

**VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN
VERÄNDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON
OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN**

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen zur partiellen farblichen Veränderung durch Laserenergie, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit sehr guten Kontrasten.

- 10 Die Aufbringung von Mustern, Buchstaben, Zahlen und/oder Bildern mittels Laserstrahlenschreiber zur Kennzeichnung und Dekoration von Formteilen aus Kunststoffen gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung. Neben der Wirtschaftlichkeit gegenüber herkömmlichen Beschriftungsverfahren bietet die Laserbeschriftung hohe Flexibilität hinsichtlich Schriftart, Schriftgröße und Schriftdesign,
- 15 unabhängig von der Lotgröße. Das Markieren von elektrischen/elektronischen Bauelementen, Tastenkappen, Gehäusen und Ausweiskarten ist eine klassische Anwendung für Laserbeschriftung.

Folgende Möglichkeiten zur Kennzeichnung von Kunststoffen mittels Laserbeschriftung sind bekannt.

- 20 1. Dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund

Eine Polymermatrix wird mit hellen Färbemitteln - Pigmenten oder Farbstoffen - eingefärbt. Bei der Laserbeschriftung wird durch Absorption der Laserenergie die Polymermatrix/das Färbemittel partiell carbonisiert. Dabei entsteht eine dunkle Verfärbung der hellen Polymermatrix. Dieses Verhalten ist auf Polymere, die zum Carbonisieren neigen, beschränkt.

25

Die hierdurch erreichbaren Kontrastverhältnisse reichen für viele Einsatzgebiete nicht aus. Die Zugabe von Färbemitteln, die durch Absorption der Laserenergie ihre Farbe ändern, wird in EP-A 0 190 997 beschrieben. So wird z.B. Polybutylenterephthalat mit Eisenoxid rot gefärbt. Bei der Laserbeschriftung entstehen dunkle Zeichen auf rotem Hintergrund. Das Kontrastverhältnis hat sich als nicht ausreichend erwiesen.

30

- 2 -

2. Helle Zeichen auf dunklem Hintergrund

Für diese Art der Beschriftung haben sich Polymere, Färbemittel oder Additive, die durch Absorption der Laserenergie zum Schäumen neigen, bewährt. Durch das Aufschäumen entstehen helle Schriften auf dunklem Untergrund. Die erreichbaren Kontrastverhältnisse sind für viele Einsatzgebiete nicht ausreichend.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerformmassen, die bei Absorption der Laserenergie helle Zeichen auf dunklem Hintergrund mit sehr hohem Kontrastverhältnis ergeben.

Überraschend wurde gefunden, daß durch die Verwendung von sehr fein verteiltem Ruß in der Polymermatrix helle Zeichen auf dunklem Hintergrund durch Absorption der Laserenergie erreicht werden können. Durch Veränderung der Laserenergie können verschiedene Graustufen erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerformmassen bestehend aus:

- A) 99,97 bis 50, vorzugsweise 99,97 bis 70 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pffropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pffropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
- B) 0,03 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile Ruß,
- C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungstoffe,
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
- E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammenschutzadditive und
- F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven

zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserstrahlenschreiber.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der gefärbten Polymere zur Herstellung von Formgegenständen, die mittels Laserstrahlenschreiber

beschriftet, gekennzeichnet oder mit bildlichen Darstellungen versehen werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerformmassen kann auf handelsüblichen Einwellen- und Zweiwellenextrudern erfolgen. Die Dosierung des Rußes erfolgt als Farbkonzentrat. Zur Herstellung der Formteile können handelsübliche Spritzgießmaschinen verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische Polyamide sind im allgemeinen aliphatische Polyamide oder Polyamide mit überwiegend aliphatischem Anteil. Bevorzugt sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder Copolyamide von Polyamid 6 mit Diaminen (bevorzugt C_4 - C_{16} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkyldiaminen) und Dicarbonsäuren (bevorzugt C_4 - C_{12} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkyldicarbonsäuren) oder Polyamid 66 mit einem Comonomerenanteil von höchstens 20 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Polyolefine sind Polymere von aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Isobutylen, die nach üblichen Verfahren, z.B. Radikalpolymerisation, erhalten werden und mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (gemessen nach gelchromatographischen Methoden) zwischen 5 000 und 3 000 000 haben. Es ist sowohl Hochdruckpolyolefin als auch Niederdruckpolyolefin brauchbar. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können auch mit anderen Vinylmonomeren wie z.B. Vinylacetat, Acrylsäure oder Acrylsäureester in bekannter Weise copolymerisiert sein, wobei der Anteil an Vinylmonomeren maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-% beträgt. Bevorzugt sind Polyethylen und Polypropylen.

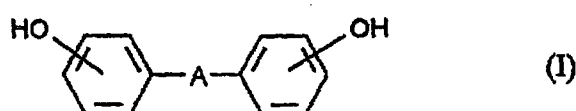
Als Polymere von Alkylestern der (Meth)acrylsäure werden vorzugsweise solche eines C_1 - C_{18} -Alkylesters der (Meth)acrylsäure eingesetzt.

Als Ester der Acrylsäure werden im allgemeinen die C_1 - C_{18} -Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren, eingesetzt.

Als Ester der Methacrylsäure werden im allgemeinen die C_1 - C_{18} -Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-,

Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methymethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren eingesetzt.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate in Mischung mit Pffropfpolymerisat und gegebenenfalls Copolymerisat sind solche auf Basis der Diphenole der Formel I



worin A. eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂- ist.

- 10 Geeignete Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

- 15 Die Diphenole der Formel (I) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekanntem Verfahren herstellbar.

- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate ist literaturbekannt und kann beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach den Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Monophenole wie Phenol selbst, p-Kresol, p-tert.-Butylphenol und p-Isooctylphenol.

- 25 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmolekulargewichte ($\bar{M}_w$, gemessen beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder durch Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

- Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als drei-
5 funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen, mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als Pfropfpolymerisate vom ABS-Typ allein oder in Mischung mit Polycarbonat kommen infrage:

- 10 Pfropfpolymerisate einer Mischung aus

K.1.1 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90, Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

- 15 K.1.2 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

- 20 K.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

- Bevorzugte Pfropfgrundlagen sind Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke. Die Pfropfgrundlage ist teilchenförmig und hat in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 0,05 bis 5 μ m, vorzugsweise
25 0,1 bis 0,8 μ m.

Die Pfropfgrundlage kann neben Butadien bis zu 50 Gew.-% Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester

und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage besteht aus reinem Polybutadien.

5 Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen K.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate, d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

15 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

20 Bei einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls Copolymerisat werden vorzugsweise 50 bis 96,5, insbesondere 60 bis 96 Gew.-Teile Polycarbonat, bis zu 25 Gew.-Teilen, insbesondere 3 bis 15 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-Teilen, insbesondere bis zu 20 Gew.-Teile Copolymerisat aus

25 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischung daraus, und

50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus eingesetzt.

- 7 -

Als Ruß B) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen eignen sich sehr fein verteilte Ruße. Der Ruß kann als reiner Ruß (Teilchengröße 13 bis 20 nm), in Perlenformen oder als Konzentrat wie z.B. in Microfen Schwarz B® der Fa. Ciba Geigy (Basel), eingesetzt werden.

- 5 Als Verstärkung C) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen werden bis zu 50 Gew.-% handelsübliche Glasfasern und/oder Mineralfasern und/oder mineralische Füllstoffe wie Kaolin, Wollastonit, Talkum oder Kreide verwendet.

- 10 Als Elastomermodifikator D) gemäß dieser Erfindung werden bis zu 20 Gew.-% handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pfropfkautschuke auf Basis Butadien Styrol Acrylnitril (s. o.), Acrylatkautschuke, Polyurethane oder EVA.Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen verwendet.

- 15 Als Flammschutzadditive E) werden bis zu 55 Gew.-% handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen verwendet (z.B. EP-A 345 522, DE-OS 43 28 656). Auch mineralische Flammschutzadditive wie Mg-Hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die Verarbeitungsadditive E) bestehen aus bis zu 2 Gew.-% handelsüblichen Gleitmitteln, Stabilisatoren, Entformungsmitteln und Nukleierungsmitteln.

- 20 Als Energiequellen können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörper, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 nm und 10600 nm, bevorzugt 1064 nm, liegen.

- 25 Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können zur Aufbringung von optischen Informationen in Form von Mustern, Graphiken, Zahlen, Buchstaben, Schriftzeichen, Bildern (z.B. Passbildern, Portraits, Fotos) usw. mittels Laserenergie, z.B. durch Laserstrahlenschreiber eingesetzt werden.

So können z.B. photographische Abbildungen auf die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen übertragen werden.

Beispiele

Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

- Polyamid 6 = Durethan B 31SK[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) = Durethan BKV 30 H[®] der Bayer AG
5 Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) schlagzähmod. = Durethan BKV 130[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) mit reduzierter Wasseraufnahme = Durethan RM KU 2-2501[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaser- und glaskugelverstärkt = Durethan BG 30 X[®] der Bayer AG
10 Teilaromat. Polyamid = Durethan T 40[®] der Bayer AG
ABS = Novodur P2H[®] der Bayer AG
ABS + Polycarbonat flammgeschützt = Bayblend FR 90[®]
PMMA = Plexiglas 7N[®] der Fa. Röhm GmbH Darmstadt
Ruß Microlon Schwarz B[®]/Ciba Geigy
- 15 Die Farbstoffe wurden mit dem Granulat vorgemischt und über einen Zweiwellen-schneckenknetzer extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Arburg-Spritzgießmaschine zu Platten verspritzt und mit einem FOBALLAS ND-YAG-Laser beschriftet.
- 20 Je nach Intensität der Laserstrahlenenergie werden weiße oder graue Zeichen auf schwarzem Hintergrund erzeugt. Alle Schriftzeichen und Symbole zeichnen sich durch sehr gute Kontraste mit unterschiedlichen Graustufungen aus.

Tabelle 1

Bsp.		1	2	3	4	5	6
Durethan B 31 SK		99,8	-				
Durethan T 40	%		99,8				
Novodur P 2H	%			99,8			
Bayblend FR 90	%				98,8		
Plexiglas 7N	%					99,8	
Hostalen PP	%						99,8
Microten Schwarz B	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Tabelle 2

Bsp.		7	8	9	10
Durethan BKV 30 H		99,7			
Durethan BKV 130	%		99,6		
Durethan RM 250I	%			99,8	
Durethan BG 30 X	%				99,7
Microten Schwarz B*	%	0,3	0,4	0,2	0,3
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

* 50 %iges Konzentrat

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Polymerformmassen aus
- 5 A) 99,97 bis 50 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pffropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pffropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
- 10 B) 0,03 bis 0,5 Gew.-Teile Ruß,
 C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungstoffe,
 D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
 E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammenschutzadditive und
 F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven
- zur Erzeugung von heller oder grauen Zeichen auf dunklen Hintergrund mittels Laserbeschriftung.
- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymere Polyamide enthalten.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei 0,03 bis 3 Gew.-Teile Ruß eingesetzt werden.
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verstärkungstoffe 0 bis 50 Gew.-Teile Glasfasern, Mineralfasern oder mineralische Füllstoffe enthalten.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elastomermodifikator 0 bis 40 Gew.-Teile EPM, EPDM, Acrylatkautschuke oder EVA-Copolymere enthalten.
- 25 6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flamm-
schutzmittel 0 bis 55 Gew.-Teile handelsübliche Flammschutzadditive auf Basis organischer Halogen-, Stickstoff-, Phosphorverbindungen, oder Mg-Hydroxid, oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat enthalten.



- 12 -

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verarbeitungsadditive 0 bis 2 % Gleitmittel, Stabilisatoren, Entformungsmittel und Nukleierungsmittel enthalten.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 1 zur Aufbringung von optischen Informationen mittels Laserenergie.
9. Bilder gemäß Anspruch 1 und 8.
10. Passbild, Portrait, Foto übertragen gemäß Anspruch 9.

Use of polymer moulding compositions to bring about partial colour change by means of laser energy in order to produce very high-contrast optical information

5 The invention relates to the use of polymer moulding compositions to bring about partial colour change by means of laser energy, in particular in order to produce very high-contrast optical information, for example letters, numerals, patterns and/or pictures, etc.

10 The application of patterns, letters, numerals and/or pictures by means of laser markers to plastics mouldings for labelling and decorative purposes is becoming increasingly important. Laser marking affords a high degree of flexibility as to type, size and design of writing, irrespective of batch size, in addition to greater economy compared with conventional marking processes. The marking of electrical/electronic components, keytops, housings and identification documents is a classic laser marking application.

15 The following are the laser marking possibilities already known for plastics labelling.

1. Dark marks on a light background

20 A polymer matrix is coloured with light colorants - pigments or dyes. The energy delivered by the laser during laser marking is absorbed, thus causing partial carbonisation of the polymer matrix/the colorant. This results in a darkening of the light polymer matrix. This property is restricted to polymers which tend to carbonise.

25 The contrast ratios achievable in this way are inadequate for many fields of application. EP-A 0 190 997 describes the addition of colorants which change colour as a result of laser energy absorption. Thus polybutylene terephthalate is, for example, coloured red using iron oxide. Laser marking causes dark marks to appear on a red background. The contrast ratio has proved inadequate.

30

2. Light markings on a dark background

35 Polymers, colorants or additives having a tendency to foam as a result of laser energy absorption have proved to be of value in this type of marking. The foaming causes light writing to appear on a dark background. The contrast ratios obtainable are inadequate for many fields of application.

The present invention relates to polymer moulding compositions which, on absorbing laser energy, give rise on a dark background to light marks which have a very high contrast ratio.

5 It has surprisingly been found that it is possible to obtain light marks on a dark background owing to laser energy absorption when very finely-divided carbon black is used in the polymer matrix. Different grey scales may be obtained by varying the laser energy.

10 The present invention provides the use of polymer moulding compositions comprising:

- A) from 99.97 to 50, preferably 99.97 to 70 parts by wt. of a polymer selected from the group of polyamides, polyolefins, graft polymers of the ABS type, polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, graft polymer of
15 the ABS type and optionally copolymers,
- B) from 0.03 to 0.5, preferably 0.03 to 0.3 parts by wt. of carbon black,
- C) from 0 to 50 parts by wt. of reinforcements,
- D) from 0 to 20 parts by wt. of elastomer modifying agent,
- E) from 0 to 55 parts by wt. of flame retardants and
- 20 F) from 0 to 2 parts by wt. of additives to aid processing

in order to produce light or grey marks on a dark background by means of a laser marker.

25 The present invention further provides the use of the coloured polymers to produce moulded objects which may be marked, labelled or provided with pictorial representations by means of a laser marker.

30 The polymer moulding compositions used according to the invention may be prepared on conventional commercial single and twin-screw extruders. The carbon black is dispensed in the form of pigment concentrate. Conventional commercial injection moulding machinery may be used to produce the mouldings.

35 Suitable thermoplastic polyamides according to the invention are generally aliphatic polyamides or polyamides with largely aliphatic segments. Polyamide 6 or polyamide 66 or copolyamides of polyamide 6 and diamines (preferably C₄-C₁₆, in particular C₄-C₈-alkylene diamines) and dicarboxylic acids (preferably C₄-C₁₂, in particular C₄-C₈-alkylene dicarboxylic acids) or polyamide 66 with a maximum comonomer proportion of 20 wt.%.

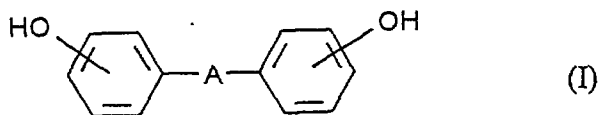
Polyolefins according to the invention are polymers of aliphatic unsaturated hydrocarbons such as, for example, ethylene, propylene, butylene or isobutylene, which are obtained by conventional processes, e.g. radical polymerisation, and have average molecular weights M_w (measured by gel chromatography) of between 5,000 and 3,000,000. Both high pressure polyolefins and low pressure polyolefins can be used. The unsaturated hydrocarbons may also be copolymerised with different vinyl monomers such as, for example, vinyl acetate, acrylic acid or acrylates in a known manner, wherein the maximum proportion of vinyl monomers is 30 wt.%, preferably up to 25 wt.%. Polyethylene and polypropylene are preferred.

The polymers of alkyl of (meth)acrylates used are preferably those of a C_1 - C_{18} -alkyl (meth)acrylate.

Acrylates which may be used are generally C_1 - C_{18} -alkyl esters such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec.-butyl, tert.-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, decyl, lauryl or stearyl acrylate, preferably methyl acrylate, n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures of these monomers.

Methacrylates which may be used are generally C_1 - C_{18} -alkyl esters such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec.-butyl, tert.-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, decyl, lauryl or stearyl acrylate, preferably methyl methacrylate, and mixtures of these monomers.

Suitable thermoplastic aromatic polycarbonates according to the invention, mixed with graft polymers and optionally copolymers, are those based on diphenols of the formula I



in which A represents a single bond, a C_1 - C_5 -alkylene, C_2 - C_5 -alkylidene, or C_5 - C_6 -cycloalkylidene group, -S- or -SO₂.

Suitable diphenols of the formula (I) are, for example, hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenol, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane or 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred diphenols of the formula (I) are 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

- 5 Diphenols of the formula (I) are either known from the literature or can be prepared using processes known from the literature.

Preparation of suitable polycarbonates according to the invention is known from the literature and may be performed, for example, with phosgene by the phase boundary
10 process or with phosgene by a process in a homogeneous phase (the so-called pyridine process), wherein the particular molecular weight required is produced in a known manner by using an appropriate amount of known chain terminators. Suitable chain terminators are, for example, monophenols such as phenol itself, p-cresol, p-tert.-butylphenol and p-isooctylphenol.

15 Suitable polycarbonates according to the invention have average molecular weights (M_w measured, for example, by ultracentrifuging or by measuring scattered light) of 10,000 to 200,000, preferably 20,000 to 80,000.

20 Suitable polycarbonates according to the invention are either homopolycarbonates or copolycarbonates.

Suitable polycarbonates according to the invention may be branched in a known manner, to be precise by incorporating 0.05 to 2.0 mol-%, with reference to the sum of the
25 diphenols used, of trifunctional or more than trifunctional compounds, for example those with three or more than three phenolic groups.

Graft polymers which may be used are those of the ABS type, either on their own or mixed with a polycarbonate:

30 The graft polymers are a mixture of:

K.1.1 50 to 95, preferably 60 to 90, parts by wt. of styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, in
35 particular methyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, in particular methyl acrylate, or mixtures of these compounds and

- K.1.2 5 to 50, preferably 10 to 40, parts by wt. of acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈-alkyl methacrylates, in particular methyl methacrylate, C₁-C₈-alkyl acrylate, in particular methyl acrylate, maleic anhydride, C₁-C₄-alkyl or phenyl N-substituted maleic imides or mixtures of these compounds on
- 5
- K.2 5 to 95, preferably 20 to 70, parts by wt. of diene-based polymer with a glass transition temperature below -10°C.

- 10 Preferred graft substrates are polybutadiene, butadiene/styrene copolymers and acrylate rubbers. The graft substrate is particulate and generally has an average particle diameter (d₅₀) of 0.05 to 5 µm, preferably 0.1 to 0.8 µm.

15 The graft substrate may contain up to 50 wt.% of groups from other ethylenically unsaturated monomers such as styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1 to 4 carbon atoms in the alcohol component (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters and/or vinyl ethers in addition to butadiene. The preferred graft substrate consists of pure polybutadiene.

- 20 Preferred graft polymers are, for instance, substrates K.2 such as polybutadienes, butadiene/styrene copolymers, i.e. copolymers of the type described in DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077), grafted with styrene and/or acrylonitrile and/or alkyl (meth)acrylates; polybutadienes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes or polyisoprenes, grafted with ^{alkyl}acrylates or methacrylates, vinyl acetate,
- 25 acrylonitrile, styrene and/or alkylstyrenes, such as are described, for example in DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353).

30 Since, during the grafting reaction, as is well known, the graft monomers are not absolutely completely grafted onto the graft substrate, graft polymers according to the invention are also understood to include those products which have been obtained by polymerising the graft monomers in the presence of the graft substrate.

35 The average particle size d₅₀ is the diameter above and below which 50 wt.% of the particles respectively are present. It can be determined by means of ultracentrifuge measurements (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

- A mixture of polycarbonate, graft polymer of the ABS type and optionally copolymer preferably consists of 50 to 96.5, in particular 60 to 96 parts by wt. of polycarbonate, up to 25 parts by wt., in particular 3 to 15 parts by wt. of graft polymer of the ABS type and optionally up to 40 parts by wt., in particular up to 20 parts by wt. of a copolymer of,
- 5 50 to 95 wt.% of styrene, α -methylstyrene, ring-substituted styrene, methyl methacrylate or mixtures thereof, and
- 10 50 to 5 wt.% of (meth)acrylonitrile, methyl methacrylate or mixtures thereof.
- Very finely-divided carbon blacks are suitable as carbon black B) in the moulding compositions used according to the invention. The carbon black may be utilised as pure carbon black (particle size from 13 to 20 nm), in bead forms or as a concentrate, this being the case, for example, with Microlen Schwarz B[®] ex Ciba Geigy (Basle).
- 15 Up to 50 wt-% of conventional commercial glass fibres and/or mineral fibres and/or mineral fillers such as kaolin, wollastonite, talcum or chalk are used as the reinforcement C) in the moulding compositions used according to the invention.
- 20 Up to 20 wt-% conventional commercial EP(D)M (ethylene-propylene-diene) rubbers, grafted rubbers based on butadiene styrene acrylonitrile (see above), acrylate rubbers, polyurethanes or EVA copolymers having or not having functional coupling groups are used as the elastomer modifying agent D) according to the present invention.
- 25 Up to 55 wt-% conventional commercial organic compounds or halogen compounds with synergists, or conventional commercial organic nitrogen compounds or organic/inorganic phosphorus compounds are used as the flame retardants E) (e.g. EP-A 345 522, DE-OS 43 28 656). Mineral flame retardants such as magnesium hydroxide or hydrated calcium magnesium carbonate may also be utilised.
- 30 The additives E) to aid processing comprise up to 2 wt-% conventional commercial lubricants, stabilisers, mould release agents and nucleating agents.
- 35 Conventional commercial laser systems, preferably Nd-YAG solid systems, may be used as energy sources. The wavelength may be between 193 nm and 10600 nm, preferably 1064 nm.

The moulding compositions used according to the invention may be utilised to apply optical information in the form of patterns, graphics, numerals, letters, written marks, pictures (for example passport pictures, portraits, photographs) etc. by means of laser energy, for example by means of laser markers.

5

Photographic images may thus, for example, be transferred on to the moulding compositions used according to the invention.

Examples

The following products were used in the Examples:

- 5 Polyamide 6 = Durethan B 31SK[®] ex Bayer AG
Polyamide 6, glass-fibre reinforced (30%) = Durethan BKV 30 H[®] ex Bayer AG
Polyamide 6, glass-fibre reinforced (30%), with modified impact strength = Durethan BKV 130[®] ex Bayer AG
Polyamide 6, glass-fibre reinforced (30%) with reduced water absorption = Durethan RM
- 10 KU 2-2501[®] ex Bayer AG
Polyamide 6, glass-fibre and glass bead-reinforced = Durethan BG 30 X[®] ex Bayer AG
Partially aromatic polyamide = Durethan T 40[®] ex Bayer AG
ABS = Novodur P2H[®] ex Bayer AG
ABS + polycarbonate, with flame retardant = Bayblend FR 90[®]
- 15 PMMA = Plexiglas 7N[®] ex Röhm GmbH Darmstadt
Microlen Schwarz B[®] carbon black/Ciba Geigy

- The dyes were premixed with the granules and extruded and granulated in a twin-screw compounder. The granules obtained were injection-moulded to form slabs on an Arburg
- 20 injection moulding machine and marked using a FOBALLAS ND-YAG laser.

- White or grey marks, depending on laser beam energy intensity, are produced on a black background. All the written marks and symbols are distinguished by very high degrees of contrast and different grey scales.
- 25

Table 1

Example		1	2	3	4	5	6
Durethan B 31 SK		99.8					
Durethan T 40	%		99.8				
Novodur P 2H	%			99.8			
Bayblend FR 90	%				98.8		
Plexiglas 7N	%					99.8	
Hostalen PP	%						99.8
Microten Schwarz B	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Contrast		v.g.	v.g.	v.g.	v.g.	v.g.	v.g.

v.g. = very good

Table 2

Example		7	8	9	10
Durethan BKV 30 H		99.7			
Durethan BKV 130	%		99.6		
Durethan RM 2501	%			99.8	
Durethan BG 30 X	%				99.7
Microten Schwarz B*	%	0.3	0.4	0.2	0.3
Contrast		v.g.	v.g.	v.g.	v.g.

* 50%-concentrate

v.g. = very good

Claims

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

1. Use of polymer moulding compositions comprising
 - 5 A) from 99.97 to 50 parts by wt. of a polymer selected from the group of polyamides, polyolefins, graft polymers of the ABS type; polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, graft polymer of the ABS type and optionally copolymers,
 - B) from 0.03 to 0.5 parts by wt. of carbon black,
 - 10 C) from 0 to 50 parts by wt. of reinforcements,
 - D) from 0 to 20 parts by wt. of elastomer modifying agent,
 - E) from 0 to 55 parts by wt. of flame retardants and
 - F) from 0 to 2 parts by wt. of additives to aid processing
- 15 in order to produce light or grey marks on a dark background by means of laser marking.
2. Use according to Claim 1, characterised in that they contain polyamides as polymers.
- 20 3. Use according to Claim 1, wherein 0.03 to 3 parts by wt. of carbon black are used.
4. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as reinforcements from 0 to 50 parts by wt. of glass fibres, mineral fibres or mineral fillers.
- 25 5. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as the elastomer modifying agent from 0 to 40 parts by wt. of EPM, EPDM, acrylate rubbers or EVA copolymers.
- 30 6. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as flame retardants from 0 to 55 parts by wt. of conventional commercial flame retardants based on organic compounds of halogen, nitrogen or phosphorus or magnesium hydroxide or hydrated calcium magnesium carbonate.
- 35 7. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as additives to aid processing from 0 to 2% lubricants, stabilisers, mould release agents and nucleating agents.

This Sheet Has Been Replaced





- 12 -

8. Use according to Claim 1 in order to apply optical information by means of laser energy.
9. Pictures according to Claims 1 and 8.
10. Passport picture, portrait, photograph transferred according to Claim 9.

5

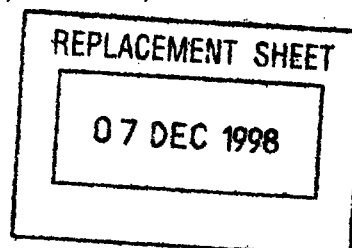


REPLACEMENT SHEET
9705896-0
1P08

- 11 -

Claims

1. Use of polymer moulding compositions comprising
 - 5 A) from 99.97 to 50 parts by wt. of a polymer selected from the group of polyamides, polyolefins, graft polymers of the ABS type, polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, graft polymer of the ABS type and optionally copolymers,
 - B) from 0.03 to 3 parts by wt. of carbon black,
 - 10 C) from 0 to 50 parts by wt. of reinforcements,
 - D) from 0 to 20 parts by wt. of elastomer modifying agent,
 - E) from 0 to 55 parts by wt. of flame retardants and
 - F) from 0 to 2 parts by wt. of additives to aid processing
- 15 in order to produce light or grey marks on a dark background by means of laser marking.
2. Use according to Claim 1, characterised in that they contain polyamides as polymers.
- 20 3. Use according to Claim 1, wherein 0.03 to 0.5 parts by wt. of carbon black are used.
4. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as reinforcements from 0 to 50 parts by wt. of glass fibres, mineral fibres or mineral fillers.
- 25 5. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as the elastomer modifying agent from 0 to 40 parts by wt. of EPM, EPDM, acrylate rubbers or EVA copolymers.
- 30 6. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as flame retardants from 0 to 55 parts by wt. of conventional commercial flame retardants based on organic compounds of halogen, nitrogen or phosphorus or magnesium hydroxide or hydrated calcium magnesium carbonate.
- 35 7. Use according to Claim 1, characterised in that they contain as additives to aid processing from 0 to 2% lubricants, stabilisers, mould release agents and nucleating agents.



9705896-0
IP08



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B41M 1/30, 5/36, C08L 55/02, 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01446 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Januar 1997 (16.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02551 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 1996 (13.06.96) (30) Prioritätsdaten: 195 23 086.8 26. Juni 1995 (26.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EL SAYED, Aziz [DE/DE]; Saarlauterner Strasse 39, D-51375 Leverkusen (DE). GER-LING, Frank [DE/DE]; Buysstrasse 1, D-40223 Düsseldorf (DE). MESSINA, Salvatore [IT/DE]; Schmalstrasse 2, D-33378 Rheda-Wiedenbrück (DE). MAGERSTEDT, Herbert [DE/DE]; Hölderlinstrasse 16, D-47445 Moers (DE). IDEL, Karsten-Josef [DE/DE]; Am Schwarzkamp 38, D-47802 Krefeld (DE). OSTLINNING, Edgar [DE/DE]; Rembrandtstrasse 37, D-40237 Düsseldorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, SG US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: USE OF POLYMER MOLDING COMPOUNDS TO PRODUCE PARTIAL COLOR CHANGE USING LASER ENERGY TO GENERATE HIGH-CONTRAST OPTICAL INFORMATION (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN VERÄNDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN (57) Abstract The invention pertains to the use of polymer molding compounds composed of polymers selected from the group of polyamides, polyolefins, ABS-type graft polymer, polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, ABS-type graft polymer and optionally copolymer, carbon black, reinforcing materials, elastomer modifier, flame-protection additives and processing additives, to produce light or gray markings on a dark background using laser inscription, in particular to generate high-contrast optical information, for example letters, numbers, patterns and/or pictures, etc. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen aus Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat, Russ, Verstärkungstoffe, Elastomermodifikator, Flammenschutzadditive und Verarbeitungsadditiven zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserbeschriftung, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit hohen Kontrasten.		