

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 841 186 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/26**, C08K 13/02

(21) Anmeldenummer: 97118622.6

(22) Anmeldetag: 27.10.1997

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

(30) Priorität: 07.11.1996 DE 19645871

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Joachimi, Detlev, Dr.**
47800 Krefeld (DE)
• **Magerstedt, Herbert**
47445 Moers (DE)

(54) **Laserbeschriftbare Polymerformmassen**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen pigmentierten polymeren Formmassen zur Herstellung von Formteilen, die eine dunkle marmorierte oder farbig marmorierte Oberfläche haben oder die mit einem gedeckt eingefärbten Lack versehen sind und nach Laserbeschriftung eine zwei- oder mehrfarbige bunte Markierung mit hohem Kontrast zeigen.

EP 0 841 186 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen pigmentierten polymeren Formmassen zur Herstellung von Formteilen, die eine dunkle marmorierte oder farbig marmorierte Oberfläche haben oder die mit einem gedeckt eingefärbten Lack versehen sind und nach Laserbeschriftung eine zwei- oder mehrfarbige bunte Markierung mit hohem Kontrast zeigen.

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, 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:

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.

Die hierdurch erreichbaren Kontrastverhältnisse reichen für viele Einsatzgebiete nicht aus.

Die Zugabe von Färbemitteln, die durch Absorption der Laserenergie ihre Farbe ändern, wird beispielsweise 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.

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.

Es wurde gefunden, daß durch die Zugabe von verschiedenen Pigmenten zum Polymer Formkörper hergestellt werden können, die nach Laserbestrahlung zwei- oder mehrfarbige bunte Markierungen auf dunklem Hintergrund erzeugen. Durch Veränderung der Laserenergie, der Laserfrequenz und/ oder der Schreibgeschwindigkeit können verschiedene Helligkeits- und Farbstufen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von mindestens zwei verschiedenfarbigen thermoplastischen Formmassen, vorzugsweise in Form ihrer Granulate, zur Herstellung von Formteilen, die nach Laserbeschriftung an den lasermarkierten Stellen mindestens zweifarbig sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die oben beschriebene Verwendung zur Herstellung der Formkörper durch Zwei- oder Mehrkomponentenspritzguß sowie durch Heißverpressen von zwei- oder mehreren verschiedenfarbigen Granulaten zu Formkörpern, wobei die zwei- oder mehrfarbigen Formteile gegebenenfalls mit einem geeigneten gedeckt eingefärbten Lack oder Folie versehen werden und wobei durch Laserbeschriftung an den markierten Stellen der Lack bzw. die Folie eliminiert wird und dadurch unterschiedliche Färbungen des Untergrundes mit gutem Kontrast zur Lackschicht bzw. Folienschicht (Hintergrund) hervorgerufen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, zur Herstellung der Formkörper durch Zwei- oder Mehrkomponentenspritzguß oder durch Heißverpressen, wobei die verschiedenfarbigen Komponenten nach Laserbeschriftung an den markierten Stellen eine helle bis weiße, gepaart mit einer ein- oder mehrfarbigen oder dunklen bis schwarzen Beschriftung oder gegebenenfalls einer dunklen bis schwarzen, gepaart mit einer ein- oder mehrfarbigen Beschriftung aufweisen mit gutem Kontrast zum farbigen, gegebenenfalls schwarz/weiß marmorierten, gegebenenfalls schwarz/farbig marmorierten, gegebenenfalls weiß/farbig marmorierten, gegebenenfalls einfarbig dunklen oder gegebenenfalls einfarbig hellen Hintergrund.

Das Zwei- oder Mehrkomponentenspritzgußverfahren ist an und für sich bekannt. Dabei werden zwei oder mehr verschiedenfarbige thermoplastische Granulate für sich getrennt in einer Zwei- oder Mehrkomponentenspritzgußmaschine bei an und für sich bekannten Spritzgießparametern zu Formkörpern verarbeitet. Im allgemeinen erfolgt die Verarbeitung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 400°C, vorzugsweise 130 bis 380°C, insbesondere 150 bis 350°C, je nach verwendetem Thermoplasten. In den Grenzbereichen der verarbeiteten zwei oder mehr thermoplastischen Formkörper erhält man dabei eine Übergangsphase, ansonsten werden die Komponenten selber hier jedoch nicht vermischt. Somit erhält man eine nebeneinanderliegende zwei- oder mehrphasige Struktur im thermoplastischen Form-

körper.

Im Heißpressverfahren werden zwei oder mehr verschiedenfarbige Granulate zuerst mechanisch gemischt. Anschließend werden diese in eine Form gegeben und erhitzt, um die thermoplastischen Formmassen in einen annähernd schmelzflüssigen Zustand zu bringen. Im allgemeinen werden beim Heißpressen Temperaturen von 70 bis 350°C, vorzugsweise 90 bis 300°C, insbesondere 100 bis 260°C angewendet, je nach verwendetem Thermoplasten. Unter Druckeinwirkung werden diese gemischten Granulate dann in die endgültige Form gepresst. Durch Abkühlen unter den Schmelztemperaturbereich geht der Formkörper in den festen Zustand über und kann der Form entnommen werden.

Die so hergestellten Formkörper werden gegebenenfalls noch lackiert und anschließend mit einem Laserstrahl in der vorstehend beschriebenen Art markiert.

Als Energiequelle können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörperlaser, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 und 10 600 nm, bevorzugt bei 532 und 1 064 nm liegen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können zur Aufbringung von optischen Informationen in Form von Mustern, Grafiken, 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 erfindungsgemäßen verwendeten Formmassen übertragen werden.

Die thermoplastischen Formmassen können beispielsweise enthalten

- A) 99,9999 bis 30, vorzugsweise 99,9995 bis 35, insbesondere 99,9990 bis 40 Gew.-Teile thermoplastisches Polymer,
- B) 0,0001 bis 10,00 Gew.-Teile Pigmente, vorzugsweise 0,0005 bis 8,00 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,0010 bis 6,00 Gew.-Teile Pigmente
- C) 0 bis 50 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe,
- D) 0 bis 60 Gew.-Teile Flammschutzadditive,
- E) 0 bis 30 Gew.-Teile Elastomermodifikatoren,
- F) 0 bis 8 Gew.-Teile Antimontrioxid.

Komponente A

Als Polymermatrix eignen sich Polymere oder Copolymere, z. B. auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden können.

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäure oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Dirole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die als Komponente A vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Unter aromatischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z.B. mindestens eines der folgenden Diphenole zugrunde liegt:

15 Hydrochinon,
Resorcin,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
20 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
25 α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-PS 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 2 275 601, 2 991 283, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 22 11 957 der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

35 2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
40 Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugte aromatische Polycarbonate sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bzw. einem der anderen als bevorzugt genannten Diphenole. Ganz besonders bevorzugt sind solche auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Gemische aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Schmelzesterung eines entsprechenden Bisphenols mit Diphenylcarbonat und in Lösung aus Bisphenolen und Phosgen. Die Lösung kann homogen sein (Pyridinverfahren) oder heterogen (Zweiphasengrenzflächenverfahren) (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, S 33ff, Intersciences Publ. 1964).

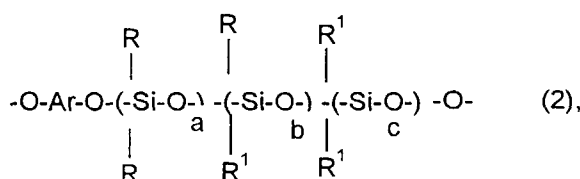
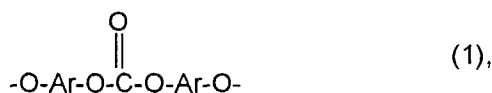
Die aromatischen Polycarbonate besitzen in der Regel mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung).

Copolycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit mittlerem Molekulargewicht \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) und mit einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von etwa 75 bis 97,5 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-% und einem Gehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten von etwa 25 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 3 Gew.-%, wobei die Blockcopolymeren ausgehend von α,ω -Bishydroxyaryloxyen-

dgruppen-haltigen Polydiorganosiloxanen mit einem Polymerisationsgrad P_n von 5 bis 100, bevorzugt 20 bis 80, hergestellt werden.

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockpolymeren können auch eine Mischung aus Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit üblichen polysiloxanfreien, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wobei der Gesamtgehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in dieser Mischung ca. 2,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

Solche Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Polymerkette einerseits aromatische Carbonatstruktureinheiten (1) und andererseits Aryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane (2) enthalten,



worin

Ar gleiche oder verschiedene Arylreste aus Diphenolen sind und

R und R^1 gleich oder verschieden sind und lineares Alkyl, verzweigtes Alkyl, Alkenyl, halogeniertes lineares Alkyl, halogeniertes verzweigtes Alkyl, Aryl oder halogeniertes Aryl, vorzugsweise aber Methyl bedeuten,

und

die Anzahl der Diorganosiloxy-Einheiten $n=a+b+c=5$ bis 100, vorzugsweise 20 bis 80, ist.

Alkyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C_1 - C_{20} -Alkyl, Alkenyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C_2 - C_6 -Alkenyl; Aryl ist in vorstehender Formel (2) C_6 - C_{14} -Aryl. Halogeniert bedeutet in vorstehender Formel teilweise oder vollständig chloriert, bromiert oder fluoriert.

Beispiele für Alkyle, Alkenyle, Aryle, halogenierte Alkyle und halogenierte Aryle sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Phenyl, Naphthyl, Chlormethyl, Perfluorbutyl, Perfluorocetyl und Chlorphenyl.

Derartige Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren sind z.B. aus US-PS 3 189 662, US-PS 3 821 325 und US-PS 3 832 419 bekannt.

Bevorzugte Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren werden hergestellt, indem man α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane zusammen mit anderen Diphenolen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Verzweigern in den üblichen Mengen, z.B. nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren (s. dazu H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates Polymer Rev. Vol. IX, Seite 27 ff, Interscience Publishers New York 1964) umsetzt, wobei jeweils das Verhältnis der bifunktionellen phenolischen Reaktanten so gewählt wird, daß daraus der erfindungsgemäße Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten und Diorganosiloxy-Einheiten resultiert.

Derartige α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane sind z.B. aus US 3 419 634 bekannt.

ABS-Pfropfpolymerisate im Sinne der Erfindung sind Pfropfpolymerisate aus

A. 1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

A. 1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

A. 1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methylacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

A.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Butadien, Polybutadien oder Butadien/Styrol-Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

5 Solche Pflropfpolymerisate sind z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben.

Da bei der Pflropfreaktion die Pflropfmonomere bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pflropfgrundlage ausgepflropft werden, entstehen aus den Pflropfmonomeren Copolymerisate. Unter dem Begriff ABS-Pflropfpolymerisate sind auch solche Produkte zu verstehen, die bedingt durch Polymerisation eben diese Copolymere enthalten.

10 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des ABS-Pflropfpolymerisates beträgt im allgemeinen 0,5 bis 5 nm, vorzugsweise 0,1 bis 2 nm. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

15 Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Polymethylpenten, die noch geringe Mengen nicht konjugierter Diene einpolymerisiert enthalten können. Diese Polymerisate sind bekannt und in Roempp's Chemielexikon, 8. Auflage 1987, Bd. 5, Seite 3307 und in der dort zitierten Literatur beschrieben. Bevorzugt ist Polypropylen.

20 Als Polyamide werden in den thermoplastischen Polyamidformmassen im allgemeinen aliphatische Polyamide oder Polyamide mit überwiegend aliphatischem Anteil eingesetzt. Bevorzugt sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder Copolyamide von Polyamid 6 mit Diaminen (bevorzugt $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ -, insbesondere $\text{C}_4\text{-C}_8$ -Alkyldiaminen) und Dicarbonsäuren (bevorzugt $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -, insbesondere $\text{C}_4\text{-C}_8$ -Alkyldicarbonsäuren) oder Polyamide 66 mit einem Comonomerenanteil von höchstens 20 Gew.-%.

Komponente B

25 Als Pigmente eignen sich sowohl organische als auch anorganische Pigmente und/oder Farbstoffe. Gegebenenfalls kann auch Ruß oder Graphit zugesetzt werden. Gegebenenfalls können die Pigmente/ Farbstoffe und/ oder Ruße, Graphite auch als Batch eingesetzt werden.

30 Beispiele von anorganischen Pigmenten, die als Zuschlagstoffe zur Verfärbung verwendet werden, sind Antimontrioxid, Antimonpentoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder Bleisilikat, Lithopone, Titandioxid (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Zinksulfid, Metalloxide wie Berlinerblau, Bleichromat, Bleisulfochromate, Chrom-antimon-titanat, Chromoxide, Eisenoxide, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau, Manganblau, Manganviolett, Molybdatorange, Molybdatrot, Nickel-antimon-titanat, Ultramarinblau, sowie Metallsulfide wie Arsendisulfid, Antimontrisulfid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfoselenide, Zirkonsilikate wie Zirkonvanadiumblau, Zirkonpräseodymgelb.

35 Beispiele von organischen Pigmenten, die als Zuschlagstoffe zur Verfärbung verwendet werden, sind Anthrachinon-, Azo-, Azomethin-, Benzanthron-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, Pyrrolopyrrol-, Thioindigopigmente sowie Metallkomplexe von z. B. Azo-, Azomethin-, Methin- oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

40 Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Alkylamino-, Amino-, Arylamino-, Cyclohexylamino-, Hydroxy-, Hydroxyamino- oder Phenylmercaptoanthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, sowie Fluoreszenzfarbstoffe, zum Beispiel solche aus der Benzthiazol-, Coumarin-, Oxarin-, - oder Thiazinreihe.

Die polymerlöslichen Farbstoffe werden bevorzugt in Kombinationen mit Füllern und/ oder Pigmenten, insbesondere mit anorganischen Pigmenten wie Titandioxid eingesetzt.

45 Erfindungsgemäß können Pigmente oder polymerlösliche Farbstoffe mit oder ohne Pigmentzusätzen verwendet werden. In diesem Fall muß lediglich darauf geachtet werden, daß sie mit den erfindungsgemäss verwendeten thermoplastischen Polymeren verträglich sind und deren mechanischen oder sonstigen Eigenschaften nicht beeinträchtigen.

50 Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Behensäure oder Stearinsäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Aluminiumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, oder Magnesiumbehenat, sowie quartäre Animoniumverbindungen, wie Tri-($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyethylenwachs, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Paraffindisulfonsäuren oder Alkylphenole.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die metallhaltigen Pigmente, wie die anorganischen Pigmente, insbesondere Titandioxid und die Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methin- oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

55 Ebenfalls bevorzugt sind Anthrachinon-, Azo-, Azomethin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolopyrrol-, oder Thioindigopigmente.

Besonders bevorzugt sind die anorganischen metallhaltigen Pigmente Phthalocyanin-Metallkomplex, Kupfer-Phthalocyanin, Monoazo-1:2-Chromkomplexe, Azo-Metallkomplex und Wismut-Vanadat.

Besonders bevorzugt sind auch Pigmentruße und Titandioxide.

Komponente C

Als Füll- und Verstärkungstoffe können Glasfasern, Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, u.a. eingesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemein einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 14 μm haben, können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem auf Silanbasis ausgerüstet sein können. Vorzugsweise werden der Mischung 8 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungstoffe zugesetzt.

Komponente D

Als Flammschutzadditive sind handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergiesten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen geeignet. Auch mineralische Flammschutzadditive wie Mg-Hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 20, vorzugsweise 3 bis 18, insbesondere 6 bis 15 Gew.-Teile halogenierte Verbindungen und bis zu 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid oder Antimonpentoxid enthalten.

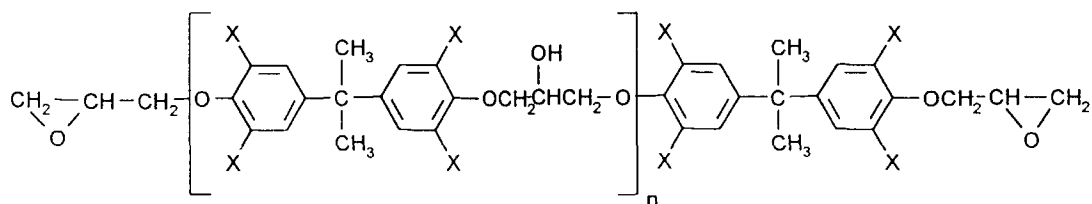
Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte, organische Verbindungen seien beispielhaft genannt:

Ethylen-1,2-bistetrahydrophthalimid,
 Epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz,
 Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat,
 Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat,
 Pentabrompolyacrylat,
 bromiertes Polystyrol.

Poly(pentabrombenzylacrylat) hat im allgemeinen mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel) von 10.000 bis 200.000, bromiertes Polystyrol im allgemeinen 10.000 bis 500.000.

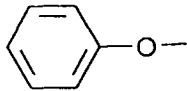
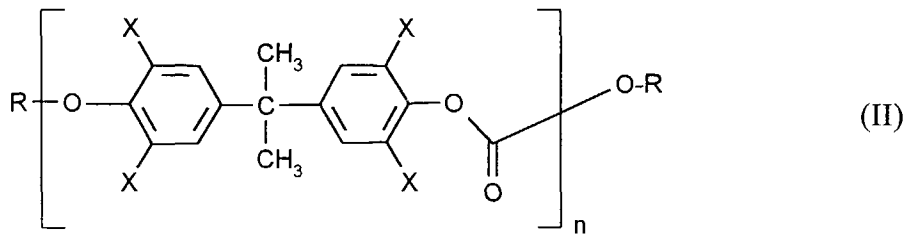
Bevorzugt werden epoxidiertes Tetrabrombisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A-Oligocarbonat verwendet.

Epoxidiertes Tetrabrombisphenol-A ist ein bekanntes Diepoxidharz mit einem Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 2.100, vorzugsweise 360 bis 1.000, besonders bevorzugt 370 bis 400, und besteht im wesentlichen aus mindestens einem Kondensationsprodukt von Bisphenol A und Epihalogenhydrin und wird beschrieben durch die Formel (I)

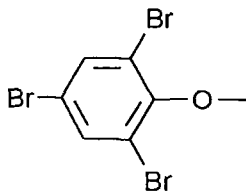


worin X Wasserstoff oder Brom darstellt und n eine Durchschnittszahl zwischen Null und weniger als 2,3 ist (vgl. z.B. EP-A 180 471).

Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat bzw. Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat ist beschrieben durch die Formel (II), wobei die Oligomere entweder mit Phenol oder mit Tribromphenol bzw. Trichlorphenol terminiert werden:



R = oder



worin X Wasserstoff, Brom oder Chlor darstellt, n ist eine Durchschnittszahl zwischen 4 und 7.

30 Tetrabrom(chlor)bisphenol-A-oligocarbonat ist bekannt und nach bekannten Verfahren herstellbar.

Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß EP-A 345 522 (US-PS 061.745) oder DE-OS 43 28 656.9 in den dort beschriebenen Mengen geeignet, z.B. Triphenylphosphat, oligomere Phosphate, Resorcindiphosphat oder eine Mischung daraus.

35 Komponente E

Als Elastomermodifikatoren kommen handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pfropfkautschuke auf Basis Butadien, Styrol, Acrylnitril (siehe z.B. die oben beschriebenen ABS-Propolymerisate), Acrylatkautschuke, thermoplastische Polyurethane oder EVA-Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen infrage.

40 Komponente F

Antimontrioxid ist allgemein bekannt und kann z. B. von Campine käuflich erworben werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen aus den jeweiligen Komponenten und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmitteln, Verstärkungstoffen, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, können hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise, gegebenenfalls in Form von Masterbatches, dem thermoplastischen Polymer zumischt und bei Temperaturen von 180°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern, Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Das erhaltene Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren im Zwei- oder Mehrkomponentenspritzguß in die gewünschte endgültige Form gebracht.

Das erhaltene Material kann gegebenenfalls auch im Spritzguß zu Formkörpern verarbeitet werden, wobei jedoch zu beachten ist, daß die mindestens 2 verschieden eingefärbten thermoplastischen Formmassen sich nicht homogen vermischen.

Die so erhaltenen zwei- oder mehrfarbigen thermoplastischen Formkörper können erfindungsgemäß mit einem vorzugsweise gedeckten Lack versehen werden, wobei durch Laserbeschriftung an den markierten Stellen der Lack eliminiert wird und dadurch unterschiedliche Färbungen des Untergrundes mit gutem Kontrast zur Lackschicht hervor-

gerufen werden.

Als Lackharze können für das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise gesättigte und ungesättigte Polyester verwendet werden. Als gesättigte Polyester kommen z. B. Alkydharze, als ungesättigte kommen beispielsweise Mal-

5 Ebenso können für das erfindungsgemäße Verfahren hochmolekulare organische Materialien in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben verwendet werden.

So können zum Beispiel Acrylharze, Alkydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melaminharze, Leinölfirnis, Nitro-

10 Ebenso können für das erfindungsgemäße Verfahren die zwei- oder mehrfarbigen thermoplastischen Formkörper mit einer geeigneten gedeckteingefärbten Folie versehen werden, wobei durch Laserbeschriftung an den markierten Stellen die Folie eliminiert wird und dadurch unterschiedliche Färbungen des Untergrundes mit gutem Kontrast zur Foli-

15 Zur Beschriftung der thermoplastischen Formkörper werden energiereiche Quellen wie Laser verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu mar-

15 kierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht. Beispiele für solche Quellen sind Festkörper-Puls laser wie Rubinlaser oder frequenzvervielfacher Nd:YAG-Laser, gepulster Laser mit Zusatzeinrichtung wie gepulster Farbstofflaser oder Ramanshifter, weiter Dauerstrichlaser mit Puls-

20 oder allenfalls leistungsstarke gepulste Halbleiter-Laser. Je nach eingesetztem Laser-System sind Pulsenergien bis einige Joule, Leistungsdichten bis Terawatt pro cm^2 , Pulsbreiten bis Femto-Sekunden und Repetitionsraten bis Gigahertz möglich. Vorteilhafterweise eingesetzt werden Pulsenergien von Microjoule bis Joule, Leistungsdichten von Kilowatt pro cm^2 bis 100 Megawatt pro cm^2 , Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden und Repetitionsraten von Hertz bis 250 Megahertz.

25 Bevorzugt werden Laser mit gepulstem Licht verwendet. Besonders bevorzugt sind gepulste oder pulsmodifizierte, frequenzverdoppelte Nd-YAG-Laser oder Metall-Dampflaser wie Au- oder insbesondere Cu-Dampflaser.

Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter wie beispielsweise Pulsenergie mit Einwirkzeit erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Materialien.

30 Zur Beschriftung mit Lasern kommen drei verschiedene Verfahren in Frage: das Maskenverfahren, die linienförmige Beschriftung und das Punkt-Matrix-Verfahren. Bei den zwei letztgenannten Beschriftungsarten (dynamische Strahlführung) wird der Laser bevorzugt mit einem Laserbeschriftungssystem gekoppelt, so daß das hochmolekulare organische Material mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Son-

35 Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung und Repetitionsrate richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung und niedrige Repetitionsraten wie beim Festkörper-Puls laser werden bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen und schnelle Repetitionsraten beim gepulsten Metalldampflaser oder wie beim Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die Strahlablenkung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung

40 erlaubt eine äußerst flexible Beschriftung oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels der Texteingabe mit einem Bildschirmterminal, Testprogramme von Standardzeichen oder Sonderzeichen wie Namenszüge, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlnummerierung, Eingabe von Messgrößen, Eingabe eines gespeicherten

45 Programms, Linienbeschriftung oder auch Dekorationen. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können beispielsweise Bänder, Tafeln, Rohre und Profile, Tasten und mit Kunststoff umhüllte elektronische Bauteile durch einen Laserstrahl markiert werden.

50 Typische Anwendungsbeispiele sind die Beschriftung von Schaltungen, Leiterplatten, gedruckten Schaltungen, aktiven und passiven elektronischen Komponenten, enkapsulierten Hochspannungstransformatoren, Steckdosen, Gehäusen, mechanischen Bestandteilen aus der Feintechnik und der Uhrenindustrie, Fahrzeugbestandteilen, Tastaturen, elektronischen Bauteilen, Kabeln, Rohren, Lacken, Folien und Verpackungsfolien, sowie Banknoten und Wert-

55 Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht eine Markierung, welche nicht verwischt werden kann und daher abrieb- und kratzfest ist. Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind ferner korrosionsbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig, gut lesbar und mit sauberen Randzonen. Ferner werden die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des so beschrifteten Materials praktisch nicht beeinträchtigt. Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Material ab. Sie beträgt bis ca. 1 mm. Das hochmolekulare organische Material wird dabei weitgehendst geschont. Es sind somit Beschriftungen möglich, die keinen vom Auge

erkennbaren Verlust an Oberflächenglanz bewirken.

Gemäß dem vorliegenden Verfahren tritt unter Laserbestrahlung an der bestrahlten Stelle des Materials ein Farbumschlag mit einem ausgeprägten Kontrast ein.

5 **Beispiele**

Beispiel 1

Granulat 1

10

0,006 Gew.-Teile Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG)
0,006 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG)
0,012 Gew.-Teile Heliogenblau K 6911 D (Kupfer-Phthalocyanin, BASF AG) werden mit einem Compound aus
15 97,976 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
2,00 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert.

Granulat 2

20

0,006 Gew.-Teile Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG),
0,006 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG)
0,012 Gew.-Teile Heliogengrün K 8730
(Phthalocyanin-Metallkomplex, BASF AG)
werden mit einem Compound aus
25 97,976 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
2,00 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert.

30

Granulat 1 und 2 werden im 2-Komponentenspritzguß mit den im Text beschriebenen üblichen Herstellbedingungen auf einer Zwei-Komponenten Engel-Spritzgußmaschine nach bekannten Spritzgußverfahren bei 260°C Masstemperatur zu Formkörpern verarbeitet.

Beispiel 2

35 Granulat 3

40

0,006 Gew.-Teile Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG)
0,006 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG)
0,012 Gew.-Teile Filamidgelb R
(Monoazo-1:2-Chromkomplex, Ciba Geigy GmbH),
werden mit einem Compound aus
97,976 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
2,00 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert.

45

Granulat 4

50

0,006 Gew.-Teile, Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG)
0,006 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG)
0,012 Gew.-Teile Orasol-Orange (Azo-Metallkomplex, Ciba Geigy GmbH) werden mit einem Compound aus
97,976 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
2,00 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert.

55

Das Granulat 3 und 4 wird im 2-Komponentenspritzguß gemäß den Angaben bei Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

Beispiel 3

Das Granulat 1 und 4 wird im 2-Komponentenspritzguß gemäß Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

5 **Beispiel 4**

Granulat 5

10 0,006 Gew.-Teile Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG)
 0,006 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Fa. Degussa),
 0,012 Gew.-Teile Irgacolorgelb 2GTM (Wismut-Vanadat, Ciba Geigy GmbH), werden mit einem Compound aus
 97,976 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
 2,00 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
 physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert.

15 Granulat 1 und 5 werden im 2-Komponentenspritzguß gemäß den Angaben bei Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

Beispiel 5

20 Die Granulate 2 und 5 werden im 2-Komponentenspritzguß gemäß den Angaben bei Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

Beispiel 6

25 Die Granulate 3 und 5 werden im 2-Komponentenspritzguß gemäß den Angaben bei Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

Beispiel 7

30 Die Granulate 4 und 5 werden im 2-Komponentenspritzguß gemäß den Angaben bei Beispiel 1 zu Formkörpern verarbeitet.

Die Herstellung der Formkörper erfolgt auf einer Zwei-Komponenten Engel-Spritzgußmaschine nach bekannten Spritzgußverfahren bei 260°C Masstemperatur.

35

Tabelle 1

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7
Hintergrund-farbe	sehr dunkel bis schwarz						
Schrift	zwei getrennt vorliegende Farben						
Schriftfarben	blau und grün	gelb und orange	blau und orange	blau und gelb-grau	grün und gelb-grau	gelb und gelb-grau	orange und gelb-grau
Kontrastbewertung	1-	1-	1-	2	2+	2-	2
Laserparameter:							
Stromstärke [A]	12 - 16						
Frequenz [Hz]	1.000 - 8.000						
Beschriftungsgeschwindigkeit [mm/s]	300 - 1.500						

55

Beispiel 8

Die Granulate 1 und 2 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 9

Die Granulate 3 und 4 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

5 **Beispiel 10**

Die Granulate 1 und 4 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 11

10

Die Granulate 1 und 5 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 12

15

Die Granulate 2 und 5 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst. Die Herstellung der Formkörper erfolgt auf einer Lauffer-Pressenach bekannten Pressverfahren.

Tabelle 2

20

Beispiele	8	9	10	11	12
Hintergrundfarbe	sehr dunkel bis schwarz marmoriert				
Schrift	zwei gemischt vorliegende Farben				
Schriftfarben	blau und grün	gelb und orange	blau und orange	blau und gelbgrau	grün und gelbgrau
Kontrastbewertung	1-	1-	1-	2	2+
Laserparameter:					
Stromstärke [A]	12 - 16				
Frequenz [Hz]	1.000 - 8.000				
Beschriftungsgeschw. [mm/s]	300 - 1.500				

30

35

Beispiel 13

40

Die Granulate 3 und 5 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 14

45

Die Granulate 4 und 5 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 15

Granulat 6

50

0,1 Gew.-Teile Printex 300 (Pigmentruß, Fa. Degussa),
 werden mit einem Compound aus
 97,9 Gew.-Teile Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG) und
 2,0 Gew.-Teile Stabilisatoren und Nukleierungsmittel
 physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundingiert.

55

Die Granulate 1 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 16

Die Granulate 2 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

5 **Beispiel 17**

Die Granulate 3 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst. Die Herstellung der Formkörper erfolgt auf einer Laufer-Pressenach bekannten Pressverfahren.

10

Tabelle 3

Beispiele	13	14	15	16	17
Hintergrundfarbe	sehr dunkel bis schwarz marmoriert				
Schrift	zwei gemischt vorliegende Farben				
Schriftfarben	gelb und gelbgrau	orange und gelbgrau	weiß und blau	weiß und grün	weiß und gelb
Kontrastbewertung	2-	2	2+	2+	2+
Laserparameter:					
Stromstärke [A]	12 - 16				
Frequenz [Hz]	1.000 - 8.000				
Beschriftungsgeschwindigkeit [mm/s]	300 - 1.500				

30 **Beispiel 18**

Die Granulate 4 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 19

35

Die Granulate 1 und 3 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 20

40

Die Granulate 1 und 4 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 21

45

Die Granulate 1 und 2 und 3 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Beispiel 22

50

Die Granulate 1 und 2 und 3 und 4 und 6 werden zu Formkörpern unter Druck und Temperatureinwirkung bei ca. 220°C gepresst.

Die Herstellung der Formkörper erfolgt auf einer Laufer-Pressenach bekannten Pressverfahren.

55

Tabelle 4

Beispiele	18	19	20	21	22
Hintergrundfarbe	sehr dunkel bis schwarz marmoriert				
Schrift	mehrere gemischt vorliegende Farben				
Schriftfarben	weiß und orange	weiß, blau und gelb	weiß, blau und orange	weiß, blau, grün und gelb	weiß, blau, grün, gelb und orange
Kontrastbewertung	2+	2+	2+	2+	2+
Laserparameter:					
Stromstärke [A]	12 - 16				
Frequenz [Hz]	1.000 - 8.000				
Beschriftungsgeschwindigkeit [mm/s]	300 - 1.500				

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens zwei verschiedenfarbigen thermoplastischen Formmassen, zur Herstellung von Formteilen, die nach Laserbeschriftung an den lasermarkierten Stellen mindestens zweifarbig sind, durch Zwei- oder Mehrkomponentenspritzguß oder durch Heißpressen.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Formmassen in Form ihrer Granulate eingesetzt werden.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei Polymere oder Copolymere auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei organische und/oder anorganische Pigmente und/oder Farbstoffe als Pigmente und gegebenenfalls Ruß und/oder Graphit zugesetzt werden.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die thermoplastischen Formkörper mit einem Lack oder Folie versehen werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wobei mindestens zwei verschiedenfarbige Granulate gemäß Anspruch 1 durch Zwei- oder Mehrkomponenten-Spritzguß hergestellt werden, wobei zwei oder mehr verschiedenfarbige thermoplastische Granulate für sich getrennt in einer Zwei- oder Mehrkomponenten-Spritzgußmaschine zu Formkörpern verarbeitet werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wobei mindestens zwei verschiedenfarbige Granulate gemäß Anspruch 1 durch Heißpressverfahren zuerst mechanisch gemischt werden, anschließend diese in eine Form gegeben und erhitzt werden, um die thermoplastischen Formmassen in einen annähernd schmelzflüssigen Zustand zu bringen, wo bei Druckeinwirkung diese gemischten Granulate in die endgültige Form gepresst werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 8622

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 700 796 A (BASF) * Ansprüche 1,3 * ---	6,7	B41M5/26 C08K13/02
X	NL 9 202 096 A (DSM) * Anspruch 36; Beispiele 1,2 * ---	1-5	
A,D	EP 0 190 997 A (CIBA) * Ansprüche 1,5; Beispiel 7 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B41M C08K
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 15. Januar 1998	Prüfer Devriese, K	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)