

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 605 803 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93119711.5**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/38**, B41M 1/30,
B41M 5/035

22 Anmeldetag: **07.12.93**

30 Priorität: **12.12.92 DE 4242006**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.94 Patentblatt 94/28

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: **Haack, Ulrich**
Im Gehren 9
D-64665 Alsbach(DE)
Erfinder: **Kurz, Klaus, Dr.**
In Den Järgärten 13
D-65719 Hofheim/Taunus(DE)
Erfinder: **Witan, Kurt, Dr.**
Altenhainer Strasse 51
D-65719 Hofheim/Taunus(DE)

54 **Farbige Beschriftung von Kunststoff-Oberflächen mittels Laser-Strahlung.**

57 Verfahren zur Beschriftung von Kunststoffen, bei dem ein Trägermaterial, das mit einem sublimierbaren Farbstoff versehen ist, gegen den zu beschriftenden Kunststoff gepreßt wird, bei dem mittels eines im sichtbaren Wellenlängenbereich emittierenden LASERS (Wellenlänge 532 nm), die Kunststoff-Oberfläche mit farbigen Zeichen versehen wird.

Dadurch werden abriebfeste farbige Zeichen mit hoher Auflösung erhalten.

EP 0 605 803 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von farbig bedruckten Kunststoff-Oberflächen, indem ein Farbstoff mittels LASER-Strahlung auf die Kunststoff-Oberfläche aufgebracht wird.

Es ist bekannt, Kunststoff-Oberflächen mittels LASER-Strahlung zu beschriften, wobei vorzugsweise ein Nd:YAG-LASER (Wellenlänge: 1064 nm) oder ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-LASER (Wellenlänge: 532 nm) Verwendung findet. Dabei ist eine gezielt einstellbare Farbänderung nicht flexibel realisierbar: Im allgemeinen sind nur helle Schriften auf dunklem Hintergrund oder dunkle Schriften auf hellem Hintergrund möglich. Desweiteren wird die Farbänderung durch den zu beschriftenden Kunststoff stark beeinflusst.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, Teile aus Kunststoff mit farbigen Zeichen zu versehen, beispielsweise durch Heißprägen, Mehrfarbenspritzguß, Thermofixierdruck oder Transferdruck bzw. Sublimationsdruck. Nachteile dieser Verfahren sind insbesondere mangelnde Flexibilität und daher zu hohe Kosten bei geringen Stückzahlen. Außerdem ist eine computer-integrierte Fertigung - wie sie heute in der Elektro/Elektronik- und Kfz-Industrie immer mehr zum Einsatz kommt - nicht oder nur bedingt möglich. Weiterhin ist bei diesen Verfahren die teilweise Verwendung von Farblösungsmittel und die damit verbundene Entsorgungsproblematik, sowie mangelnde Reproduzierbarkeit bei dem Farbstoffeintrag nachteilig.

Ebenfalls bekannt ist ein Verfahren zur farbigen Beschriftung von Kunststoffen, indem durch die Laserstrahlung Farbstoffe in die punktuell erhitzte Oberfläche des Kunststoffes eindiffundieren (EP-A-0 201 627). Dabei wird ein Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm eingesetzt. Da die Absorption von Farbstoffen bei Wellenlängen des nahen Infrarot im allgemeinen nicht sehr groß ist, kann mit diesem Verfahren nicht jede beliebige Farbe auf die Kunststoff-Oberfläche aufgebracht werden. Außerdem ist ein punktuell Erhitzen der Kunststoff-Oberfläche erforderlich, um haftfeste Beschriftungen zu erzielen. Dies schränkt ebenfalls die Substrat-Auswahl ein, da hierfür im nahen Infrarot absorbierende Materialien erforderlich sind. Neigen die Substratmaterialien bei der Wellenlänge des YAG-LASERS zu einer Carbonisierung oder Verbrennung - z.B. aromatische Struktureinheiten tragende Polymere -, so ist auch keine gute Farbdeckung gewährleistet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, das die genannten Nachteile vermeidet und mit dem flexibel und bei geringem Kostenaufwand farbige Zeichen auf eine Kunststoff-Oberfläche mit konstanter Qualität gebracht werden können. Dabei soll die Auswahl an zu übertragenden Farbstoffen, sowie die Auswahl an zu beschriftenden Kunststoffen möglichst groß sein. Außerdem sollen die Effekte der Carbonisierung und Verbrennung des Substrat-Kunststoffes minimiert werden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Beschriftung von Kunststoffen, bei dem ein Trägermaterial, das mit einem sublimierbaren Farbstoff versehen ist, gegen den zu beschriftenden Kunststoff gepreßt wird, wobei mittels eines im sichtbaren Wellenlängenbereich emittierenden LASERS, vorzugsweise ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-LASER (Wellenlänge: 532 nm), die Kunststoff-Oberfläche mit farbigen Zeichen versehen wird.

Der LASER-Strahl bewirkt bei diesem Verfahren, daß der Farbstoff aus einem Trägermaterial (transparent bei der Wellenlänge des LASERS) auf die Kunststoff-Oberfläche übertragen wird. Gleichzeitig wird ein Teil der LASER-Energie in dem Substratmaterial absorbiert, wodurch eine Fixierung des Farbstoffes auf der Kunststoff-Oberfläche erreicht wird.

Erfindungsgemäß ist dabei ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm einzusetzen. Dieser kann derart über das Trägermaterial geführt werden, daß die Kunststoff-Oberfläche mit den gewünschten Zeichen oder Symbolen versehen werden kann. Da üblicherweise Farbstoffe im sichtbaren Bereich des Wellenlängenspektrums - zumindest teilweise - absorbieren, findet bei 532 nm eine Absorption der Strahlungsenergie in den Farbstoffen statt. Diese diffundieren dadurch aus dem Trägermaterial auf die Kunststoff-Oberfläche. Das Trägermaterial soll in dem Verfahren bei der Wellenlänge von 532 nm im allgemeinen nicht absorbieren, während die zu bedruckende Kunststoff-Oberfläche durch Energie-Absorption eine Fixierung des diffundierenden Farbstoffs unterstützt. Auch ist zusätzlich eine nachträgliche Fixierung möglich. Dies kann entweder durch übliche Wärmequellen, oder LASER-Strahlung in einem zweiten Bestrahlungsschritt oder durch Infrarotbestrahlung erreicht werden. Es ist auch möglich, zunächst eine Vorbeschriftung des Substrates ohne Trägermaterial und danach in einem zweiten Schritt erst eine farbige Beschriftung mit Hilfe einer Trägerfolie durchzuführen. Unter Umständen kann dies die Haftfestigkeit der Beschriftung erhöhen.

Es ist zweckmäßig, daß das mit Farbstoff versehene Trägermaterial fest an das zu beschriftende Material gepreßt wird, weil dadurch der Energieübergang scharf gebündelt auf die zu beschriftende Oberfläche geschieht und sich extrem scharfe Konturen bilden. Es können auch weitere Hilfsmittel eingesetzt werden, die das Anpressen unterstützen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, farbige Zeichen abriebfest und mit hoher Auflösung auf eine Kunststoff-Oberfläche aufzubringen.

Geeignete Parameter des eingesetzten LASERS sind: Die Wiederholfrequenz liegt im Bereich von 1 bis 20,

vorzugsweise 4 bis 6 kHz, die Lampen-Stromstärke im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise bei 20 A und die Geschwindigkeit im Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 30 mm/sec.

Als geeignete Farbstoffe bzw. Mischungen von Farbstoffen haben sich solche erwiesen, die auf einem Trägermaterial in Form eines Films oder einer Beschichtung aufgebracht sind und die bei geringer Energiezufuhr sublimieren. Diese sind bekannt und beispielsweise in Color Index beschrieben. Hierzu zählen auch Produkte, die unter den Namen ^(R)Lurafix (Hersteller BASF AG, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland) oder ^(R)Resiren (Hersteller Bayer G, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland) im Handel sind.

Beispiele für geeignete Trägermaterialien, die bei der Wellenlänge des frequenzverdoppelten YAG-LASERs im allgemeinen nicht oder nur geringfügig die Energie absorbieren, sind z.B. Polyethylen-, Polypropylen- oder Polyesterfolien, wobei bevorzugt Polypropylenfolien eingesetzt werden.

Geeignete Kunststoff-Materialien sind diejenigen, welche die eingestrahlte Energie der Wellenlänge des frequenzverdoppelten YAG-LASERs zumindest partiell absorbieren. Im allgemeinen sind den Kunststoff-Materialien geeignete Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente zugesetzt, die eine solche Absorption ermöglichen. Bevorzugte Kunststoffe sind z.B. Polyacetale, wie Polyoxymethylenhomo- und -copolymere, Polyester, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, flüssig-kristalline Polyester, Polyarylen-sulfide, sowie mit Verstärkungs- und/oder Füllstoffen versehenes Polypropylen, dessen Copolymere mit anderen Monoolefinen und dessen Blends mit Schlagzähmodifikatoren. Auch können Gemische verschiedener Polymere verwendet werden.

Je nach Verwendungszweck können der Formmasse noch weitere Stoffe zugesetzt werden, beispielsweise Füllstoffe wie Kreide, Glimmer, Talkum, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilikat, ferner Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Verstärkungsmittel, wie Glasfasern, oder Verarbeitungshilfsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich sind.

Die aus den Kunststoff-Formmassen durch übliche Verfahren hergestellten Formteile können beliebiger Art und Größe sein, die dann mit Hilfe des Verfahrens gemäß der Erfindung beschriftet werden.

Die beschrifteten Formteile können auf allen Gebieten der Technik verwendet werden z.B. bei der Beschriftung von Behältern (Dosen und Folien), in der Elektronik- und Kraft- und Luft-Fahrzeugindustrie, im Gerätebau, im Apparaturwesen und weiteren, dem Fachmann bekannten Anwendungsbieten.

Beispiele

30

1) Eine mit dem Farbstoff (C.I. Disperse Red 60, C.I. 60756) flächig bedruckte Polypropylenfolie wird auf einen plattenförmigen Kunststoff-Probekörper aus Polyoxymethylen (POM) mit einem MFI (2,16 kg, 190 °C) von 9 g/10 min. gelegt und der Strahlung eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (Wellenlänge: 532 nm) ausgesetzt. Die Wiederholfrequenz lag bei 5 KHz, die Lampenstromstärke bei 20 A und die Geschwindigkeit bei 25 mm/sec. Während der Strahlungsdauer wurde der LASER-Strahl derart bewegt, daß auf dem Probekörper Schriftzeichen entstanden. Nach Entfernen der Folie ist der Farbstoff in der bestrahlten Zone in den Kunststoff eingedrungen und ergab ein einwandfreies Schriftbild.

35

2 bis 4) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei an Stelle des roten Farbstoffes, andersfarbige Sublimationsfarbstoffe benutzt wurden, die ebenfalls einheitliche Ergebnisse lieferten.

40

Beispiel	Sublimationsfarbstoff
2	C.I. Disperse orange 25
3	C.I. Disperse Blue 14
4	C.I. Disperse Yellow 54

45

5) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei an Stelle einer mit C.I. Disperse Red 60 flächig bedruckten Polypropylenfolie eine flächig bedruckte Polyethylenfolie benutzt wurde. Das Ergebnis glich dem des Beispiels 1.

50

6 bis 9) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei an Stelle von POM plattenförmige Probekörper aus anderen Kunststoff-Formmassen benutzt wurden.

55

Beispiel	Sublimationsfarbstoff	Kunststoff
6	C.I. Disperse Red 60	Polybutylenterephthalat
7	C.I. Disperse Red 60	verstärktes Polypropylen
8	C.I. Disperse Red 60	Polyphenylensulfid
9	C.I. Disperse Red 60	flüssigkristalliner Polyester

Auch hier wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1 erreicht.

10 bis 21) Beispiele 6 bis 9 wurden wiederholt, wobei an Stelle von dem roten Farbstoff die in den Beispielen 2 bis 4 genannten Farbstoffe für die Kunststoffe benutzt wurden. Auch hier ergaben sich einwandfreie Resultate.

22) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei ein plattenförmiger Kunststoff-Formkörper aus Polybutylenterephthalat zunächst ohne eingefärbte Folie allein durch Laserstrahleinwirkung beschriftet wird. Danach wurde eine mit C.I. Disperse Red 60 flächig bedruckte Polypropylen-Folie auf den Probekörper gelegt und, diesmal farbig, gemäß Beispiel 1 beschriftet. Es ergab sich eine abriebfeste Beschriftung.

Patentansprüche

- Verfahren zur Beschriftung von Kunststoffen, bei dem ein Trägermaterial, das mit einem sublimierbaren Farbstoff versehen ist, gegen den zu beschriftenden Kunststoff gepreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß mittels eines im sichtbaren Wellenlängenbereich emittierenden LASERs die Kunststoff-Oberfläche mit farbigen Zeichen versehen wird.
- Verfahren nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-LASER (Wellenlänge: 532 nm) Verwendung findet.
- Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff ein im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierendes Material verwendet wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff Polyacetal, Polybutylenterephthalat, verstärktes Polypropylen, Polyphenylensulfid oder ein flüssig-kristalliner Polyester verwendet wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kunststoff Verstärkungs- und/oder Füllstoffe zugesetzt werden.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst das Substrat ohne Trägermaterial vorbeschriftet wird und dann in einem zweiten Schritt eine farbige Beschriftung erfolgt.
- Geformte Gegenstände, die mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 mit Zeichen versehen werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 9711

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	WO-A-90 05640 (THE DE LA RUE COMPANY PLC) * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 5 * * Seite 11, Zeile 16 - Zeile 28 * * Seite 12, Zeile 19 - Zeile 29 * * Seite 13, Zeile 21 - Zeile 33; Beispiel 1 * ---	1-7	B41M5/38 B41M1/30 B41M5/035
X	EP-A-0 464 588 (EASTMAN KODAK COMPANY) * Seite 2, Zeile 33 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 12 - Zeile 15; Anspruch 1 * ---	1-7	
X,D	EP-A-0 201 627 (BAYER AG) * Seite 1, Zeile 15 - Zeile 17 * * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 23 * * Seite 4, Zeile 7 - Zeile 34 * * Seite 5, Zeile 20 - Zeile 33 * -----	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. März 1994	Prüfer Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			