本上,评价矩阵表示在某一标记速度下通过变换激光器参数可以得到的对比度。激光标记性能关于对比度和标记速度的评价以优异 (+++++) 到差 (-----) 的范围在表 3 中给出。

[0093] 表 3 :LMSA 在 40% 的激光功率和 3000mm/min 的线速度下的激光标记性能的评估

[0094]

样品	样品描述	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的含量 (重量百分比) <sup>1</sup>	标记性能	
			0	6
焦距 [+ mm]			0	6
对比例	基质聚合物: M1; 1% A-2 4% A-3	0.00	++---	+---
LMC01	基质聚合物: M1	1	+++++	+++++
LMC03	基质聚合物: M1	0.25	+++++	-++++
LMC04	基质聚合物: M2	1	+++++	-++++
LMC05	M-1.1	0,000	[++---	[+-----]
LMC06	M-1.1	0,500	[+++++	[+++++]
LMC07	M-1.1	0,250	[+++++	[+++++]
LMC08	M-1.1	0,125	[++++]	[++++]
LMC09	M-1.1	0,500	[+++++	[+++++]
LMC10	M-1.2	0,000	[++---	[+-----]
LMC11	M-1.2	0,500	[+++++	[+++++]
LMC12	M-1.2	0,250	[+++++	[+++++]
LMC13	M-1.2	0,125	[++++]	[++++]
LMC14	M-1.2	0,500	[+++++	[+++++]
LMC15	M-3	1,000	[+++++	[+++++]
LMC16	M-3	0,500	[+++++	[+++++]
LMC17	M-3	0,250	[+++++	[+++++]
LMC18	M-2.1	0,500	[+++++	[+++++]
LMC19	M-2.1	0,250	[+++++	[+++++]
LMC20	M-2.1	0,125	[++++]	[++++]
LMC21	M-2.1	0,500	[+++++	[+++++]
LMC22	M-2.2	0,500	[+++++	[+++++]
LMC23	M-2.2	0,250	[+++++	[+++++]
LMC24	M-2.2	0,125	[++++]	[++++]
LMC25	M-2.2	0,500	[+++++	[+++++]
LMC26	P-4	0,500	[++++]	[++++]
LMC27	P-4	0,250	[+++++	[+++++]
LMC28	P-4	0,125	[++++]	[++++]

[0095] <sup>1</sup>相对于可激光标记的组合物的总量。n. a. :不可得

[0096] 表 3 中的结果清楚地表明,包含含铋化合物的可激光标记样品显示出非常好的标记性能,甚至比使用铋化合物作为激光标记添加剂的对比例都要好。

## [0097] 相比漏电起痕指数

[0098] 根据 IEC 60112 来测量包含本发明的激光标记添加剂的可激光标记的组合物以及包含铋的对比例的 CTI 值。同样给出了不含激光标记添加剂的

[0099] 基质组合物的 CTI 值。结果归纳在表 4 中。

[0100] 表 4 :CTI 值的评估

[0101]

样品	基质聚合物:	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的含量 (重量百分比) <sup>1</sup>	CTI [V]	
			50 滴	100 滴
对比例1	M1	0.00	600	n.a
对比例2	M1; 1% A-2 4% A-3	0.00	475	n.a
LMC01	M1	1	600	n.a
LMC02	M1	0.5	600	n.a
LMC03	M1	0.25	600	n.a
LMC04	M1	0.25	600	n.a
LMC05	M-1.1	0,000	n.a.	n.a.
LMC06	M-1.1	0,500	n.a.	n.a.
LMC07	M-1.1	0,250	n.a.	n.a.
LMC08	M-1.1	0,125	n.a.	n.a.
LMC09	M-1.1	0,500	n.a.	n.a.
LMC10	M-1.2	0,000	600	525
LMC11	M-1.2	0,500	600	550
LMC12	M-1.2	0,250	600	550
LMC13	M-1.2	0,125	600	600
LMC14	M-1.2	0,500	600	550
LMC18	M-2.1	0,500	275	250
LMC19	M-2.1	0,250	250	250
LMC20	M-2.1	0,125	275	225
LMC21	M-2.1	0,500	275	250
LMC22	M-2.2	0,125	500	500
LMC23	M-2.2	0,500	600	600
LMC24	M-2.2	1,000	550	500
LMC25	M-2.2	0,500	550	500

[0102] <sup>1</sup>相对于可激光标记的组合物的总量。n. a. :不可得

[0103] 表 4 清楚地表明,含有铋的激光标记添加剂(对比例 2)的使用导致 CTI 值相对于不含激光标记添加剂的组合物(对比例 1)降低,而根据本发明的激光标记添加剂的使用基本上不影响 CTI 值。

[0104] 可燃性研究

[0105] 在各种样品上进行 UL 94 测试。这是塑料可燃性的标准。该标准根据塑料在各方向和厚度上的燃烧程度将其分类。从最低(最小的阻燃性)到最高(最大的阻燃性),所测得的分类为:

[0106] • V2:垂直试样的燃烧在 30 秒内停止;允许燃烧颗粒滴下。

[0107] • V0:垂直试样的燃烧在 10 秒内停止;允许颗粒滴下,只要其没燃烧。

[0108] 表 5 :可燃性实验

样品	样品描述	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的含量 (重量百分比) <sup>1</sup>	<sup>2</sup> )UL94V	<sup>3</sup> )UL94V
对比例1	基质聚合物: M1	0.00		
对比例2	基质聚合物: M1; 1% A-2 4% A-3	0.00		
LMC05	M-1.1	0,000	V2	V2
LMC06	M-1.1	0,500	V2	V2
LMC07	M-1.1	0,250	V2	V2
LMC08	M-1.1	0,125	V2	V2
LMC09	M-1.1	0,500	V2	V2
LMC10	M-1.2	0,000	V2	V2
LMC11	M-1.2	0,500	V2	V2
LMC12	M-1.2	0,250	V2	V2
LMC13	M-1.2	0,125	V2	V2
LMC14	M-1.2	0,500	V2	V2
LMC22	M-2.2	0,125	V0	V0
LMC23	M-2.2	0,500	V0	V0
LMC24	M-2.2	1,000	V0	V0
LMC25	M-2.2	0,500	V0	V0

[0110] <sup>1</sup>相对于可激光标记的组合物的总量。

[0111] <sup>2</sup>)UL94 厚度 0.57mm ;置于如下条件下 :23°C /50% RH 下 48 小时

[0112] <sup>3</sup>)UL94 厚度 0.57mm ;置于如下条件下 :70°C 下 168 小时

[0113] 同样,表 5 表明,加入了根据本发明的激光标记添加剂之后,可燃性测试保持不变。