

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.022

黑色PA6材料的激光标记性能

周雷^{1,2}

(1.重庆科聚孚新材料有限责任公司,重庆 401332; 2.中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400039)

摘要: 为研究黑色尼龙6 (PA6) 材料的激光标记性能,以PA6为基体树脂,炭黑为着色剂和激光吸收助剂,通过双螺杆挤出机熔融共混制备黑色PA6材料。使用光纤激光打标机对黑色PA6材料进行激光标记,通过分光光度仪测试未标记与已标记区域色差 ΔL 值和肉眼观察评价黑色PA6材料的标记效果。研究了不同炭黑添加量和炭黑粒径对PA6材料黑度和激光标记效果的影响,同时研究激光标记工艺对黑色PA6材料激光标记效果的影响。结果显示:随炭黑含量的增加,PA6材料黑度 L 值先越来越小后趋于平衡,而激光标记效果先逐渐变好,再慢慢变差,炭黑的最优添加量在0.1%~0.2%;随炭黑粒径的增加,黑色PA6材料的黑度 L 值先变小后变大,激光标记效果 ΔL 值先变好后变差,炭黑添加量越多,粒径的影响就越小;激光标记仪的工艺参数(速度、功率、频率)影响黑色PA6材料的激光标记效果,其中速度和功率的影响最大;炭黑添加质量分数为0.1%时,速度、功率对激光标记效果的影响最敏感,工艺调整空间大,而炭黑的添加量多时,工艺对黑色PA6材料的激光标记敏感度降低。

关键词: 激光标记;激光标记工艺;尼龙6;炭黑;炭黑粒径

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0154-06

Laser engraving performance of black PA6 material

ZHOU Lei^{1,2}

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd, Chongqing 401332, China;

2. Chongqing Research Institute co. Ltd of China Coal Technology & Engineering Group Corporation, Chongqing 400039, China)

Abstract : In order to study the laser marking performance of black nylon6 (PA6) material, PA6 was used as the matrix resin, carbon black as the colorant and laser absorption additive, and black PA6 material was prepared by melt blending by using a twin-screw extruder. A fiber laser marking machine was used to laser mark black PA6 material, and evaluate the marking effect of black PA6 material by measuring the color difference ΔL value between unmarked and marked areas using a spectrophotometer and observing it with the naked eye. The effects of different amounts and particle sizes of carbon black on the blackness and laser marking effect of PA6 materials were studied, and the influence of laser marking technology on the laser marking effect of black PA6 materials was also investigated. The results show that with the increase of carbon black content, the blackness L value of PA6 material first decreases and then tends to balance, while the laser marking effect gradually improves and then gradually deteriorates. The optimal amount of carbon black added is between 0.1%-0.2%. As the particle size of carbon black increases, the blackness L value of black PA6 material first decreases and then increases, and the laser marking effect ΔL value first improves and then deteriorates. The more carbon black is added, the smaller the impact of particle size. The process parameters (speed, power, frequency) of the laser marking instrument affect the laser marking effect of black PA6 material, with speed and power having the greatest impact. When the amount of carbon black added is 0.1%, the effect of speed and power on laser marking is most sensitive, and there is a large space for process adjustment. However, when the amount of carbon black added is high, the sensitivity of the process to laser marking of black PA6 material decreases.

Keywords : laser engraving ; laser carving process ; nylon6 ; carbon black ; carbon black particle size

基金项目: 天地科技股份有限公司科技创新创业资金专项项目 (2024-TD-ZD021-02)

通信作者: 周雷, 硕士研究生, 副研究员, 研究方向为高分子材料的高性能化研究

收稿日期: 2024-06-03

引用格式: 周雷. 黑色PA6材料的激光标记性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 154-159.

ZHOU Lei. Laser engraving performance of black PA6 material[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 154-159.

尼龙6(PA6)材料具有力学强度高、韧性好、抗压抗拉、耐化学腐蚀、耐磨等特点,被广泛应用于汽车、通用机械、电子电气、仪器仪表、家用电器及办公仪器等领域。激光标记是一种新型标记方法,利用高能量激光照射在目标物的表面使其发生物理或化学的变化,导致目标表面的光反射特性变化,从而获得可见的文字、图形、符号、条形码或图像等。激光标记广泛应用于塑料领域^[1],可以在塑料上实现黑标记白^[2]、白标记黑^[3]和标记彩色^[4-5]。

针对塑料激光标记的研究,学者们在激光标记工艺^[6-7]、激光标记机理^[8]、颜料色母^[9-10]、激光标记助剂^[11-12]等方向展开研究。应杰等^[13]研究了激光打标速度、功率以及频率对白色阻燃聚碳酸酯打标效果的影响,发现选择合适的打标工艺有助于提高聚碳酸酯的打标效果。左立增等^[14]研究了色粉对聚丙烯材料激光打标效果的影响,发现酞青蓝、酞青绿和钛白粉均对激光打标具有两面性,少量添加可减弱激光打标效果,含量提高又减弱对激光打标效果的影响,而炭黑含量越高,打标效果越差。吴青青等^[15]研究了不同色母粒对玻纤增强聚对苯二酸丁二酯(PBT)激光吸收特性及打标效果的影响,发现纯PBT无法产生烧蚀,色母加入后PBT可以激光烧蚀,色母含量越高,PBT烧蚀越严重。曹峥等^[16]发明了一种可激光标记的有机-无机聚丙烯复合材料及其制备方法与应用,通过对氮化硼(BN)进行表面改性得到激光标识助剂氮化硼纳米片(BNNS-OH),制备出激光标记性能优异的聚丙烯复合材料。周涛等^[17]发明提供了一种核壳结构激光标记添加剂及其制备方法与应用,激光标记添加剂为核壳结构微球,核为激光吸收剂,壳为易碳化聚合物,激光标记的效果得到显著提升;韩笑等^[18]发明一种可紫外近红外激光标记的复合材料,复合材料呈微球状,其结构与西瓜相似,易于炭化的高分子是“西瓜肉”,而石墨烯/二氧化钛充当微球的“西瓜种子”分散在微球内部,比传统激光吸收剂效率高。

黑色复合材料常添加专用的黑色激光标记助剂,实现黑标记白的效果,但是黑色激光标记助剂普遍比较昂贵,导致增加了很多的生产成本^[19]。炭黑能吸收激光束的能量,也能使PA6材料烧蚀,炭黑也可以作为激光标记助剂。笔者通过只添加炭黑制备黑色PA6材料,考察了炭黑添加量、炭黑粒径和激光标记工艺对PA6材料激光标记效果的影响,在

选择合适的添加量及粒径范围炭黑,结合相适应的激光标记工艺,实现了黑色PA6材料的可标记性,为制备高性价比激光标记黑色PA6材料提供一种方案。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: M2400, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

抗氧剂: H10, 德国布鲁格曼公司;

炭黑: 660R, 美国卡博特公司;

炭黑: C, Z, X, 成都添彩化工有限公司;

白油: 50号, 重庆佰仕多化工有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: SHR-10A, 张家港市曙光机械厂;

双螺杆挤出机: TSSJ-25/32, 成都晨光化工研究院;

塑料注塑成型机: HDX50, 宁波市海达塑料机械有限公司;

光纤激光打标机: JL-GY30, 激光波长 1 064 nm, 额定功率 500 W, 重庆巨霖科技有限公司;

激光粒径分布仪: BT-9300SE, 丹东百特仪器有限公司;

分光光度仪: Ci6X, 爱色丽(上海)色彩科技有限公司。

1.3 试样制备

按照表1配方称取PA6、炭黑、抗氧剂、白油,用高搅机混合均匀,添加到双螺杆中共混造粒、烘干制得黑色PA6材料,挤出温度230~240℃,转速250~300 r/min;将黑色PA6材料110℃烘4 h,用注塑机注塑成90 mm×55 mm平板,注塑温度240~250℃。

1.4 测试与表征

炭黑粒径表征: 采用激光粒径分布仪,介质酒精,超声波分散5 min,体积分布法。

黑度表征: 采用分光光度仪,SCI模式,测试平板的L值,L值代表黑白,数字越小,黑度越高。

激光标记性能表征: 用光纤激光打标机对平板进行二维码标记,采用分光光度仪测试平板未标记(标准)与已激光标记区域色差 ΔL 值,SCI模式, ΔL 值越大,表示激光标记越明显,效果越好;同时,通过眼睛观察,分辨激光标记效果。

表 1 黑色 PA6 材料的实验配方
Tab. 1 Experimental formula for black PA6 material

Number	PA6	Carbon black	Antioxidants	White oil
%				
1	99.45	0	0.5	0.05
2	99.44	660R 0.01	0.5	0.05
3	99.42	660R 0.03	0.5	0.05
4	99.40	660R 0.05	0.5	0.05
5	99.35	660R 0.1	0.5	0.05
6	99.25	660R 0.2	0.5	0.05
7	99.15	660R 0.3	0.5	0.05
8	99.05	660R 0.4	0.5	0.05
9	98.95	660R 0.5	0.5	0.05
10	98.45	660R 1.0	0.5	0.05
11	99.35	X 0.1	0.5	0.05
12	99.25	X 0.2	0.5	0.05
13	99.15	X 0.3	0.5	0.05
14	99.35	Z 0.1	0.5	0.05
15	99.25	Z 0.2	0.5	0.05
16	99.15	Z 0.3	0.5	0.05
17	99.35	C 0.1	0.5	0.05
18	99.25	C 0.2	0.5	0.05
19	99.15	C 0.3	0.5	0.05

2 结果与讨论

2.1 炭黑含量对 PA6 材料的黑度和标记性能的研究

炭黑是塑料最常用和最高效的黑色着色剂,同时也是高效的激光吸收剂,不同含量的炭黑影响 PA6 材料的黑度和激光标记效果。图 1 为炭黑(660R)含量对 PA6 材料黑度 L 值和激光标记性能 ΔL 值的影响,图 2 为不同炭黑(660R)含量 PA6 材料的激光标记效果。

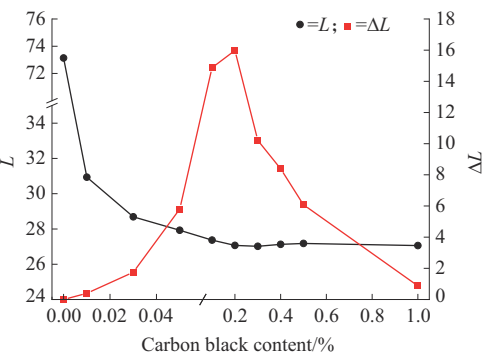


图 1 炭黑含量对 PA6 材料的 L 值和激光标记性能 ΔL 值的影响
Fig. 1 Influence of carbon black content on the blackness L value and laser marking performance ΔL value of PA6 materials

从图 1 可知,炭黑的添加量逐渐增加,PA6 材料先越来越黑后趋于平衡, L 值先越来越小后变化不大;当炭黑添加量 $\geq 0.1\%$,PA6 材料的黑度变化不大, L 值在 27 附近。针对色激光标记效果,随着炭黑添加量的逐渐增加,黑色 PA6 材料的激光标记效果

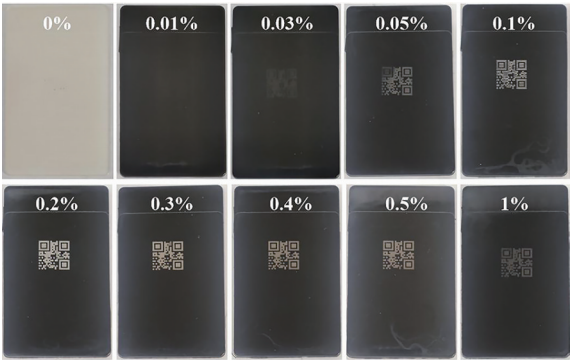


图 2 不同炭黑含量 PA6 材料的激光标记效果
Fig. 2 Laser labeling effect of PA6 materials with different carbon black contents

先逐渐变好,再慢慢变差, ΔL 值先变大后变小;没有添加炭黑时,PA6 材料不吸收激光能量,激光标记不上;炭黑添加量过少时,炭黑在 PA6 材料中分布很少,炭黑吸收激光过少,不足以使 PA6 碳化发泡,导致激光标记不明显;炭黑添加量过多时,炭黑吸收大量的激光,使 PA6 过度碳化,导致激光标记变黑。从图 2 观察的激光标记效果也验证了同样的规律。黑色 PA6 材料的炭黑最佳添加量在 $0.1\% \sim 0.2\%$,激光标记效果最优,过多炭黑不会提高材料的黑度。

2.2 炭黑粒径对 PA6 材料的黑度和标记性能的研究

炭黑的粒径影响炭黑在 PA6 材料中的分布,进一步影响 PA6 材料的黑度和激光标记性能,表 2 选择测试了不同粒径的 4 种炭黑,图 3 ~ 图 5 研究了不同炭黑粒径对 PA6 材料的黑度和激光标记效果的影响。

表 2 炭黑粒径分布
Tab. 2 Carbon black particle size distribution

Particle size	Carbonblack model			
	X	Z	660R	C
$D_{50}/\mu\text{m}$	1.3	4.2	4.8	6.9
$D_{90}/\mu\text{m}$	4.0	7.5	9.4	11.2
$D_{98}/\mu\text{m}$	6.8	10.4	13.6	18.5

Notes: D_{50} : 50% of the particles have a particle size smaller than this size; D_{90} : 90% of the particles have a particle size smaller than this size; D_{98} : 98% of the particles have a particle size smaller than this size.

从图 3、图 4 可知,对比了添加量分别为 0.1% , 0.2% , 0.3% 的不同粒径炭黑的 PA6 材料的黑度 L 值和激光标记效果 ΔL 值,随着炭黑粒径的增加,黑色 PA6 材料的黑度 L 值先变小后变大,激光标记效果 ΔL 值先变大后变小,当炭黑添加量越多时,炭黑粒径的影响导致的变化趋势会逐渐变小。炭黑非常细时,团聚现象使其在 PA6 材料中分散困难,炭黑在

PA6材料中分布不均,导致黑度降低和激光标记效果变差;当炭黑粒径过大时,相同含量的炭黑在PA6材料中分布越少,也会降低PA6材料黑度和激光标记效果。当炭黑的添加量足够多时,粒径对PA6材料的黑度和激光标记影响变小,从图5中的激光标记图中也可以看出这一规律。因此,炭黑粒径适中, D_{98} 在10 μm 左右,利于在PA6材料中分散分布,对黑色PA6材料的激光标记效果最好。

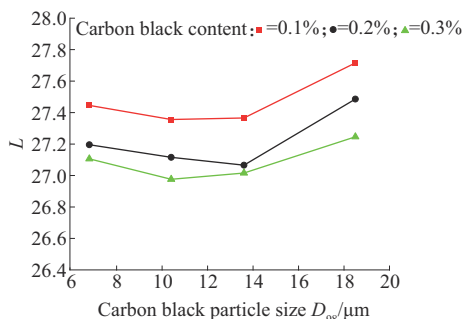


图3 炭黑粒径对PA6材料黑度L值的影响

Fig. 3 Effect of carbon black particle size on the blackness L value of PA6 material

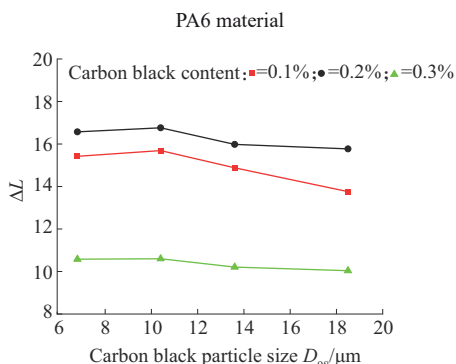


图4 炭黑粒径对PA6材料激光标记性能 ΔL 值的影响

Fig. 4 Effect of carbon black particle size on the ΔL value of laser labeling performance of PA6 materials

2.3 激光标记工艺对PA6材料标记效果的研究

激光标记工艺参数对PA6材料的标记效果至关重要,标记速度反映激光运动速度,功率体现了输出激光的能量大小,频率决定了激光每秒钟发射出的脉冲数量。激光标记工艺参数决定了激光在黑色PA6材料局部的接触时间、能力和次数,影响做PA6材料激光标记效果。

2.3.1 激光标记速度的影响

图6、图7为相同功率20%、频率30 Hz时,不同速度下黑色PA6材料的激光标记效果。从图中可知,炭黑添加质量分数为0.1%时,标记速度越快,激光标记效果逐渐变差, ΔL 值逐渐变小;炭黑添加量为0.2%时,随着标记速度的增加,激光标记效果先



图5 不同炭黑粒径PA6材料的激光标记效果

Fig. 5 Laser labeling effect of PA6 materials with different carbon black particle sizes

变好再变差, ΔL 值先增大后变小;炭黑添加量为0.3%时,标记速度越快,激光标记效果缓慢增大, ΔL 值缓慢增大;炭黑添加量越低,标记速度的影响越敏感。炭黑添加量决定了炭黑在PA6材料中分布多少,标记速度决定了炭黑吸收激光多少。炭黑添加过多过少,标记速度过快过慢,都会影响炭黑吸收激光过多过少,导致PA6碳化发泡过多过少,使得激光标记效果不好。

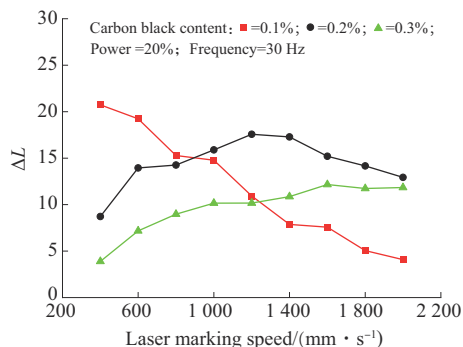


图6 激光标记速度对PA6材料标记性能 ΔL 值的影响

Fig. 6 Influence of laser marking speed on the labeling performance ΔL value of PA6 material

2.3.2 激光标记功率的影响

图8、图9为相同速度1 000 mm/s、频率30 Hz时,不同功率下黑色PA6材料的激光标记效果。从图中可知,炭黑添加质量分数为0.1%时,标记功率越大,激光标记效果先变化后变差, ΔL 值先增大后变小,当功率为50%,激光标记效果最好, ΔL 值为28.39。炭黑添加质量分数为0.2%,0.3%时,随着标

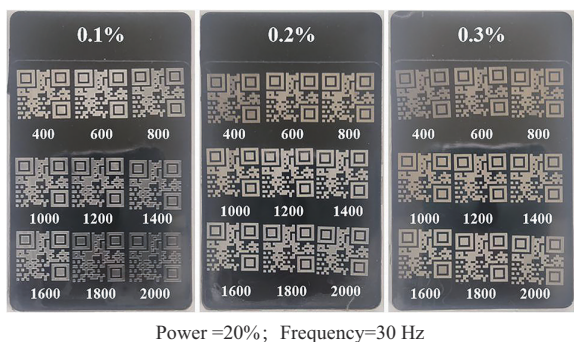


Fig.7 Marking effect of PA6 material with different laser speeds

图7 不同激光速度时PA6材料的标记效果

记功率增加,激光标记效果变差, ΔL 值变小。标记功率越大,炭黑添加量越多,炭黑吸收能量越多,PA6越容易碳化,导致激光标记效果变差,当炭黑添加量低时,功率低导致炭黑没有吸收足够的能量使激光标记效果差。

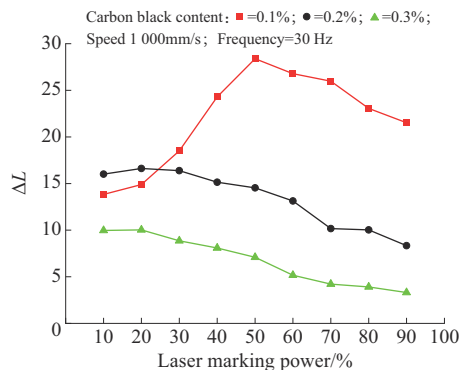


图8 激光功率对PA6材料标记性能 ΔL 值的影响

Fig. 8 Influence of laser power on the labeling performance ΔL value of PA6 material

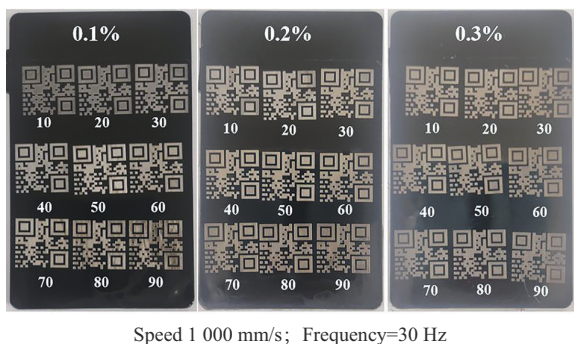


图9 不同激光功率PA6材料的标记效果

Fig. 9 Labeling effect of PA6 materials with different laser powers

2.3.3 激光标记频率的影响

图10、图11为相同速度1000 mm/s、功率20%时,不同频率下黑色PA6材料的激光标记效果。从图中可知,频率对黑色PA6材料的激光标记效果影响不大;炭黑添加质量分数为0.1%,0.2%,0.3%时,

随着频率增加,激光标记效果先轻微变好后变差,再趋于平衡, ΔL 值先增大后变小,频率在40 Hz时激光标记效果最好。频率为激光每秒钟发射出的脉冲数量,合适的频率可以让炭黑吸收合适的能量,频率高低都会影响炭黑的能量吸收,导致激光标记效果不好。

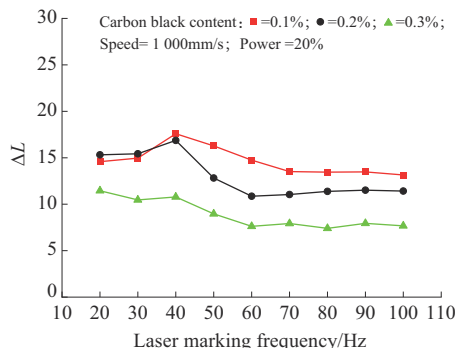


图10 激光频率对PA6材料标记性能 ΔL 值的影响

Fig. 10 Influence of laser frequency on the labeling performance ΔL value of PA6 material

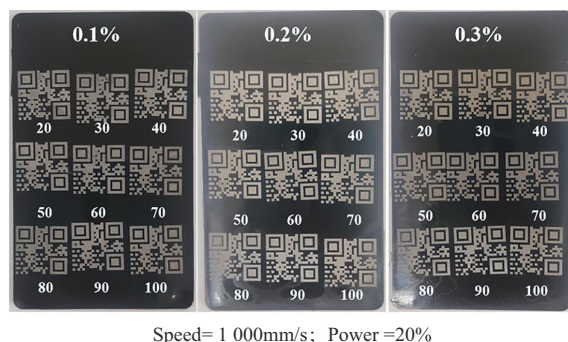


图11 不同激光频率时PA6材料的标记效果

Fig. 11 Labeling effect of PA6 materials with different laser frequencies

3 结论

(1)随炭黑的添加量逐渐增加,PA6材料黑度和 L 值先越来越黑后趋于平衡,当炭黑添加质量分数 $\geq 0.1\%$, L 值达到极限;而激光标记效果先逐渐变好,再慢慢变差, ΔL 值先变大后先变小,炭黑的最佳添加量在0.1%~0.2%。

(2)随着炭黑粒径的增加,黑色PA6材料的黑度 L 值先变小后变大,激光标记效果先变好后变差, ΔL 值先变大后变小。炭黑添加量越多,粒径的影响就越小,炭黑粒径的过大过小都会影响炭黑在PA6材料中的分布分散,炭黑的适宜粒径 D_{98} 在10 μm 左右。

(3)激光标记仪的工艺参数(速度、功率、频率)影响炭黑吸收能量的多少,进而影响黑色PA6材料的激光标记效果,速度和功率的影响最大。炭黑添加

量少(0.1%)时,速度、功率对激光标记效果的影响最敏感,工艺调整空间大;而炭黑的添加量过多时,工艺对黑色PA6材料的激光标记敏感度降低。

参考文献

- [1] 杨红伟,单盼盼,倪亚茹,等.激光在塑料加工中的应用[J].现代塑料加工应用,2021,33(6):52-55.
YANG Hongwei, SHAN Panpan, NI Yaru, et al. The application of laser in plastic processing[J]. Modern Plastic Processing and Applications, 2021, 33(6):52-55.
- [2] 刘鹏,雷周桥,孙阳昆,等.一种用于激光标记的树脂组合物及其制备方法和应用: ZL202211594762. X[P].2022-12-13.
LIU Peng, LEI Zhouqiao, SUN Yangkun, et al. A resin composition for laser marking and its preparation method and application: ZL202211594762. X[P].2022-12-13.
- [3] 杨菁菁,欧军飞,向萌,等.聚偏氟乙烯/三氧化二锡复合材料的制备及其激光标记性能研究[J].塑料科技,2022(1):49-52.
YANG Jingjing, OU Junfei, XIANG Meng, et al. Study on preparation of polyvinylidene fluoride/antimony trioxide composite material and its laser marking performance[J]. Plastics Science and Technology, 2022(1):49-52.
- [4] 左泽强,敬新柯,何勇刚,等.一种蓝色激光打标的黑色ABS材料及其制备方法和应用: ZL202210096581.8[P].2022-01-26.
ZUO Zeqiang, JING Xinke, HE Yonggang, et al. A black ABS material with blue laser marking and its preparation method and application: ZL202210096581.8[P].2022-01-26.
- [5] 左泽强,陶四平,敬新柯,等.一种红色激光打标的高亮黑ABS材料及其制备方法和应用: ZL202210095063.4[P].2022-01-26.
ZUO Zeqiang, TAO Siping, JING Xinke, et al. A bright black ABS material with red laser marking and its preparation method and application: ZL202210095063.4[P]. 2022-01-26.
- [6] 叶士兵,张超,谭麟,等.黑色玻纤增强尼龙6激光标记工艺及配方设计[J].工程塑料应用,2018,46(2):53-59.
YE Shibing, ZHANG Chao, TAN Lin, et al. Technology and formula design of laser marking of black glass-fiber-reinforced PA6 [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):53-59.
- [7] 张俊杰,成骏峰,吴盾,等.四氧化三铁衬底诱导热塑性聚氨酯的激光标记性能研究[J].塑料科技,2023,51(12):49-52.
ZHANG Junjie, CHENG Junfeng, WU Dun, et al. Study on laser marking properties of thermoplastic polyurethane induced by ferrosferic oxide substrate[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(12):49-52.
- [8] 陶圣熹,夏艳平,刘春林,等.纳米Ag含量对石墨烯微片/尼龙6复合材料激光标记性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(11):2 987-2 993.
TAO Shengxi, XIA Yanping, LIU Chunlin, et al. Effect of nano Ag content on laser marking properties of graphene microchip/PA6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2 987-2 993.
- [9] 左立增,夏建盟,陈延安,等.一种深色可激光标记母粒及其制备方法: ZL202011057146.1[P].2020-09-30.
ZUO Lizeng, XIA Jianmeng, CHEN Yanan, et al. A dark laser labeled masterbatch and its preparation method: ZL202011057146.1 [P].2020-09-30.
- [10] 云剑,熊江.一种含有有机着色剂的无卤阻燃激光标记材料: ZL202110247224.2[P].2021-03-05.
YUN Jian, XIONG Jiang. A halogen-free flame retardant laser marking material containing organic colorants: ZL202110247224.2 [P].2021-03-05.
- [11] 安朋,张超,丁正亚,等.可激光标记、高抗冲长玻璃纤维增强聚丙烯的应用研究[J].塑料工业,2020,48(11):142-146.
AN Peng, ZHANG Chao, DING Zhengya, et al. Study on application of laser marking and high impact long glass fiber reinforced PP[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(11):142-146.
- [12] 刘斌,朱永,东为富,等.镭雕聚丙烯材料的制备与性能分析[J].工具技术,2019,53(5):99-100.
LIU Bin, ZHU Yong, DONG Weifu, et al. Preparation and property of colored laser engraving polypropylene materials[J]. Tool Technology, 2019, 53(5):99-100.
- [13] 应杰,邱琪浩,周志峰,等.打标工艺参数对阻燃聚碳酸酯打标效果的影响[J].塑料工业,2022,50(S1):146-149.
YING Jie, QIU Qihao, ZHOU Zhifeng, et al. Influences of marking process parameters on marking performance offlame retardant polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(S1): 146-149.
- [14] 左立增,陈延安,陈桂吉,等.色粉对聚丙烯复合材料激光打标的影响[J].工程塑料应用,2021,49(1):70-74.
ZUO Lizheng, CHEN Yanan, CHEN Guiji, et al. Effects of pigments on laser marking properties of polypropylene based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 70-74.
- [15] 吴青青,王虎杰,康洋涛.色母对玻纤增强PBT激光吸收特性及打标效果的影响[J].工程塑料应用,2023,51(5):141-146.
WU Qingqing, WANG Hujie, KANG Yangtao. Effect of masterbatch on laser absorption and laser marking of glass fiber reinforced PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 141-146.
- [16] 曹峥,赖智荣,薛志宇,等.可激光标记的有机/无机聚丙烯复合材料及其制备方法与应用: ZL202111367723.1[P].2021-11-18.
CAO Zheng, LAI Zhirong, XUE Zhiyu, et al. Laser labeled organic/inorganic polypropylene composite materials and their preparation methods and applications: ZL202111367723.1 [P].2021-11-18.
- [17] 周涛,黄佳梦,冯金,等.一种核壳结构激光标记添加剂及其制备方法与应用: ZL202210945893.1[P].2022-08-08.
ZHOU Tao, HUANG Jiameng, FENG Jin, et al. A core-shell structure laser labeling additive and its preparation method and application: ZL202210945893.1[P].2022-08-08.
- [18] 韩笑,李俊杰,胡建建,等.一种可紫外近红外激光标记的复合材料及其制备方法: ZL202211200146.1[P].2022-09-09.
HAN Xiao, LI Junjie, HU Jianjian, et al. A composite material that can be labeled with ultraviolet and near-infrared laser and its preparation method: ZL202211200146.1[P].2022-09-09.
- [19] 邓彬彬,蔡鹏飞.一种可激光标记的灰色或黑色阻燃PBT材料: ZL201911104224.6[P].2019-11-09.
DENG Binbin, CAI Pengfei. A gray or black flame retardant PBT material that can be laser marked: ZL201911104224.6[P]. 2019-11-09.