



(11) **EP 1 856 199 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.06.2008 Patentblatt 2008/23**

(51) Int Cl.:  
**C08K 3/22** <sup>(2006.01)</sup> **B41M 5/26** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **06743190.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2006/060035**

(22) Anmeldetag: **16.02.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2006/094881 (14.09.2006 Gazette 2006/37)**

(54) **KUNSTSTOFFFORMKÖRPER MIT DURCH LASER-INNENGRAVUR ERZEUGTEN ZWEI- ODER DREIDIMENSIONALEN BILDSTRUKTUREN**

PLASTIC MOULDING WITH BIDIMENSIONAL OR TRIDIMENSIONAL IMAGE STRUCTURES GENERATED BY INNER LASER ENGRAVING

CORPS MOULES EN MATIERE PLASTIQUE AYANT DES STRUCTURES IMAGES BIDIMENSIONELLES OU TRIDIMENSIONELLES PRODUITES PAR GRAVURE INTERIEURE AU LASER

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **09.03.2005 DE 102005011180**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.11.2007 Patentblatt 2007/47**

(73) Patentinhaber: **Evonik Degussa GmbH**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SCHÜBEL, Klaus-Dieter**  
**45657 Recklinghausen (DE)**  
• **KREUTZ, Jürgen**  
**45772 Marl (DE)**  
• **WOLFF, Wilhelm**  
**52072 Aachen (DE)**

- **ITTMANN, Günther**  
**64823 Gross-umstadt (DE)**
- **HASSKERL, Thomas**  
**61476 Kronberg (DE)**
- **HÄGER, Harald**  
**59348 Lüdinghausen Seppenrade (DE)**
- **RICHTER, Ralf**  
**63457 Hanau-grossauheim (DE)**
- **STUBER, Wolfgang**  
**55288 Udenheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 159 529 WO-A-20/05047009**  
**WO-A-20/05084955**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 04, 30. April 1999 (1999-04-30) & JP 11 001065 A (SOMAR CORP), 6. Januar 1999 (1999-01-06)**

**EP 1 856 199 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Kunststoffformkörper mit im Inneren durch Laser-Innengravur erzeugten zwei- oder dreidimensionalen Bildstrukturen, wobei die Kunststoffformkörper aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, und sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid für das zur Erzeugung der Bildstrukturen verwendete Laserlicht transparent ist.
- [0002]** Das Einbringen optischer Informationen in Kunststoffmaterialien durch Laserstrahlung ist an sich bekannt. Man unterscheidet hierbei die Lasermarkierung und die Laser-Innengravur.
- 10 **[0003]** Die Kennzeichnung von Kunststoffen durch Lasermarkierung wirkt an der Objektoberfläche beziehungsweise im oberflächennahen Bereich. Entscheidend ist hierbei die Absorption der Laserenergie im Kunststoffmaterial durch direkte Wechselwirkung mit dem Polymer oder mit einem dem Kunststoffmaterial zugesetzten Additiv, wie etwa einem organischer Farbstoff oder einem anorganischen Pigment, das die Laserstrahlung absorbiert. In jedem Fall wird durch Absorption der Laserenergie eine chemische Materialveränderung und damit eine lokale sichtbare Verfärbung des Kunststoffes bewirkt.
- 15 **[0004]** Die Lasermarkierbarkeit ist abhängig von dem wellenlängenspezifischen Absorptionsverhalten der Kunststoffmaterialien bzw. der diesen zugrunde liegenden Polymere, von dem wellenlängenspezifischen Absorptionsverhalten an etwaigen lasersensitiven Zusätzen sowie von Wellenlänge und Strahlungsleistung der einzusetzenden Laserstrahlung. Neben CO<sub>2</sub>- und Excimer-Lasern kommen in dieser Technik vermehrt Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Garnet-Laser) mit den charakteristischen Wellenlängen 1064 nm und 532 nm zum Einsatz.
- 20 **[0005]** Lasermarkierbare Kunststoffmaterialien, die lasersensitive Zusätze in Form von Farbstoffen und/oder Pigmenten enthalten, weisen generell eine mehr oder weniger ausgeprägte Färbung und/oder Intransparenz auf. Oft erfolgt die Ausrüstung der als laserabsorbierend einzustellenden Formmassen durch das Einbringen von Ruß.
- [0006]** Hochtransparente Kunststoffmaterialien, die durch einen Zusatz an nanoskaligen laserabsorbierenden Metalloxiden lasermarkierbar gemacht werden können, sind in dem deutschen Gebrauchsmuster 20 2004 003362.3 und in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 10 2004 010504.9 beschrieben.
- 25 **[0007]** Zur Technologie der Innengravur von für Laserstrahlung transparenten Gläsern und Kunststoffen durch Laserstrahlen seien beispielhaft die Schriften DE 44 07 547 und US 5,206,496 genannt.
- [0008]** Im Gegensatz zur Lasermarkierung hat die Laser-Innengravur in beliebiger Tiefe des Materials zu wirken. Dies setzt voraus, daß das Material im wesentlichen transparent für die eingestrahlte Laserstrahlung ist, da ansonsten diese bereits im Oberflächenbereich absorbiert würde.
- 30 **[0009]** Bei der Fokussierung eines Laserstrahls genügend hoher Leistungsdichte in das Innere des für das Laserlicht an sich transparenten Materials kommt es auf Grund optischer Effekte zu einer begrenzten Entwicklung von Wärmeenergie im Laserfokus.
- [0010]** Diese Wärmeentwicklung hat eine lokal eng begrenzte Mikrorissbildung im Material zur Folge. Derartige Mikrorisse weisen einen Punktdurchmesser von 25 - 40 µm auf. Bei im sichtbaren Licht transparenten Gläsern und Kunststoffen erscheinen die Mikrorisse wegen der Streuung des Tageslichtes an den Risskanten als helle Punkte.
- 35 **[0011]** Durch die Ablenkung der Laserstrahlung über Spiegel und die Bewegung des Werkstückes sowie durch eine Synchronisation zwischen dem Bewegungsablauf und den Laserpulsen lassen sich im Werkstück entsprechende Strukturen aus einzelnen Mikrorissen zusammensetzen.
- 40 **[0012]** Die Pulsfolgefrequenz der typischerweise hierbei eingesetzten Laser ermöglicht die Erzeugung von Strukturen mit bis zu etwa 1000 Punkten in der Minute.
- [0013]** Ausgangspunkt ist eine 3D-Darstellung des späteren Motivs in einem CAD-Programm. Die Oberfläche oder die gesamte Struktur des Modells wird rechnerisch als Punktwolke aufgelöst, deren Einzelpunkte durch den Laserstrahl im Glas oder Kunststoff als Mikrorisse umgesetzt werden. Je dichter die Punktwolke ist, durch die das Objekt dargestellt wird, umso genauer und sauberer wird das Modell abgebildet.
- 45 **[0014]** Bei der Laser-Innengravur von Kunststoffen mit Laserlicht, für das der Kunststoff eigentlich transparent ist, wird durch entsprechende Fokussierung des Laserstrahls eine Markierung im Inneren des Materials in Form von Mikrorissen erzeugt. Dabei kann es zur unkontrollierten Rissbildung und Rissausbreitung kommen. Dies stellt eine Schwächung des Materials dar. Daher sollte versucht werden, diese Schwächung so gering wie möglich zu halten.
- 50 **[0015]** In Glas kann diese Rissbildung sogar zu einer nachträglichen Zerstörung des Formkörpers führen, die zum Teil erst Tage oder sogar Wochen nach der Laser-Innengravur auftritt.
- [0016]** In Kunststoffen kann neben der Rissbildung zusätzlich eine lokale Zerstörung des Materials und Karbonisierung auftreten, welche bei der Innengravur von im sichtbaren Licht transparenten Materialien wegen der dunklen Verfärbung unerwünscht ist.
- 55 **[0017]** Ein weiteres Problem der Laser-Innengravur mit Methoden und Materialien nach dem Stand der Technik ist die ungenügende Abbildegenauigkeit bei detailreichen, filigranen Mustern, sowohl in Glas als auch in Kunststoffen. Theoretisch kann man die Abbildegenauigkeit durch Erhöhung der Punktwolkendichte verbessern. In der Praxis laufen die Punkte aber ab einer gewissen Punktdichte durch die unkontrollierte Rissausbreitung ineinander und werden nicht

mehr aufgelöst, so dass die Abbildegenauigkeit sogar leidet.

**[0018]** In US 5,761,111 wird ein Verfahren zur rissfreien Laser-Innengravur durch Laserpulse im Femtosekundenbereich beschrieben. Allerdings sind hierfür geeignete Laser für den technischen Einsatz noch nicht verfügbar und wären zudem noch sehr teuer.

**[0019]** In US 6,537,479 wird das Problem der Rissbildung dadurch umgangen, daß die Lasermarkierung im plastifizierten Zustand des Materials durchgeführt und das Objekt entweder in diesem Zustand belassen (umhüllt von einer festen Schutzhülle) oder anschließend aushärtet wird. Diese Methode ist sehr aufwändig und zudem im Falle der nachfolgenden Aushärtung auf Materialien beschränkt, die beim Aushärten keinen Schrumpf zeigen, da sonst die filigrane Geometrie der Lasergravur wieder zerstört würde. Auf die in der technischen Anwendung gebräuchlichen Polymermaterialien ist dieses Verfahren nur bedingt und dann mit erheblichem Zusatzaufwand anwendbar.

**[0020]** Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabenstellung zugrunde, Kunststoffmaterialien aufzufinden und bereitzustellen, in denen mittels Laser-Innengravur unter Vermeidung unkontrollierter Rissbildung und Rissausbreitung zwei- oder dreidimensionale Bildstrukturen mit deutlich verbesserter Abbildegenauigkeit erzeugt werden können. Hierbei sollten die typischerweise im technischen Einsatz befindlichen, kommerziell erhältlichen Laserquellen eingesetzt werden können.

**[0021]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Inneren von Kunststoffformkörpern, die aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, mittels Laser-Innengravur dreidimensionale Bildstrukturen von höchster Feinheit und Detailtreue erzeugt werden können, wenn man mit Laserlicht für das sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid transparent ist, bildgebend bestrahlt.

**[0022]** Gegenstand der Erfindung sind somit Kunststoffformkörper mit im Inneren durch Laser-Innengravur erzeugten zwei- oder dreidimensionalen Bildstrukturen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Kunststoffformkörper aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, wobei sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid für das zur Erzeugung der Bildstrukturen verwendete Laserlicht transparent ist.

**[0023]** Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Erzeugung von zwei- oder dreidimensionalen Bildstrukturen im Inneren von Kunststoffformkörpern durch Laser-Innengravur, bei dem man Formkörper, die aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, mit Laserlicht für das sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid transparent ist, bildgebend bestrahlt.

**[0024]** Unter transparenten Kunststoffmaterialien sollen solche verstanden werden, die in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1300 nm im wesentlichen transparent sind. Bevorzugt ist zum einen der sichtbare Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm. Entsprechende Materialien eignen sich insbesondere für die Einbringung visuell wahrnehmbarer Strukturen durch Laser-Innengravur, etwa in Form von Kunstobjekten. Bevorzugt sind zum anderen Kunststoffmaterialien mit Lasertransparenz im Wellenlängenbereich von 800 bis 1300 nm. Entsprechende Materialien, die auch in ihrer visuellen Erscheinung farbig und/oder opak bzw. gänzlich undurchsichtig erscheinen können, eignen sich zur Einbringung von visuell nicht wahrnehmbaren Strukturen durch Laser-Innengravur, etwa als Bar-Codes oder Data Matrix Codes für zum Beispiel Sicherungszwecke.

**[0025]** Die Transmission des Kunststoffmaterials im ausgewählten Wellenlängenbereich von typischerweise im technischen Einsatz befindlichen, kommerziell erhältlichen Laserquellen sollte größer 80%, vorzugsweise größer 85% und besonders bevorzugt größer 90% sein. Der Haze im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm sollte kleiner 5, vorzugsweise kleiner 2 und insbesondere kleiner 1% sein. Die Bestimmung von Transmission und Haze erfolgen nach ASTM D 1003.

**[0026]** Unter nanoskaligen Metalloxiden sind alle anorganischmetallischen Oxide wie Metalloxide, Metallmischoxide, komplexe Oxide und Gemische hiervon zu verstehen, die im charakteristischen Wellenlängenbereich des einzusetzenden Lasers keine oder nur eine geringe Absorption hervorrufen.

**[0027]** Insgesamt muss streng darauf geachtet werden, das sowohl der transparente Kunststoffformkörper als auch das nanoskalige Metalloxid für das einzusetzende Laserlicht transparent sind.

**[0028]** Unter nanoskalig ist zu verstehen, daß die größte Dimension der diskreten Partikel dieser lasersensitiven Metalloxide kleiner als 1 µm, also im Nanometerbereich ist. Dabei bezieht sich diese Größendefinition auf alle möglichen Partikelmorphologien wie Primärpartikel sowie etwaige Aggregate und Agglomerate.

**[0029]** Bevorzugt beträgt die Partikelgröße der lasersensitiven Metalloxide 1 bis 500 nm und insbesondere 5 bis 100 nm. Bei Wahl der Partikelgröße unter 100 nm sind die Metalloxidpartikel per se nicht mehr sichtbar und beeinträchtigen die Transparenz der Kunststoffmatrix nicht.

**[0030]** In dem Kunststoffmaterial beträgt der Gehalt an anorganischen Nanopartikeln zweckmäßigerweise 0,0001 bis 0,1 Gew.%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,05 Gew.% und besonders bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffmaterial. In diesem Konzentrationsbereich wird in aller Regel und für alle in Frage kommenden Kunststoffmaterialien eine kontrollierte Rissausbildung und damit eine sichtbare Tiefenmarkierung mit hoher Abbildegenauigkeit

bewirkt.

**[0031]** Bei geeigneter Wahl von Partikelgröße und Konzentration in den angegebenen Bereichen ist auch bei im sichtbaren Wellenlängenbereich hochtransparenten Matrixmaterialien eine Beeinträchtigung der intrinsischen Transparenz ausgeschlossen. So ist es zweckmäßig für Nanopartikel mit Partikelgrößen über 100 nm den unteren Konzentrationsbereich zu wählen, während bei Partikelgrößen unter 100 nm auch höhere Konzentrationen gewählt werden können.

**[0032]** Als anorganische Nanopartikel zur Herstellung von lasertiefenmarkierbaren Kunststoffmaterialien kommen vorzugsweise dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, dotiertes Aluminiumoxid, dotiertes Antimonoxid und entsprechende Mischoxide in Betracht.

**[0033]** Auch bei opaken Kunststoffmaterialien, die im Wellenbereich zwischen 800 und 1300 nm bildgebend bestrahlt werden sollen, werden sinnvollerweise Nanopartikel mit Partikelgrößen von kleiner 100 nm eingesetzt, da so eine homogene Verteilung der Metalloxide in der Polymermatrix erreicht werden kann, die für eine kontrollierte Rissausbildung entscheidend ist.

**[0034]** Besonders geeignete anorganische Nanopartikel sind Indium-Zinnoxid (ITO) oder Antimon-Zinnoxid (ATO) sowie dotierte Indium- bzw. Antimon-Zinnoxide. Besonders bevorzugt ist Indium-Zinnoxid und hiervon wiederum das durch einen partiellen Reduktionsprozess erhältliche "blaue" Indium-Zinnoxid. Das nichtreduzierte "gelbe" Indium-Zinnoxid kann bei höheren Konzentrationen und/oder Partikelgrößen im oberen Bereich einen visuell wahrnehmbaren leicht gelblichen Farbton des Kunststoffmaterials bewirken, während das "blaue" Indium-Zinnoxid zu keiner wahrnehmbaren Farbveränderung führt. Allenfalls wird eine schwache Bläuung beobachtet, die vom Betrachter aber eher als hochwertig angesehen wird, als ein Gelbstich.

**[0035]** Die erfindungsgemäß einzusetzenden anorganischen Nanopartikel sind an sich bekannt und auch in nanoskaliger Form, also mit Partikelgrößen unter 1 µm, und insbesondere im hier bevorzugten Größenbereich kommerziell verfügbar, häufig in Form von Dispersionen. In ihrer Lieferform sind die anorganischen Nanopartikel in der Regel agglomeriert. Die Agglomerate, deren Teilchengröße zwischen 1 µm bis zu mehreren mm beträgt, lassen sich mittels starker Scherung zu nanoskaligen Partikeln zerlegen. Die Bestimmung des Agglomerationsgrades erfolgt im Sinne der DIN 53206 (von August 1972).

**[0036]** Nanoskalige Metalloxide können beispielsweise durch pyrolytische Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in EP 1 142 830 A, EP 1 270 511 A oder DE 103 11 645 beschrieben. Weiterhin können anorganische Nanopartikel durch Fällungsverfahren hergestellt werden, wie etwa in DE 100 22 037 beschrieben.

**[0037]** Die nanoskaligen Metalloxide können in praktisch alle Kunststoffsysteme eingearbeitet werden, um diesen Lasermarkierbarkeit zu verleihen. Typisch sind Kunststoffmaterialien bei denen die Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen, Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikon, Polyimid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, PEEK, Polyphenylsulfid, Polyester (wie PET, PEN, PBT), Polymethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen oder fluorhaltigen Polymeren (wie PVDF, EFEP, PTFE) basiert. Ebenfalls ist eine Einarbeitung in Blends möglich, die als Komponenten oben genannte Kunststoffe beinhalten, oder in von diesen Klassen abgeleitete Polymere, die durch nachträgliche Reaktionen verändert wurden. Diese Materialien sind in großer Vielfalt bekannt und kommerziell erhältlich. Der erfindungsgemäße Vorteil der anorganischen Nanopartikel kommt insbesondere bei hochtransparenten Kunststoffsystemen wie Polycarbonaten, transparenten Polyamiden (beispielsweise Grilamid® TR55, TR90, Trogamid® T5000, CX7323), Polyethylenterephthalat, Polysulfon, Polyethersulfon, Cycloolefincopolymeren (Topas®, Zeonex®), Polymethylmethacrylat und deren Copolymeren zum tragen, da sie die Transparenz des Materials nicht beeinflussen. Des weiteren sind transparentes Polystyrol und Polypropylen zu nennen, weiterhin alle teilkristallinen Kunststoffe, die durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln oder speziellen Verarbeitungsbedingungen zu transparenten Formkörpern verarbeitet werden können.

**[0038]** Die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide werden allgemein hergestellt aus den Bausteinen: verzweigte und unverzweigte aliphatische (6 C- bis 14 C-Atome), alkylsubstituierte oder unsubstituierten cycloaliphatische (14 C- bis 22 C-Atome), araliphatische Diamine (C14 - C22) und aliphatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren (C6 bis C44); letztere können teilweise durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt werden. Insbesondere können sich die transparenten Polyamide zusätzlich aus Monomerbausteinen mit 6 C-Atomen, 10 C-Atomen, 11 C-Atomen beziehungsweise 12 C-Atomen zusammensetzen, die sich von Lactamen oder ω-Aminocarbonsäuren ableiten.

**[0039]** Bevorzugt, aber nicht ausschließlich, werden die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide aus den folgenden Bausteinen hergestellt: Laurinlactam oder ω-Aminododekansäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Fettsäuren (C18 - C36; z.B. unter dem Handelsnamen Pripol®), Cyclohexandicarbonsäuren, partieller oder teilweiser Ersatz dieser aliphatischen Säuren durch Isoterephthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Tributylisophthalsäure. Desweiteren finden Verwendung Dekandiamin, Dodecandiamin, Nonandiamin, Hexamethylendiamine verzweigt, unverzweigt oder substituiert, sowie als Vertreter aus der Klasse der alkylsubstituierten/unsubstituierten cycloaliphatischen Diamine Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, Bis-(aminocyclohexan), Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, Isophorondiamin oder auch substituierte Pentamethylendiamine.

**[0040]** Beispiele für entsprechende transparente Polyamide sind etwa in EP 0 725 100 und EP 0 725 101 beschrieben.

**[0041]** Besonders bevorzugt sind hochtransparente Kunststoffsysteme auf Basis von Polymethylmethacrylat, Bisphenol-A-Polycarbonat, Polyamid und sogenannter Cycloolefincopolymere aus Norbornen und  $\alpha$ -Olefinen die mit Hilfe der erfindungsgemäßen anorganischen Nanopartikel ohne Beeinträchtigung der Transparenz des Materials lasertiefenmarkierbar gemacht werden können.

**[0042]** Selbstverständlich können die nanoskaligen Metalloxide auch in eingefärbten hochtransparenten Systemen verwendet werden. Hier ist insbesondere vorteilhaft, daß die neutrale Eigenfarbe dieser Additive eine freie Farbwahl ermöglicht.

**[0043]** Die erfindungsgemäß durch Laser-Innengravur strukturierbaren transparenten Kunststoffmaterialien können als Platten, Formkörper, Halbzeuge oder Formmassen vorliegen. Dabei kann auch nur ein Teil der Platten, Formkörper, Halbzeuge und Formmassen laser-innengravierbar eingestellt sein.

**[0044]** Die Herstellung der laser-innengravierbaren Kunststoffmaterialien erfolgt in an sich bekannter Weise nach in der Kunststoffherstellung und Verarbeitung gängigen und üblichen Techniken und Verfahren. Dabei ist es möglich, die nanopartikulären Additive vor oder während der Polymerisation oder Polykondensation in einzelne Edukte oder Eduktgemische einzutragen oder auch während der Reaktion zuzusetzen, wobei die dem Fachmann bekannten spezifischen Herstellverfahren für die betreffenden Kunststoffe eingesetzt werden. Im Falle von Polykondensaten wie Polyamiden kann beispielsweise eine Einarbeitung des Additives in eine der Monomerkomponenten erfolgen. Diese Monomerkomponente kann dann mit den übrigen Reaktionspartnern in üblicher Weise einer Polykondensationsreaktion unterworfen werden. Weiter können nach Bildung von Makromolekülen die entstandenen hochmolekularen Zwischen- oder Endprodukte mit den nanopartikulären Additiven versetzt werden, wobei auch in diesem Falle alle dem Fachmann geläufigen Verfahren eingesetzt werden können.

**[0045]** Je nach Rezeptur des Kunststoffmatrixmaterials werden flüssige, halbflüssige und feste Rezepturbestandteile oder Monomere sowie gegebenenfalls erforderliche Additive wie etwa Polymerisationsinitiatoren, Stabilisatoren, (wie UV-Absorber, Wärmestabilisatoren), optische Aufheller, Anstistatika, Weichmacher, Entformungshilfsmittel, Schmiermittel, Dispergierhilfsmittel, Antistatika aber auch Füll- und Verstärkungsstoffe oder Schlagzähmodifikatoren etc. in dafür üblichen Vorrichtungen und Anlagen wie Reaktoren, Rührkesseln, Mischern, Walzenstühlen, Extrudern etc. gemischt und homogenisiert, gegebenenfalls geformt und danach zur Aushärtung gebracht. Die nanoskaligen Metalloxide werden hierbei zum geeigneten Zeitpunkt in das Material eingebracht und homogen eingearbeitet. Besonders bevorzugt ist die Einarbeitung der nanoskaligen Metalloxide in Form einer konzentrierten Vormischung (Masterbatch) mit dem gleichen oder einem kompatiblen Kunststoffmaterial.

**[0046]** Es ist vorteilhaft, wenn die Einarbeitung der nanoskaligen Metalloxide in die Kunststoffmatrix unter hoher Scherung in die Kunststoffmatrix erfolgt. Dies kann durch entsprechende Einstellung der Mischer, Walzenstühle, Extruder vorgenommen werden. Hierdurch wird eine etwaige Agglomeration oder Aggregation der nanoskaligen Metalloxydpartikel zu größeren Einheiten wirksam verhindert; etwa vorhandene größere Partikel werden zerkleinert. Dem Fachmann sind die entsprechenden Techniken und die jeweils zu wählenden Verfahrensparameter geläufig.

**[0047]** Kunststoffformkörper und Halbzeuge sind durch Spritzgießen oder Extrudieren aus Formmassen oder durch Gussverfahren aus den Monomeren und/oder Präpolymeren erhältlich.

**[0048]** Die Polymerisation erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Zusatz eines oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren und Induktion der Polymerisation durch Erwärmen oder Bestrahlen. Zur vollständigen Umsetzung des oder der Monomere kann sich ein Temperschnitt an die Polymerisation anschließen.

**[0049]** Nach Herstellung von Kunststoffformteilen aus den nanoskaligen Metalloxide enthaltenden Kunststoffmaterialien lassen sich diese durch Bestrahlen mit Laserlicht markieren.

**[0050]** Das Laser-Innengravieren kann auf einem handelsüblichen Lasermarkierungsgerät, z.B. der Firma Cerion (Cerion X2, compact, grün 532 nm) mit einer Schreibgeschwindigkeit von 300 bis 1000 Punkten/s, einer Pulsfrequenz von 3 kHz und einer Pulsenergie von 1 bis 2 mJ durchgeführt werden. Man legt die zu gravierenden Formkörper in das Gerät ein und erhält nach Bestrahlung mit fokussiertem Laserstrahl weiße bis dunkelgraue Bildstrukturen mit scharfen Konturen und hohem Kontrast. Die erforderlichen Einstellungen können im Einzelfall ohne weiteres ermittelt werden.

**[0051]** Als Laserkristalle können zum Beispiel auch folgende Materialien verwendet werden:

Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wellenlänge einstellbar von 680 bis 1100 nm)

Yb:YAG (Wellenlänge 1030 nm, 1. Oberschwingung: 515 nm, 2. Oberschwingung: 343 nm)

Nd: YAG und Nd:Ce:Tb:YAG (Wellenlänge 1064 nm, 1. Oberschwingung: 532 nm, 2. Oberschwingung: 355 nm)

Ho:Cr:Tm:YAG (Wellenlänge 2097 nm, 1. Oberschwingung: 1048,5 nm, 2. Oberschwingung: 699 nm)

Er:YAG (Wellenlänge 2940 nm, 1. Oberschwingung: 1470 nm, 2. Oberschwingung: 980 nm)

**[0052]** Es können natürlich auch Diodenlaser eingesetzt werden, die bei Wellenlängen von 808, 940 und 980 nm emittieren.

**[0053]** Die transparenten Kunststoffmaterialien können erfindungsgemäß sehr vorteilhaft zur Herstellung von Kunststoffformkörper mit unter der Oberfläche durch Laser-Innengravur erzeugten dreidimensionalen Bildstrukturen verwendet werden. Neben technischen Anwendungen können insbesondere auch künstlerische Objekte realisiert werden.

**[0054]** Die transparenten Polymere können auch eingefärbt werden. Sinnvollerweise werden Farben verwendet, die das Laserlicht nicht absorbieren. Die Einfärbung kann transparent, transluzent aber auch gedeckt ausgeführt sein.

**[0055]** Besonders interessante Kunstobjekte werden erhalten, wenn fluoreszierende Farbstoffe verwendet werden. Durch Beleuchtung der Kanten derartiger Kunstobjekte können besonders wertvoll erscheinende Kunstobjekte hergestellt werden.

**[0056]** Im folgenden soll die Herstellung der Nanopartikel/Kunststoffmischungen und die Durchführung der Innengravur durch Lasertiefenmarkierung beispielhaft an Polymethylmethacrylat- und Polyamidssystemen erläutert werden.

Beispiel 1:

Herstellung eines gegossenen Polymethylmethacrylat-Blockes (PLEXIGLAS® GS) mit 100 ppm Indiumzinnoxid

1. Dispergierung von Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in PMMA-Formmasse PLEXIGLAS® 7N an einem Zweiwalzenstuhl Polymix 110 L der Fa Schwabenthan:

**[0057]** 90g PMMA-Formmasse PLEXIGLAS® 7N werden auf dem vorgeheizten Zweiwalzenstuhl aufgeschmolzen. Die Walzentemperatur beträgt an der vorderen Walze 166°C und an der hinteren Walze 148°C. Weitere 90 g PMMA-Formmasse PLEXIGLAS® 7N werden mit 20g Nano®ITO IT-05 C5000 vorgemischt und mit ca. 5g Stearinsäure auf die Walzen aufgegeben. Die hintere Walze lässt man etwas schneller rotieren und erzeugt dadurch eine Friktion. Innerhalb von 6 Minuten wird das Walzfell 10-mal von der Walze abgezogen, gefaltet und wieder auf die Walze aufgegeben. Anschließend zieht man das Walzfell von der Walze ab, lässt abkühlen und zerkleinert.

2. Herstellung einer Stammlösung mit dem Walzfell:

**[0058]** In eine 11 Weithalsflasche werden eingewogen:

50,0 g	10% iges Walzfell (aus 1.)
87,5 g	Dispergiermittel (z. B. PLEX® 8684 F von AG /Röhm) DEGUSSA
750,0 g	MMA
750,0 g	MMA/PMMA Sirup mit 25% PMMA mit MG von 170000

**[0059]** Zum Lösen des Walzfalls und des polymeren Dispergiermittels wird die Flasche verschlossen und 50h auf einer Rollbank gerollt.

3. Herstellung des Polymerisationsansatzes:

**[0060]** Herstellung des Polymerisationsansatzes von 1000g mit 0,01% Nano®ITO IT-05 C5000.

34,50 g	Stammlösung
0,80 g	Initiator (2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril)
0,20 g	bis 1,0 g Trennmittel (Lecithin)
960,00 g	MMA/PMMA Sirup mit 25% PMMA mit MG von 170000

**[0061]** Der Polymerisationsansatz wird 30 Min. gerührt, 10 Min. stehen gelassen, in die Polymerisationskammer eingefüllt und danach sofort in ein Wasserbad eingelegt.

4. Polymerisation in einer Polymerisationskammer

**[0062]** Aus zwei 6mm dicken Floatglasscheiben, einer Distanzierschnur und einigen Metallklammern wird eine Polymerisationskammergröße von 10 x 200 x 200 mm Größe gebaut. Die Polymerisationskammer wird senkrecht aufgestellt, der Polymerisationsansatz langsam einlaufen gelassen und die Kammer verschlossen. Die gefüllte Polymerisations-

## EP 1 856 199 B1

kammer wird waagrecht in das auf 45 bis 50°C aufgeheizte Wasserbad eingelegt und so lange liegen gelassen bis der Polymerisationsansatz zu einer festen Masse polymerisiert ist. Nach Entfernen der Klammern und der Distanzierschnur wird die Polymerisationskammer 4h in einem auf 115°C vorgeheizten Temperschrank endpolymerisiert, anschließend im Temperschrank abkühlen gelassen und aus der Form entnommen.

5 **[0063]** Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1 %.

**[0064]** Das Material wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Emissionswellenlänge 532 nm Leistungstufe 3, Dauer 4 min) laserinnenmarkiert.

### Vergleichsbeispiel 2:

#### Herstellung eines undotierten gegossenen Polymethylmethacrylat-Blockes (PLEXIGLAS® GS)

10 **[0065]** Es wird analog der Vorschrift des Beispiels 1 verfahren. Dabei werden nur die Verfahrensschritte 3. und 4. durchgeführt. Auf die Herstellung eines Walzfelles kann verzichtet werden. Die entsprechende Menge Stammlösung aus Schritt 3. kann durch eine entsprechende Menge MMA/PMMA Sirup ersetzt werden.

15 **[0066]** Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1 %.

**[0067]** Das Material wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Emissionswellenlänge 532 nm, Leistungstufe 3, Dauer 4 min) laserinnenmarkiert.

### Beispiel 3:

#### Herstellung eines Polyamid/ITO Compounds

20 **[0068]** Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, wird mit nanoskaligem Indiumzinnoxid Nano@ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in einer Konzentration von 0,01 Gew.% auf einem Extruder Berstorff ZE 2533 D bei 300°C compoundiert und granuliert. Aus dem Granulat wurden im Spritzgußverfahren Platten mit den Maßen 10 x 100 x 100 mm hergestellt.

25 **[0069]** Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5 %.

30 **[0070]** Das Material wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Emissionswellenlänge 532 nm, Leistungstufe 4, Dauer 1 min) laserinnenmarkiert.

### Vergleichsbeispiel 4:

#### Herstellung von undotierten Polyamid-Platten

35 **[0071]** Aus Trogamid® CX 7323, einem Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, wurden im Spritzgußverfahren Platten mit den Maßen 10 x 100 x 100 mm hergestellt.

**[0072]** Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5 %.

40 **[0073]** Das Material wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Emissionswellenlänge 532 nm, Leistungstufe 4, Dauer 1 min) laserinnenmarkiert.

### Beispiel 5:

#### Ergebnisse der Lasertiefenmarkierung an PMMA Compounds

45 **[0074]** Die folgenden Abbildungen wurden von mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Emissionswellenlänge 532 nm) innengravierten Formkörpern hergestellt.

**[0075]** **Abbildung 1** zeigt das Ergebnis mit dem Material aus Beispiel 1. Im mit ITO dotierten Polymermaterial wurde ein klares Linienmuster erzeugt.

50 **[0076]** **Abbildung 2** zeigt das Ergebnis mit dem undotiertem Polymermaterial aus Beispiel 2. Eine Linienstruktur ist nur schwer zu erkennen. Die Unterschiede in der Abbildungsgenauigkeit sind deutlich zu erkennen.

**[0077]** Auch beim Schreiben von Buchstaben ist eine deutlich bessere Abbildegenauigkeit der dotierten PMMA Proben zu erkennen.

55 **[0078]** **Abbildung 3** zeigt das Ergebnis mit dem Material aus Beispiel 1. Bei dem dotierten Material ist jeder einzelne Punkt im Buchstaben deutlich zu erkennen. Sämtliche Punkte sind voneinander getrennt. Ein Ineinanderfließen der Punkte durch unkontrollierte Rissbildung wird nicht beobachtet.

**[0079]** **Abbildung 4** zeigt das Ergebnis mit dem undotiertem Polymermaterial aus Beispiel 2. Hier ist der Buchstabe "a" von Rissen durchzogen und der Rand erscheint sehr unscharf.

[0080] Auch im Vergleich zu Bleikristallglas, welches üblicherweise für die Herstellung von Kunstobjekten durch Laserinnengravur verwendet wird ist die Überlegenheit der Abbildegenauigkeit von dotiertem PMMA bei der Laserinnengravur deutlich sichtbar.

[0081] Während bei **Abbildung 5** (Material aus Beispiel 1) das Punktwolkenmuster mit hoher Abbildegenauigkeit zu erkennen ist, wird im Bleikristallglas ein sehr unscharfes Linienmuster erhalten. **Abbildung 6** zeigt das Ergebnis der Innengravur in Bleikristallglas (gleiche Punktwolkendatei wie bei **Abbildung 5**).

[0082] Die herausragende Abbildegenauigkeit des dotierten PMMA wird auch in der 3. Dimension beobachtet.

[0083] **Abbildung 7** zeigt die Seitenansicht des Buchstaben "S" aus **Abbildung 5** (Material aus Beispiel 1). Ein Linienmuster aus ca. 10 Linien, die voneinander vollständig getrennt sind kann beobachtet werden.

[0084] **Abbildung 8** zeigt die gleiche Bildstruktur in dem Bleikristallblock. Die ca. 10 Linien sind deutlich breiter und stärker versetzt, als die Linien in **Abbildung 7**.

## Patentansprüche

1. Kunststoffformkörper mit im Inneren durch Laser-Innengravur erzeugten zwei- oder dreidimensionalen Bildstrukturen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffformkörper aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, wobei sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid für das zur Erzeugung der Bildstrukturen verwendete Laserlicht transparent ist.
2. Kunststoffformkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Partikelgröße der in dem Kunststoffmaterial enthaltenen Metalloxide 5 bis 100 nm beträgt.
3. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Metalloxiden 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Kunststoffmaterial, beträgt.
4. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** in dem Kunststoffmaterial als nanoskaliges Metalloxid dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, dotiertes Aluminiumoxid oder dotiertes Antimonoxid enthalten ist.
5. Kunststoffformkörper nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** in dem Kunststoffmaterial als nanoskaliges Metalloxid Indium-Zinnoxid, Antimon-Zinnoxid oder dotierte Indium- oder Antimon-Zinnoxide enthalten sind.
6. Kunststoffformkörper nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** in dem Kunststoffmaterial als nanoskaliges Metalloxid blaues Indium-Zinnoxid enthalten ist.
7. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen, Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikonen, Polyimiden, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, Polyphenylsulfid, Polyester, Polyethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen und chlor- oder fluorhaltigen Polymeren basiert.
8. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffmatrix auf Polymethylmethacrylat basiert.
9. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffmatrix auf Bisphenol-A-Polycarbonat basiert.
10. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffmatrix auf Polyamid basiert.
11. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffmatrix auf Cycloolefincopolymeren aus Norbornen und  $\alpha$ -Olefinen basiert.
12. Kunststoffformkörper nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das der Kunststoffformkörper für Laserlicht der Wellenlänge von 300 bis 1300 nm transparent ist.
13. Kunststoffformkörper nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das der Kunststoffformkörper für Laserlicht der Wellenlänge von 400 bis 800 nm transparent ist.

14. Kunststoffformkörper nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, das der Kunststoffformkörper für Laserlicht der Wellenlänge von 800 bis 1300 nm transparent ist.

5 15. Verfahren zur Erzeugung von zwei- oder dreidimensionalen Bildstrukturen im Inneren von Kunststoffformkörpern durch Laser-Innengravur, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Formkörper, die aus Kunststoffmaterialien bestehen, die einen Gehalt an nanoskaligen Metalloxiden mit Partikelgröße von 1 bis 500 nm aufweisen, mit Laserlicht für das sowohl das Kunststoffmaterial als auch das enthaltene Metalloxid transparent ist, bildgebend bestrahlt.

10 **Claims**

1. Plastic moulded bodies having two- or three-dimensional image structures produced in the interior through laser subsurface engraving, **characterized in that** the plastic moulded bodies consist of plastic materials including a content of nanoscale metal oxides having a particle size from 1 to 500 nm, wherein not only the plastic material but also the included metal oxide is transparent to the laser light used for producing the image structures.

2. Plastic moulded bodies according to Claim 1, **characterized in that** the particle size of the metal oxides included in the plastic material is 5 to 100 nm.

20 3. Plastic moulded bodies according to Claims 1 or 2, **characterized in that** the content of metal oxides is 0.0001% to 0.1% by weight, preferably 0.001% to 0.01% by weight, relative to the plastic material.

4. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 3, **characterized in that** doped indium oxide, doped tin oxide, doped zinc oxide, doped aluminium oxide or doped antimony oxide is included in the plastic material as nanoscale metal oxide.

5. Plastic moulded bodies according to Claim 4, **characterized in that** indium-tin oxide, antimony-tin oxide or doped indium- or antimony-tin oxides are included in the plastic material as nanoscale metal oxide.

30 6. Plastic moulded bodies according to Claim 5, **characterized in that** blue indium-tin oxide is included in the plastic material as nanoscale metal oxide.

7. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 6, **characterized in that** the plastic matrix is based on poly(meth)acrylate, polyamide, polyurethane, polyolefins, styrene polymers and styrene copolymers, polycarbonate, silicones, polyimides, polysulphone, polyether sulphone, polyketones, polyether ketones, polyphenylene sulphide, polyesters, polyethylene oxide, polyurethane, polyolefins and chlorinated or fluorinated polymers.

8. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 7, **characterized in that** the plastic matrix is based on polymethyl methacrylate.

9. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 7, **characterized in that** the plastic matrix is based on bisphenol A polycarbonate.

10. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 7, **characterized in that** the plastic matrix is based on polyamide.

11. Plastic moulded bodies according to Claims 1 to 7, **characterized in that** the plastic matrix is based on cyclo-olefinic copolymers made of norbornene and  $\alpha$ -olefins.

12. Plastic moulded body according to Claims 1 to 11, **characterized in that** the plastic moulded body is transparent to laser light with a wavelength of 300 to 1300 nm.

13. Plastic moulded body according to Claim 12, **characterized in that** the plastic moulded body is transparent to laser light with a wavelength of 400 to 800 nm.

14. Plastic moulded body according to Claim 12, **characterized in that** the plastic moulded body is transparent to laser light with a wavelength of 800 to 1300 nm.

15. Process for producing two- or three-dimensional image structures in the interior of plastic moulded bodies through

laser subsurface engraving, **characterized in that** moulded bodies consisting of plastic materials having a content of nanoscale metal oxides with particle size from 1 to 500 nm are imagingly irradiated with laser light to which not only the plastic material but also the included metal oxide is transparent.

5

## Revendications

1. Corps moulé en matière synthétique dans lequel des images structurées en deux ou trois dimensions sont formées par gravure intérieure au laser, **caractérisé en ce que** les corps moulés en matière synthétique sont constitués de matières synthétiques qui présentent une teneur en oxydes métalliques nanométriques en particules de 1 à 500 nm, tant la matière synthétique que l'oxyde métallique qu'elle contient étant transparents vis-à-vis de la lumière laser utilisée pour former les images structurées.
2. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la taille des particules d'oxydes métalliques que contient la matière synthétique est comprise entre 5 et 100 nm.
3. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la teneur en oxydes métalliques est de 0,0001 à 0,1 % en poids et de préférence de 0,001 à 0,01 % en poids par rapport à la matière synthétique.
4. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la matière synthétique contient comme oxyde métallique nanométrique de l'oxyde d'indium dopé, de l'oxyde d'étain dopé, de l'oxyde de zinc dopé, de l'oxyde d'aluminium dopé ou de l'oxyde d'antimoine dopé.
5. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la matière synthétique contient comme oxyde métallique nanométrique de l'oxyde d'étain et d'indium, de l'oxyde d'étain et d'antimoine ou de l'oxyde d'étain et d'indium ou d'antimoine dopé.
6. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la matière synthétique contient comme oxyde métallique nanométrique de l'oxyde bleu d'étain et d'indium.
7. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la matrice de matière synthétique est à base de poly(méth)acrylate, de polyamide, de polyuréthane, de polyoléfines, de polymères de styrène ou de copolymères de styrène, de polycarbonate, de silicones, de polyimides, de polysulfone, de polyéthersulfone, de polycétones, de polyéthercétones, de poly(sulfure de phénylène), de polyester, de poly(oxyde d'éthylène), de polyuréthane, de polyoléfines et de polymères chlorés ou fluorés.
8. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matrice de matière synthétique est à base de poly(méthacrylate de méthyle).
9. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matrice de matière synthétique est à base de bisphénol A-polycarbonate.
10. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matrice de matière synthétique est à base de polyamide.
11. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la matrice de matière synthétique est à base de copolymères de cyclooléfines constitués de norbornène et d' $\alpha$ -oléfines.
12. Corps moulé en matière synthétique selon les revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le corps moulé en matière synthétique est transparent à la lumière laser d'une longueur d'onde de 300 à 1 300 nm.
13. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le corps moulé en matière synthétique est transparent à la lumière laser d'une longueur d'onde de 400 à 800 nm.
14. Corps moulé en matière synthétique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le corps moulé en matière synthétique est transparent à la lumière laser d'une longueur d'onde de 800 à 1 300 nm.

55

## EP 1 856 199 B1

15. Procédé de formation d'images structurées en deux ou en trois dimensions à l'intérieur de corps moulés en matière synthétique, par gravure intérieure au laser, **caractérisé en ce que** l'on irradie en fonction d'un motif des corps moulés constitués de matières synthétiques qui contiennent des oxydes métalliques nanométriques en particules d'une taille de 1 à 500 nm avec de la lumière laser pour laquelle tant la matière synthétique que l'oxyde métallique qu'elle contient sont transparents.

5

10

15

20

25

30

35

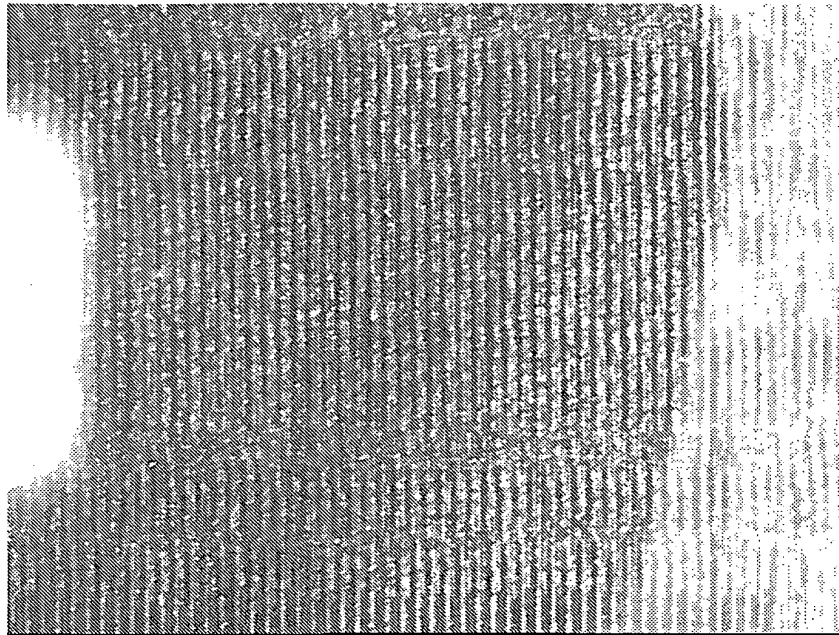
40

45

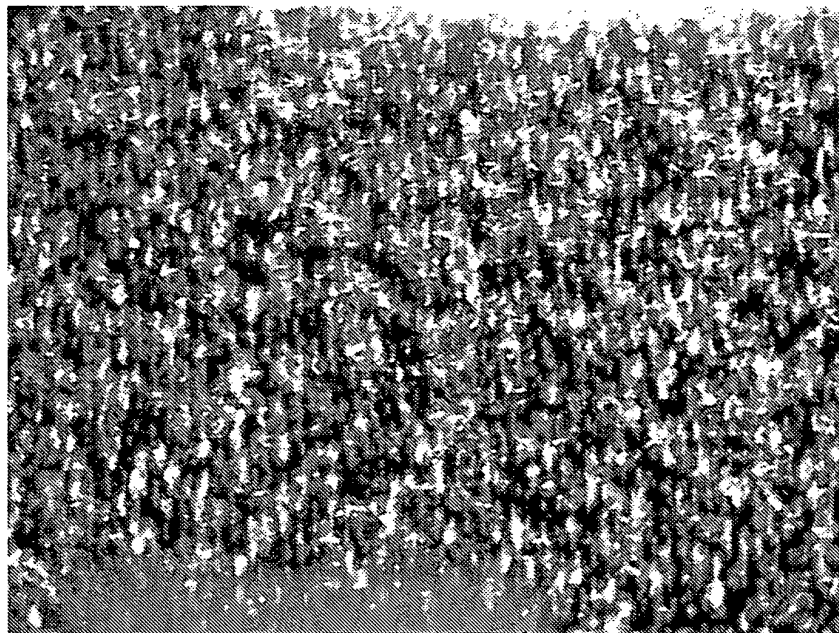
50

55

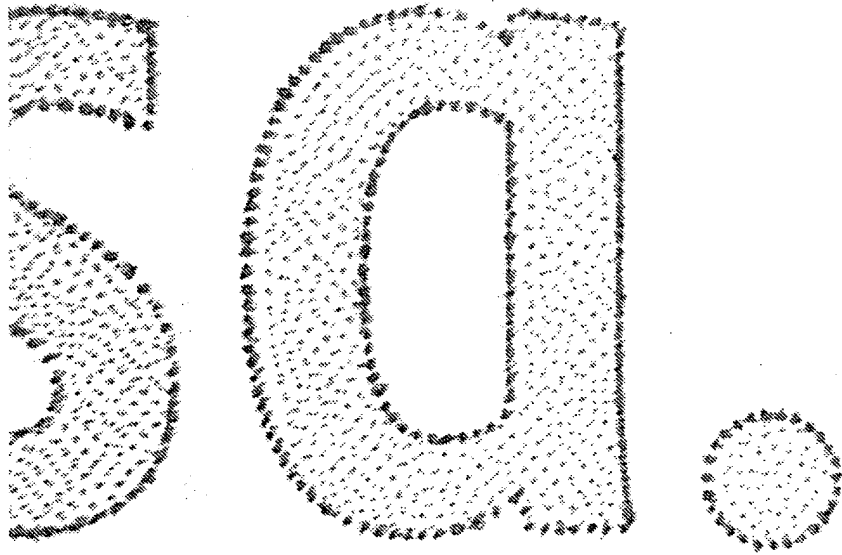
**Abb. 1**



**Abb. 2**



**Abb. 3**



**Abb. 4**



Abb. 5

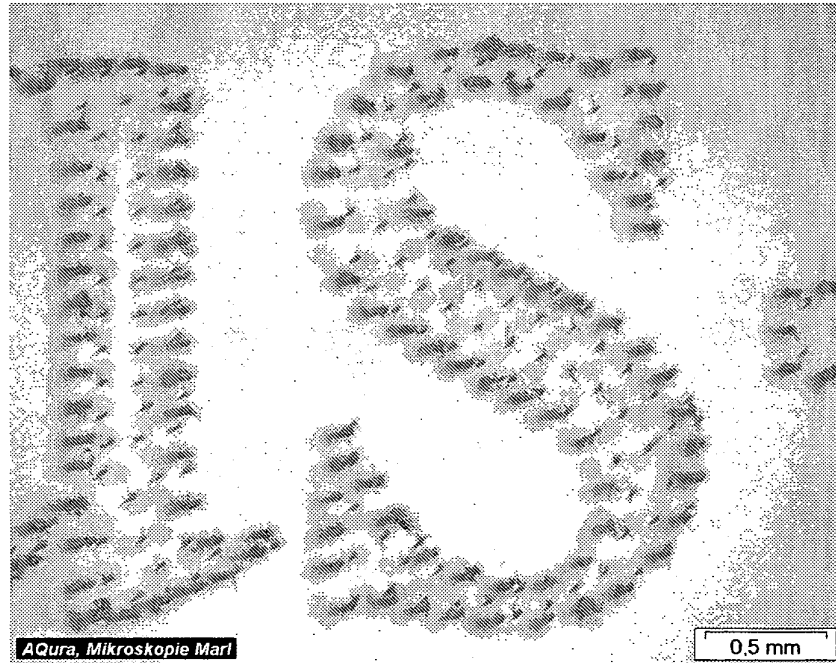


Abb. 6

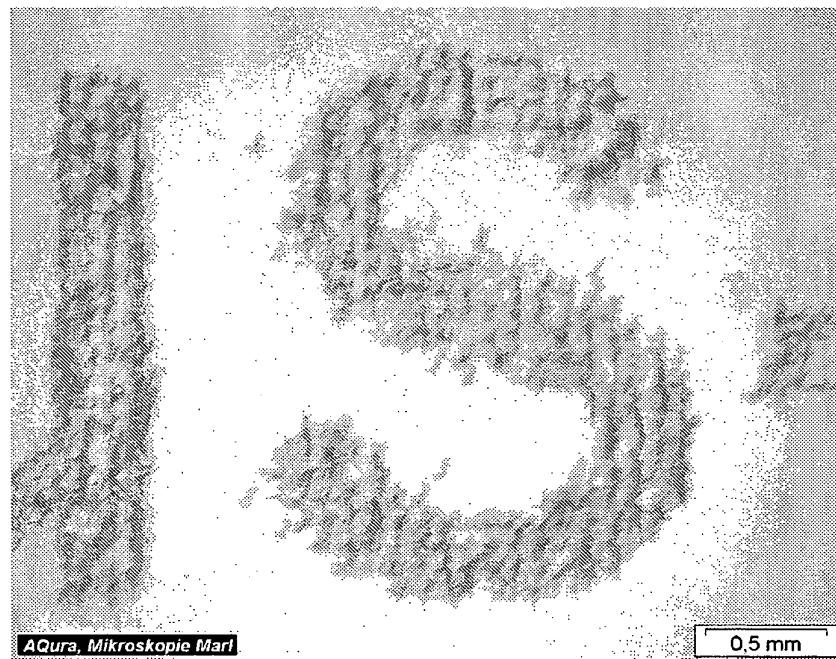


Abb. 7

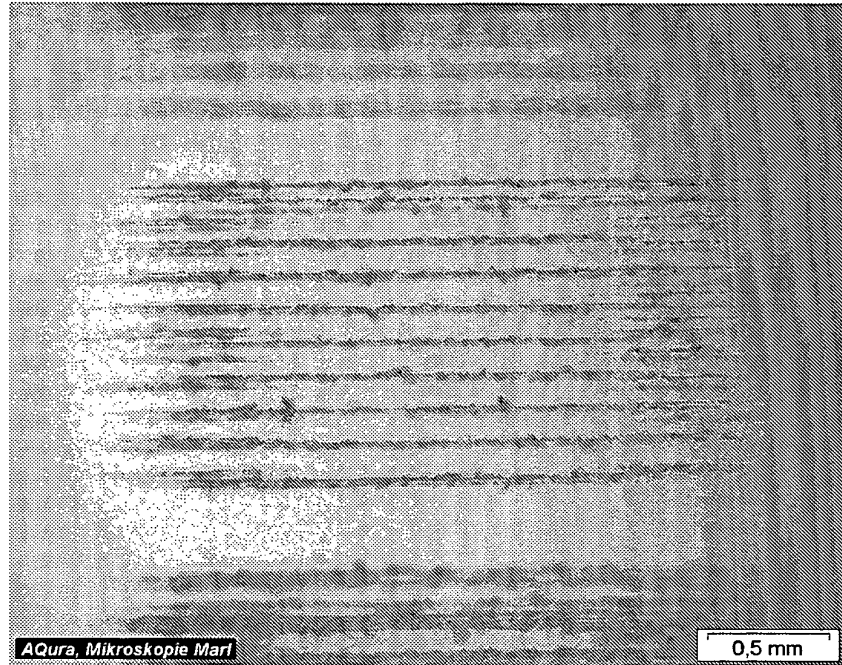
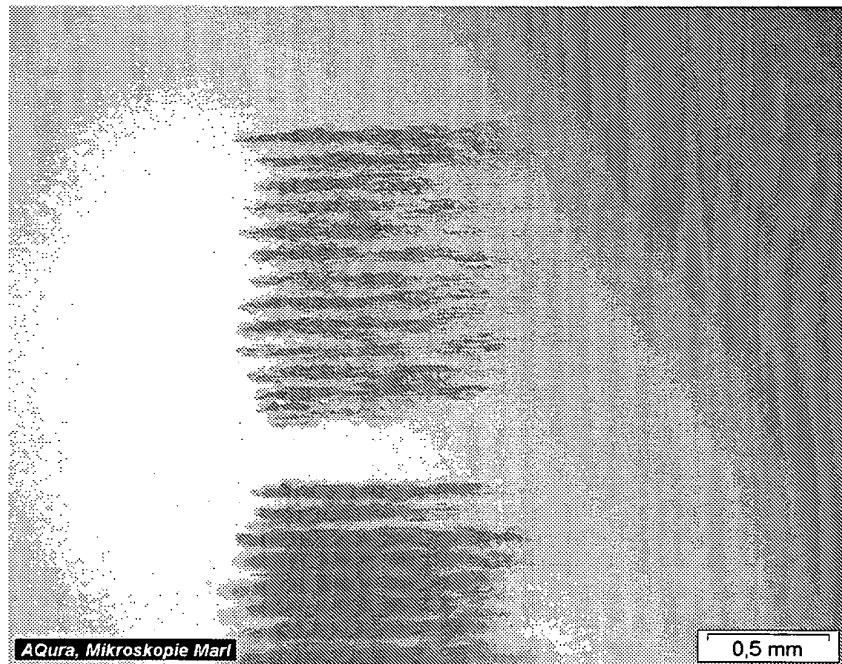


Abb. 8



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 202004003362 [0006]
- DE 102004010504 [0006]
- DE 4407547 [0007]
- US 5206496 A [0007]
- US 5761111 A [0018]
- US 6537479 B [0019]
- EP 1142830 A [0036]
- EP 1270511 A [0036]
- DE 10311645 [0036]
- DE 10022037 [0036]
- EP 0725100 A [0040]
- EP 0725101 A [0040]