



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101186739 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200710169304. 0

(22) 申请日 2007. 11. 22

(30) 优先权数据

316351/06 2006. 11. 22 JP

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 足立健治

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(56) 对比文件

US 20060008640 A1, 2006. 01. 12, 全文.

WO 2006025470 A1, 2006. 03. 09, 全文.

JP 2004148800 A, 2004. 05. 27, 全文.

审查员 石腾飞

(51) Int. Cl.

C08L 33/00 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 25/06 (2006. 01)

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

C08L 77/00 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

C08K 3/08 (2006. 01)

B29C 65/16 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 2 页

(54) 发明名称

激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体以及光吸收树脂成型体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供激光焊接用光吸收树脂组合物, 其可进行保持透明性的、稳定的激光焊接。该激光焊接用光吸收树脂组合物包含树脂和激光吸收微粒, 其中, 所述激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒。

1. 一种激光焊接用光吸收树脂组合物,其含有玻璃化转变温度在 30°C 以上的高分子分散剂和激光吸收微粒,其中,

所述激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒,此处, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$; 和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒,此处, M 为选自 Na、K、Ba、Cu、Ag、Rb、Cs 和 Tl 中的至少一种元素,此处, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1$, $2.0 < z/y \leq 3.0$;

所述高分子分散剂的配比量为所述激光吸收微粒重量的 2 ~ 10 倍。

2. 根据权利要求 1 的激光焊接用光吸收树脂组合物,其中,所述钨氧化物或复合钨氧化物微粒的平均粒径为 1000nm 以下。

3. 一种光吸收树脂成型体,其通过下述方法成型:由与包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的高分子分散剂具有相溶性的热塑性树脂稀释权利要求 1 或 2 任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型;其中,在该光吸收树脂成型体表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $32\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

4. 根据权利要求 3 的光吸收树脂成型体,其通过下述方法成型:由与包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的高分子分散剂具有相溶性的热塑性树脂稀释权利要求 1 或 2 任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型;其中,该成型的光吸收树脂成型体的形状为板状或膜状。

5. 根据权利要求 3 或 4 任一项的光吸收树脂成型体,其中,所述热塑性树脂为选自丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、氟树脂中的至少一种树脂。

6. 一种光吸收树脂成型体,其特征是由粘合剂稀释根据权利要求 1 或 2 任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物并将其作为涂层涂覆于基材表面。

7. 一种光吸收树脂成型体,其特征是根据权利要求 3 ~ 6 任一项的光吸收树脂成型体在波长 600 ~ 1800nm 具有吸光度的最大值。

8. 一种光吸收树脂成型体的制造方法,所述光吸收树脂成型体通过下述方法成型:由热塑性树脂稀释激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型,所述激光焊接用光吸收树脂组合物含有玻璃化转变温度在 30°C 以上的高分子分散剂和激光吸收微粒;其中,

所述激光焊接用光吸收树脂组合物中的激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒,此处, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$, 和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒,此处, M 为选自 Na、K、Ba、Cu、Ag、Rb、Cs 和 Tl 中的至少一种元素, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1$, $2.0 < z/y \leq 3.0$,

使用与包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的所述高分子分散剂具有相溶性的热塑性树脂稀释所述激光焊接用光吸收树脂组合物,使得所述光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $32\text{g}/\text{m}^2$ 以下,并进行捏合、成型,从而制造光吸收树脂成型体;

并且,所述高分子分散剂的配比量为所述激光吸收微粒重量的 2 ~ 10 倍。

激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体以及光吸收树脂成型体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及采用激光焊接法对塑料构件进行接合时使用的激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体,以及光吸收树脂成型体的制造方法。具体而言,本发明涉及激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体,以及光吸收树脂成型体的制造方法,所述激光焊接用光吸收树脂组合物具有传统的有机光吸收剂所不具备的热稳定性,并且激光焊接后赋予塑料构件使用传统碳系吸光剂所无法实现的透明性与透光性。

背景技术

[0002] 近年来,作为热塑性树脂的结合方法,应用激光焊接法的机会越来越多。可以认为其原因是使用这种激光焊接法具有以下优势:即使对于具有精细复杂表面的构件也可实现无振动易稳结合,无闪无烟,在改善接合产品外观的同时扩展了接合部位的设计自由度。

[0003] 在激光焊接法中,通常待接合的塑料构件中的一个由光透过性树脂成型体构成,而另一个由吸收激光而发热的光吸收树脂成型体构成。

[0004] 从光透过性树脂成型体一侧对该塑料构件进行激光照射,光吸收树脂成型体首先熔融,然后热量从熔融的光吸收树脂成型体的周边传导至光透过性树脂成型体一侧,引起熔融,从而进行接合。

[0005] 作为激光光源,主要使用波长 1064nm 的 Nd:YAG 激光器或波长 800 ~ 1000nm 的半导体激光器,因此使用可有效吸收波长 800 ~ 1200nm 的近红外线的材料作为激光焊接用光吸收树脂组合物。

[0006] 用作上述激光焊接用光吸收树脂组合物的已知树脂组合物包括:有机化合物如酞菁系化合物、花青系化合物、铵系化合物(aminium-based compounds)、亚铵系化合物(imonium-based compounds)、squalium 系化合物、甲川系化合物、葱醌系化合物、偶氮系化合物;或无机化合物如碳黑(见专利文献 1)。

[0007] 此外,专利文献 2 提出了一种激光焊接用光吸收树脂组合物,其中为提高对激光的灵敏度,与具有芳香环的磷酸铜一起添加了金属的单质、盐、氧化物、氢氧化物等。所述树脂组合物中包含的金属氧化物的具体实例包括:氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化铁、氧化镁、氧化锌、氧化钴、氧化铅、氧化锡、氧化铈、氧化铟、氧化锰、氧化钼、氧化镍、氧化铜、氧化钡、氧化镧、钼掺杂锡氧化物(ATO)、铟掺杂锡氧化物(ITO)等。

[0008] 此外,专利文献 3 提出了一种激光焊接用光吸收树脂组合物,其中作为在激光波长区域内具有光吸收能力的无机材料,添加了锡掺杂铟氧化物(ITO)和钼掺杂锡氧化物(ATO)。

[0009] 专利文献 1:特开 2004-148800 号公报

[0010] 专利文献 2:特开 2005-290087 号公报

[0011] 专利文献 3:国际公开 W02005/084955 A1 小册子

发明内容

[0012] 本发明所要解决的课题

[0013] 然而,根据本发明人的研究,专利文献 1 中记载的激光焊接用有机光吸收树脂组合物(激光吸收材料)通常波长吸收范围狭窄,需要较多的添加量才能获得充分的发热效果。此外,所述激光吸收材料的热稳定性差,在发热的同时发生熔融,在有些激光照射条件下,并不一定能够得到均一稳定的接合体。

[0014] 另一方面,专利文献 1 记载的无机碳材料的热稳定性高。但是,塑料构件在可见光波长区域内有吸收,因而其本身呈黑色,不适用于需要透明塑料接合构件的情况或不希望接合部变黑的构件。然而,以医疗领域为代表,对于透明无着色接合的需求日益增加。此外,的一个问题是:碳黑易聚集,如果其在基体树脂(host resin)中的分散状态出现聚集或不均,则归因于激光吸收的发热变得不均匀,在焊接中出现局部不均、局部发泡、以及焊接时间延长。

[0015] 专利文献 2 记载了一种激光焊接用光吸收树脂组合物,其中与具有芳香环的磷酸铜一起添加了金属的单质、盐、氧化物、氢氧化物等,该光吸收树脂组合物对激光的灵敏度不够,为了进行稳妥地接合,必须添加大量该组合物。然而,大量添加该组合物有可能改变树脂成型体自身的基本物理性质,并存在导致机械强度下降等问题。此外,其它问题还包括:上述组合物中的大多数在可见光波长区域也具有吸收,会使塑料构件强烈着色。

[0016] 专利文献 3 记载了一种添加了锡掺杂铟氧化物(ITO)、钼掺杂锡氧化物(ATO)的激光焊接用光吸收树脂组合物,该光吸收树脂组合物具有良好的透明性/无色性,但其单位重量的红外线吸收率远低于碳等。此外,因其吸收是从 1000nm 以上较长波长的近红外线开始,所以存在的问题是:在半导体激光器的波长 800 ~ 1000nm 或 Nd:YAG 激光器的波长 1064nm 处的吸收实际上已经非常微弱。因此,为了进行适宜的激光焊接,必须向塑料构件大量添加该组合物。但是,该组合物的大量添加不但会改变构件自身的基本物理性质,还会增加成本限制。在使用 ITO 的情况下,资源方面和成本方面的问题尤为显著。

[0017] 考虑到上述问题,作出了本发明,本发明的目的是提供激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体,以及光吸收树脂成型体的制造方法,其中,通过所述激光焊接用光吸收树脂组合物,可以实现归因于激光的均匀发热、稳定的激光焊接,并且可以保持接合焊接部分的透明性。

[0018] 解决问题的手段

[0019] 本发明人为解决上述问题进行了深入研究,结果认为作为激光焊接用光吸收树脂组合物,要求如下特征:

[0020] 1. 在接近激光波长区域的整个近红外线波长区域 800 ~ 1200nm 具有强吸收、高吸收系数;

[0021] 2. 在可见光波长范围 380 ~ 780nm 的吸收小;

[0022] 3. 光吸收材料在基体树脂中的溶解性或分散性高。

[0023] 因此,本发明人等对激光焊接用光吸收树脂组合物和光吸收树脂成型体,以及光吸收树脂成型体的制造方法进行了研究,其中,所述激光焊接用光吸收树脂组合物在用于激光焊接的激光波长区域即整个近红外线波长区域 800 ~ 1200nm 具有强吸收,并且在可见光范围的吸收足够小,从而保持了透明性,并且能够通过激光均匀发热并在不破坏接合焊

接部分透明外观的情况下进行稳定的激光焊接。作为本研究的结果,本发明人发现,在含有高分子分散剂(玻璃化转变温度在 30℃以上)和激光吸收微粒的激光焊接用光吸收树脂组合物中,通过使用通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒作为激光吸收微粒,得到了以下激光焊接用光吸收树脂组合物:一方面可以强烈吸收 Nd:YAG 激光器、半导体激光器波长范围的光,从而有利于进行激光焊接,另一方面还可以使可见光波长区域的光几乎完全透过,从而可保持成型体的透明性。从而,实现了本发明。

[0024] 在上述通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒中, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$ 。

[0025] 此外,在上述通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒中, M 为选自 H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi 和 I 中的至少一种元素, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1, 2.0 < z/y \leq 3.0$ 。

[0026] 可以认为:这些通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒、通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒显现上述特性是因为具有大量的自由电子,并且其等离子激发波长在近红外区。

[0027] 本发明的第一方面提供一种激光焊接用光吸收树脂组合物,其含有玻璃化转变温度在 30℃以上的高分子分散剂和激光吸收微粒,其中,

[0028] 所述激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒(此处, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$);和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒(此处, M 为选自 H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi 和 I 中的至少一种元素, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1, 2.0 < z/y \leq 3.0$)。

[0029] 本发明的第二方面提供第一方面的激光焊接用光吸收树脂组合物,其中,所述钨氧化物或复合钨氧化物微粒的平均粒径为 1000nm 以下。

[0030] 本发明的第三方面提供一种光吸收树脂成型体其通过下述方法成型:通过包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的高分子分散剂和热塑性树脂,稀释第一或第二方面中任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型;其中,在该光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量为 $0.01g/m^2$ 以上且 $32g/m^2$ 以下。

[0031] 本发明的第四方面提供第三方面的光吸收树脂成型体,其通过下述方法成型:通过包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的高分子分散剂和热塑性树脂,稀释第一或第二方面中任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型;其中,该成型的光吸收树脂成型体的形状为板状或膜状。

[0032] 本发明的第五方面提供第三或第四方面中任一项的光吸收树脂成型体,其中,所述热塑性树脂为选自丙烯酸类树脂(acrylic resin)、聚碳酸酯树脂、苯乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、氟树脂中的至少一种树脂。

[0033] 本发明的第六方面提供一种光吸收树脂成型体,其特征是由粘合剂对第一或第二方面中任一项的激光焊接用光吸收树脂组合物进行稀释,并将其作为涂层涂覆于基材表面。本发明的第七方面提供一种光吸收树脂成型体,其特征是第三~第六方面中任一项的光吸收树脂成型体在波长 600 ~ 1800nm 具有吸光度的最大值。

[0034] 本发明的第八方面提供一种光吸收树脂成型体的制造方法,所述光吸收树脂成型体通过下述方法形成:由包含于该激光焊接用光吸收树脂组合物中的高分子分散剂和热塑性树脂,稀释激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型,所述激光焊接用光吸收树脂组合物含有玻璃化转变温度在 30°C 以上的高分子分散剂和激光吸收微粒;其中,所述激光焊接用光吸收树脂组合物的激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒(此处, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$);和/或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒(此处, M 为选自 H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi 和 I 中的至少一种元素, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1, 2.0 < z/y \leq 3.0$),

[0035] 使用所述高分子分散剂和热塑性树脂稀释所述激光焊接用光吸收树脂组合物,使得所述光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $32\text{g}/\text{m}^2$ 以下,并进行捏合、成型,从而制造光吸收树脂成型体。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,含有玻璃化转变温度在 30°C 以上的高分子分散剂和激光吸收微粒的激光焊接用光吸收树脂组合物使用通式 W_yO_z (W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$) 表示的钨氧化物微粒和/或通式 $M_xW_yO_z$ (M 为选自 H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi 和 I 中的至少一种元素, W 为钨, O 为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1, 2.0 < z/y \leq 3.0$) 表示的复合钨氧化物微粒作为激光吸收微粒,并且所述激光焊接用光吸收树脂组合物为固体粉末状,其中这些激光吸收微粒高度分散于高分子分散剂中。

[0038] 作为具备上述方案的结果,该激光焊接用光吸收树脂组合物一方面可以容易地成型为激光吸收树脂成型体,并可以地强烈吸收 Nd:YAG 激光器或半导体激光器波长范围的光,从而容易实现激光焊接;另一方面可见光波长区域的光几乎完全透过,从而可以保持物体的透明性,获得着色少的透明焊接界面。因此,其扩展了激光焊接的使用范围,且热稳定性良好,可以提供稳定的塑料构件间接合,在工业上是十分有价值的。

附图说明

[0039] 图 1 为各种微粒分散液的重量吸收系数与光的波长之间的关系图。

[0040] 图 2 显示实施例 10 ~ 25 和比较例 4 ~ 8 的光吸收树脂成型体的一般组成及其特性。

具体实施方式

[0041] 以下,结合附图对本发明的具体实施方式进行说明。

[0042] 本实施方式激光焊接用光吸收树脂组合物,其含有玻璃化转变温度在 30°C 以上的高分子分散剂和激光吸收微粒,其中,所述激光吸收微粒为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒(此处, W 为钨, O 为氧, $2.0 \leq z/y < 3.0$)(以下,有些情况下简称为通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒);和/或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒(此处, M 为选自 H、He、碱金属、

碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi 和 I 中的至少一种元素，W 为钨，O 为氧， $0.001 \leq x/y \leq 1$ ， $2.0 < z/y \leq 3.0$ （以下，有些情况下简称为通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒）。

[0043] 本实施方式的激光吸收微粒为在激光波长区域内具有光吸收能力的无机微粒，并且是保有大量自由电子、可产生等离子体共振震荡的微粒。激光入射在上述微粒上，根据该光波的频率相应地激发自由电子，产生电子的集体震荡，从而吸收或辐射能量。此时，吸收波长依赖于自由电子密度或电子的有效质量，根据微粒的种类，有些种类的微粒具有的等离子吸收波长在 Nd:YAG 激光器或半导体激光器的光波范围 800 ~ 1200nm 附近。使用能量分辨率高的电子能量损失光谱法 (EELS)，可以直接观测归因于等离子激发的能量损失峰。

[0044] 本实施方案的激光吸收微粒的具体实例包括通式 W_yO_z 表示的钨氧化物微粒和 / 或通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒。可使用具有上述通式的钨氧化物微粒或复合钨氧化物微粒，来获得期望的激光吸收特性。

[0045] 具体地，上述分散的激光吸收微粒为足够微小的尺度时，在波长 600 ~ 1800nm 具有吸收的最大值。其对最大值附近的波长具有足够大的吸收系数，因而可以充分吸收波长范围为 800 ~ 1200nm 的激光并发热。

[0046] 当将该激光吸收微粒即钨氧化物微粒表示为 W_yO_z 时，优选氧 / 钨的组成比为 2.0 以上且不足 3.0。如果该 z/y 值为 2.0 以上，则该激光吸收微粒中出现稳定的 WO_2 晶相或各种 Magneli 相氧化物，产生红外线等离子吸收，同时又可获得具有化学稳定性的材料，因此该材料可用作有效的激光吸收微粒。另一方面，如果该 z/y 值不足 3.0，则产生必要量的自由电子，并可得到有效的激光吸收微粒。

[0047] 此外，当将该钨氧化物微粒表示为通式 W_yO_z 时，具有以 $2.45 \leq z/y \leq 2.99$ 表示的组成比的 Magneli 相是化学稳定的，而且在近红外区的吸收特性好，作为激光吸收微粒是更优选的。其实例包括 $W_{18}O_{49}$ 、 $W_{20}O_{58}$ 、 W_4O_{11} 等。

[0048] 此外，用于本发明方案的复合钨氧化物为通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒，其可产生足够量的自由电子，因而，可以作为激光吸收微粒的近红外线吸收成分有效地发挥功能。

[0049] 当前述通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒具有六方晶、四方晶、立方晶晶体结构时，其在耐久性方面具有优势，因而，优选包含选自所述六方晶、四方晶、立方晶的至少一种晶体结构。具体地，例如当复合钨氧化物微粒具有六方晶晶体结构时，其可包含选自 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn 元素的至少一种元素作为优选的 M 元素。

[0050] 此时，M 元素的添加量 x 满足： x/y 值优选 0.001 以上且 1.0 以下，更优选 0.33 左右。这是因为根据六方晶的晶体结构理论计算出的 x/y 值为 0.33，采用该值附近的添加量可以获得优选的光学特性。另一方面，氧含量满足： z/y 值为 2.0 以上且 3.0 以下。典型的实例可包括 $CS_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Ba_{0.33}WO_3$ 等，y、z 保持在上述范围时可以获得有益的近红外吸收特性。

[0051] 上述复合钨氧化物微粒，可以单独使用，也优选两种以上混合使用。根据本发明人等的实验，在充分细微且均匀地分散了这些微粒的组合物中，上述激光吸收微粒在波长 600 ~ 1600nm 具有吸收的最大值，对最大值附近的波长具有足够大的吸收系数，因而可以

充分吸收波长范围为 800 ~ 1200nm 的激光,并发热。

[0052] 考虑到可见光的波长为 380 ~ 780nm,且视觉敏感度呈吊钟型分布,其峰值在波长 550nm 附近,可以理解这种膜可以有效地透过可见光,并有效地吸收其它波长的光。

[0053] 在本实施方案中使用的激光吸收微粒的粒径,只要其可作为激光吸收成分发挥功能,可以是任选的,而优选 1000nm 以下,更优选 200nm 以下。这是因为:如果粒径在 1000nm 以下,则微粒或微粒聚集的粗聚集颗粒没有造成成型光吸收树脂成型体中的光散射,激光焊接后的透明成型体具有清晰、透明的外观。此外,如果粒径在 1000nm 以下,激光吸收能本身的衰减少,因此粒径在 1000nm 以下是优选的。

[0054] 在本实施方案中使用的激光吸收微粒,在可见光区域并非是完全透明的,根据微粒的种类和粒径、分散或聚集的状态等存在些许的着色。通过减小微粒粒径或使微粒分散得更均匀,减少微粒对光的散射,例如当微粒均匀分散并且平均微粒粒径为 200nm 以下时,处于 Rayleigh 散射模式,即使是不透过可见光的黑色材料,其微粒的集合体也会展现在可见光区的透明性。

[0055] 对光吸收树脂成型体而言,激光吸收微粒在作为基体的热塑性树脂中的分散状态是极其重要的。当该微粒不发生聚集而充分地分散时,该吸收树脂成型体的最终着色状态均一,而且因激光照射而发热的部位均匀,因此焊接后的外观良好。相反,当微粒在作为基体的热塑性树脂中分散不充分而聚集时,不仅最终着色状态不均一,因激光照射而发热的部位也会不均匀。因而,所述发热部位的不均匀还造成光吸收树脂成型体局部发泡和外观缺陷。。

[0056] 为了避免该光吸收树脂成型体中的局部发泡或外观缺陷,优选采取以下步骤。

[0057] (1) 制备分散液,其中,将激光吸收微粒与分散剂一起均匀地分散于溶剂中。

[0058] (2) 使用真空干燥机、热风干燥机、亨舍尔混合机等热混机 (hot mixer),通过加热从所述分散液中除去溶剂,制备所述激光焊接用光吸收树脂组合物。

[0059] (3) 用前述分散剂和热塑性树脂稀释制备的激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型,制造目标光吸收树脂成型体。

[0060] 这里,本发明人等认为重要的是:最终步骤 (3) 获得的光吸收树脂成型体中激光吸收微粒的分散状态,在很大程度上依赖于在步骤 (1) 微粒分散液的制备中获得的分散状态;以及在易于操作的固体粉末即步骤 (2) 获得的激光焊接用光吸收树脂组合物中,保持在步骤 (1) 的微粒分散液中实现的高度分散状态。

[0061] 因而,本发明人等对在步骤 (1) 微粒分散液的制备中,适合于所述激光吸收微粒的分散剂进行了研究。从大量研究结果中,本发明人发现:适合作为所述分散剂的不是分子短,即使附着于微粒表面时空间阻碍效应也低的分散剂;而是分子长,在附着与微粒表面时通过其空间阻碍作用能够防止所述微粒之间的聚集的高分子分散剂。

[0062] 而且,上述高分子分散剂的玻璃化转变温度为 30°C 以上是必要的。如果高分子分散剂的玻璃化转变温度为 30°C 以上,则可以避免在步骤 (2) 中除去溶剂后,该高分子分散剂变得不便处理,如固化为凝胶状、发粘等。

[0063] 所述高分子分散剂优选为下述高分子:在以聚脂类、丙烯酸类、聚氨酯类为代表的分子骨架的末端连有各种亲油性官能团、亲水性官能团的高分子。可以根据待分散的激光吸收微粒的种类及表面特性,适宜地决定高分子分散剂的种类、配比量。通常,高分子分

散剂的配比量优选激光吸收微粒重量的约 2 ~ 10 倍。

[0064] 通过混合适量的高分子分散剂,微粒在最终获得的光吸收树脂成型体中可保持均匀分散。另一方面,通过不过量地添加高分子分散剂,可以避免下述缺陷:成型体出现模糊等,其视该高分子分散剂与作为最终获得的光吸收树脂成型体的主要成分的树脂的亲合程度而定。

[0065] 为使激光吸收微粒、分散剂和溶剂均匀地分散,可以任意地选择方法、装置,只要其可以使微粒均匀地分散在树脂中。可以使用的方法、装置例如珠磨机、球磨机、砂磨机、超声分散装置等。

[0066] 用热塑性树脂稀释上述激光焊接用光吸收树脂组合物,并对其进行捏合、成型,从而直接获得光吸收树脂成型体。此外,用热塑性树脂稀释上述激光焊接用光吸收树脂组合物并对其进行捏合,从而制得包含该激光焊接用光吸收树脂组合物主成分的粒状或板状母料,进而,用与该母料的热塑性树脂种类相同的热塑性树脂成型材料或者用与该母料的热塑性树脂具有相容性的热塑性树脂成型材料进一步稀释,并进行捏合、成型,从而也可以获得最终的光吸收树脂成型体。

[0067] 上述稀释、捏合可以使用混合机或熔融捏合机 (melt-kneader),所述混合机例如带状混料机 (ribbon blender)、翻滚机 (tumbler)、诺塔混合机 (nautamixer)、亨舍尔混合机、超级混合机 (super mixer)、行星式混合机 (planetary mixer) 等,所述熔融捏合机例如密炼机、捏合机、辊轧机 (rollers)、kneader-ruder、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等。在该稀释、捏合步骤中,视需要,可以添加稳定剂、润滑剂、填料、粘度调节剂、赋导电性剂、抗氧化剂、脱模剂、玻璃纤维和碳纤维等增强剂、染料、颜料及其它添加剂。特别是,在任一步骤中,激光吸收微粒在激光焊接用光吸收树脂组合物中保持分散性的充分均匀是重要的。这是因为:如果在所述稀释、捏合、成型步骤中,保持激光吸收微粒分散性的充分均匀,则在其后的步骤中,基本上不会破坏最初的分散均一性。

[0068] 这样,在本实施方案中,作为稀释激光焊接用光吸收树脂组合物的热塑性树脂,可以使用与上述高分子分散剂相同的热塑性树脂,或者可以使用具有相容性的、与上述高分子分散剂不同的热塑性树脂。

[0069] 作为上述热塑性树脂,优选使用丙烯酸类树脂、苯乙烯树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂、低密度聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂等热塑性树脂。

[0070] 例如,作为丙烯酸类树脂,可以列举出下述聚合物或共聚物:所述聚合物或共聚物以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯为主要原料,必要时使用具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等作为共聚成分。例如,可以列举出如下获得的共聚物:在 50 ~ 99.95mol% 的甲基丙烯酸甲酯中以 0.05 ~ 50mol% 的比例加入丙烯酸烷基酯等其它可共聚单体。

[0071] 此外例如,作为苯乙烯树脂,可以列举出如下获得的共聚物:在 30 ~ 100mol% 的苯乙烯中加入 70 ~ 0mol% 的其它可共聚单体;所述共聚物例如聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯树脂、丙烯腈-EPDM-苯乙烯树脂等。

[0072] 此外例如,作为氟树脂可以列举出聚氟乙烯、聚二氟乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-二氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物等。

[0073] 在获得的光吸收树脂成型体中,优选其表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $32\text{g}/\text{m}^2$ 以下。这里,将规定钨氧化物或复合钨氧化物微粒含量的区域设定为光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域,这是因为在激光照射该光吸收树脂成型体时,希望熔融接合的部分实质上是光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域。

[0074] 在光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域中,如果钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量过剩,则形成深蓝色着色过度的构件。进而,出现的问题是:在激光照射时,局部产生的热量过多,树脂、分散剂蒸发,伴有焊接部位周围产生气泡等。相反地,如果所述含量过少,则在激光照射时,不能充分吸收该激光的能量。其结果,出现的问题是:例如即使提高激光功率,光透过性树脂与光吸收树脂成型体的激光发热量相当,光透过性树脂与光吸收树脂成型体两者熔融、变形,仍无法顺利地进行焊接等。

[0075] 为了避免这些问题,在光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒的含量优选在 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 32\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。

[0076] 自表面 3mm 以内的区域中,钨氧化物或复合钨氧化物微粒含量的测定如下进行:当塑料构件的厚度为 3mm 以下时,直接将钨氧化物或复合钨氧化物微粒的重量与塑料构件的比重的比值作为该含量;当塑料构件的厚度超过 3mm 时,拍摄成型体的截面透射电子显微镜照片,由包含于自表面 3mm 以内的区域中的钨氧化物或复合钨氧化物的面积计算出表面百分率(surface fraction),假设微粒均匀地分散在成型体中,利用该表面百分率计算出体积百分率,以该体积百分率作为含量。

[0077] 光吸收树脂成型体,视需要可以含有下述物质中的至少一种:粘度调节剂、赋导电性剂、抗氧化剂、稳定剂、润滑剂、填料、玻璃纤维或碳纤维等增强剂、染料、颜料。

[0078] 光吸收树脂成型体的形状,视需要可以成型为任意形状,例如可以成型为平面状、曲面状或其它复杂形状。此外,平面成型体的厚度,视需要可以调整为从板状到薄膜状的任意厚度。而且,成型为平面状的树脂薄板,可以通过后续加工成型为球面状等任意的形状。

[0079] 作为上述光吸收树脂成型体的成型方法,可以包括任意的的方法,例如注射成型、挤出成型、压缩成型或回转成型等。特别优选通过注射成型获得成型品的方法和通过挤出成型获得成型品的方法。作为通过挤出成型获得板状、薄膜状成型品的方法,可以采用下述方法进行制造:用冷辊冷却的同时,对使用 T 型模等挤出机挤出的熔融热塑性树脂进行拉伸。

[0080] 当可通过诸如丙烯酸类树脂等单体溶液的流延制造树脂成型体时,可以将上述激光焊接用光吸收树脂组合物混合并溶解于丙烯酸浆原液,或者直接混合、溶解钨氧化物或复合钨氧化物微粒,并在成型塑模中进行铸塑,然后通过聚合过程成型为成型体。这种情况下,应根据与丙烯酸浆原液中通常含有的单体溶液、引发剂、交联剂或其它添加剂的相溶性,选择微粒分散液所含的溶剂和分散剂。这些溶剂和分散剂抑制丙烯酸类聚合物的聚合过程,从而避免了树脂成型体中产生空隙。

[0081] 激光吸收微粒即钨氧化物或复合钨氧化物微粒,可以以均匀地分散于整个光吸收树脂成型体中的形式被包含,也可以以均匀地分散于光吸收树脂成型体表面的涂覆膜中的形式被包含。还包括下述情况:在涂覆膜中,激光吸收微粒以均匀分散的形式包含于表面

层,所述表面层通过挤出片料成型中所用的共挤出方法形成。

[0082] 根据成型体的制造方法,分散微粒的分布状态大致分为如上的情况,而对所述光吸收树脂成型体进行照射时,期望熔融焊接的部分实质上是光吸收树脂成型体表面层即自表面 3mm 以内的区域。因而,与制造方法无关,如上所述,规定钨氧化物或复合钨氧化物微粒含量的区域为所得光吸收树脂成型体的表面层即自表面 3mm 以内的区域。

[0083] 作为使激光吸收微粒均匀分散在光吸收树脂成型体表面的涂覆膜中的方法,首先使用珠磨机、球磨机、砂磨机、超声分散或其它方法将上述激光吸收微粒分散至任意溶剂,形成激光吸收微粒分散液,向其中添加粘合剂树脂,然后涂覆于基材表面,蒸发溶剂,用指定的方法使粘合剂树脂固化,从而可以形成该微粒分散于媒介物中的涂覆薄膜。关于涂覆薄膜的厚度,没有特别的限制,优选在 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的范围。关于涂覆方法,没有特别的限制,只要可以在基材表面均匀地涂覆含微粒的树脂,例如有刮涂法、凹版涂法、喷涂法、浸涂法、丝网印刷、涂刷法等。此外,将微粒直接分散于粘合剂树脂中时,在涂布于基材表面后无需蒸发溶剂,是环境、工业友好的产品。

[0084] 可以视目的选择例如 UV 固化树脂、热固化树脂、电子射线固化树脂、常温固化树脂、热塑性树脂等,作为上述粘合剂树脂。

[0085] 具体实例包括聚乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯丁醛树脂。此外,还可以利用含金属醇盐的粘合剂。上述金属醇盐的典型实例包括 Si、Ti、Al、Zr 等的醇盐。水解、加热这些使用了金属醇盐的粘合剂,可以形成氧化物膜。

[0086] 经激光焊接的光透过性树脂构件和光吸收树脂成型体之间的接合面可以是平面,也可以凹凸相配。可以涂覆两个接合面中的至少一个面。

[0087] 可以适宜地选择发射激光的发射条件,通常优选以下条件:激光输出为 $5 \sim 500\text{W}$,扫描速度为 $2\text{mm/s} \sim 500\text{mm/s}$,激光发射角与接合面垂直。

[0088] 实施例

[0089] 以下具体说明实施例和比较例。但本发明并不受以下实施例的限制。

[0090] (实施例 1)

[0091] 将六氯化钨 WCl_6 溶于乙醇,充分搅拌,然后于 110°C 进行干燥。通入以氮气为载气的 2% 氢气的同时,于 350°C 对该干燥产物进行加热,然后在氩气气氛中于 800°C 进行煅烧,得到 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒。通过 X 射线衍射分析确认该 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒为单相。

[0092] 如下制备钨氧化物 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒分散液 (A 液):称取该 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒 5 重量%、作为高分子类分散剂的东亚合成(株)产苯乙烯-丙烯酸类高分子分散剂 UG-4030(室温下为固体粉末,玻璃化转变温度为 52°C)的甲苯溶液(有效组分 40%)37.5 重量%、甲苯 57.5 重量%,放入装有氧化锆珠的涂料振荡器 (paintshaker) 中,粉碎/分散该混合物六小时。这里,使用基于动态光散射法的装置(大塚电子(株)制 ELS-8000)测得微粒分散液 (A 液) 中微粒的分散粒径为 137nm。然后,用甲苯稀释该 A 液,使激光吸收剂浓度为 0.01 重量%。将该 A 液的甲苯稀释液装入厚 1cm 的玻璃槽,使用分光光度计(日立制作所制分光光度计 U-4000),从紫外区至近红外区测定其透光率。假定在该 A 液的甲苯稀释液中,Lambert-Beer 定律成立,使用以下的式 (1) 在各波长下求出 $\text{WO}_{2.72}$ 的重量-浓度相互换算的重量吸收系数 ϵ 。以

该重量吸收系数 ε 对可见 - 近红外区的波长作图,即为图 1 的粗实线所示。

[0093] $\varepsilon = [\log(100/T)]/C(T : \text{波长 } \lambda \text{ 下的透光率} \%, C : \text{分散液中的激光吸收剂浓度 g/L})$ ----- (1)

[0094] 如图 1 所示,可以观察到 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒具有大的吸收带,其峰位在波长 1250nm 附近。因为在可见光部分也存在若干吸收,该 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒分散液呈深蓝色。通过图 1 的吸收图谱可以确认: $\text{WO}_{2.72}$ 微粒分散液适合于吸收 Nd:YAG 激光器 (波长 1064nm) 或半导体激光器 (波长 800 ~ 1000nm) 发出的激光。

[0095] (实施例 2)

[0096] 进行与实施例 1 相同的步骤,不同的是将在通入氢气的同时进行加热的温度由 350℃ 调整为 650℃,生成了 WO_2 微粒。除此之外,按照与实施例 1 相同的步骤制备 WO_2 的甲苯分散液 (B 液)。用甲苯稀释该 B 液,使激光吸收剂浓度为 0.01 重量%,测定光谱透光率,求出重量吸收系数,即如图 1 的粗虚线所示。微粒分散液 (B 液) 中微粒的分散粒径为 113nm。因为所述分散液在可见光部分也存在若干吸收,所以其呈深蓝色。通过图 1 的吸收图谱可以确认: WO_2 微粒分散液适合于吸收 Nd:YAG 激光器 (波长 1064nm) 或半导体激光器 (波长 800 ~ 1000nm) 发出的激光。

[0097] (实施例 3)

[0098] 将 10.8g 碳酸铯 Cs_2CO_3 溶于 16.5g 水中,将该混合物添加于 50g 钨酸 H_2WO_4 中,充分搅拌,然后干燥。通入以氮气为载气的 2% 氢气的同时,对该干燥产物进行加热,并于 800℃ 煅烧 3 小时,得到 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒。通过 X 射线衍射确认该 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒为单相。如下制备复合钨氧化物微粒分散液 (C 液):称取该 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒 5 重量%、高分子类分散剂 25 重量%、甲苯 70 重量%,放入装有氧化锆珠的涂料振荡器中,粉碎/分散该混合物六小时。测得微粒分散液 (C 液) 中微粒的分散粒径为 92nm。接下来,用甲苯稀释该分散液 C 液,使激光吸收剂浓度为 0.01 重量%。以与实施例 1 相同的方式,求出重量吸收系数,即如图 1 的粗一点划线所示。如图 1 所示,可以观察到 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 具有一个宽的吸收带,其在波长 600nm 附近开始上升,峰位在波长 1450nm 附近,峰值为 9.3L/gcm。通过该吸收图谱可以确认: $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒分散液适合于吸收 Nd:YAG 激光器 (波长 1064nm) 或半导体激光器 (波长 800 ~ 1000nm) 发出的激光。

[0099] (实施例 4 ~ 9)

[0100] 以与实施例 3 相同的步骤,混合碱金属盐与钨酸,干燥后,于氮气 / 氢气气氛中进行煅烧,得到 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ (实施例 4)、 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ (实施例 5)、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 6)、 $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 7)、 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 8)、 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ (实施例 9) 等各种复合钨氧化物微粒。向这些微粒中加入高分子分散剂和甲苯,将该混合物放入装有氧化锆珠的涂料振荡器中,进行粉碎、分散处理,得到实施例 4 ~ 9 的复合钨氧化物微粒分散液。用甲苯稀释这些分散液,使激光吸收剂浓度为 0.01 重量%。以与实施例 3 相同的方式,测定透光率,求出重量吸收系数,结果如图 1 所示。

[0101] $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ (实施例 4) (图 1 的粗二点划线)、 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ (实施例 5) (图 1 的双短虚线)、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 6) (图 1 的细实线)、 $\text{Tl}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 7) (图 1 的细虚线) 的峰位和峰强均显示出与 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 3) 相似的波长依赖性。对于 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ (实施例 8) (图 1 的细一点划线) 和 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ (实施例 9) (图 1 的细二点划线),观察到其吸收带在波长 450nm

附近开始上升,峰位也处于较短波长即 1100 ~ 1200nm 附近。通过这些吸收图谱可以确认:上述各微粒分散液极其适合于吸收 Nd:YAG 激光器(波长 1064nm)或半导体激光器(波长 800 ~ 1000nm)发出的激光。

[0102] (比较例 1)

[0103] 进行与实施例 1 相同的步骤,不同的是不进行在通入以氮气为载气的 2% 氢气的同时于 350℃ 进行的加热处理,而是直接在空气中于 800℃ 进行煅烧,生成 WO_3 微粒。通过 X 射线衍射确认该 WO_3 微粒为单相。

[0104] 以与实施例 1 相同的方式,制备 WO_3 微粒的甲苯分散液,求出其重量吸收系数,即如图 1 的细双线所示。该分散液的微粒粒径为 110nm。由该吸收图谱可知, WO_3 微粒分散液在可见光的大部分和近红外波长基本上没有吸收。因而,可以确认:比较例 1 的微粒分散液不具有吸收 Nd:YAG 激光器(波长 1064nm)或半导体激光器(波长 800 ~ 1000nm)发出的激光的功能。

[0105] (比较例 2)

[0106] 如下制备比较例 2 的 ITO 微粒分散液:称取住友矿山(株)产 ITO 微粒 20 重量%、高分子类分散剂 35 重量%、甲苯 45 重量%,放入装有氧化锆珠的涂料振荡器中,粉碎/分散六小时。该 ITO 微粒分散液中的分散微粒粒径为 140nm。用甲苯稀释 ITO 微粒分散液,使激光吸收剂浓度为 0.1 重量%。以与实施例 1 相同的方式,求出其重量吸收系数,即如图 1 的细双长虚线所示。由图 1 的图表可以明确:比较例 2 的 ITO 微粒分散液具有自波长 1000nm 左右起吸收长近红外线波长的特性,可以吸收波长 1064nm 的 Nd:YAG 激光器激光。但是,比较例 2 的 ITO 微粒的重量吸收系数在波长 1064nm 处很小,约为 0.35L/gcm。因而,在波长 1064nm 处的重量吸收系数方面,比较比较例 2 的 ITO 微粒与本实施例 1 ~ 9 的微粒,可知:即使与其中重量吸收系数最小的 WO_2 (重量吸收系数为 6.55L/gcm)相比,其也仅能起到约 1/18 的效果。在波长 800 ~ 1000nm 的半导体激光器涉及的区域,这个差距会更大。因此可知:为使用比较例 2 的 ITO 微粒实现与本实施例 1 ~ 9 的微粒相同的效果,必须使用比本实施例 1 ~ 9 的微粒量大 2 ~ 3 个量级的 ITO 微粒量。

[0107] (实施例 10)

[0108] 加热实施例 1 的 A 液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物固体粉末(D 粉),其中 25 重量%的钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒均匀分散于高分子分散剂中。混合该激光焊接用光吸收树脂组合物(D 粉)9 重量份和无色透明丙烯酸类树脂粒料 1 重量份,使用双螺杆挤出机于 280℃ 进行熔融捏合,将挤出的丝条剪成粒料,得到 $WO_{2.72}$ 微粒浓度为 2.5 重量%的含光吸收成分的母料。

[0109] 将该母料与丙烯酸类树脂粒料一起放入搅拌器中,均匀混合,然后使用 T 型模挤出成型 1.0mm 厚的板 1(光吸收树脂成型体)作为丙烯酸类树脂测试板,其中,钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒以 0.075 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0110] 板 1 的尺寸为宽 5cm × 长 9cm,其厚度沿长度方向以每 3cm 为一个部分,分别为 1mm、2mm 和 3mm。

[0111] 此处,通过 $(1m^2 \text{ 丙烯酸类树脂板的体积}) \times (\text{丙烯酸类树脂的密度 } g/cm^3) \times (\text{微粒重量浓度 } \%)$ 求出该板 1 中厚 1mm 部分的 $WO_{2.72}$ 微粒含量,结果为 $100cm \times 100cm \times 0.1cm \times 1.2g/cm^3 \times 0.00075 = 0.90g$ 。

[0112] 接下来,使用分光光度计(日立制作所(株)制U-4000)测定该板1中厚1mm部分的光学特性。结果如表2所示,其可见光透过率为85%、940nm处的透过率为42%,在具有充分的视觉透明度的同时,可以充分地吸收波长940nm的半导体激光。

[0113] 接下来,制备板2(光透过树脂成型体),该板2与板1的尺寸相同,但不含钨氧化物微粒。

[0114] 此处,将含钨氧化物微粒的板1与不含钨氧化物微粒的板2紧贴在一起,使它们的厚1mm部分相互重叠,用压接装置将其紧密连接,在宽度(5cm)方向上3cm的范围内进行激光照射。激光照射使用输出为30W的FineDevice Co.产半导体激光器(波长940nm),焦半径为0.8mm,扫描速度为16mm/s。随着激光照射,含光吸收微粒的板1发热熔融,进而由于热的传播板2也发生熔融,两者融合在一起,经冷却而固化,完成接合。即使放开压接装置,接合仍可维持现状。

[0115] 目测其外观,评价为:无色斑,表面光泽良好。

[0116] 用双手拿住接合的两片板材,用力使其两端下压、中心上翘,推测接合部的强度。可知:即使施加很大的力,接合部仍可保持稳固。以下,关于接合强度的评价,如图2所示,在强力下仍可维持接合表示为○;实现接合但在弱力下发生分离表示为×;接合不完全表示为××。

[0117] (比较例3)

[0118] 以与实施例1相同的方式制备比较例3的 $WO_{2.72}$ 微粒分散液,不同的是,使用室温下为液体状的高分子分散剂东亚合成(株)产XG-4000(玻璃化转变温度为 $-61^{\circ}C$)代替东亚合成(株)产苯乙烯-丙烯酸类高分子分散剂UG-4030(室温下为固体粉末,玻璃化转变温度为 $52^{\circ}C$)外。制备了分散粒径为147nm的 $WO_{2.72}$ 微粒分散液。接下来,对其进行加热,使甲苯蒸发,制得了比较例3的激光焊接用光吸收树脂组合物,其中25重量%的 $WO_{2.72}$ 微粒均匀分散于高分子分散剂中。然而,该比较例3的激光焊接用光吸收树脂组合物成型为粘性凝胶状,在其后的工程中很难正确地称量或与清晰粒料(clear pellets)混合,因此,弃之不用,终止试验。

[0119] (实施例11)

[0120] 以与实施例10相同的方式,加热钨氧化物 WO_2 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含25重量%的微粒(WO_2 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合丙烯酸类树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含2.5重量%光吸收微粒(WO_2 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例11的板1,其为丙烯酸类树脂测试板,其中,钨氧化物 WO_2 微粒以0.075重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中(实施例11的板1与实施例10的板1尺寸相同)。

[0121] 对于该实施例11的板1,使用分光光度计测定其300~2600nm的透光率分布,其可见光透过率和940nm处的透过率如图2所示。进一步,将该板1与不含光吸收微粒的树脂测试板即板2(尺寸与实施例10中描述的板2相同),通过两者的1mm厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板1的1mm厚部分的 WO_2 微粒的含量为 $0.90g/m^2$ 。评价结果总结于图2。

[0122] 由图 2 可知:使用这种添加了钨氧化物 WO_3 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 34%,940nm 处的透过率为 27%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0123] (实施例 12)

[0124] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒 ($Cs_{0.33}WO_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚碳酸酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒 ($Cs_{0.33}WO_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 12 的板 1,其为聚碳酸酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒以 0.075 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中(实施例 11 的板 1 与实施例 10 的板 1 尺寸相同)。

[0125] 对于该实施例 12 的板 1,使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1 的 1mm 厚部分的 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $0.90g/m^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0126] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 85%,940nm 处的透过率为 33%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0127] (实施例 13)

[0128] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒 ($Cs_{0.33}WO_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚碳酸酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒 ($Cs_{0.33}WO_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 13 的板 1,其为聚碳酸酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒以 0.28 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0129] 对于该实施例 13 的板 1,使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $3.40g/m^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0130] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 63%,940nm 处的透过率为 2%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0131] (实施例 14)

[0132] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $Cs_{0.20}WO_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂

成分蒸发,得到实施例 14 的激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚碳酸酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 微粒)成分的实施例 14 的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 14 的板 1,其为聚碳酸酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 微粒以 0.08 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0133] 对于该实施例 14 的板 1,使用分光光度计测定其 $300\sim 2600\text{nm}$ 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $0.96\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0134] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 79%, 940nm 处的透过率为 34%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0135] (实施例 15)

[0136] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚碳酸酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 15 的板 1,其为聚碳酸酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒以 0.08 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0137] 对于该实施例 15 的板 1,使用分光光度计测定其 $300\sim 2600\text{nm}$ 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $0.96\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0138] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.25}\text{WO}_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 83%, 940nm 处的透过率为 35%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0139] (实施例 16)

[0140] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合丙烯酸类树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 16 的板 1,其为丙烯酸

类树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $Rb_{0.33}WO_3$ 微粒以 0.07 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0141] 对于该实施例 16 的板 1,使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。实施例 16 的情况下,板 1 的 1mm 厚部分的 $Rb_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $0.84g/m^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0142] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $Rb_{0.33}WO_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 85%,940nm 处的透过率为 29%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0143] (实施例 17)

[0144] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $Tl_{0.33}WO_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($Tl_{0.33}WO_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合丙烯酸类树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($Tl_{0.33}WO_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 17 的板 1,其为丙烯酸类树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $Tl_{0.33}WO_3$ 微粒以 0.075 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0145] 对于该实施例 17 的板 1,使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $Tl_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $0.90g/m^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0146] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $Tl_{0.33}WO_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 84%,940nm 处的透过率为 39%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0147] (实施例 18)

[0148] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $Na_{0.33}WO_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($Na_{0.33}WO_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($Na_{0.33}WO_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 18 的板 1,其为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $Na_{0.33}WO_3$ 微粒以 0.075 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0149] 对于该实施例 18 的板 1,使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在

一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $0.90\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0150] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 79%,940nm 处的透过率为 18%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0151] (实施例 19)

[0152] 以与实施例 10 相同的方式,加热复合钨氧化物 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 19 的板 1,其为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂测试板,其中,复合钨氧化物 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒以 0.04 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0153] 对于该实施例 19 的板 1,使用分光光度计测定其 300~2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $0.48\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0154] 由图 2 可知:使用这种添加了复合钨氧化物 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 56%,940nm 处的透过率为 4%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0155] (实施例 20)

[0156] 以与实施例 10 相同的方式,加热钨氧化物 WO_2 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒(WO_2 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚苯乙烯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒(WO_2 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 20 的板 1,其为聚苯乙烯树脂测试板,其中,钨氧化物 WO_2 微粒以 0.08 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0157] 对于该实施例 20 的板 1,使用分光光度计测定其 300~2600nm 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 WO_2 微粒的含量为 $0.96\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0158] 由图 2 可知:使用这种添加了钨氧化物 WO_2 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 30%,940nm 处的透过率为 32%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0159] (实施例 21)

[0160] 以与实施例 10 相同的方式,加热钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚酰胺树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 21 的板 1,其为聚酰胺树脂测试板,其中,钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒以 0.08 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0161] 对于该实施例 21 的板 1,使用分光光度计测定其 $300 \sim 2600\text{nm}$ 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $WO_{2.72}$ 微粒的含量为 $0.96\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0162] 由图 2 可知:使用这种添加了钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 71%, 940nm 处的透过率为 35%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0163] (实施例 22)

[0164] 以与实施例 10 相同的方式,加热钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合聚乙烯树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 22 的板 1,其为聚乙烯树脂测试板,其中,钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒以 0.12 重量%的浓度均匀地分散在整个树脂中。

[0165] 对于该实施例 22 的板 1,使用分光光度计测定其 $300 \sim 2600\text{nm}$ 的透光率分布,其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步,将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同),通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。这种情况下,板 1(光吸收树脂成型体)的 1mm 厚部分的 $WO_{2.72}$ 微粒的含量为 $1.44\text{g}/\text{m}^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0166] 由图 2 可知:使用这种添加了钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒的光吸收树脂成型体,可见光透过率为 48%, 940nm 处的透过率为 18%,焊接是完美的,其保持了充分透过可见光的良好透明性,并保持了表面光泽,可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0167] (实施例 23)

[0168] 以与实施例 10 相同的方式,加热钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒分散液,使甲苯溶剂成分蒸发,得到激光焊接用光吸收树脂组合物,所述激光焊接用光吸收树脂组合物中含 25 重量%的微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分。在该激光焊接用光吸收树脂组合物中混合乙烯-四氟乙烯共聚物树脂的透明粒料,用双螺杆挤出机进行熔融捏合、挤出,制得含 2.5 重量%光吸收微粒($WO_{2.72}$ 微粒)成分的母料。熔融捏合温度视各树脂的情况在 $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围内适当地调节。将该母料进一步用同一的清晰树脂粒料稀释,制成实施例 23 的板 1,其为乙烯-四氟乙烯共聚物树脂测试板,其中,钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒以 0.10 重量%的浓度均匀地分散在整

个树脂中。

[0169] 对于该实施例 23 的板 1, 使用分光光度计测定其 300 ~ 2600nm 的透光率分布, 其可见光透过率和 940nm 处的透过率如图 2 所示。进一步, 将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2 (尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同), 通过两者的 1mm 厚部分紧密连接在一起, 进行半导体激光器激光照射。这种情况下, 板 1 (光吸收树脂成型体) 的 1mm 厚部分的 $WO_{2.72}$ 微粒的含量为 $1.2g/m^2$ 。评价结果总结于图 2。

[0170] 由图 2 可知: 使用这种添加了钨氧化物 $WO_{2.72}$ 微粒的光吸收树脂成型体, 可见光透过率为 53%, 940nm 处的透过率为 28%, 焊接是完美的, 其保持了充分透过可见光的良好透明性, 并保持了表面光泽, 可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0171] (实施例 24)

[0172] 以与实施例 3 相同的方式, 制备了复合钨氧化物微粒分散液 (C 液), 其中含 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒 5 重量%、高分子类分散剂 25 重量%、甲苯 70 重量%。混合该分散液 80 重量% 和硬化涂层用紫外线固化树脂 (东亚合成 (株) 产 UV-3701, 固含量 100%) 20 重量%, 作为涂覆液。用刮条涂布机将该涂覆液涂布于厚 3mm 的丙烯酸类树脂板基板上, 进行成膜。将该基板于 60°C 干燥 30 秒, 使溶剂蒸发, 然后用高压汞灯进行固化, 制备了实施例 24 的板 1, 其为带涂覆膜的丙烯酸基板。

[0173] 用探针式膜厚计测定该实施例 24 的板 1 的涂覆膜厚为 $8\mu m$ 。由固含量可知: 该膜中的微粒浓度为 16.7 重量%, 在 $8\mu m$ 厚度内 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $1.6g/m^2$ 。测定该实施例 24 的板 1 的光学性质, 可知: 可见光透过率为 71%, 可以充分透过可见光区域的光。进一步, 将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2 (尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同), 通过板 1 的涂覆面紧密连接在一起, 进行半导体激光器激光照射。评价结果总结于图 2。

[0174] 由图 2 可知: 使用这种涂覆了复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的光吸收树脂成型体, 可见光透过率为 71%, 940nm 处的透过率为 6%, 焊接是完美的, 其保持了充分透过可见光的良好透明性, 并保持了表面光泽, 可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0175] (实施例 25)

[0176] 以与实施例 3 相同的方式, 制备了复合钨氧化物 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒分散液 C 液, 对其进行加热, 使甲苯溶剂成分蒸发, 获得激光焊接用光吸收树脂组合物, 其中含 16.7 重量% 的微粒 ($Cs_{0.33}WO_3$ 微粒) 成分。将该激光焊接用光吸收树脂组合物充分混合、溶解于甲基异丁基酮溶剂, 制备了含 10 重量% 微粒成分的甲基异丁基酮分散液。混合该分散液 80 重量% 和硬化涂层用紫外线固化树脂 20 重量%, 作为涂覆液。用刮条涂布机将该涂覆液涂布于厚 3mm 的丙烯酸类树脂板基板上, 进行成膜。将该基板于 60°C 干燥 30 秒, 使溶剂蒸发, 然后用高压汞灯进行固化, 制备了实施例 25 的板 1, 其为带涂覆膜的丙烯酸基板。

[0177] 用探针式膜厚计测定该实施例 25 的板 1 的涂覆膜厚为 $8\mu m$ 。由固含量可知: 该膜中的微粒浓度为 28.5 重量%, 在 $5\mu m$ 厚度内 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒的含量为 $2.7g/m^2$ 。测定该实施例 25 的板 1 的光学性质, 可知: 可见光透过率为 65%, 可以充分透过可见光区域的光。进一步, 将该板 1 与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2 (尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同), 通过板 1 的涂覆面紧密连接在一起, 进行半导体激光器激光照射。评价结果总结于图 2。

[0178] 由图 2 可知：使用这种涂覆了复合钨氧化物 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒的光吸收树脂成型体，可见光透过率为 65%，940nm 处的透过率为 2%，焊接是完美的，其保持了充分透过可见光的良好透明性，并保持了表面光泽，可以进行接合部外观、强度均无问题的激光焊接。

[0179] （比较例 4）

[0180] 使用比较例 1 中制备的 WO_3 的甲苯分散液，以与实施例 10 相同的方式对该分散液进行加热，使甲苯溶剂成分蒸发，获得 WO_3 微粒分散粉末，其中含有 25 重量%的微粒成分。将其与无色透明丙烯酸类树脂粒料混合，使用双螺杆挤出机于 280℃ 进行熔融捏合，得到含 2.5 重量% WO_3 的母料。将该母料进一步用无色透明丙烯酸类树脂粒料稀释，制备了比较例 4 的板 1，其为丙烯酸类树脂测试板，其中含 0.1 重量%的 WO_3 微粒。

[0181] 比较例 4 的板 1 的 1mm 厚部分的 WO_3 微粒的含量为 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 。可知：该板的可见光透过率为 84%（透明），940nm 处的透过率为 92%（大）。将该丙烯酸类树脂测试板（含 0.1 重量%的 WO_3 微粒）与不含 WO_3 微粒的树脂测试板即板 2（尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同）紧密连接在一起，进行半导体激光器激光照射。这种情况下，即使进行激光照射也不能引起发热、焊接，可以确定其不能作为激光吸收树脂发挥功能。

[0182] （比较例 5）

[0183] 使用比较例 2 中制备的 ITO 甲苯分散液，以与上述比较例 3 相同的方式制备了比较例 5 的板 1，其为丙烯酸类树脂测试板，其中含 0.24 重量%的 ITO。

[0184] 比较例 5 的板 1 的 1mm 厚部分的 ITO 微粒的含量为 $28.8\text{g}/\text{m}^2$ 。尽管 ITO 微粒的含量高，但 940nm 处的透过率仍为 73%。

[0185] 将该丙烯酸类树脂测试板（含 0.24 重量%的 ITO 微粒）与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2（尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同）紧密连接在一起，进行半导体激光器激光照射。可知：这种情况下，尽管激光照射能造成焊接，但焊接强度弱，两张板会轻易地脱离。

[0186] （比较例 6）

[0187] 延长于 800℃ 在空气中加热的时间，使 WO_3 微粒经过充分的晶粒生长，然后在 5% 氢气 / 氮气气流中进行还原，得到 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒。用涂料振荡器对其进行 5 分钟的粉碎、分散处理，测定其粒径为 1200nm。制备了比较例 6 的板 1，其为丙烯酸类树脂板，其中含 0.1 重量%的使用上述 WO_3 微粒获得的 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒。

[0188] 尽管可见光透过率为 70% 且 940nm 处的透过率为 75%，但由于粒径过大，比较例 6 的板 1 在近红外部分的吸收弱。比较例 6 的板 1 的 1mm 厚部分的 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒的含量为 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0189] 将该丙烯酸类树脂测试板（含 0.1 重量%的 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒）与不含 $\text{WO}_{2.72}$ 微粒的树脂测试板即板 2（尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同）紧密连接在一起，进行半导体激光器激光照射。可知：这种情况下，与比较例 4 的情况相同，尽管激光照射能造成焊接，但焊接强度弱，两张板会轻易地脱离。

[0190] （比较例 7）

[0191] 使用实施例 3 中得到的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 分散液，制备了比较例 7 的板 1，其为丙烯酸类树脂板，其中含 2.9 重量%的高浓度的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒。

[0192] 比较例 7 的板 1 的 1mm 厚部分的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $34.8\text{g}/\text{m}^2$ 。该板几乎为黑

色,基本上不透过可见光,可知其不能作为透明的光吸收树脂成型体。

[0193] 将该丙烯酸类树脂测试板(含 2.9 重量%的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒)与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同)紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。可知:这种情况下,激光引起发热、熔融过度,在激光扫描过的区域,出现表面发泡,外观不佳。

[0194] (比较例 8)

[0195] 用搅拌器混合实施例 3 中得到的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒 1 重量份和丙烯酸类树脂清晰粒料 9 重量份,使用双螺杆挤出机于 280°C 进行熔融捏合,将挤出的丝条剪成粒料,得到含 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒 2.5 重量%的丙烯酸类树脂母料。将其进一步用清晰粒料稀释,制备比较例 8 的板 1,其为丙烯酸类树脂板,其中含 0.075 重量%的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒。

[0196] 比较例 8 的板 1 的 1mm 厚部分的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒的含量为 $0.90\text{g}/\text{m}^2$ 。可以观察到板 1 本身存在细微的色彩不均。

[0197] 将该丙烯酸类树脂测试板(含 0.075 重量%的 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒)与不含光吸收微粒的树脂测试板即板 2(尺寸与实施例 10 中描述的板 2 相同)紧密连接在一起,进行半导体激光器激光照射。结果是:这种情况下,尽管激光照射能引起焊接,但焊接强度通常较弱,两张板会轻易地脱离。

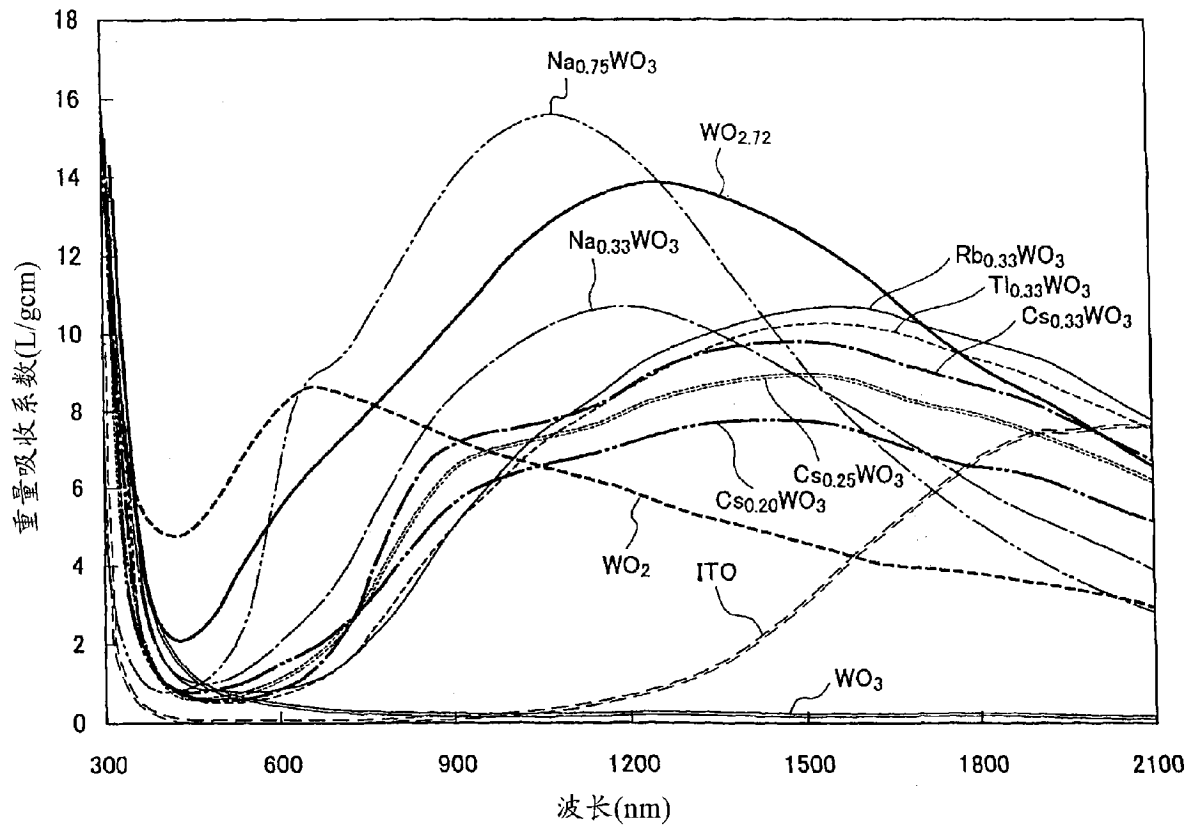


图 1

图 2

实施例/比较例	激光吸收微粒	激光吸收微粒含量(g/m ²)	激光吸收微粒粒径径(nm)	热塑性树脂	激光焊接接合部的外观	接合强度	可见光透过率(%)	940nm 透过率(%)
实施例 10	WO _{2.72}	0.9	137	丙烯酸类树脂	良好	○	85	42
实施例 11	WO ₂	0.9	113	丙烯酸类树脂	良好	○	34	27
实施例 12	C _{50.33} WO ₃	0.9	92	聚碳酸酯	良好	○	85	33
实施例 13	C _{50.33} WO ₃	3.4	92	聚碳酸酯	良好	○	63	2
实施例 14	C _{50.20} WO ₃	0.96	105	聚碳酸酯	良好	○	79	34
实施例 15	C _{50.25} WO ₃	0.96	88	聚碳酸酯	良好	○	83	35
实施例 16	Rb _{0.33} WO ₃	0.84	76	丙烯酸类树脂	良好	○	85	29
实施例 17	Tl _{0.33} WO ₃	0.9	69	丙烯酸类树脂	良好	○	84	39
实施例 18	Na _{0.33} WO ₃	0.9	94	聚对苯二甲酸乙二醇酯	良好	○	79	18
实施例 19	Na _{0.75} WO ₃	0.48	121	聚对苯二甲酸乙二醇酯	良好	○	56	4
实施例 20	WO ₂	0.96	865	聚苯乙烯	良好	○	30	32
实施例 21	WO _{2.72}	0.96	238	聚酰胺	良好	○	71	35
实施例 22	WO _{2.72}	1.44	165	聚乙烯	良好	○	48	18
实施例 23	WO _{2.72}	1.2	137	乙烯-四氟乙烯共聚物	良好	○	53	28
实施例 24	C _{50.33} WO ₃	1.6	92	丙烯酸类树脂	良好	○	71	6
实施例 25	C _{50.33} WO ₃	2.7	98	丙烯酸类树脂	良好	○	65	2
比较例 4	WO ₃	1.2	110	丙烯酸类树脂	未焊接	××	84	92
比较例 5	ITO	28.8	140	丙烯酸类树脂	良好	×	88	73
比较例 6	WO _{2.72}	1.2	1200	丙烯酸类树脂	良好	×	70	75
比较例 7	C _{50.33} WO ₃	34.8	92	丙烯酸类树脂	发泡	○	12	0
比较例 8	C _{50.33} WO ₃	0.9	-	丙烯酸类树脂	有色斑	×	88	52

在接合强度方面, ○表示具有充分的强度,
 ×表示强度不充分。
 ××表示未能接着。