

**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 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.

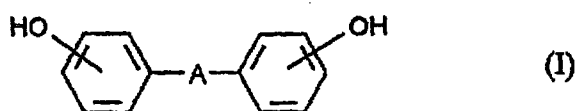
Als Polymere von Alkylestern der (Meth)acrylsäure werden vorzugsweise solche eines C_1 - C_{18} -Alkylesters der (Meth)acrylsäure eingesetzt.

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 Pfropfpolymerisat 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-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen, mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

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

10 Pffropfpolymerisate einer Mischung aus

K.1.1 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90, Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

15 K.1.2 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -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 Pffropfgrundlagen sind Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke. Die Pffropfgrundlage ist teilchenförmig und hat in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,8 μm .

Die Pffropfgrundlage 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.

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.

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.

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

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

- 15 Als Flammenschutzadditive 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 Flammenschutzadditive 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. fotografische 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 glaskugerverstärkt = 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 Verstärkungsstoffe,
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 Verstärkungsstoffe 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.



WO 97/01446

PCT/EP96/02551

- 12 -

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verarbeitungsadditive 0 bis 2 % Gleitmittel, Stabilisatoren, Entformungsmittel und Nukleierungsmittel enthalten.
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.