



(10) **DE 10 2013 100 252 A1** 2014.07.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 100 252.8**

(22) Anmeldetag: **11.01.2013**

(43) Offenlegungstag: **17.07.2014**

(51) Int Cl.: **C08L 29/14** (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/20 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

B23K 26/18 (2006.01)

(71) Anmelder:
Kuraray Europe GmbH, 65795, Hattersheim, DE

(72) Erfinder:
Greb, Marko, Dr., 63571, Gelnhausen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 197 26 136 A1

GB 2 447 659 A

WO 2010/ 075 192 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung von additivierten Polyvinylacetalen als Lasermarkierungsmittel für schwer lasermarkierbare Kunststoffe**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Gemisch bestehend aus Polyvinylacetal und mindestens einem Laserabsorber als Lasermarkierungsmittel für Kunststoffe.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Gemisches bestehend aus Polyvinylacetal und mindestens einem lasersensitiven Material für die Lasermarkierung von intrinsisch schwer lasermarkierbaren Kunststoffen.

[0002] Eine eindeutige und irreversible Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in nahezu allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So werden etwa Produktions- und Verfallsdaten, Serien- und Chargennummern, Produktbezeichnungen, Barcodes, Firmenlogos, uvm. zur Kennzeichnung aufgebracht. Neben der rein optischen Markierung bzw. Kennzeichnung tritt hier zunehmend der Aspekt von Sicherheit, Eindeutigkeit und Dauerhaftigkeit in den Vordergrund, insbesondere bei Chipkarten, Ausweisen, Verpackungen von Pharmazeutika, Lebensmitteln oder Luxusgütern.

[0003] Herkömmlich angewandte Verfahren dafür sind das Etikettieren, Prägen, Stempeln oder Bedrucken von Gütern. Die Relevanz berührungslos arbeitender Verfahren wie das Lasermarkieren, insbesondere von Kunststoffen ist weiter zunehmend, da hier sehr effizient, präzise und irreversible Kennzeichnungen mit sehr hohen Geschwindigkeiten möglich sind. Derartige Markierungen sind dauerhaft, beständig und abriebfest, da die Markierungen unter der Oberfläche im Material erzeugt werden. Sie sind im wesentlichen sicher gegenüber Entfernung, Veränderung oder Fälschung. Die bekannten Lasermarkierungsverfahren arbeiten berührungslos und ermöglichen somit auch die Kennzeichnung nicht-planarer, komplexer Geometrien und Formkörpern. Die Lasermarkierungsverfahren sind weitgehend wartungs- und reinigungsfrei und ermöglichen somit eine flexible und schnelle Anpassung an unterschiedliche Materialien während eines Produktionsbetriebes.

[0004] Die der Lasermarkierung zugrundeliegende Technologie der Lasermarkierung mittels Laserenergie ist an sich bekannt:

Die Lasermarkierung eines Kunststoffes erfolgt im wesentlichen durch die Wechselwirkung des Materials mit dem eingetragenen Laserlicht. Erfolgt eine ausreichende Wechselwirkung so erfolgt in der Regel eine Erwärmung bzw. lokale Erhitzung der Kunststoffmatrix in der Umgebung des Einstrahlungspunktes, die zu einer lokalen Zersetzung des Kunststoffes führt, was in der Regel zur Carbonisierung oder zum Aufschäumen führt. Diese lokale, mikroskopische Zerstörung der Matrix wird vom Betrachter makroskopisch als dunkler oder heller Punkt bzw. Bereich wahrgenommen, was einer Art Lasermarkierungspixel entspricht. So lassen sich je nach Verlauf

der Einstrahlung Linien, Punkte u.ä. in den Kunststoff als eine Markierung eintragen.

[0005] Eine ausreichende Wechselwirkung zwischen dem zu markierenden Kunststoff und dem Laserlicht ist demzufolge zu gewährleisten, um eine hinreichende Markierung zu erzeugen. Dabei sollte die in den Kunststoff eingebrachte Energie nicht zu hoch sein, da dies zu einer Zerstörung des Kunststoffgegenstandes bzw. dessen Textur führt. Ist die Wechselwirkung hingegen zu gering, tritt der Laserstrahl durch die Matrix hindurch, ohne eine Markierung zu hinterlassen. Die Mehrzahl herkömmlicher Kunststoffe weist in der Regel keine Wechselwirkung unter Verwendung gängiger Laserverfahren auf, d.h. sie sind intrinsisch nur schwierig oder gar nicht zu markieren. Um die Wechselwirkung des Laserstrahles mit dem Kunststoff zu erhöhen, werden Absorptionsmittel, auch als Laserabsorber bezeichnet, in die Kunststoffmatrix eingearbeitet. Diese vermögen direkt mit dem eingestrahlenen Laserlicht zu wechselwirken.

[0006] Derartige Absorptionsmittel, auch Lasermarkierungsadditive genannt sind in der Regel organische Absorber wie Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Materialien wie Ruß, Metallpulver, metalloxidische Materialien wie Schichtsilikate oder Titan-dioxid, (halb)leitende Metalloxide, z.B. dotierte Zinnoxide oder dotierte Antimonoxide, Farb- oder Effektpigmente aus der Klasse der Metal- bzw. Perlglanzpigmente.

Stand der Technik

[0007] Lasermarkierungsadditive auf Basis von Mischoxiden aus Antimon und Zinn sind beispielsweise aus WO 2005/047009, US 6693657 B2 oder WO 2005/084956 zur Additivierung von Thermoplasten bekannt.

[0008] Aus DE 102006062269 und WO 2009068207 A1 ist die Verwendung feinkörniger Metallpulver in Kugel- oder Plättchenform als Lasermarkierungsmittel bekannt. Hier werden Metallpartikel in geringen Konzentrationen Thermoplasten zugesetzt, um diese effizient lasermarkierbar zu machen.

[0009] Eine Verwendung von Effektpigmenten als Laserabsorber in Kunststoffen wird in der DE 19810952 A1 offenbart.

[0010] Neben dem Laserabsorber an sich sind darüber hinaus Lasermarkierungsmittel, die Polymere enthalten, bekannt. So ist aus DE 19726136 A1 eine Verwendung lasermarkierbarer Polymere in Form von mikrovermahlenden Partikeln mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 100 µm bekannt.

[0011] US 2011/0034609 A1 offenbart sogenannte Mikrokugeln im Größenbereich 50 nm bis 50 µm bestehend aus thermoplastischen Polymeren und Kombinationen aus laserabsorbierender Materialien.

[0012] Kern-Hülle-Partikel zur Lasermarkierung sind aus der WO 2011/085779 A1 bekannt, die zur Weißmarkierung von eingefärbten Kunststoffen dienen.

[0013] Bei vielen Polymeren handelt es sich um sogenannte intrinsischmarkierbare Polymere, die unter Einfluss von Laserlicht selbst in Wechselwirkung treten und sich dadurch verfärben. Daneben sind auch Polymere bekannt, die schwer lasermarkierbar sind, d.h. keine oder eine nicht ausreichende Verfärbung bei Laserbestrahlung zeigen. Hier werden in der Regel Laserabsorber eingesetzt um eine Lasermarkierungswirkung zu erzielen. Für derartige Kunststoffe bzw. Anwendungen besteht der Bedarf an effizienten Lasermarkierungsmitteln, die es ermöglichen effiziente und kontrastreiche Markierungen zu erhalten.

Aufgabe

[0014] Der Erfindung liegt als Aufgabe zugrunde, ein Lasermarkierungsmittel für die Verwendung in schwer lasermarkierbaren Polymeren bereitzustellen, das homogen in den zu markierenden Kunststoff eingearbeitet werden kann.

Darstellung der Erfindung

[0015] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, dass als Lasermarkierungsmittel ein Gemisch, das mindestens ein Polyvinylacetal und mindestens einen Laserabsorber als Lasermarkierungsmittel enthält und für schwer lasermarkierbare Polymere ausgewählt aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polybutylenterephthalate, Polyethylenterephthalate, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Butadien-Styrole, Acrylnitril-Styrol-Acrylester, Polycarbonate, Polyvinylchloride, Polyoxymethylen sowie Copolymere davon und thermoplastischen Elastomere (TPEs).

[0016] Thermoplastische Elastomere sind Polymere, die thermoplastisch verarbeitbar sind, zudem aber elastische Eigenschaften aufweisen, wie Polymere ausgewählt aus der Gruppe von thermoplastische Polyurethane (TPE-U bzw. TPU), thermoplastische Vulkanisate (TPE-V), thermoplastische Polyolefin-Elastomere (TPE-O), thermoplastische Polyester-Elastomere (TPE-E), thermoplastische Polyamid-Elastomere (TPE-A) oder Styrol-Oligoblock-Copolymere (TPE-S).

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere als schwer lasermarkierbar bezeichnet, wenn deren spezifische Absorptionseigenschaften

bei Wellenlängen gängigerweise verwendeter Laser zu gering ist, um diese hinreichend zu zersetzen und somit eine kontrastreiche Markierung herbeizuführen. Dies trifft auf die oben genannten Polymere zu.

[0018] So werden zur Lasermarkierung häufig Nd:YAG-Laser oder CO₂-Laser eingesetzt, deren spezifische Wellenlängen von 1034 nm bzw. 10,6 µm liegt. Schwer lasermarkierbare Kunststoffe haben bei diesen Wellenlängen keine signifikanten Absorptionsbanden bzw. Wechselwirkungen.

[0019] Unter schwer lasermarkierbar werden somit Polymere verstanden, die unter Verwendung des Fachmannes bekannten Lasermarkierungstechnologien selbst nicht oder nur schwach in kontrastreicher Form zu markieren sind, ohne hier ggf. durch einen zu hohen Energieeintrag das Material zu zerstören.

[0020] Polyvinylacetale besitzen neben der Eignung als Lasermarkiermittel hervorragende Dispergiereigenschaften für Laserabsorber in einer Polymermatrix. Auf diese Weise lassen sich die Gemische homogen in der Matrix aus schwer lasermarkierbaren Polymeren dispergieren und sorgen für eine gute Lasermarkierbarkeit des erhaltenen Materials.

[0021] Es wird vermutet, dass die dispergierende Eigenschaft daher rührt, dass Polyvinylacetale neben den Acetal-Gruppen auch Acetat- und OH-Funktionen aufweisen. Daher haben das Polyvinylacetal eine breite Verträglichkeit zu (zumeist) unpolaren Kunststoffen und zu den zumeist polaren Oberflächen der Laserabsorber. Durch die dispergierende Wirkung wird die den Laserabsorber umgebende Matrix effizient thermisch unter Herbeiführung einer Carbonisierung zersetzt (verbrannt). Dies führt zu einer synergistischen Wirkung von Polyvinylacetal und Absorbermaterial als Lasermarkierungsmittel für schwer lasermarkierbare Polymere.

[0022] Die synergistische Wirkung war überraschend, da gemäß DE 1972613611 Polymere der Klasse der Polyvinylacetale selbst als schwer lasermarkierbar gelten.

[0023] Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten Polyvinylacetale, die durch Acetalisierung eines ganz oder teilweise verseiften Polyvinylalkohols mit einem oder mehreren verzweigten Ketoverbindungen bzw. Aldehydverbindungen erhalten werden.

[0024] Bevorzugt resultieren die Polyvinylacetalgruppen des Polyvinylacetals aus der Umsetzung von mindestens einem Polyvinylalkohol mit einer oder mehreren Keto- bzw. Aldehydverbindungen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. n-Butyraldehyd oder Acetaldehyd. Es ist auch möglich, zusätzlich verzweigte aliphatische Keto- bzw. Aldehydverbindungen

gen mit 2–18 Kohlenstoffatomen wie z.B. iso-Butyraldehyd zur Acetalisierung einzusetzen.

[0025] Bevorzugt werden erfindungsgemäß als Polyvinylacetale Polyvinyl-n-butyral und/oder Polyvinyliso-butyral eingesetzt.

[0026] Der Polyvinylalkoholgehalt der Polyvinylacetale kann durch die Menge des bei der Acetalisierung eingesetzten Ketoverbindung bzw. Aldehyds eingestellt werden. Es ist auch möglich, die Acetalisierung mit mehreren Aldehyden durchzuführen.

[0027] Wird eine Keto- bzw. Aldehydverbindung eingesetzt, so handelt es sich um sogenannte Homoacetale, werden unterschiedliche Keto- bzw. Aldehydverbindungen als Mischung von mehr als zwei Komponenten eingesetzt, handelt es sich um sogenannte Mischacetale.

[0028] Erfindungsgemäß können Homoacetale und Mischacetale sowie Mischungen von verschiedenen Polyvinylacetalen verwendet werden.

[0029] Der Polyvinylacetatgehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylacetale kann durch Verwendung eines entsprechend hydrolysierten Polyvinylalkohols eingestellt werden. Nicht-acetalisierte Rest-Polyvinylalkoholeinheiten verbleiben im Molekül, sie betragen bevorzugt bei der erfindungsgemäßen Verwendung Granulat 5–35 Gew.-%, bevorzugt 6–30 Gew.-% oder 9–28 Gew.-%.

[0030] Durch den Polyvinylacetatgehalt wird die Polarität des Polyvinylacetals zusätzlich beeinflusst, wodurch auch die Verträglichkeit zu anderen Kunststoffkomponenten oder Additiven eingestellt werden kann. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylacetale einen Anteil an Polyvinylacetatgruppen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% oder 0,5 bis 12 Gew.-%.

[0031] Der Einsatz von vernetzten Polyvinylacetalen, insbesondere vernetztem Polyvinylbutyral ist ebenso möglich. Geeignete Methoden zur Vernetzung sind z.B. in EP 1527107 B1 und WO 2004/063231 A1 (thermische Selbstvernetzung von Carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetalen), EP 1606325 A1 (mit Polyaldehyden vernetzte Polyvinylacetale) und WO 03/020776 A1 (mit Glyoxylsäure vernetzte Polyvinylacetale) beschrieben.

[0032] Erfindungsgemäß als Lasermarkierungsmittel Gemische verwendete weisen einen Polyvinylacetanteil von 20–99,999 Gew.-%, bevorzugt von 25–99,995 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30–99,990 Gew.-% auf.

[0033] Bevorzugt werden die Gemische in Form eines Granulats verwendet.

[0034] Als Granulate werde im Sinne der Erfindung kleine, feste Partikel verstanden, die durch physikalische und/oder mechanische Umwandlung thermoplastischer Pulver bzw. Granulate erhalten werden können. Die Umwandlung eines Gemisches zu Granulaten kann beispielsweise durch Austrocknung von Lösungen und anschließender Vermahlung, durch Sprühtrocknung von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen erfolgen. Die Granulierung kann ebenfalls durch Beschichtung, Dragierung, über Aufbaugranulation im Wirbelbettverfahren oder über Pelletierung mit entsprechenden Verfahren erfolgen. Ein geeignetes Verfahren ist auch das Vermischen bzw. Verkneten unter Wärmezufuhr und anschließende Granulierung bzw. Vermahlung zu Granulaten bzw. mikronisierten Pulvern.

[0035] Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Granulate über thermoplastische Extrusion der Gemische mit angeschlossener Granulierung. Während der Extrusion wird das pulverförmige Polyvinylacetal aufgeschmolzen und anschließend über Düsen geformt und in Luft oder Wasser abgekühlt.

[0036] Die Form der Granulate kann irregulär oder regelmäßig sein, typische Formen sind sogenannte Strang- oder Linsengranulate wie sie in der für die thermoplastische Verarbeitung von Kunststoffen bekannt sind.

[0037] Unter dem Begriff Granulate werden erfindungsgemäß auch Compounds, Mikrogranulate, kompaktierte Pulver oder sogenannte Masterbatche verstanden.

[0038] Erfindungsgemäß verwendete Granulate weisen Größendimensionen (Durchmesser in längster Dimension) von 0,05–50 mm, bevorzugt 0,1–30 mm und besonders bevorzugt 0,15–20 mm.

[0039] Das erfindungsgemäß verwendete Gemisch enthält mindestens einen Laserabsorber bzw. lasersensitives Material.

[0040] Der Anteil an lasersensitivem Material bzw. Laserabsorber im Gemisch beträgt erfindungsgemäß 0,001–50 Gew.-%, bevorzugt 0,005–40 Gew.-% besonders bevorzugt von 0,01–20 Gew.-%.

[0041] Als Laserabsorber können anorganische oder organische Absorber wie Farbstoffe verwendet werden.

[0042] Als Laserabsorber können anorganische Materialien ausgewählt aus der Gruppe Kohlenstoff, Metalle wie Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Zinn, Eisen, Titan, Vanadium, Magnesium, Nickel, Chrom, Bismuth, Antimon, Indium, deren Legierungen und/oder Mischungen sowie deren Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate und Phosphate eingesetzt werden.

[0043] Die lasersensitiven Materialien werden bevorzugt als feine Pulver im Größenbereich 0,1–100 µm (durchschnittliche, längste Dimension) verwendet.

[0044] Die Form der Partikel kann irregulär oder regulär sein, hierunter fallen beispielhaft kugel-, ellipsoid-, nadel-, stäbchen- oder plättchenförmige Partikel oder Mischungen hieraus. Derartige Metallpulver werden z.B. als Carbonyleisenpulver (CIP, Fa. BASF, D-Ludwigshafen), Zinkpulver (Fa. Norzinko GmbH, D-Goßlar) oder Aluminium- oder Kupferpulver (Fa. Ecka Granules, D-Velden) vertrieben.

[0045] In einer besonderen Ausführung der Erfindung werden lasersensitive Materialien bestehend aus plättchenförmigen Materialien wie beispielsweise Schichtsilikaten, Glimmer, Talk, Kaolin und/oder Glasplättchen verwendet. Diese können noch zusätzlich mit einer lasersensitiven Schicht aus Metalloxiden wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid oder Antimon-dotiertem Zinnoxid beschichtet sein. Derartige Materialien sind als (funktionelle) Perlglanzeffektpigmente bekannt, wie sie z.B. unter den Namen Iriodin® oder Iriotec® 8820 der Fa. Merck, D-Darmstadt, vertrieben werden.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Variante werden Antimon-dotierte Zinnoxid-Materialien eingesetzt. Derartige Partikel sind als unter dem Namen Mark-it™ von der Firma BASF, D-Ludwigshafen.

[0047] Das erfindungsgemäß verwendete Gemisch kann neben den Hauptkomponenten Polyvinylacetal, Laserabsorbern und schwer lasermarkierbare Kunststoffe auch weitere Zusatzstoffe enthalten. Derartige Zusatzstoffe dienen in der Regel einer besseren Verarbeitbarkeit des Gemisches in den schwer lasermarkierbaren Kunststoffen sowie für die Herstellung eines Granulates. Als typische Zusatzstoffe können dem Gemisch Dispergieradditive, Stabilisatoren wie UV-Absorber oder Antioxidantien, Tenside, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, beispielsweise organische Phosphorsäuren oder Phosphonsäuren, Wachse und/oder oberflächenaktive Substanzen, etc. zugesetzt werden.

[0048] Als Dispergieradditive werden bevorzugt polymere Dispergieradditive wie sie beispielsweise von Fa. Evonik, D-Essen oder Fa. BYK-Chemie, D-Wesel erhältlich sind, verwendet.

[0049] Weiterhin können zur Herstellung der Granulate Prozessadditive zur besseren Prozessierbarkeit in der thermoplastischen Extrusion zugesetzt werden. So können beispielsweise Wachse, hier bevorzugt Polyolefin-Abbauwachse oder Polyalkylenwachse, beispielsweise Polypropylenwachse als zweckmäßig erwiesen. Als Polypropylenwachse haben sich Licocene®, Fa. Clariant, Schweiz, als geeignet erwie-

sen. Bevorzugte Harze, die im erfindungsgemäßen Granulat verwendet werden können, sind Phenolharze oder Ketonharze wie z.B. Laropal A81 der Fa. BASF, D-Ludwigshafen.

[0050] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Gemisch Weichmacher und/oder Lösungsmittel als Verarbeitungshilfsmittel, z.B. Weißöl, Paraffine, Glykole oder niederkettige Polyethylenglykole. Als Weichmacher werden üblicherweise Phthalate, Hexanoate, Benzoate, Adipate, Trimellitate, Sebazate, Citrate, Tartrate, Polyester, Phosphate oder Fettsäureester verwendet. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Triethylglykol-bis-2-ethylhexanoat oder Bis-2-ethylhexyl-adipat.

[0051] Das erfindungsgemäß verwendete Gemisch besteht im wesentlichen aus Polyvinylacetal mit Laserabsorbern und auch ggf. Anteilen des zu markierenden schwer lasermarkierenden Kunststoffes zugesetzt sein, so dass der prozentuale Gesamtanteil an Verarbeitungshilfsmitteln kleiner als 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches beträgt.

[0052] In einer weiteren Ausführungsform können die Gemische z. B. durch den Zusatz von Farbstoffen oder Pigmenten eingefärbt werden.

[0053] Eine Einarbeitung des Gemisches in den Kunststoff erfolgt durch Einmischung über bekannte Verfahren wie Extrudieren, Kneten, Mischen, Walzen und/oder Mahlen.

[0054] So gefertigte Mischungen werden durch Extrusion, Pressen, Strangpressen, Gießen oder Spritzgießen in die gewünschte Form gebracht.

[0055] Der Anteil des erfindungsgemäßen Gemisches in den schwer lasermarkierbaren Kunststoffen beträgt bevorzugt 0,001–20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01–10 Gew.-%.

[0056] Die Lasermarkierung des schwer lasermarkierbaren additivierten Kunststoffes bzw. Kunststoffteils erfolgt durch Einbringung des zu markierenden Gegenstandes in den Strahlengang des Lasers. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des Kunststoffsystems, bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

[0057] Prinzipiell sind alle typischen Laser geeignet, beispielsweise Gaslaser und Festkörperlaser. Gaslaser sind z.B. (in Klammern ist die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung angegeben): CO₂-Laser (10,6 µm), Argon-Gaslaser (488 nm und 514, 5 nm), Helium-Neon-Gaslaser (543 nm, 632,8 nm,

1150 nm), Krypton-Gaslasers (330 bis 360 nm, 420 bis 800 nm), Wasserstoff-Gaslasers (2600 bis 3000 nm) und Stickstoff-Gaslasers (337 nm). Festkörperlasers sind z.B. (in Klammern die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung):

Nd:YAG-Laser ($\text{Nd}^{3+}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm) Hochleistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm), Rubinlaser (694 nm), F2-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm) XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm) sowie frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 532 nm (frequenzverdoppelt), 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 266 nm (frequenzvervieracht).

[0058] Bevorzugte Laser für Laserbeschriftungen sind der Nd:YAG-Laser ($\text{Nd}^{3+}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm). Die verwendeten Laser werden üblicherweise bei Leistungen von 1 bis 400, bevorzugt 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 50 Watt betrieben.

[0059] Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50, J/cm² vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm². Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die vorliegend verwendet werden können, sind kommerziell erhältlich.

[0060] Die ein erfindungsgemäßes Lasermarkierungsmittel enthaltenden Kunststoffe können auf allen Gebieten verwendet werden, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. So können z.B. Formkörper in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Kabeln, Leitungen, Schaltern, Steckern, o.ä. die aus einem ein erfindungsgemäßes Lasermarkierungsmittel enthaltenden Kunststoff bestehen.

[0061] Weiterhin können mit dem erfindungsgemäßen Lasermarkierungsmittel versetzte Kunststoffsysteme bei Verpackungen im Lebensmittel- oder Pharmabereich eingesetzt werden. So sind beispielsweise weitere Anwendungsbereiche das Markieren von Dicht- und Verschlussmaterialien für Flaschen oder Blisterverpackungen für Pharmazeutika. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Verwendung von Kunststoffen für die Laserbeschriftung sind Ohrmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Ear tags.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2005/047009 [0007]
- US 6693657 B2 [0007]
- WO 2005/084956 [0007]
- DE 102006062269 [0008]
- WO 2009068207 A1 [0008]
- DE 19810952 A1 [0009]
- DE 19726136 A1 [0010]
- US 2011/0034609 A1 [0011]
- WO 2011/085779 A1 [0012]
- DE 1972613611 [0022]
- EP 1527107 B1 [0031]
- WO 2004/063231 A1 [0031]
- EP 1606325 A1 [0031]
- WO 03/020776 A1 [0031]

Patentansprüche

1. Verwendung eines Gemisches enthaltend mindestens ein Polyvinylacetal und mindestens einen Laserabsorber als Lasermarkierungsmittel für schwer lasermarkierbare Polymere ausgewählt aus der Gruppe Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polybutylenterephthalate, Polyethylenterephthalate, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Butadien-Styrole, Acrylnitril-Styrol-Acrylester, Polycarbonate, Polyvinylchloride, Polyoxymethylen sowie Copolymere davon und thermoplastischen Elastomere (TPEs).

2. Verwendung des Gemisches nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass als Laserabsorber anorganische Materialien ausgewählt aus der Gruppe Kohlenstoff, Metalle wie Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Zinn, Eisen, Titan, Vanadium, Magnesium, Nickel, Chrom, Bismuth, Antimon, Indium, deren Legierungen und/oder Mischungen sowie deren Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate und Phosphate.

3. Verwendung des Gemisches nach den Ansprüchen 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gemisch 0,001–50 Gew.-% Laserabsorber enthält.

4. Verwendung des Gemisches nach den Ansprüchen 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polyvinylacetal Polyvinyl-n-butyral oder Polyvinyl-iso-butyral ist.

5. Verwendung des Gemisches nach den Ansprüchen 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Restacetatgehalt des Polyvinylacetals 0,1–25 Gew.-% beträgt.

6. Verwendung des Gemisches nach Ansprüchen 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyvinylalkoholanteil des Polyvinylacetals 5–35 Gew.-% beträgt.

7. Verwendung des Gemisches nach den Ansprüchen 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des Gemisches in den zu markierenden Polymeren 0,001–20 Gew.-% beträgt.

8. Verwendung des Gemisches nach den Ansprüchen 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gemisch in Form eines Granulats eingesetzt wird.

Es folgen keine Zeichnungen