

CH 677756 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 677756 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **B 41 M** 1/30
B 29 C 71/00
B 41 M 5/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳① Gesuchsnummer: 241/89

⑳③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑳② Anmeldungsdatum: 26.01.1989

⑳④ Patent erteilt: 28.06.1991

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1991

⑳⑦ Erfinder:
Hofmann, Manfred, Dr., Marly

⑵④ **Verfahren zur farbigen Laserbeschriftung von Kunststoffen.**

⑵⑦ Verfahren zur farbigen Laserbeschriftung von Kunststoffgegenständen umfassend die folgenden Schritte:

- a) Der zu beschriftende Gegenstand wird mit einem löslichen Kunststoff-Film enthaltend mindestens eine farbgebende Komponente überzogen;
- b) Der so überzogene Gegenstand wird einem kontinuierlichen Laserstrahl so ausgesetzt, dass der Film und die Oberfläche des Gegenstandes an den bestrahlten Stellen erweichen und die farbgebende Komponente in den Kunststoffgegenstand eindringt; und
- c) Der restliche unbestrahlte Film wird mit einem Lösungsmittel aufgelöst, so dass an den bestrahlten Stellen des Kunststoffgegenstandes eine visuelle farbige Kontrastmarkierung zurückbleibt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur farbigen Laserbeschriftung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form gemäss Patentanspruch 1.

5 Das Lasermarkieren von Kunststoffgegenständen mit einer Farbkontrastmarkierung an den bestrahlten Stellen des Materials ist bekannt.

10 So wird beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 036 680 vorgeschlagen, einen Gegenstand, von dem wenigstens ein Oberflächenteil aus einem synthetischen Kunstharzmaterial besteht, mit einem Laserstrahl einer bestimmten Intensität zu markieren. Das zu markierende Material enthält einen Farbstoff und eine siliziumhaltige anorganische Verbindung oder einen siliziumhaltigen Farbstoff, wobei sich der Farbstoff durch Laserbestrahlung zersetzt, was an den bestrahlten Stellen zur Bildung einer weissen Markierung mit gutem Farbkontrast gegenüber dem nicht bestrahlten farbigen Teil des Materials führt.

15 Es ist weiterhin auch bekannt, Kunststoffteile mit einer bunten Kontrastmarkierung zu beschriften. So werden gemäss der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 190 997 hochmolekulare organische Materialien in Form von Teilen, Folien oder Filmen beschriftet, wobei ein eine Verfärbung durch Laserbestrahlung verursachender Zusatzstoff, z.B. ein anorganisches und/oder organisches Pigment, verwendet wird. Dabei entsteht an der bestrahlten Stelle des Materials ein Farbumschlag, meistens nach schwarz, weiss oder beige.

20 Auch die japanische Patentanmeldung Sho 60 155 493 befasst sich mit der Laserbeschriftung von Kunststoffteilen oder -filmen mit bunter Kontrastmarkierung, wobei dem Kunststoff ein gelbes Eisenoxid, gegebenenfalls in Abmischung mit einem gelben, gelbstichig grünen oder roten Pigment, beigemischt wird. Durch Laserbestrahlung verfärbt sich das gelbe Eisenoxid an den bestrahlten Stellen rot, so dass rote, orange oder braune Markierungen entstehen.

25 Ferner werden in der japanischen Patentanmeldung No. 58 210 937 Kunststoffzusammensetzungen für die Laserbeschriftung vorgeschlagen, wobei dem Kunststoff zwei verschiedene Farbmittel beigemischt werden, von denen das eine bei der Laserbestrahlung abdampft, sich verfärbt oder ausbleicht und das andere unverändert bleibt, so dass eine farbige Kontrastmarkierung entsteht. Als Beispiele für sich verändernde Farbmittel sind dort einige organische Pigmente und Farbstoffe aufgeführt, währenddem als stabile Verbindungen einige anorganische Pigmente erwähnt sind. Welche Lasergeräte, -energie, -leistung, -wellenlänge und -pulsdauer hierfür anzuwenden sind, ist diesem Dokument nicht zu entnehmen.

30 Schliesslich wird im britischen Patent No. 1 353 063 ein Verfahren zur Lasermarkierung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Holz, Glas, Keramik oder Beton vorgeschlagen, wonach eine auf dem zu markierenden Gegenstand aufgetragene ungebundene lichtabsorbierende Schicht feiner Partikel mit einem Laser bestrahlt wird. Bei der Bestrahlung werden an den bestrahlten geschmolzenen Stellen die ungebunden aufgetragenen Partikel im Gegenstand festgehalten, und die restlichen nicht bestrahlten bzw. nicht befestigten Partikel werden dann auf übliche Art und Weise entfernt. Als Partikel können gemäss diesem Dokument anorganische oder organische Pigmente, Pigment-Harz-Gemische, eingefärbtes hochmolekulares Material oder Metallpulver eingesetzt werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass bei der Beschriftung die auf dem Gegenstand ungebunden aufgetragenen Partikel an den bestrahlten Stellen von der Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes oft weggeblasen werden, so dass keine deutliche Markierung erzeugt werden kann. Ausserdem ist das Aufbringen der Partikel in der Form einer gleichmässigen, dünnen Schicht, insbesondere auf nicht flachen Gegenständen, nicht einfach bzw. nicht leicht in die Praxis umzusetzen. Ferner müssen die beschichteten Gegenstände vor dem Beschriften äusserst vorsichtig behandelt werden, damit die Pulverschicht nicht beschädigt wird.

45 Die oben aufgeführten Verfahren bzw. Zusammensetzungen vermögen jedoch den heutigen Anforderungen der Praxis nicht immer zu genügen; meistens wird die Oberfläche des beschrifteten Materials an den bestrahlten Stellen stark beschädigt, was zu unerwünschten Rillen, Vertiefungen oder Verätzungen führt und darüber hinaus zu Markierungen ungenügender allgemeiner Qualitäten, wie ungenügende Abrieb- und Kratzfestigkeit, schlechte Beständigkeit gegen Chemikalien und Verschmutzung, und mit unsauberen Randzonen, führt. Ausserdem sind diese Laserbeschriftungsverfahren auf sehr wenige Farbnuancen beschränkt.

50 Es wurde nun ein Laserbeschriftungsverfahren gefunden, das eine frei programmierbare Markierung auf beliebigen Kunststoffgegenständen in praktisch beliebig wählbaren Farbnuancen erlaubt.

55 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur farbigen Laserbeschriftung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form, wonach a) der zu beschriftende Gegenstand mit einem löslichen Kunststoff-Film enthaltend mindestens eine farbgebende Komponente überzogen wird, b) der so überzogene Gegenstand einem kontinuierlichen Laserstrahl so ausgesetzt wird, dass der Laserstrahl entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes gerichtet wird, der Film und die benachbarte Oberfläche des Gegenstandes an den bestrahlten Stellen erweichen und die farbgebende Komponente in den Kunststoffgegenstand eindringt, und c) der restliche unbestrahlte Film dann mit einem Lösungsmittel aufgelöst wird, so dass an den bestrahlten Stellen des Kunststoffgegenstandes eine visuelle farbige Kontrastmarkierung zurückbleibt.

Der Kunststoffgegenstand kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Es kann sich z.B. um Kautschuk oder um abgewandelte Naturstoffe handeln, beispielsweise um Chlorkautschuk, oder um Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und besonders um vollsynthetische organische Polyplaste, das heisst um Kunststoffe, die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse dieser Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, die fluorhaltigen Polymere, wie Polytetrafluorethylen, ferner Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon, insbesondere ABS oder EVA; Polyester, insbesondere hochmolekulare Ester aromatischer Polycarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen; Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, wie Polyphenylenoxid, ferner Polyacetale, die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste; die unter dem Namen «Epoxyharze» bekannten Polyadditions- bzw. Polykondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit z.B. Diolen oder Polyphenolen, und ferner die als Lackharze verwendeten ungesättigten Polyester, wie beispielsweise Maleinatharze. Es sei betont, dass nicht nur die einheitlichen Verbindungen, sondern auch Gemische von Polyplasten, sowie Mischkondensate und Mischpolymerisate, wie z.B. solche auf Basis von Butadien, erfindungsgemäss verwendet werden können.

Für das erfindungsgemässe Verfahren besonders geeignete Kunststoffe sind Polyolefine, Polyvinylester, wie Polyvinylacetale, ferner Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, insbesondere Polyphenylenoxide, ferner Polyacetale, Phenoplaste, Aminoplaste oder Epoxyharze.

Der Kunststoffgegenstand kann ungefärbt, aber auch nach Wunsch gefärbt sein, wobei hierfür die vom Fachmann bekannten, geeigneten Farbstoffe verwendet werden können. Im Prinzip können hierfür alle nachstehend als farbgebende Komponente aufgeführten Farbstoffe verwendet werden.

Als erfindungsgemäss farbgebende Komponente kommen anorganische und organische Pigmente, sowie polymerlösliche Farbstoffe in Frage, insbesondere solche, die im sichtbaren Bereich absorbieren.

Beispiele von anorganischen Pigmenten sind Weisspigmente, wie Titandioxide (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Antimontrioxid, Zinksulfid, Lithopone, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder basisches Bleisilikat, ferner andere Metalloxide, wie Eisenoxide, Nickel-antimon-titanat, Chrom-antimon-titanat, Manganblau, Manganviolett, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau oder Ultramarinblau, Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfochromate, Molybdatorange und Molybdätrot, ferner Metallsulfide, wie Cadmiumsulfid, Arsendisulfid, Antimontrisulfid oder Cadmiumsulfoselenide, Zirkonsilikate, wie Zirkonvanadiumblau und Zirkonpräseodymgelb, sowie Russ oder Graphit.

Beispiele von organischen Pigmenten sind Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavanthron-, Benzanthron-, Phthalocyanin-, Perinon-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolpyrrol- oder Chinophthalonpigmente, ferner Metallkomplexe, z.B. von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, oder Metallsalze von Azoverbindungen.

Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Cyclohexylamino-, Arylamino-, Hydroxyamino- oder Phenylmercapto-anthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, ferner Fluoreszenzfarbstoffe, wie solche aus der Cumarin-, Naphthalimid-, Pyrazolin-, Acridin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Oxazin-, Thiazin- oder Benzthiazolreihe.

Die anorganischen und organischen Pigmente oder polymerlöslichen Farbstoffe können erfindungsgemäss einzeln oder als Gemische, zweckmässig mit oder ohne Pigmentzusätzen, verwendet werden. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass sie mit dem erfindungsgemäss verwendeten Kunststoff-Film verträglich sind.

Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Stearinsäure oder Behensäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Magnesiumstearat, Zinkstearat, Aluminiumstearat oder Magnesiumbehenat, ferner quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyethylenwachs, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C₁₂-C₁₈-Paraffindisulfonsäure oder Alkylphenole.

Erfindungsgemäss bevorzugte farbgebende Komponenten sind anorganische bunte Pigmente und Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon- oder Pyrrolpyrrolpigmente.

Erfindungsgemäss ganz bevorzugt sind hitzebeständige farbgebende Komponenten.

Typische Beispiele für anmeldungsgemässe farbgebende Komponenten sind Cu-Phthalocyanine, Mono- und Disazopigmente der Acetoacetarylid-, β -Oxynaphthoesäurearylid- und 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-5-reihe, ferner Metallsalze von sulfonierten Azo- β -oxynaphthoesäuren, Nickel-, Kobalt- oder Kupfer-Komplexpigmente, sowie hitzebeständige polymerlösliche Farbstoffe der Anthrachinonreihe.

Die farbgebende Komponente liegt zweckmässig im erfindungsgemäss in Frage kommenden Film in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Film, vor.

Ist der Kunststoffgegenstand bunt gefärbt, so entsteht in diesem Fall eine farbige Markierung bestehend aus der Mischfarbe der anmeldungsgemäss farbgebenden Komponente und des im Kunststoffgegenstand eingesetzten Farbmittels.

Der Kunststoff-Film kann ebenfalls natürlicher oder künstlicher Herkunft sein, wobei er aus Materialien in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel hergestellt werden kann. Es kann sich z.B. um abgewandelte Naturstoffe handeln, z.B. um Cellulosederivate, wie Celluloseester oder -ether, wie Nitrocellulose, Acetylcellulose, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat, Ethylcellulose, oder Gemische derartiger Stoffe, ferner Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäure-ester, insbesondere Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polyethylmethacrylat, Polybutylacrylat und Polyisobutylacrylat sowie Gemische davon, ferner Polyvinylpyrrolidon, Polyamide, Polyvinylmischpolymerisate, wie Polyvinylchlorid-Polyvinylacetat, spritlösliche Harze, wie z.B. Schellacke, ferner Harnstoff-Formaldehydharze, lufttrocknende Öle, z.B. Leinöle, Phenolharze, harzmodifizierte Phenolharze, Maleinsäureharze, Alkydharze, Ketonharze, Polyurethane, Epoxyharze, Polyester sowie Stärke-Derivate, wie Dextrin.

Der Kunststoff-Film kann auch aus Materialien in monomerer Form, wie z.B. monomere UV-härtende Acrylsäureester, hergestellt werden.

Erfindungsgemäss bevorzugte Filmmaterialien sind Nitrocellulose, Ethylcellulose, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat, Polyvinylbutyrat, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyurethan oder ein Epoxyharz.

Die Herstellung der Kunststoffgegenstände erfolgt nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise derart, dass man die benötigten Komponenten gegebenenfalls in Form von Masterbatches, z.B. das organische Material und die üblichen Zusätze unter Verwendung von Extrudern, Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das erhaltene Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Schleudern, Giessen, Extrudieren oder durch Spritzguss in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit, dem organischen Material vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können vor oder nach der Einverleibung der erfindungsgemäss in Frage kommenden farbgebenden Komponenten in die Polymeren eingearbeitet werden.

Je nach Verwendungszweck können ferner dem organischen Kunststoff noch weitere Stoffe zugefügt werden, wie beispielsweise Füllstoffe wie Kaolin, Glimmer, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Calcit und Dolomit, ferner Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Glasfasern oder Verarbeitungshilfsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich und dem Fachmann bekannt sind.

Der Aufbau des Kunststoff-Filmes auf dem Kunststoffgegenstand erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, indem z.B. eine Druckfarbe nach dem Hochdruck-, Tiefdruck-, Flachdruck- oder Siebdruck-Verfahren aufgebaut wird. So können z.B. das in Frage kommende Filmmaterial und die farbgebende Komponente gegebenenfalls zusammen mit weiteren Filmzusätzen in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst werden. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Das so homogenisiert eingefärbte Filmmaterial wird dann auf den zu beschriftenden Gegenstand nach einem der oben erwähnten Druck-Verfahren aufgetragen und getrocknet, und der erhaltene Film, zweckmässig mit einer Schichtdicke zwischen 5 und 50 μm , dann erfindungsgemäss beschriftet.

Das Auftragen des Filmes auf den Kunststoffgegenstand kann z.B. auch durch Rakeln, Schleudern, Tauchen, Spritzen oder Pinseln durchgeführt werden.

Es kann vorteilhaft sein, nur einen Teil des Gegenstandes mit dem Film zu überdecken, zweckmässigerweise nur diejenige Fläche, die für die Art und Grösse der Beschriftung notwendig ist.

Zur Beschriftung werden energiereiche Quellen, wie kontinuierliche Laser verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form der aufzubringenden Schriftzeichen auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Kontrastmarkierung entsteht. Zweckmässig steht das Beschriftungsgerät senkrecht zu der Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes.

Beispiele für Laser-Quellen sind Dauerstrichlaser, beispielsweise auf Basis von CW Nd:YAG-Lasern mit Frequenzvervielfacher, oder CW Ionen-Laser (Ar, Kr), oder allenfalls leistungsstarke Halbleiter-Laser, die direkt oder durch Frequenzverdopplung sichtbares Licht emittieren, ferner Gaslaser, wie CO₂-Laser.

Vorteilhafterweise werden Leistungsdichten von 1 Kilowatt pro cm² bis 100 Megawatt pro cm² eingesetzt.

Bevorzugt werden CO₂-Laser oder Argon-Ionenlaser im sichtbaren Spektralbereich verwendet.

In der folgenden Tabelle sind einige handelsübliche Laser aufgeführt, die erfindungsgemäss in Frage kommen können.

CH 677 756 A5

Tabelle		
Art/Vertreter	Kommerzielles Beispiel	Hauptwellenlänge (Nebenwellenlängen) [nm]
5	<u>Halbleiter Diodenlaser</u>	Spectra Physics SDL 2450
	<u>Halbleiter Diodenlaser Array</u> (mit Frequenzverdoppelung)	STANTEL Typ LF 100
10	<u>Gaslaser</u>	SYNRAD)
	CO ₂	Mod. 48)
		Andromeda SL-20)
15	<u>Ionenlaser</u>	
	Argon-Laser	Spectra Physics Mod 2020 oder Mod. 2016
20	<u>Festkörperlaser</u> (mit Frequenzverdoppler)	Spectra Physics Mod. 3000

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird beispielsweise mit einem kontinuierlichen CO₂-Laser bei etwa 4 Watt Leistung gearbeitet.

Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter, wie beispielsweise Leistung und Wellenlänge, erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Gegenstände.

Die optimale, zur Bestrahlung auszuwählende Wellenlänge ist diejenige, bei welcher der Film und der zu beschriftende Kunststoffgegenstand oder die farbgebende Komponente in einer Schichtdicke von ca. 50 Micron mehr als die Hälfte der Laserstrahlung absorbieren. Unter Erweichen versteht man sowohl den Zustand, bei welchem das Kunststoffmaterial weich wird, als auch den Zustand, bei welchem das Material geschmolzen ist.

Zur Beschriftung mit Lasern kommen im allgemeinen 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 Laserablenksystem gekoppelt, so dass der Gegenstand mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Sonderzeichen beschriftet werden kann.

Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung wird bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die Strahlableitung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch, mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung erlaubt eine äusserst flexible Beschriftung oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können.

Das Weglösen des Filmes an den Stellen, die nicht beschriftet wurden, erfolgt nach an und für sich bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Verwendung eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, in welchem der Kunststoff-Film gut löslich ist bzw. sich gut löst, dagegen der Kunststoffgegenstand nicht. Wässrig-alkalische Lösungen oder wässrig/alkoholische alkalische Lösungen können auch verwendet werden, z.B. mit carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat-Filmen. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Benzin, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, ferner Ketone, wie Cyclohexanon, Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Tetrahydrofuran, Glykolester und -ether, sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Heptan, n-Octan, n-Decan, n-Dodecan und Gemische derartiger Stoffe.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: Variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels Texteingabe über ein Bildschirmterminal, Textprogramme von Standardzeichen oder Sonderzeichen, wie Namenszüge, ferner Initialen und Widmungen, Identitätsmarken, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlnumerierung, Eingabe von Messgrössen, Eingabe eines gespeicherten Programms, Linienbeschriftung oder auch Dekorationen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Kunststoffgegenstände, wie beliebige -Formen, -Platten, -Folien sowie -Filme, beschriftet werden. Beispiele hierfür sind Bänder, Tafeln, Rohre und Profile, Tasten und mit Kunststoff umhüllte elektronische Bauteile.

Typische Anwendungsbeispiele sind die Beschriftung von Schaltern, Leiterplatten, gedruckten Schaltungen, aktiven und passiven elektronischen Komponenten, enkapsulierten Hochspannungstransformatoren, Steckdosen, Gehäusen, mechanischen Bestandteilen aus der Feintechnik und der Uhrenindustrie, Fahrzeugbestandteilen, Tastaturen, Bedienungsknöpfen, elektronischen Bauteilen, Kabeln, Rohren, Folien und Filmen, sowie Kreditkarten und Wertschriften.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht beliebige Kombinationen von Farbmarkierungen mit buntem Kontrast, welche nicht verwischt werden können und daher abrieb- und kratzfest sind. Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind ferner korrosionsbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig, und gut lesbar und haben saubere Randzonen. Ferner werden die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des so beschrifteten Gegenstandes praktisch nicht beeinträchtigt, wie beispielsweise die mechanische Festigkeit und die chemische Resistenz. Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Material ab. Sie beträgt üblicherweise weniger als 1 mm, oft um etwa 0,2 mm. Es sind somit Beschriftungen möglich, die von Auge erkennbar sind und die Festigkeitseigenschaften eines Werkstückes genügender Dicke nicht beeinträchtigen.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsteile.

Beispiele 1–3:

(Beschriftung eines Polyesters)

A) Herstellen einer Farbbeschichtung durch Auflösen eines Acrylatlackes ®MH 1263/4 (Mischung aus 40 g Cyclohexylmethacrylat, 80 g Butylacrylat, 40 g Methacrylsäure und 40 g Acrylsäure, die in einem Gemisch aus 30 ml Methylcellosolve und 300 ml Methylethylketon während 30 Stunden bei 80°C polymerisiert wird, danach in einer Mischung aus Ethanol/Wasser gefällt wird) in ®Dowanol PM (2-Methoxy-ethanol; entspricht einer 46% Acrylat-Lösung). 30 g dieser Lösung werden mit je 1,5 g eines Pigments gemäss untenstehender Liste während 3 Stunden bei 50°C auf dem Magnetrührer intensiv gemischt. Der erhaltene farbige lufttrocknende Lack wird mit einem Ziehstab für 12 µm Nassfilmdicke auf eine Thermoplast-Trägerplatte [®Crastin S600; Polyester; Ciba-Geigy AG] von 2 mm Dicke aufgetragen und während 1 Stunde bei 50°C getrocknet.

Verwendete Pigmente:

®Cromophtal Scharlach RN (C.I. Pigment Rot 166; Ciba-Geigy AG);

®Cromophtal Grün GFN (C.I. Pigment Grün 7; Ciba-Geigy AG);

®Mikrolith Blau 4G-WA (C.I. Pigment Blau 15:3; Ciba-Geigy AG).

B) Für die Beschriftung wird der Strahl eines Argon-Lasers (514 nm, 0,5 W Ausgangsleistung) mit einem Vektor-Beschriftungsgerät (®GRETAG 6210) fokussiert (Linsen-Brennweite 200 mm) und unter Computer-Steuerung mit einer Geschwindigkeit von 25 mm/s über die beschichtete Oberfläche der Thermoplast-Trägerplatte geführt.

C) Nach der Beschriftung wird die Platte in einer wässrig-alkalischen Lösung (1% Na₂CO₃ und 1% Ethanol) entwickelt (d.h. der unbestrahlte Film behandelt), bis sich der farbige Film an den unbeschrifteten Stellen vollständig abgelöst hat.

Es entsteht eine deutliche, dekorative Beschriftung in der ursprünglichen Farbe des verwendeten Pigmentes (scharlachrot, grün bzw. blau) auf dem weissen Hintergrund der Trägerplatte; die erhaltene Beschriftung ist gegen mässige mechanische Belastung und milde Lösungsmittel (Alkohol) resistent.

Beispiele 4–6:

Nach dem Verfahren von obigen Beispielen 1–3 werden anstelle von ®CRASTIN-Platten solche aus transparentem Polycarbonat beschichtet. Die Beschriftung und Entwicklung erfolgt analog zu Beispielen 1–3. Es entstehen die entsprechenden farbigen Markierungen auf dem transparenten Material, die entweder auf einem hellen Hintergrund oder im Durchlicht betrachtet werden können.

Beispiele 7–9:

Analog zu Beispielen 1–3 werden Platten präpariert, aber anstelle des Argon-Lasers wird ein Dauerstrich-CO₂-Laser (Wellenlänge 10,6 µm) verwendet. Es entstehen ebenfalls Beschriftungen in der Farbe des verwendeten Pigmentes auf weissem Hintergrund.

Patentansprüche

1. Verfahren zur farbigen Laserbeschriftung von Kunststoffgegenständen in an sich beliebiger Form, wonach a) der zu beschriftende Gegenstand mit einem löslichen Kunststoff-Film enthaltend mindestens eine farbgebende Komponente überzogen wird, b) der so überzogene Gegenstand einem kontinuierlichen Laserstrahl so ausgesetzt wird, dass der Laserstrahl entsprechend der Form der aufzubringenden Markierung auf die Oberfläche des zu markierenden Gegenstandes gerichtet wird, der Film und die benachbarte Oberfläche des Gegenstandes an den bestrahlten Stellen erweichen und die farbgebende Komponente in den Kunststoffgegenstand eindringt, und c) der restliche unbestrahlte Film dann mit einem Lösungsmittel aufgelöst wird, so dass an den bestrahlten Stellen des Kunststoffgegenstandes eine visuelle farbige Kontrastmarkierung zurückbleibt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach man kontinuierliches Laserlicht mit einem CO₂-Laser oder mit einem Argon-Ionenlaser im sichtbaren Spektralbereich erzeugt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach das Material des Kunststoffgegenstandes ein Polyolefin, Polyvinylester, Polyacrylsäure- oder Polymethacrylsäureester, Polyester, Polyamid, Polyimid, Polycarbonat, Polyurethan, Polyether, Polyacetal, Phenoplast, Aminoplast oder Epoxyharz ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach die farbgebende Komponente im sichtbaren Bereich absorbiert.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach die farbgebende Komponente ein anorganisches oder organisches Pigment oder ein polymerlöslicher Farbstoff ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, wonach das anorganische Pigment ein Weisspigment, ein Metalloxid, Berlinerblau, ein Bleichromat, Bleisulfochromat, Molybdatorange, Molybdatrof, Metallsulfid und ein Zirkonsilikat, Russ oder Graphit ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5, wonach das organische Pigment ein Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavanthron-, Benzanthron-, Phthalocyanin-, Perinon-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigment, ferner ein Metallkomplex oder ein Metallsalz von Azoverbindungen ist.

8. Verfahren gemäss Anspruch 5, wonach die farbgebende Komponente ein anorganisches buntes Pigment oder ein Metallkomplex von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, oder ein Azo-, Azomethin-, Methin-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon- oder Pyrrolopyrrolpigment ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach der polymerlösliche Farbstoff ein Dispersionsfarbstoff der Anthrachinonreihe, ein Metallkomplex von Azofarbstoffen, oder ein Fluoreszenzfarbstoff aus der Cumarin-, Naphthalimid-, Pyrazolin-, Acridin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Oxazin-, Thiazin- oder Benzthiazolreihe ist.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, wonach die farbgebende Komponente in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den getrockneten Film, eingesetzt wird.

30

35

40

45

50

55

60

65