



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일

(11) 등록번호 10-1568240

(24) 등록일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C01B 31/30* (2006.01) *C01G 23/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0136729

(22) 출원일자 2008년12월30일

심사청구일자 2013년12월03일

(65) 공개번호 10-2009-0077680

(43) 공개일자 2009년07월15일

(30) 우선권주장

10 2008 004 129.7 2008년01월11일 독일(DE)

10 2008 025 582.3 2008년05월28일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP05170418 A\*

KR1020070050983 A\*

US04698237 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

테사 소시에타스 유로파에아

독일 함부르크 크빅보른스트랏세 24 (

우:테-20253)

(72) 발명자

쿠프스, 아르네

독일 테-23881 노이-랑카우 피셔베크 14

라이터, 스벤

독일 테-22049 함부르크 디트마르셔 슈트라쎄 47

스타르, 요헨

독일 테-25524 잇체호에 샌트베르크 112

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 탄화티탄을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 티탄 화합물 및 탄소 화합물 및/또는 원소 탄소를 포함하는 안료 제형을 사용하여 탄화티탄을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 안료 제형은 레이저 조사 하에서 반응하여 TiC를 형성시킨다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 티탄 도너 및 탄소 도너를 포함하는 안료 제형을 사용하여 탄화티탄(TiC)을 제조하는 방법으로서, 안료 제형을 레이저 조사함으로써, 안료 제형이 레이저 조사 하에서 반응하여 TiC를 형성하며, 안료 제형이 하기 조성을 갖는 방법:

100 phr의 폴리머 매트릭스,

0.2 phr 내지 2.5 phr의 카본 블랙, 및

45 phr 내지 64 phr의 이산화티탄.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 탄화티탄이 기재 상에 증착되는 방법.

#### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 안료 제형이 폴리머 매트릭스(polymer matrix)로서 설계되고, 폴리머 매트릭스가 티탄 도너 및 탄소 도너를 포함하고, 폴리머 매트릭스가 레이저 조사에 의해 분쇄되는 방법.

#### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 탄화티탄의 제조가 유리 프리트(glass frit) 없이 및/또는 에너지 조사 하에서 용융되는 플라스틱 없이 수행되는 방법.

#### 청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 티탄 도너가 이산화티탄인 방법.

#### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 유리 탄소가 카본 블랙에 의해 탄소 도너로서 형성되고/되거나 레이저 노출시 분해, 증발, 산화, 탈중합 및/또는 열분해된 폴리머 매트릭스로부터 방출되는 방법.

#### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 폴리머 매트릭스가 방사선 경화된 폴리머 매트릭스 및/또는 열경화성 폴리머 매트릭스인 방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 분쇄된 물질이 연소(burning)에 의해 안료 제형으로부터 제거되어, 수평균 입도가 0.5 $\mu$ m 내지 2.0 $\mu$ m인 안료 제형이 레이저 조사에 의해 생성되는 방법.

#### 청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 안료 제형이 20 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m 범위의 두께를 갖는 안료층인 방법.

#### 청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 안료 제형이 접착제로 부분적으로 또는 그 전체 면적에 대해 코팅되는 안료층인 방법.

#### 청구항 12

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 안료 제형이 캐리어 상에 적용되는 안료층인 방법.

#### 청구항 13

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 안료 제형이 부분적으로 적용된 부동화층에 의해 탈활성화되는 안료층이고, 부동화가 기재 상에서 TiC가 분해되는 동안에 기재와 접촉하는 안료층의 측면 상에서 일어나는 방법.

#### 청구항 14

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 레이저 조사가 90ns 이하의 펄스 지속시간을 갖는 펄스된 레이저로 수행되는 방법.

#### 청구항 15

제 1항 또는 제 2항의 방법에 따라 형성된 탄화티탄으로 기재를 마킹(marking)하는 방법에 있어서, 안료 제형이 마킹하려는 기재에 적용되고, 레이저에 의해 조사되어, 레이저 방사선이 안료 제형과 상호작용하여, 조사된 영역에서, TiC가 기재 상에 마킹으로서 증착되는 방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서, 사용된 기제가 투명한 기제이고, 안료 화합물의 조사가, 마킹이 레이저 공급원으로부터 떨어져 있는 기제의 측면에서 나타나게 되는 방식으로 기제를 통해 이루어지는 방법.

#### 청구항 17

제 15항에 있어서, 마킹이 유리 프리트 없이 및/또는 에너지 조사 하에서 용융되는 플라스틱 없이 수행되는 방법.

#### 청구항 18

제 15항에 있어서, 적용된 마킹이 간섭 홀로그램 또는 컴퓨터 생성 홀로그램인 방법.

#### 청구항 19

제 1항에 있어서, 폴리머 매트릭스가 방사선 경화된 지방족의 이작용성 폴리우레탄 아크릴레이트인 방법.

#### 청구항 20

제 6항에 있어서, 유리 탄소가 카본 블랙 및/또는 폴리머 매트릭스로부터만 생성되는 방법.

#### 청구항 21

제 11항에 있어서, 접착제가 감압성(pressure-sensitive) 접착제인 방법.

#### 청구항 22

제 12항에 있어서, 사용된 안료 제형이 캐리어 시트 상에 적용되는 안료층인 방법.

#### 청구항 23

제 14항에 있어서, 레이저 조사가 40ns 내지 90ns의 펄스 지속시간을 갖는 펄스된 레이저로 수행되는 방법.

#### 청구항 24

제 16항에 있어서, 사용된 기제가 유리인 방법.

### 발명의 설명

### 발명의 상세한 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 제 1항의 전문에서 청구된 바와 같은 탄화티탄(TiC)을 제조하는 방법 및 TiC 제조에 기초한 특이적 마킹(marking) 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 탄화티탄은 비산화물계 세라믹 중 하나이다. 비산화물계 세라믹은 실리케이트 세라믹 및 산화물계 세라믹과 비교하여, 비교적 높은 공유 결합 및 낮은 이온 결합 성분이면서 높은 화학적 열적 안정성을 갖는다는 점에서 주목할 만하다. 산업용 탄화티탄은 대략 19.5질량%의 결합된 탄소, 및 0.5질량% 이하의 비결합 탄소(클리어 카본(clear carbon)으로서 언급됨)를 함유한다.

[0003] 이론적 화학량론적 탄소 함량은 20.05질량%이다.

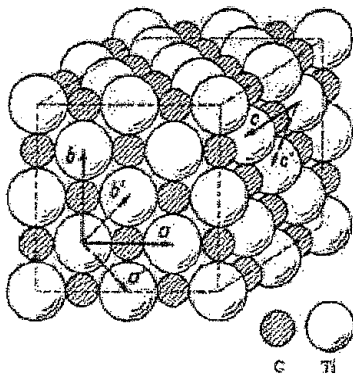
[0004] 탄화티탄 화합물(TiC)의 특성은 하기와 같다:

[0005] 색상: 그레이 메탈(grey metallic)

[0006] 융점: 3157℃

[0007] 밀도: 4.93g/cm<sup>3</sup>

[0008] 결정 구조: 모든 팔면체 갭이 채워지는 경우, 입방형의 최조밀 구체 패킹: TiC



[0009]

[0010] 하기 특성/이점은 특히 탄화티탄과 관련된 것이다:

- [0011] - 비교적 높은 경도 및 이에 따른 내마찰성 및 내마모성
- [0012] - 매우 높은 내열성
- [0013] - 내부식성
- [0014] - 우수한 생체적합성(biocompatibility)
- [0015] - 강유전성(ferroelectric property)
- [0016] - 낮은 열전도도(높은 탄소 분율의 경우에)
- [0017] - 전기적 초전도성(electrical superconduction)
- [0018] - 저온 산 및 알칼리에 대한 내성

[0019] 탄화티탄은 티탄과 유사하고, 티탄을 함유하는 주조 철(cast iron)에서 발생하는 경질의 부서지기 쉬운 물질이다. 탄화티탄은 최초로 모이산(Moissan)에 의해 전기로에서 제조되었으며, 최근에는 카본 블랙 또는 초순수(ultrapure graphite) 그래파이트를 사용하여 TiO를 환원시킴으로써 산업적으로 수득된다( $\text{TiO}_2 + 3\text{C} \Rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO}$ ).

[0020] 또한, 예를 들어  $\text{TiCl}_4$ 와,  $\text{H}_2$  및  $\text{CH}_4$ 의 혼합물로부터, 또는 테트라(네오펜틸)티탄으로부터와 같이, 가스 상으로부터 증착에 의해 TiC 박층을 제조하는 것(화학적 또는 물리적 가스상 증착)이 공지되어 있다.

[0021] 탄화텅스텐과 함께, TiC는 예를 들어, 스틸(steel) 상의 부식 방지 코팅을 경화(hardening)시키고, 핵 산업에서

스테인레스 스틸의 강도를 증대시키기 위해, 티타니트와 같은 경질 금속 및 서멧(cermet)을 제조하기 위한 경질 물질(hard material)로서 사용되는 산업상 가장 중요한 탄화물이다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0022] 본 발명의 목적은 기재(substrate)가 목적에 맞게 탄화티탄 층으로 코팅되도록 하는 탄화티탄을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

[0023] 상기 목적은 청구항 제 1항의 전문의 특징을 갖는 방법의 경우에, 제 1항의 특징부의 특징에 의해 달성된다. 관련된 해결안은 청구항 제 15항에 청구된 마킹 방법에서 기술된다. 유리한 구체예 및 추가의 이점은 각각의 종속항의 요지를 이룬다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 따라서, 본 발명은 안료 제형을 사용하여 탄화티탄을 제조하는 방법을 제공한다. 안료 제형은 하나 이상의 티탄 도너(donor) 및 탄소 도너를 포함한다. 에너지 작용 하에서 어떠한 경우에도 단시간 동안, 반응 파트너로서 유리 티탄을 제공하는 친화력을 갖는, 순수 티탄 또는 티탄 화합물이 티탄 도너로서 지정된다. 경우에 따라, 유리 티탄의 제공은 또한 티탄 함유 중간체의 경로를 통해 발생할 수 있다. 대조적으로, 탄소 도너는 특히 에너지 조사 하에서 유리 탄소를 제공한다. 탄소 도너는 탄소 화합물이고/이거나 유리된 비결합 탄소일 수 있다. 또한, 안료 제형은 예를 들어, 폴리머, 흡수제 등과 같은 성분을 추가로 포함할 수 있다. 탄화티탄의 제형에 있어서, 안료 제형은 레이저에 의해 조사된다. 레이저 조사에 따라, 예를 들어 티탄 화합물 및 탄소 화합물의 분해에 따라 티탄 및 탄소가 제공되어, TiC가 형성된다.

[0025] 바람직한 구체예에서, 탄화티탄은 코팅하려는 기재 상에 직접적으로 증착됨으로써 형성된다. 이는 특히 레이저 조사 전에 안료 화합물을 기재와 접촉시킴으로써 달성된다.

[0026] 일 유리한 구체예에서, 안료 제형은 적어도 티탄 도너 및 탄소 도너를 포함하는 폴리머 매트릭스(matrix)의 형태를 취한다. 이러한 경우에 탄소 도너는 폴리 매트릭스 자체에 의해 제공될 수 있지만, 또한 추가의 탄소 성분이 예를 들어 카본 블랙의 형태로 제공되는 것도 가능하다. 폴리머 매트릭스는 개개의 성분들이, 보다 특히 Ti 및 C가 방출되어 TiC를 형성하는 반응에 이용될 수 있음에 따라 레이저 조사에 대해 반응하여 대부분 분쇄(pulverization)되도록 설계된다. 나아가, 유리 탄소의 농도가 충분히 높을 경우, 이러한 탄소는 TiC로 삽입되고, 이에 따라 목적에 맞게 TiC의 색상 강도(color intensity)에 영향을 미칠 수 있다.

[0027] 레이저 유도 분쇄는 바람직하게는 부서지기 쉬운 물질의 경우에 얻어진다. 충분히 높은 출력의 경우, 플라즈마와 결합하여, 증기 모세관이 형성된다. 모세관에 의해, 흡수가 실질적으로 보다 높은 값으로 적용되고, 이에 따라 레이저 방사선이 물질에 보다 깊숙히 침투될 수 있어, 열적 영향을 받는 구역 근처에서 매트릭스로부터 플라스티크을 폭발적으로 입자 형태로 추출할 수 있게 된다. 이러한 효과는 상기 모세관이 반응 공간으로서 제공되고, 형성된 분말이 티탄 도너 및 탄소 도너로서 반응됨으로써, 탄화티탄의 합성을 위한 전달 물질을 생성하는데 최적으로 이용될 수 있다.

[0028] 본 발명의 목적을 위한 폴리머 매트릭스는 폴리머 성분을 기초로 하는 임의의 매트릭스이다. 폴리머 성분 이외에, 매트릭스는 또한 임의의 요망되는 비폴리머 성분을 포함할 수 있으나, 주요 성분만은 특성상 폴리머이어야 한다. 특히, 용어 "폴리머 매트릭스"는 또한 폴리머 분말의 혼합물을 나타낸다. 특히 바람직한 구체예에서, 폴리머 매트릭스는 열경화성 폴리머 매트릭스이다. 특히 열경화성 물질은 특히 분쇄를 얻는데 적합한 것으로 나타났다. 대조적으로, 특히 열경화성 물질 및 엘라스토머는 열전도에 의해 전달될 수 있는 것보다 많은 레이저 에너지가 흡수되기 때문에 레이저 방사선에 대해 용융되는 경향이 있다. 국소 과열이 액화의 형태로 일어나거나, 심지어 초과 임계 강도에서 폴리머 물질이 증발된다. 그러나, 용융은 기재의 영구적 마킹에 대해 제한된 적합성만을 갖는다.

[0029] 본 발명의 제 1 유리한 구체예에 따르면, 사용되는 티탄 도너는 바람직하게는 루틸(rutile) 구조의 이산화티탄이다. 루틸 구조는 전문가 문헌에 공지되어 있는 바와 같이 이산화티탄의 4개의 결정 다형태중 하나이다. 루틸 구조에서 이산화티탄 안료는 굴절지수(n)이 2.75이고, 430nm 근처의 파장에서도 가시광의 일부를 흡수한다.

이들 안료는 정도가 6 내지 7이다.

- [0030] 추가의 바람직한 구체예에서, 안료 제형은 탄화티탄을 합성하는 데 요구되는 유리 탄소를 제조하기 위한 카본 블랙 또는 그라파이트를 갖는다. 카본 블랙은 에너지 조사, 특히 레이저 조사를 사용하여 분해되며, 이는 유리 탄소를 형성한다. 또한, 유리 탄소는 또한 특히 레이저 조사에 의한 에너지 노출시 분해, 증발, 산화, 탈중합 및/또는 열분해된 폴리머 매트릭스로부터 기원할 수 있다.
- [0031] pH가 6 내지 8인 중성 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하다. 이는 산성 또는 염기성 물질로 작업되는 경우에 특별한 안전 단계를 피하게 하고, 취급이 간편하다는 관점에서 특히 바람직하다. 주로 썬열 블랙(thermal black), 아세틸렌 블랙 및 램프(lamp) 블랙이 바람직한 적합성을 지닌다. 램프 블랙이 특히 바람직하다. 램프 블랙의 pH 값은 일반적으로 7 내지 8이고, 썬열 블랙의 pH는 7 내지 9이고, 아세틸렌 블랙의 pH는 5 내지 8이다. 노(furnace) 블랙의 pH 값은 일반적으로 9 내지 11이다. 즉, 이들은 강한 염기성이다. 산화된 가스 블랙의 pH 값은 일반적으로 2.5 내지 6이다. 즉, 이들은 산성이다. 그렇지만, 실제 이러한 산성 또는 염기성 카본 블랙의 사용이 제외되지는 않는다.
- [0032] 언급된 안료 블랙은 특이적으로 내약품성이며, 높은 수준의 일광 견뢰도(light fastness)와 내후성이 주목된다. 이들의 매우 높은 색상 깊이 및 색상 강도, 및 그 밖의 특이적 특성으로 인해, 안료 블랙은 가장 흔하게 사용되는 블랙 안료이다. 안료 블랙은 탄화수소의 열적 산화 또는 열적 분해에 의해 산업적으로 제조된다. 안료 블랙은 대개, 문헌으로부터 공지되어 있는 노 블랙 공정, 데구사(Degussa) 가스 블랙 공정, 또는 램프 블랙 공정에 의해서만 생성된다.
- [0033] 본 발명의 추가의 유리한 구체예에 따르면, 폴리머 매트릭스는 방사선 경화된 폴리머 매트릭스이다. 폴리머 매트릭스는 유리하게는, 바니쉬(vernish), 보다 특히 경화된 바니쉬, 바람직하게는 방사선 경화된 바니쉬, 매우 특히 바람직하게는 전자빔 경화된 지방족의 이작용성 폴리우레탄 아크릴레이트 바니쉬로 구성된다. 일 대안적 구체예에서, 폴리머 매트릭스는 폴리에스테르 아크릴레이트로 구성된다.
- [0034] 바람직한 구체예에서, 에너지 조사 하에서 용융되는 플라스틱 없이, 또한 다른 용융되는 물질 없이 안료 제형이 제공된다. 이에 따라, 한편으로는 매우 간단한 생성물의 구성을 유지할 수 있고, 다른 한편으로는 스크라이빙된(scribed) 마킹이 플라스틱 또는 그 밖의 물질의 용융에 의해 악영향을 받지 않는다. 추가로, 본 발명의 안료 제형의 경우에 유리 프릿(glass frit) 성분 없이 가능하다. 놀랍게도, 심지어 유리 프릿 없이도 특히 유리 상에서 마크가 내구성있게 결합되는 것으로 밝혀졌다.
- [0035] 원칙적으로, 제시된 폴리머 매트릭스에 대해 유리하게 사용될 수 있는, 안정성이 충분한 바니쉬 타입은 4가지이며, 예를 들어, 산경화 알키드-멜라민 수지, 부가-가교 폴리우레탄, 유리 라디칼 경화 스티렌 바니쉬 등이 그것이다. 그러나, 용매의 오랜 증발 또는 열로의 노출 없이도 매우 신속하게 경화되기 때문에 방사선 경화 바니쉬가 특히 유리하다. 이러한 종류의 바니쉬는 문헌에 기술되어 있다[참조예: A. Vrancken, Farbe und Lack 83, 3(1977) 171].
- [0036] 본 발명의 특히 유리한 일 구체예에 따르면, 안료 제형은 하기 조성을 갖는다:
- [0037] 100 phr: 폴리머 매트릭스, 보다 특히 방사선 경화된 지방족의 이작용성 폴리우레탄 아크릴레이트,
- [0038] 0.2 phr 내지 2.5 phr: 카본 블랙, 및
- [0039] 45 phr 내지 64 phr: 이산화티탄.
- [0040] 이러한 경우에 "phr"은 폴리머 산업에서 일반적이며, 폴리머 성분 전부(이러한 경우에, 이에 따라 폴리머 매트릭스)가 100phr로 설정되는 경우에 혼합물의 조성물을 특징화하는 데 사용되는 단위인, "수지 100부에 대한 부(parts per hundred resin)"를 의미한다.
- [0041] 추가로 바람직하게는, 조성은 하기와 같다:
- [0042] 100 phr: 폴리머 매트릭스, 보다 특히 방사선 경화된 지방족의 이작용성 폴리우레탄 아크릴레이트,
- [0043] 0.4 phr: 카본 블랙, 및
- [0044] 63.2 phr: 이산화티탄.
- [0045] 상기 특성을 최적화할 목적으로, 안료 제형을 가소제, 충전제, 안료, UV 흡수제, 광안정화제, 에이징(aging) 억제제, 가교제, 가교촉진제 또는 엘라스토머와 같은 하나 이상의 첨가제와 배합시키는 것이 가능하다.

- [0046] 레이저 빔이 안료 제형과 충돌할 경우, 제형은 실질적으로 충돌 지점의 영역에서 작은 분자로 분해되고, 이에 따라 레이저 유도 버닝(burning)에 의해 안료 제형으로부터 제거되는 분해된 물질은 수평균 입도가 0.5 내지 2.0 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0047] 조사가, 예를 들어 레이저 펄스의 형태로 레이저 방사선을 사용하여 수행되는 경우, 방사선 또는 레이저 광은 직접적으로 안료 제형의 표면과 접촉하거나 안료 제형의 표면과 작용하게 된다. 즉, 상기 층 상의 레이저 광의 충돌은 레이저 광을 열로 전환시키고, 이것이 표면에 작용한다. 레이저 빔은 흡수에 의해 물질에 결합된다. 흡수는 물질이 증발되어 입자가 안료 제형으로부터 추출되고, 플라즈마가 형성될 수 있는 효과를 갖는다. 특히 레이저 빔 노출 사이에 열적 용융 공정이 존재한다.
- [0048] 조사된 에너지가 열로 전환되는 경우, 안료 제형의 장쇄 폴리머 성분은 일반적으로 분해되며, 열적 크래킹(cracking)의 생성물 중 하나가 원소 탄소이다. 요약하면, 폴리머 매트릭스는 레이저 조사의 높은 에너지 입력에 따라 입자화/증발/분해가 진행된다.
- [0049] 이러한 탄소는 스크라이빙하려는 생성물 상에 탄화티탄의 형태로 증착된다. 이에 따라 스크라이빙이 수행될 때, 방출 성분은 원소 탄소,  $\text{TiO}_2$ , 및 안료 제형의 폴리머 매트릭스로부터의 크래킹 생성물이다. 하기 반응식은 탄화티탄을 제조하기 위한 열탄소(carbothermal) 합성 반응으로서 기술될 수 있는 공정을 반영할 수 있다:
- $$\text{TiO}_2 + \text{카본 블랙} \cdot (3\text{C}) \xrightarrow{1700-1900^\circ\text{C}} \text{TiC} + 2\text{CO}$$
- [0050]
- [0051] 에너지 입력은 반응물질의 상호작용 계수, 특히 이들의 흡수 특성 및 레이저의 타입, 및 방사선 공급원의 매개 변수화(parameterization)에 의해 결정된다. 제어는 주로 레이저 출력 및 스크라이빙 속도에 의해 이루어진다.
- [0052] 다이오드-펌핑된 고체 상태 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 사용하는 것이 바람직하며, 스크라이빙된 마킹의 함량에 의존하여, 레이저의 펄스 지속시간은 40 내지 90ns이고, 초기 출력은 20와트이고/이거나 스크라이빙 속도는 250mm/sec 내지 750mm/sec이다. 그러나, 진보되는 레이저 기술을 고려할 때, 심지어 보다 짧은 펄스 길이, 특히 ns 또는 ps 범위의 펄스 지속시간까지 고려될 수 있다. 이러한 짧은 펄스 지속시간은 특히 짧은 발광 사이클에 대해 특히 유리하다.
- [0053] 스크라이빙된 마킹에 대해 사용되는 것 뿐만 아니라, 탄화티탄은 또한 마모 특성을 개선시키기 위해 특히 절삭 도구 및 성형 도구 상에 사용되는 경질 물질의 박층에 대해 사용될 수 있다. 이러한 종류의 경질 물질의 층의 두께는 일반적으로 약 5 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0054] 폴리머 제형은 바람직하게는 안료층에 존재한다. 안료층은 특히 사용의 용이성과 관련하여 유리하다. 안료층의 두께는 이에 대해 부여되는 요건과의 현격한 순응성(compliance)을 제공하도록, 유리하게는 약 20 $\mu\text{m}$  내지 약 500 $\mu\text{m}$  범위, 보다 특히 약 30 $\mu\text{m}$  내지 약 100 $\mu\text{m}$  범위로 설정된다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 유리한 구체예에 따르면, 안료층은 부분적으로 또는 그 전체 영역에 대해 접착제, 보다 특히 감압성(pressure-sensitive) 접착제로 코팅된다. 이러한 종류의 구체예는 안료층을 용이하게 적용되게 하는 데 특히 유리하다. 이에 따라 형성된 (부분적인) 접착제 층에 의해, 안료 층의 변위(displacement) 위험 없이, 안료 층이 레이저 조사 동안에 간단한 방식으로 표적 기재 상에 단단하게 놓일 수 있게 된다.
- [0056] 보다 구체적으로, 접착제층은 도트(dot) 형태로, 또는 스크린 인쇄로, 경우에 따라, 윤곽 인쇄(marginal printing)의 형태로 적용됨으로써, 안료층이 임의의 요망되는 방식으로 기재에 고착될 수 있다.
- [0057] 접착제는 바람직하게는 감압성 접착제이다. 안료층은 용액 또는 분산액의 형태 또는 100% 형태(예를 들어, 용융물)의 바람직한 감압성 접착제로 한면 또는 양면이 코팅된다. 접착제층(들)은 열 또는 고에너지 선(ray)에 의해 가교될 수 있으며, 필요에 따라 이형 필름(release film) 또는 이형지(release paper)로 라이닝(lining)될 수 있다. 적합한 감압성 접착제는 문헌(D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology(van Nostrand Reinhold))에 기술되어 있다. 아크릴레이트, 천연 고무, 열가소성 스티렌 블록 코폴리머 또는 실리콘을 기재로 하는 감압성 접착제가 특히 적합하다.
- [0058] 특성을 최적화할 목적으로, 사용되는 자가-접착제 조성물은 점착제(수지), 가소제, 충전제, 안료, UV 흡수제, 광안정화제, 에이징 억제제, 가교제, 가교촉진제 또는 엘라스토머와 같은 하나 이상의 첨가제와 배합될 수 있다. 점착제의 제형은 특히 의도되는 용도, 즉 접착 기재의 종류, 예상되는 접착 기간, 주위 조건 등에 의존한다.



- [0059] 배합하기에 적합한 엘라스토머는 예를 들어, EPDM 고무 또는 EPM 고무, 폴리이소부틸렌, 부틸 고무, 에틸렌-비닐 아세테이트, 디엔의 수소화된 블록 코폴리머(예를 들어, SBR, cSBR, BAN, NBR, SBS, SIS 또는 IR의 수소화에 의해, 이러한 폴리머는 예를 들어 SEPS 및 SEBS로서 공지되어 있다), 또는 ACM과 같은 아크릴레이트 코폴리머가 있다.
- [0060] 적합한 점착제의 예는 탄화수소 수지(예를 들어, 불포화된  $C_5$  또는  $C_7$  모노머의); 테르펜-페놀 수지,  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -피넨과 같은 원료로부터의 테르펜 수지, 방향족 수지, 예컨대, 쿠마론-인덴 수지, 또는 스티렌 또는  $\alpha$ -메틸 스티렌의 수지, 예컨대 로진 및 이의 유도체, 예컨대, 불균화(disproportionated), 이량화 또는 에스테르화 수지가 있으며, 글리콜, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨이 사용가능하며, 또한 문헌(Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, volume 12, pages 525 to 555(4th edition), Weinheim)에 언급된 그 밖의 것들도 사용될 수 있다. 예를 들어, 수소화된 수지와 같은 올레핀 이중 결합을 갖지 않고 에이징에 대해 안정한 수지가 특히 적합하다.
- [0061] 적합한 가소제의 예로는, 지방족, 시클로지방족, 및 방향족 광유, 프탈산, 트리메틸리트산 또는 아디프산의 디에스테르 또는 폴리에스테르, 액체 고무(예를 들어, 니트릴 고무 또는 폴리이소프렌 고무), 부텐 및/또는 이소부텐의 액체 폴리머, 아크릴산 에스테르, 폴리비닐 에테르, 점착제 수지에 대한 원료를 기재로 하는 액체 수지 및 가소제 수지, 울 왁스(wool wax) 및 그 밖의 왁스, 또는 액체 실리콘이 있다.
- [0062] 적합한 가교제의 예로는, 페놀 수지 또는 할로겐화된 페놀 수지, 멜라민 수지, 및 포름알데히드 수지가 있다. 적합한 가교 촉진제로는 예를 들어, 말레이미드, 알릴 에스테르, 예컨대 트리알릴 시아누레이드, 및 아크릴산 및 메타크릴산의 다작용성 에스테르가 있다.
- [0063] 점착제 코팅의 두께는 바람직하게는 5 내지  $100\text{g/m}^2$ , 보다 바람직하게는 10 내지  $25\text{g/m}^2$ 가 적합하다.
- [0064] 바람직하게는, 안료 층이 캐리어 상에, 바람직하게는 캐리어 시트 상에 적용되는 것이 더 바람직하다. 이러한 적용은 유리하게는 캐리어 상으로의 안료층의 적용에 의해 수행된다.
- [0065] 캐리어 시트로서, 바람직하게는 투명한 필름, 보다 특히 폴리올레핀을 기재로 하는 단축 및 이축 배향 필름, 에틸렌 단위 및/또는 폴리프로필렌 단위를 함유하는 배향된 폴리에틸렌 또는 배향된 코폴리머를 기재로 하는 필름, 및 경우에 따라 비닐 폴리머, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈 또는 폴리카르보네이트를 기재로 하는 필름 및/또는 PVC 필름을 사용할 수 있다. PET 필름 또한 매우 적합한 캐리어이다. 에틸렌 단위 및/또는 폴리프로필렌 단위를 함유하는 배향된 폴리에틸렌 또는 배향된 코폴리머를 기재로 하는 필름 또한 캐리어 시트로서 적합하다.
- [0066] 또한, 폴리프로필렌을 기재로 하는 홀겹(single-ply) 이축 또는 단축 배향 필름 및 다중겹(multi-ply) 이축 또는 단축 필름도 바람직하다. 가소화된 PVC를 기재로 하는 필름과 같이, 비가소화된 PVC를 기재로 하는 필름이 사용된다. 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 기재로 하는 필름이 유사하게 공지되어 있으며, 안료층에 대한 캐리어로서 적합하다.
- [0067] 안료층의 일부는 부분적으로 적용되는 부동화층에 의해 탈활성될 수 있다. 이는 특히 탄화티탄으로 코팅 또는 마킹이 없어야 하는 영역에서 이루어진다. 부동화는 특히 레이저 조사 동안 기재와 접촉하게 되는 안료층의 측면상에서 일어난다. 부동화는 예를 들어 요망되는 마킹의 네카티브 표상(negative representation)의 형태로 일어날 수 있어, 마킹 자체가 이후에 면 조사(areal irradiation)에 의해 일어날 수 있다.
- [0068] 안료층, 및/또는 캐리어 시트 및/또는 점착제 코팅을 갖는 안료층, 및 추가의 모든 층이 본 발명의 목적에 부합하여 2차원적으로 연장된 필름 또는 필름 섹션, 연장된 길이 및 제한된 폭을 갖는 테이프, 테이프 섹션, 다이컷(diecut), 라벨(label) 등과 같이 모두 시트형 구조의 형태로 존재할 수 있다. 또한, 아르키메데스 나선형(Archimedean spiral)을 형성하도록 비교적 긴 안료층의 와인딩(winding)이 가능하며, 이로부터 목적하는 길이의 섹션이 각 경우에 사용하도록 분리된다.
- [0069] 더욱 바람직하게는, 본 발명의 안료층은 기재, 보다 특히, 유리를 마킹하는 공정에 사용될 수 있으며, 안료층은 압착에 의해 스크라이빙하려는 기재와 직접 접촉하게 되고, 이후 안료층이 레이저 방사선에 의해 조사된다. 이러한 조사는 폴리머 매트릭스를 분쇄하여, 유리 탄소를 형성시키고, 조사된 영역에서, 기재 상에 마킹을 형성시킨다.
- [0070] 안료층과 기재 간의 직접적인 접촉은 레이저 조사 동안에 반응 공간의 확장을 유도하는 중간 공간을 피하도록



한다. 이에 따라 기재 상의 침전이 비교적 큰 표면적에 대해서 분포되도록 하며, 이로써 이에 따른 스크라이빙된 마킹의 형성은 적어진다.

- [0071] 이러한 공정은 예를 들어 유리와 같은 투명 기재의 마킹에 특히 적합한 데, 그 이유는 스크라이빙된 마킹이 기재를 통해 일어날 수 있기 때문이다. 즉, 방사선이 기재를, 또는 달리 가능하게는 튜브와 같은 상응하는 구조물의 경우에 기재의 두께 또는 그 초과와 층을 통과하여, 기재 상에 배치된 안료층과 상호작용하여, 이에 따라 상기 기재된 바와 같이, 마킹이 방사선 공급원으로부터 떨어져 있는 기재의 측면 상에 형성된다. 특히, 상기 기술된 안료층에 의한 유리의 스크라이빙된 마킹이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 스크라이빙된 마킹은 비교적 짧은 노출 시간으로 일어날 수 있으며, 스크라이빙된 마킹은 유리에 견고하게 결합된다. 또한, 스크라이빙된 마킹은 유리에 대해 눈에 띄는 손상 없이 수행될 수 있다.
- [0072] 안료층은 유리의 마킹에 특히 유리하게 사용될 수 있다. 상응하는 유리 물품은 일반적으로 블록 또는 오목 유리표면의 시트, 용기 또는 튜브를 포함한다. 특히 유리의 경우, 본 발명의 안료층의 모든 이점이 이용되기 때문에, 형성되는 마킹은 매우 견고하다. 스크라이빙 결과가 매우 우수하다. 또한, 생성되는 폼(fume)의 수준이 놀라울 정도로 낮다. 스크라이빙 직후, 매우 높은 콘트라스트 표시가 나타났다. 비교적 잔류물은 식별정보(identity) 마킹 표면의 건식 또는 습식 닦아냄에 의해 제거될 수 있다.
- [0073] 특히 표준 레이저가 이용되는 경우, 보다 특히 파장이  $1.06\mu\text{m}$ 인 광범위 Nd-YAG 고체 상태 레이저가 사용되는 경우, 얻어진 스크라이빙된 마킹 및 식별정보 마킹이 날카롭게 형성되며, 높은 콘트라스트를 갖는다.
- [0074] 안료층의 경우에,  $\mu\text{m}$  크기 정도의 해상도를 갖는 스크라이빙된 마킹을 달성할 수 있다. 보다 바람직하게는, 적용된 마킹은 공정의 해상도 품질이 빛을 증폭시키고 소멸시키기 위한 구조를 허용하기 때문에 간섭 홀로그램(interference hologram)이다. 다르게는, 스크라이빙된 마킹은 또한 컴퓨터 생성 홀로그램의 형태로 발생할 수 있다. 컴퓨터 생성 홀로그램은 홀로그램 구조의 계산 및 레이저 조사에 의한 이러한 구조의 적용에 따라 식별화(identification)를 개별적으로 처리할 수 있고, 이것이 그러한 구성에 의해 위조를 어렵하여, 이에 따라 위조에 대해 높은 보호능을 제공한다. 또한, 이러한 종류의 구조에 정보를 숨겨진 형태로 포함시키는 것이 용이하다.
- [0075] 스크라이빙하려는 표면은 바람직하게는 안료층이 적용되기 전에 세척된다. 또한, 기재 표면으로부터 잔류물을 세척하고/하거나, 레이저 조사 후에, 이에 따라 마킹이 가해진 후에 더 이상 필요하지 않는 안료층은 제거하는 것이 유리하다. 이러한 경우에 안료층이 실질적으로 후에 스크라이빙하거나 마킹하려는 표면의 영역에만 적용되는 것이 특히 유리하다.
- [0076] 내포 화합물 또는 간극(interstitial) 화합물의 형성(격자 간극의 형성)으로 인해, 결정 격자내 격자 간극 또는 갭에 작은 탄소 원자가 삽입되는 것이 가능한 데, 이러한 원자는 탄화티탄을 블랙 색상이 되게 한다. 또한, 이는 궁극적으로 스크라이빙하려는 기재 상에 높은 콘트라스트의 블랙으로 스크라이빙된 마킹을 형성시킨다.
- [0077] 다시 말해, 스크라이빙하려는 생성물 상에 매우 높은 콘트라스트로 스크라이빙된 마킹은, 탄화티탄이 생성물 상에 증착되어, 결정 격자내 갭이 예를 들어 폴리머 매트릭스의 카본 블랙 또는 크래킹된 원소 탄소로부터 기원하는 유리 탄소 원자에 의해 침투되는 사실에 따라 일어난다.
- [0078] 유리 상에 형성된 스크라이빙된 마킹은 스크라이빙된 마킹의 양 및 매개변수화에 의존하여 높이가 0.25 내지  $3.0\mu\text{m}$ 이다.  $-50^{\circ}\text{C}$  내지  $1200^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서는, 온도 안정성이 있는 것으로 나타났다. 그러나, 내저온성 및 내열성은 상당히 더 높다. 마찰에 대한 기계적 내성은 매우 높다(크록 미터 테스트(Crock meter test) > 1000 스크로크(stroke)).
- [0079] 스크라이빙된 마킹은 사용된 빔의 품질에 따라 높은 해상도 정밀도를 나타내며, 라인 폭이  $70\mu\text{m}$  내지  $80\mu\text{m}$ 이다. 예를 들어,  $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 의 에지(edge) 길이와, 16개 문자의 콘텐츠(content)를 갖는 기계 판독가능한 2D 코드를 생성할 수 있다. 또한, 모든 일반적인 식별정보 마킹 콘텐츠, 예컨대, 로고, 그림문자, 도면, 영숫자(alphanumeric) 기호, 특수 기호, 및 픽셀 그래픽이 실현될 수 있다.
- [0080] 또한, 모든 일반적인 식별화 콘텐츠, 예컨대, 로고, 그림문자, 도면, 영숫자 기호, 특수 기호, 및 픽셀 그래픽을 실현할 수도 있다.
- [0081] 상기 기술된 안료 제형 및 또한 상응하는 스크라이빙된 마킹 공정은 특히 유리 용기의 안전한 식별정보 마킹이 매우 중요한 하기 적용 분야에 대해 특히 적합하다:

[0082] ● 유리로 된, 생물공학적, 의료적, 및 일차, 2차 및 3차 약학적 패키징

[0083] ● 화학약품, 보조제, 식품 및 명품을 위한 유리로 된 패키징

[0084] ● 수술, 치료 및 진단 절차를 위한 유리로 된 용기 및/또는 부재

[0085] ● 산업 및 분석 공정을 위한 용기 및/또는 부재(피펫, pH 미터 등)

[0086] ● 활성/불활성 세포 물질과 관련된 생물학적 공정을 위한 용기 및/또는 부재.

[0087] 하기 내용에서는, 폴리머 제형의 조성물이 예를 들어 보다 자세히 기술되나, 이로 제한되지 않아야 한다:

[0088]

기재	양[phr]
EB 284	85.1
HDDA	5.0
DVE 3	9.9
카본 블랙	0.4
이산화티탄	63.2
합계	163.6

[0089] EB 284: 지방족의 이작용성 폴리우레탄 아크릴레이트(제조사: Cytec)

[0090] HDDA: 헥산디올 디아크릴레이트(제조사: BASF)

[0091] DVE 3: 디비닐 에테르(제조사: ISP 또는 BASF)

[0092] 카본 블랙: 입도가 56nm이고, 표면적이  $45\text{m}^2/\text{g}$ 인 노 블랙(제조사: Evonik, Printex 25)

[0093]  $\text{TiO}_2$ : (제조사: Kronos, Kronos 2160)

[0094] 상기 조성물은 코팅되어 두께가  $100\mu\text{m}$ 인 층을 형성하였다. 이 코트로부터 펀칭하여  $30 \times 50\text{mm}$ 로 측정되는 시편을 얻었다.