申請日期	89 年 11 月 7 日
案號	89123477
類別	C08K 9/00, B01M 5/00

（以上各欄由本局填註）

A4 公告本 C4

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	可受雷射標記之聚合物組成物
	英文	Laser-markable polymer composition
二、發明 創作 人	姓名	(1) 沙斯奇亞・狄克 Van Dijk, Saskia Ingeborg (2) 法蘭克・凡狄文荷芬 Van Duijnhoven, Frank (3) 法蘭西柯斯・潔利森 Gelissen, Franciscus Wilhelmus Maria
	國籍	(1) 荷蘭 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 荷蘭曼斯奇特柯尼克山街一一五號 Koninksemstraat 115, 6215 KA Maastricht, the Netherlands (2) 荷蘭海爾默伊喬夫街十七號 Eechofstraat 17, 5704 AT Helmond, the Netherlands (3) 德國希坎特・塞特街四十五A號 Hauptstrasse 45 A, 52538 Selfkant, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) DSM股份有限公司 DSM N.V.
	國籍	(1) 荷蘭
	住、居所（事務所）	(1) 荷蘭提席稜六四一一・黑特歐佛倫一號 Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, the Netherlands
	代表人姓名	(1) 彼德・布立浦 Breepoel, Peter

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	89 年 11 月 7 日
案號	89123477
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	⑷ 莎奇亞・伍汀－洛威爾 Udding-Louwrier, Saskia ⑸ 翰卓克・寶林克 Bolink, Hendrik Jan
	國籍	⑷ 荷蘭　　⑸ 荷蘭
	住、居所	⑷ 荷蘭洛理史達賀蘭路五十九號 Stadhouderlaan 59, 8016 AB Zwolle, the Netherlands ⑸ 荷蘭曼斯奇特史賓斯魯奈特三十二ｅ號 Spinxlunet 32e, 6221 JH Maastricht, the Netherlands
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有　□無主張優先權
荷蘭	1999 年 11 月 23 日	1013644	☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

發明之範圍

本發明關於一種具有改良之可受雷射標記之聚合物組成物，其包含一種聚合物基質材料及一種以上對輻射敏感之染料，並且關於一種用於製造該聚合物組成物之方法。本發明也關於一種完全或部份由該聚合物組成物組成之產品，關於一種藉由輻射將標記施於此一產品上之方法，並且關於由此獲得之標記產品。

此一聚合物組成物可由專利公告 EP-B-0190997 中得知。這份文件說明一種藉著雷射光照射標記由高分子有機材料製成物體之方法，其中對不同輻射敏感之色料係用作引起變色之添加物。

在本發明之構架下已知對輻射敏感之色料係一種色料其可以在輻射之影響下改變顏色，舉例來說具有近紫外線及／或可見光及／或近紅外線範圍波長之光線，舉例來說由雷射引發。在此已知顏色變化係紫外線／可見光範圍吸收光譜之改變，所以在入射可見光或紫外線下可以觀察到變化，舉例來說獲得另一個顏色，由一個（幾乎）無色狀態下褪去顏色（漂白）或形成顏色。

色料通常分成以下三種類型：無機顏料、有機顏料及染料（或溶解染料）。顏料與染料之間的特徵差異在於溶解力之差異。顏料幾乎不溶於其係使用於其中之介質內，在加工之後也是一樣。固態晶體顆粒組成必須以物理／機械方法分散於聚合物中。顏料之顏色不單單視分子結構而定，還跟晶體結構及形態有關係。聚合物／顏料組成物之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（2）

顏色因此視分散品質而定。顏料顆粒也經常影響組成物之機械性質，並且舉例來說可能造成衝擊強度之減降。顏料通常具有良好的耐光牢度及低遷移傾向。

另一方面係合成物其在某些加工條件及／或使用條件下係可溶解的。其通常顯示與聚合物基材之固有親和力，而且舉例來說可以由溶液中吸附至基材上。染料可以與分子級的聚合物混合，結果其可以得到清澈透明的顏色，具有高色強度。在特定例子中染料因此比顏料更受歡迎。

雖然溶解力視介質（聚合物）及條件二者而定，諸多顏料或在諸多染料當中現有的染料通常還有分類（舉例來說見於ＩＳＢＮ　０－４７１－５２６７４－６，１９９３年，紐約，Wiley & Sons 編著，Kirk-Othmer 化學技術百科全書，第４版，第６卷，９４４－９６４頁中）。在本申請案染料之架構中已知色料其溶於聚合物中至少高達將近０．１ｗｔ％之濃度，特別的０．２ｗｔ％，甚至更特別的０．３ｗｔ％，端視染料／聚合物組合而定。

在 EP-B-190997 中特別使用一種以上的無機顏料及／或一種有機顏料，或一種聚合物可溶的染料與填料及／或顏料組合。雷射標記由 EP-B-190997 中已知方法的缺點在於在許多例子中當染料用作對輻射敏感之色料時沒有或僅能得到極小的對比，除外另外再添加填料及／或顏料。填料之添加具有的缺點在其他不想要的性質也會受到影響。

實際上還有一個問題在於對輻射特別敏感之色料可能導致在某種聚合物基質材料中良好的可受雷射標記能力，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

然而在另一種聚合物基質材料中卻一點也無法得到良好的可受雷射標記能力。良好的可受雷射標記能力已知意指利用適當的雷射光照射於表面上而具有適當對比結果之標記，亦即一種視覺上可區別於彼之背影之不同顏色或色相之標記。

本發明之目的在於提供一種聚合物組成物其包含一種以上對輻射敏感之色料，該聚合物組成物真的具有良好的可受雷射標記能力。

發明者出乎意料之外地已經達成這個目標因爲該聚合物組成物包含一種以上之染料其可以經由雷射光以光熱方法改變顏料而且其係以濃縮形態之獨立區塊出現。

這個結果係驚人的，通常爲人所接受的是顏料相對於可溶性染料，對輻射具有較低的敏感度，亦即較好的耐光牢度，由於彼固有的顆粒形狀故（見上述 Kirk-Othmer 化學技術百科全書，第４版，第６卷，９４４－９６４頁中）。

根據本發明之組成物的一個優點在於有許多色料適用於此目的，因爲除了對輻射敏感之顏料之外現在還有廣大變化對輻射敏感之色料，其可以經由光熱方法改變顏料，可以用於獲得一種具有良好的可受雷射標記能力之聚合物組成物。根據本發明該聚合物組成物另一項優點在於其不需外加其他合成物以得到良好的可受雷射標記能力，舉例來說根據ＥＰ－Ｂ－０１９０９９７之方法的填料及／或顏料，或舉例來說根據ＵＳ－Ａ－４６６３５１８專利之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

方法的紅外線吸收合成物。有一個適當體系中根據本發明之聚合物組成物不含指定的用於改良可受雷射標記能力之輔助材料。另一項優點在於通常昂貴的染料只需小量便已足夠，因爲在獨立區塊中高濃度足以取代整個母材。

在此已知有一種光熱方法係一種方法其中一種合成物會吸收特定波長的光，因此將導致該合成物產生分子型態或結構熱變化。這個變化經常也可以藉由直接熱供應提高溫度而得到，並且可能是可逆或不可逆的。

在區塊中染料以濃縮形態出現可能在特徵上及開始時就極爲不同。該染料能以幾乎純的形態出現於區塊中，舉例來說以結晶態，但也可以稀釋態，舉例來說與另一種合成物其包含另一種聚合物之混合物。

在一個適當體系中該聚合物組成物包含的區塊其大抵上由染料顆粒組成，因爲該聚合物組成物包含更多於使用條件及／或加工條件下溶於該聚合物基質材料中之染料。

在發明的另一個適當體系之該區塊中染料以先前製成包含該染料之顆粒之濃縮形態出現，該顆粒不溶於聚合物基質材料中，但分散於彼之中。特別適合的舉例來說包封成想要尺寸之顆粒其包含染料，舉例來說所謂的微膠囊。這種（微）膠囊可以習知的方法製成，尤其如同ＩＳＢＮ０－４７１－５２６８５－１，１９９５年，紐約，John Wiley & Sons 編著，Kirk-Othmer 化學技術百科全書，第４版，第１６卷中相關章節說明的，參考資料列舉於彼。使用膠囊式染料顆粒的優點在於溶解度並不會或極度仰賴其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ ）

中之聚合物基質材料，或者彼分散之條件而定。另一項優點在於其他合成物也可以加至顆粒，使得在顆粒中的染料濃度仍然保持可受雷射標記能力，而且沒有其他負面影響產生。以此方法通常昂貴染料可以利用一種較便宜的合成物來稀釋。正面效應也可以藉著添加舉例來說紅外線吸收合成物或另一種合成物至該染料，以便進一步改良可受雷射標記能力。

另一種如此〝不溶性〞包封染料顆粒之適合實施例係一種硬化型熱固聚合物組成物其包含已經磨成想要粒徑之染料。該硬化型熱固聚合物組成物包含的染料濃度使得此合成物之雷射照射產生想要的顏色變化。

根據本發明另一個適合的體系中該區塊由相分離型聚合物組成物之分離相組成，舉例來說聚合物其形成聚合物基質材料之連續而另一種成份其無法與此聚合物混溶之間的相分離方法得到的。這種其他成份宜爲另一種聚合物。兩種或多種聚合物之混合物通常具有不均勻的或多相的形態，某種聚合物通常分散於其他聚合物之連續相中。該染料以濃縮形態出現於分散相中。染料之濃度在這些區塊中係如此以致含這種分散相合成物之產品的雷射照射產生了想要顏色變化。這個濃度可以由熟於此藝之士以簡單的實驗測定。

獨立區塊其中染料出現於根據本發明之聚合物組成物者之尺寸原則上可以變化於廣大範圍內。爲了得到良好的對比區塊之最小平均截面接近０．０１微米（μm），更佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6）

者接近０．１微米，最佳者接近０．５微米。該平均截面宜不大於２００微米，而更佳者不宜大於接近９０微米，以致沒有顆粒或表面缺陷會被肉眼察覺形成於該聚合物組成物製造之產品上。

適當的對輻射敏感之色料其可以經由雷射光照射之光熱方法改變顏色的實施例係來自偶氮染料及彼之金屬錯合物、蒽醌、呫吨、perinone、甲川及連氮染料其中之合成物，例如特別說明於ＷＯ　９４／１２３５２中的。

對輻射敏感之色料中一個極爲適合的等級係所謂〝潛在型顏料〞，其係舉例來說在 Nature，第３８８卷，第３７７頁（１９９７）中公告中說明的，以及在專利書ＵＳ－Ａ－５４８４９４３及ＵＳ－Ａ－５５６１２３２中舉例的。潛在型顏料係定義爲溶解性染料，由有機顏料經過化學改質得到，其可以在能量供應，熱及／或輻射的作用下再轉變成不溶性顏料。因爲兩種形式，溶解性染料及不溶性顏料，具有不同的吸收光譜，這個轉變伴隨了顏色的變化。這一種合成物之實施例係Ｎ，Ｎ´－雙－（第三丁氧基羰基）－３，６－二苯基－１，４－二酮基－吡咯基〔３，４－Ｃ〕吡咯，其係藉著分離第三丁氧基羰基而由黃色染料轉化成紅色顏料（DPP，或 CI Pigment Red 254，見上述 Nature 中的論文）。藉著利用不同取代物改變ＤＰＰ單元之化學結構，得以影響顏料之（顏色）性質。藉著變化保護基的化學結構，染料之溶解性及熔點得以改變。舉例來說龐大的非極性保護基可以得到較低的熔點，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ ）

以及非極性聚合物之良好溶解性。這種潛在型顏料的優點在於其具有明確的轉化點、清楚的顏色變化及穩定的最終形態，而得到舉例來說良好的耐光牢度。

對輻射敏感之染料原則上可以用於廣泛的濃度範圍，視聚合物基質材料中之溶解性而定。根據本發明該聚合物組成物一般含有０．００１－２５ｗｔ％染料。爲了足夠的顏色及對比該聚合物組成物宜包含多於０．１ｗｔ％，更佳者多於０．１ｗｔ％之染料。爲了成本考量不宜使用多於１０ｗｔ％，更佳者不多於５ｗｔ％染料。適當量的染料端視物體或含有根據本發明之聚合物組成物層標示之厚度而定。

在獨立區塊中染料濃度顯然通常高於母膠（或聚合物組成物）中的。如果該區塊主要由染料組成，舉例來說像晶體，濃度通常將高於７０ｗｔ％，較佳者高於８０ｗｔ％，更佳者高於９０ｗｔ％。如果除了染料還有一種或多種其他成份出現於該區塊中，選定之濃度將係將因能量以雷射光形式吸收使染料分子產生許多熱量而達到熱引發形態或結構變化所需之溫度，並且因此達到想要的顏色變化，而且此熱量不會大量消散。這個濃度可以由熟於此藝之士以樣品實驗來測定。在該區塊中之染料濃度宜高於染料在區塊中的溶解度。

關於聚合物基質材料根據本發明之聚合物組成物原理上可能包含任何聚合物或熟於此之士所習知之聚合物之混合物。用途上可能由塑膠、熱固性塑膠、橡膠還有生化聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

合物。適當的實施例尤其可由WO　94／12352中得到。

聚合物宜選擇使其可以在低於染料變色溫度以下之溫度下加工，這尤其關係到不可逆變化時。對於熱塑性聚合物加工溫度係聚合物在熔融相中加工之溫度，對於熱固性聚合物這通常係聚合物硬化的溫度。在特定的體系中聚合物基質材料係一種聚合物其可以藉著輻射來硬化，以致溫度可以保持得較低。這種聚合物基質材料之適當實施例舉例來說如可受紫外線硬化之聚合物，特別是可受紫外線硬化之粉末塗料接著劑組成物，其尤其係說明於 RadTech Report，1996年九月／十月版，第13－17頁，以及在彼中列舉之刊物。

該聚合物組成物可能還包含一種或多種之慣用添加劑，例如用於改良例如機械強度之填料及強化劑、安定劑、加工助劑、阻燃劑、分散劑等等。必要的話聚合物組成物也包含一種或多種色料其對於使用之輻射光並不具輻射敏感性者。

必要的話根據本發明之該聚合物組成物還包含一種或多種對輻射敏感之顏料。包含數種對輻射敏感色料之聚合物組成物之優點在於可能運用多色標示，舉例來說WO 96／35585及WO　98／19868專利書中說明的。

本發明亦關於一種用於製備具有改良可受雷射標記之聚合物組成物之方法，藉著混合聚合物基質材料、對輻射

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

敏感之染料以及如果必要的話其他成份控制在這樣的時間及溫度條件下使得沒有熱不可逆顏色變化發生於染料，其中正常情況下溶解性染料不得溶於該聚合物基質材料中使染料最後濃縮於獨立區塊中。

爲了製備根據本發明之聚合物組成物可以使用熟於此藝之士習知的方法來混合各成份，其包括包封或未包封的染料，舉例來說藉著利用素練機、押出機或其他混合或捏合設備之協助。舉例來說同時也可能在溶液、懸浮液或乳化物中混合該聚合物組成物之各成份。

在根據本發明方法之適當體系中該區塊係形成因爲多於聚合物基質材料可溶解之染料係於使用及／或加工條件下添加。加工溫度（混合溫度）宜低於染料之熔融溫度，否則均勻系統可能立即形成因爲熔融的染料在聚合物熔融物中極大的溶解度故。如果染料仍然溶解太多的話，混合物可以施以特定的溫度流程，舉例來說緩慢冷卻至使用條件下或調節溫度使低於染料之熔融溫度，以便再次進行分離混合使染料由於舉例來說結晶成獨立區塊而分離出來。

另一個體系係此方法其中區塊係藉由聚合物基質材料與一種以上之成份其係不混溶或不相容於彼之間之相分離方法生成，宜爲第二種聚合物，而且其中染料係濃縮存在於第二種聚合物之分散相中。在適當之體系中該染料事先與第二種聚合物混合，其後得到之混合物分散於基質材料中。該染料宜以分散方式存在第二種聚合物中。

在根據本發明之方法的另一個適當體系中藉著包封於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

舉例來說微膠囊或分散於硬化的熱固性聚合物中得到'不溶性'染料顆粒形態之染料，其係易溶於該母膠聚合物中，接著與聚合物基質材料混合，該顆粒在混合期間不會'破裂'、溶解或熔融。

根據本發明之聚合物組成物可以依製造產品之慣用方式使用，其完全或部份由該聚合物組成物組成，舉例來說藉著射出成型或押出，或者以薄膜方式用於基材上，其可能包含不同材料，舉例來說塑膠、金屬、木材、紙張及此類之物。在進行此類考慮時應將選用染料之安定性納入以確保這種染料不完全或部份不可逆轉化在產品製造期間受到既存熱能影響而發生。在適當體系中該聚合物組成物係根據本發明藉由溶液、懸浮液或乳化物來加工。在根據本發明方法之特別適當體系中一種可受雷射標記之塗層係藉由塗料硬化施於基材上，舉例來說一種粉本態塗料其包含根據本發明之聚合物組成物配合輻射之協助，宜爲紫外線輻射。這一種方法之優點在於該溫度可以保持在較低之下，所以更多根據本發明的染料可以使用。

本發明還關於一種用於應用單色或多色標示於產品上其藉著使用一個以上波長之雷射光照射標示形狀之表面，該物體至少在標示應用之表面區域包含根據本發明之聚合物組成物。

在根據本發明之方法中可能藉著使用雷射標示以線或點的方式直接寫在表面上，必要的話可以使用一種、脈動、雷射，配有所謂的寫字頭或遮罩。適合的係雷射其發出

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

紫外線或可見光範圍波長之輻射。輻射宜配合波長其與染料吸收極大值一致或接近者使用，尤其如果染料濃度較低時。如果該聚合物組成物包含多於一種對輻射敏感之色料，數種顏料可以得到，藉著舉例來說不同波長雷射光之輻射。原則上藉著雷射光照射來標示之習知方法皆可使用，例如舉例來說前述專利書中說到的。

本發明還關係到一種標示產品其至少在標示應用之處由根據本發明之聚合物組成物組成並且其係以上述之方法製成單色或多色標示。

本發明將以下面不受限制之實施例及比較實施例來說明。

除非另外陳述，在這些實施例中該組成物之可受雷射標記能力係藉著利用以下之雷射照射由提過的組成物製成之樣品表面來評定：

３５５奈米　　Lasertec Systems B.V. (NL)之１．５瓦Ｎｄ：ＹＡＧ紫外線激發器，二極管抽運；波長３５５奈米；設定於極大能量之９９％；脈衝頻率３－５千赫；在ｘ－及ｙ－方向解析度各爲３００－８００點。標示由樣品聚焦的表面製成。在聚焦處光束直徑接近３５微米。

５３２奈米　　Haas-laser (DE)公司之 VectorMark® Compact ５３２ｎｍ（５瓦）Ｎｄ：ＹＡＧ激發器，二極管抽運。以下的設定係用於實驗中（除非另外註明）：能量設定於極大能量之９０％；脈衝頻率３千赫；ｘ－及ｙ

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（ ）

一方向解析度各爲３００－８００點，標示由樣品聚焦的表面製成。在聚焦處光束直徑接近３５微米。

染料顆粒存在樣品中，而彼之平均大小，係藉由光學顯微鏡及／或穿透式電子顯微鏡（利用一台 Philips CM200 TEM，加速電壓１２０千伏，將樣品嵌入環氧樹脂在－１２０℃下獲得７０奈米薄膜）。

在實施例及比較實施例使用由表１中收集之潛在型顏料。這些染料說明於專利書ＵＳ－Ａ－５４８４９４３及ＵＳ－Ａ－５５６１２３２中，而且由 Ciba (CH)取得。表１還提供染料之熔融溫度（Ｔｍ），由ＤＳＣ測量熔融吸收峰之溫度來決定。（Mettler DSC 30, TC15 TA 控制器，Mettler Toledo Star® System（軟體６．０版），測量範圍：３０℃加熱至４００℃，１０℃／分，氮氣環境下（１０毫升／分）。顏色變化點（Ｔｏ）於相同ＤＳＣ測量之放熱峰開始溫度測得。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

表1．使用的、潛在型顏料、總覽

編號	名稱	Tm (℃)	To (℃)
LP Red 974A	3,6-二苯基-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-丁基-戊基)酯	112	262
LP Red 502A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1,1-二甲基-丙基)酯	170	190
LP Red 1106A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-丙基-丁基)酯	160	255
LP Red 1110A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-異丙基-2-甲基-丙基)酯	264	264
LP Red 1128A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸二異丙酯	231	265
LP Red 1131A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-乙基-丙基)酯	204	256
LP Red 1133A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸二環戊酯	208	240
LP Red 983A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-丁基-戊基)酯	123	247
LP Red 1167A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-甲基-丁基)酯	130	249
LP Red 1105A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-甲基-己基)酯	120	261
LP Red 1544A	3,6-二苯基-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1-乙基-丙基)酯	137	261
LP Red 1548A	3,6-雙-(4-氯苯基)-1,4-二氧-1 氫,4 氫-吡咯基[3,4-c]吡咯-2,5-二羧酸雙-(1,2-二甲基-丙基)酯	176	230
LP Blue 1632A	碳酸 3'-(1-丙基-丁氧基羰基氧基) -1 氫,1'氫- [2,2']二吲哚基-3-基酯 1-丙基-丁基酯	179	*

*：無明確放熱峰

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

實施例1

10wt%聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA, Vink Kunststoffen, NL, Mw 80,000）溶於二氯甲烷之溶液，其含有23wt%（相對於PMMA）LP Red1131A，係倒至培養皿中，當該溶劑係於溫度升至極大值130℃之減壓烘箱中移除。得到一片清澈的、黃的薄膜其中黃色晶體係肉眼可見，尺寸接近150微米。雷射照射控制在355及532奈米得到紅色的標示。

比較實施例A

類似於實施例I的一片薄膜係製成其含有10wt%之 LP Red 1131A。該膜係清澈的、黃的並且發出強力螢光的，而且發現在355及532奈米無法以雷射標示。利用光學顯微鏡無法發法顆粒。

加熱該薄膜至將近220℃ 10分鐘將造成彼之顏色變成紅色的。

實施例2

利用 Brabender 捏合機（體積大約30立方公分，Banbury 捏合元件）1wt%的 LP Red 1131A 係於50轉及100℃下混入PE－LLD（NL公司製造，DEX Plastomers之 Exact® 2M073）達5分鐘，之後該組成物迅速冷卻至室溫。得到的物質係鑄造成數張薄膜，厚度分布於大約0.1至2毫米（Fonteijne（NL公司）之沖壓機）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 15 ）

；壓板溫度１００℃，模壓５ＭＰａ，壓５分鐘）。

有人發現藉由３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射黃色樣品得到紅色標示。在雷射照射之前利用光學顯微鏡在組成物觀察到平均長度接近２０微米之針狀顆粒。

實施例３

類似實施例２一種組成物係於１４０℃下製成。有人發現藉由３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射黃色樣品得到紅色標示。在雷射照射之前利用光學顯微鏡在組成物觀察到平均長度接近１０微米之針狀顆粒。

實施例４

類似實施例２一種組成物係於１６０℃下製成。有人發現藉由３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射黃色樣品得到紅色標示。在雷射照射之前利用穿透式電子顯微鏡在組成物觀察到平均長度接近０．１－１微米之針狀顆粒。

實施例５

由實施例４得到之樣品再加熱至１６０℃接著以將近１℃／分速率緩慢冷卻。有人發現藉由３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射黃色樣品得到紅色標示。在雷射照射之前利用光學顯微鏡在組成物觀察到平均長度接近０．１－１微米之針狀顆粒。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 16 ）

比較實施例B

類似實施例2一種組成物係於100℃下製成，但使用0.1wt%的 LP Red 1131A。得到的黃色薄膜經證明在355奈米或532奈米無法以雷射標示。利用光學顯微鏡無法觀察到任何顆粒。

實施例6

類似實施例2之方法一種 LP Red 1106A 混入PE－LLD中之組成物係於100℃下製成。有人發現藉由355奈米或532奈米之雷射光照射黃色樣品得到紅色標示。在雷射照射之前利用光學顯微鏡在組成物觀察到平均長度接近10微米之針狀顆粒。

比較實施例C

類似實施例6一種組成物係於160℃下製成A。得到的黃色薄膜經證明在355奈米或532奈米無法以雷射標示。利用光學顯微鏡無法觀察到任何顆粒。

比較實施例D

類似實施例6一種組成物係於160℃下利用0.2wt%的 LP Red 1106A 製成。得到的黃色薄膜經證明在355奈米或532奈米無法以雷射標示。利用光學顯微鏡無法觀察到任何顆粒。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 17 ）

實施例7

類似實施例2之方法每次1wt%之LP Red 502A、LP Red 1110A、LP Red 1128A、LP Red 1133A、LP Red 1548A及LP Blue 1632A混入PE－LLD中之組成物係於100℃下製成。這些染料之熔點及顏色變化點都遠高於混合及加工溫度。所有的薄膜樣品經證明在355奈米或532奈米都係可受雷射標記的。在黃色背景上得到紅色標示，除了樣品LP Blue 1632A之外，其中藍色標示在淡色或無色背景上才會得到。

比較實施例E

類似實施例2之方法，每次1wt%之LP Red 974A、LP Red 1162A、LP Red 1167A、LP Red 1105A及LP Red 1544A混入PE－LLD中之組成物係於100℃下製成。這些染料之熔點及顏色變化點都接近混合及加工溫度。經證明沒有任何薄膜樣品在355奈米或532奈米可受雷射標記。

比較實施例F

類似實施例2之方法，0.1wt%之LP Red 502A及每次0.2wt%之LP Red 974A、LP Red 1110A、LP Red 1128A、LP Red 1133A、LP Red 983A、LP Red 1167A、LP Red 1105A、LP Red 1544A、LP Red 1548A混入PE－LLD中之組成物係於100℃下製成。經證明沒有任何

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 18 ）

薄膜樣品在３５５奈米或５３２奈米可受雷射標記。

實施例８

類似實施例２之方法 LP Red 1128A 混入ＰＰ（ＮＬ公司製造，ＤＳＭ之 Stmylan P® 312MNX40）及ＰＥ－ＨＤ（ＮＬ公司製造，ＤＳＭ之 Stmylan HD® 9630）中之組成物係於１９０℃下製成。薄膜在１８０℃、５ＭＰａ下５分鐘製成。有人發現利用３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射則黃色薄膜上將得到紅色的標示。

比較實施例Ｇ

類似實施例２及實施例８之方法０．２ｗｔ％之 LP Red 1128A 混入ＰＰ及ＰＥ－ＨＤ中之組成物係於１９０℃下製成。經證明沒有任何薄膜樣品在３５５奈米或５３２奈米可受雷射標記。

實施例９

一種含有９０份重量 Uracros® P3125（一種不飽和聚酯樹脂，ＤＳＭ，ＮＬ公司製造）、１０份重量之異佛爾酮二異氰酸酯（ＩＰＤＩ三聚物）之粉末狀樹脂接著劑組成物與５ｗｔ％ LP Red 1131 A 之樹脂基底在 Brabender 捏合機中以７０℃及５０轉混合。經過研磨及篩濾（９０微米）之後該組成物係於１００℃下在金屬板上硬化，在減壓之下４８小時，以致得到清澈的黃色塗層。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）

有人發現利用３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射則黃色薄膜上將得到紅色的標示。

比較實施例H

實施例９之組成物以相類似的方法應用於板子上在１７０℃之溫度下硬化。經證明黃色樣品在３５５奈米或５３２奈米時沒有足夠對比之可受雷射標記；只見到稍微橘色之褪色。

實施例１０

由實施例９得到之硬化塗層經過研磨及９０微米篩網篩濾。該黃色粉與ＰＥ－ＬＬＤ混合，以重量比２１／７９，以類似於實施例２之方法。有人發現利用３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射則黃色薄膜上將得到紅色的標示。

實施例１１

類似實施例１０一種含５ｗｔ％黃色粉末混入ＰＥ－ＬＬＤ之組成物係製成，得到含有０．２５ｗｔ％ LP Red 1131A 之薄膜。利用３５５奈米或５３２奈米之雷射光照射無法得到具有良好對比之標示。該樣品也利用 Coherent Infinity Nd:YAG 激發器，以兩倍及三倍頻率做Ｑ掃描，並加裝ＸＰＯ之４４０奈米雷射光照射。這樣才在黃色樣品上得到高對比之紅色標示，可能因爲雷射光波長最好與顏

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（20）

料吸收極大值一致故。

比較實施例 I

類似實施例２一種組成物係於１００℃下製成，但是使用了０．２５ｗｔ％的 LP Red 1131A。得到的黃色薄膜經證明在３５５、５３２或４４０奈米（見實施例１１）都無法以雷射標示。利用光學顯微鏡無法觀察到任何顆粒。

實施例１２

一種含有４４２克 Uracros® P3125（ＤＳＭ，ＮＬ公司製造）、４９克 Uracros® P3307（一種乙烯醚交連劑，ＤＳＭ，ＮＬ公司製造）、３克 Irgacure® 2959（一種光起始劑，Ciba, CH 製造）及３克 LP Red 502A 之可受紫外線硬化粉末樹脂接著劑組成物係藉著在 Prism １６毫米雙螺桿押出機中以７０℃及２００轉混合各成份，接著研磨並且用９０微米篩網篩濾。在鋁板上噴上一片將近５０微米厚層，藉由紅外線輻射在將近１００℃下熔融，接著利用 Fusion H 紫外光燈（將近１瓦／平方公分）輻射。這將得到一片清澈的黃色塗層。

利用不同光源及波長之雷射光照射觀察到以下各點：

ａ）利用 Haas-Laser (DE)之 VectorMark VM4 燈管抽運Ｎｄ：ＹＡＧ激發器，波長５３２奈米；３瓦單管式；輻射塗層時，得到淡紅色之標示。使用以下的設定：能量設

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（21）

定於極大能量之８０％；脈衝頻率３千赫；解析度３００點（ｘ－及ｙ－方向），離焦點１．５公分。光束直徑將近８０微米（聚焦處）；

ｂ）利用波長５３２奈米之雷射光（二極體抽運Ｎｄ：ＹＡＧ激發器，Haas-Laser (DE)），離焦點２公分，極大能量之９９％，３千赫，光束直徑５０微米（聚焦處）輻射，得到橘紅色之標示，當其以ｘ－及ｙ－方向解析度３００點、６００點或１２００點寫出一塊將近3x3毫米時。利用３００點解析度寫出幾行後以相同之設定可以在黃色背景上寫出紅色的字母；

ｃ）波長１０６４奈米，１５瓦，單管式之Haas-Laser (DE)之燈管抽運Ｎｄ：ＹＡＧ激發器。使用設定係極大能量之９９％；脈衝頻率３千赫，ｘ－及ｙ－方向解析度３００點，兩者都對準焦點後到達離焦點２公分處。聚焦處光束直徑將近８５微米。沒有觀察到顏色變化；塗層被融化掉。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：可受雷射標記之聚合物組成物）

本發明關於一種具有改良之可受雷射標記之聚合物組成物，其包含一種聚合物基質材料及一種以上對輻射敏感之染料，其可以經由雷射光照射以光熱方法改變顏色並且以濃縮形態之獨立區塊出現。這樣有一個優點，除了對輻射敏感之顏料還可以使用對輻射敏感之染料以獲得具有良好之可受雷射標記之聚合物組成物，而不需要其他添加物。

本發明也關於一種用於製造該聚合物組成物之方法以及一種完全或部份由該聚合物組成物組成之產品。本發明也關於一種藉由輻射將標記施於此一產品上之方法並且關於由此獲得之標記產品。

英文發明摘要（發明之名稱：LASER-MARKABLE POLYMER COMPOSITION）

The invention relates to a polymer composition with improved laser markability, containing a polymer matrix material and at least one radiation-sensitive dye, which can change colour via a photo-thermal process by irradiation with laser light and is present in concentrated form in separate domains. An advantage of this is, that besides radiation-sensitive pigments also said radiation-sensitive dyes can be used to obtain a polymer composition with good laser markability, without other additives being necessary.

The invention also relates to a method for the preparation of said polymer composition and a product that is made wholly or partially from the polymer composition. The invention also relates to a method for applying a marking on such a product by means of irradiation with laser light and to the marked product thus obtained.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1．一種具有改良之可受雷射標記之聚合物組成物，其包含一種聚合物基質材料及一種以上對輻射敏感之染料，其特徵爲對輻射敏感之染料可以經由雷射光照射以光熱方法改變顏色並且以濃縮形態之獨立區塊存在，其中

該區塊實質上由染料組成，或者

該區塊由包封之染料顆粒組成，或者

該區塊由一種不會與聚合物基質材料混溶之成份之分散顆粒組成，其中染料以濃縮形態存在，以及

該染料以將近0．01－200微米之平均尺寸存在於區塊中。

2．如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中，該染料以將近0．1－90微米之平均尺寸存在於區塊中。

3．如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中，該染料係一種潛在型顏料。

4．如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中，該聚合物基質材料係一種可受輻射硬化之聚合物。

5．如申請專利範圍第4項之聚合物組成物，其中，該聚合物基質材料係一種可受紫外線硬化之聚合物。

6．如申請專利範圍第4項之聚合物組成物，其中，該聚合物基質材料係一種可受紫外線硬化之粉末狀塗料接著劑。

7．如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其係用於粉末狀塗料及藉由紫外線輻射硬化而在基材上形成可雷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

射標記之塗層。

8．一種用於製備如申請專利範圍第1至6項中任一項之具有改良之可受雷射標記之聚合物組成物之方法，其藉著混合該聚合物基質材料及對輻射敏感之染料，使染料不會在熱不可逆過程中改變顏色之時間及溫度條件下，其特徵爲正常情況下會溶解之染料在聚合物基質材料中之溶解受到抑制，使得染料最後濃縮於獨立區塊中。

9．如申請專利範圍第8項之方法，其中，在使用及／或加工條件下添加更多於可溶在聚合物基質材料中之染料。

10．如申請專利範圍第8項之方法，其中，混合發生於聚合物基質材料之熔融相中。

11．如申請專利範圍第8至10項中任一項之方法，其中，選定染料濃度及加工條件以便在冷卻至使用條件期間使染料分離成獨立之區塊，舉例來說形成結晶。

12．如申請專利範圍第8項之方法，其中，該染料以包封顆粒之形態存在。

13．如申請專利範圍第8項之方法，其中，混合染料及聚合物基質材料期間，一種不會與該聚合物基質材料混溶之成份之相分離造成分散顆粒之形成，其中該染料以濃縮形態存在。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製