



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101491984 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200910002391. X

审查员 余娟娟

(22) 申请日 2009. 01. 12

(30) 优先权数据

102008004130. 0 2008. 01. 11 DE

102008025583. 1 2008. 05. 28 DE

(73) 专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 阿恩·库普斯 斯文·雷特

乔切恩·斯特尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

B41M 5/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6313436 B1, 2001. 11. 06, 说明书第 1 栏第 10-12 行, 第 10 栏第 47 行至第 12 栏第 12 行, 权利要求 1, 3, 5, 8, 10, 14 及表 1.

JP 平 2-271919 A, 1990. 11. 06, 全文.

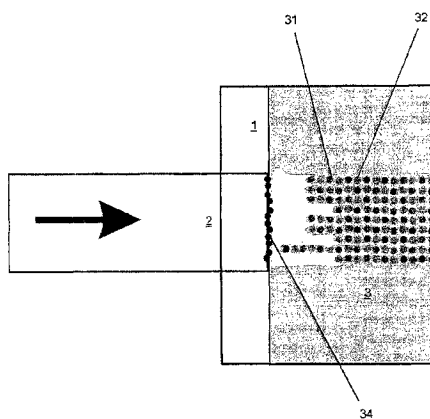
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

标记基材的颜料层和方法、使用该颜料层标记的玻璃制品

(57) 摘要

本申请披露了具体用于持久性标记玻璃的颜料层, 其基于聚合物基体, 该聚合物基体主要通过粉碎与高能光束, 尤其是激光照射起反应, 该颜料层包括至少一种钛供体, 以及在能量照射下提供自由碳的碳供体。



1. 意图用于持久性标记基材的颜料层,其基于聚合物基体,该聚合物基体通过粉碎在 高能辐射下起反应,特征在于:该颜料层包括钛供体和碳供体作为成分,其中所述碳供体在 能量照射下提供自由碳。

2. 根据权利要求 1 的颜料层,其特征在于,其不含在能量照射下熔融的塑性材料和 / 或 不含玻璃料。

3. 根据权利要求 1 的颜料层,其特征在于,提供二氧化钛作为钛供体。

4. 根据权利要求 2 的颜料层,其特征在于,提供二氧化钛作为钛供体。

5. 根据前述权利要求中任一项的颜料层,其特征在于,提供炭黑和 / 或聚合物基体作 为碳供体,所述自由碳通过照射炭黑形成,或者所述自由碳源自暴露于辐射下分解、蒸发、 氧化、解聚和 / 或热解的聚合物基体。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,所述聚合物基体为辐射固化的 聚合物基体。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,所述聚合物基体为热固性聚合 物基体。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,其具有如下组成:

100phr 聚合物基体,

0.2phr ~ 2.5phr 炭黑,以及

45phr ~ 65phr 二氧化钛。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,所述颜料层的厚度为 $20\ \mu\text{m}$ ~ $500\ \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,通过能量照射从所述颜料层中 去除的粉碎物质的数均粒度为 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $2.0\ \mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,颜料层部分地或者在其整个面 积上涂布有粘合剂。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,颜料层施用于载体上。

13. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,通过局部施用钝化层而使颜料 层失活,在标记操作期间与基材接触的颜料层侧上进行所述局部施用。

14. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,所述基材是玻璃。

15. 根据权利要求 5 的颜料层,其特征在于,仅提供炭黑和 / 或聚合物基体作为碳供体。

16. 根据权利要求 8 的颜料层,其特征在于,所述聚合物基体是辐射固化的脂族双官能 聚氨酯丙烯酸酯。

17. 根据权利要求 11 的颜料层,其特征在于,所述粘合剂是压敏粘合剂。

18. 根据权利要求 12 的颜料层,其特征在于,所述载体是载体片材。

19. 根据权利要求 1-4 中任一项的颜料层,其特征在于,所述高能辐射是激光照射。

20. 根据前述权利要求中任一项的颜料层在标记玻璃中的用途。

21. 根据权利要求 20 的用途,其特征在于,所施加的标记是计算机生成的全息图或干 涉全息图。

22. 标记基材的方法,其中通过压按使颜料层与将要被划刻的基材直接接触,所述颜料 层是根据权利要求 1-19 中任一项的颜料层,

其中用高能辐射照射该颜料层,结果,聚合物基体粉碎,形成自由碳,以及其中,作为照射的结果,在基材上形成标记。

23. 根据权利要求 22 的方法,其特征在于,进行所述标记,而不使用玻璃料和 / 或不使用在能量辐射下熔融的塑性材料。

24. 根据权利要求 22 的方法,其特征在于,对透明基材进行标记,透过基材进行照射,在所述基材远离辐射源的一侧上形成标记。

25. 根据权利要求 23 的方法,其特征在于,对透明基材进行标记,透过基材进行照射,在所述基材远离辐射源的一侧上形成标记。

26. 根据权利要求 22-25 中任一项的方法,其特征在于,通过激光器作为辐射源进行所述照射。

27. 根据权利要求 22-25 中任一项的方法,其特征在于,进行脉冲宽度小于 90ns 的照射。

28. 根据权利要求 24 或 25 的方法,其特征在于,所述透明基材是玻璃。

29. 玻璃制品,其使用根据权利要求 1-19 中任一项的颜料层标记。

30. 根据权利要求 29 的玻璃制品,其特征在于,在其表面上含有碳化钛。

31. 权利要求 29 或 30 的玻璃制品,其特征在于,所述玻璃制品是片材、容器或管。

标记基材的颜料层和方法、使用该颜料层标记的玻璃制品

技术领域

[0001] 本发明涉及意图用于持久性标记基材,特别是玻璃的颜料层,以及通过高能辐射持久性划刻基材,尤其是玻璃的方法。

背景技术

[0002] 对于车辆、机械、电子和电气设备上的部件或者例如由玻璃构成的部件的识别标识,使用各种技术标签,例如模型识别铭牌(model identification plate)、方法控制标签、保证标记和测试板(testing plaquet)。通过激光标签和印刷或涂布金属铭牌的识别标识尤其对于高价值标记具有日益增长的地位。因此,对于后继使用者的信息和建议位于各种各样的部件上。

[0003] 除了这些方法之外,该信息也可以通过直接在欲刻记的制品上划刻来得到。尤其是对于金属或玻璃的直接划刻和识别标记,有各种已知的划刻方法。例如,可以通过施用材料例如墨水,或者去除材料,例如雕刻,来进行划刻。

[0004] 例如,划刻标签或直接划刻可以以 1-D 或 2-D 条形码的形式进行。合适的读取设备通过该条形码提供了读取关于被划刻产品的信息或其内容。但是,同该标准信息一样,敏感安全数据也常常位于划刻标记中。如果发生丢失、事故或担保,这些信息对于产品和内容的收回是非常重要的。

[0005] 尤其是对于直接划刻,广泛使用强大的和可控的激光用于烧成如数字标识符、代码等的标记。对于被划刻的或将用于划刻的材料以及对于划刻方法的要求包括如下:

[0006] ●材料应该可被快速划刻。

[0007] ●应该达到高空间分辨率能力。

[0008] ●材料和划刻方法应该极其易于使用。

[0009] ●在划刻过程中所形成的任何分解产物应该无腐蚀作用。

[0010] ●划刻方法应该对部件的机械稳定性几乎无影响。

[0011] 此外,根据具体的应用领域,特定情形要求另外的特征,例如:

[0012] ●通过辐射所产生的记号应该是高对比度的,使得它们能够从远处无误地读出,例如即使在不利的条件下。

[0013] ●划刻标记应该具有高水平的温度稳定性,例如大于 200°C。

[0014] ●划刻标记应该具有对外部影响(例如老化、水和/或溶剂的影响)高水平的耐受性。

[0015] 如果不是用(激光)标签而是通过直接印记将划刻标记施加到部件上,第三方可能易于通过洗或擦将划刻标记去除。此外,被划刻制品对第二制品如包装的普通摩擦通常足以使个别字母或数字变淡。

[0016] 玻璃表面通常通过常规的喷砂技术和激光雕刻来进行识别标记。所得到的识别标识对比度低,且由去除玻璃材料而产生,这改变了机械稳定性。

[0017] 通过激光使物质蒸发也是已知的,称之为 LTF 法(激光转印膜)或 PLD(脉冲激光

沉积)。对于这两种方法,均有已蒸发的物质沉积于目标基材上。已蒸发的物质与目标基材形成物理化学结合。

[0018] DE 10152073A 公开了用于持久性铭刻部件的激光转印膜。该激光转印膜具有载体层、至少部分存在于载体层的底面的粘合剂层。此外,将颜料层至少部分施用于载体层和 / 或粘合剂层上,该颜料层包括激光敏感颜料。适宜颜料的实例为彩色颜料和金属盐。尤其是使用购自于 Thermark 的颜料,例如 Thermark 120-30F,它们是金属氧化物,如三氧化钼。此外,可以使用两者或更多种颜料的混合物或者颜料与可从 Merck 和 Ferro Inc. 公司得到的各种玻璃粒子的共混物,这些将导致烧结操作。购自于 Merck 公司的各种颜料也是适宜的,实例为珠光颜料 EM 143220 和 BR 3-01。此外,除了二氧化钛添加剂之外,也可以使用激光敏感颜料。

[0019] DE 10213110A1 描述了用于持久性铭刻部件的多层激光转印膜,其包括至少一个载体层、至少部分存在于载体层的底面的第一粘合剂层。此外,在该第一粘合剂层所位于的载体层的这一面上,存在有至少两个颜料层。该颜料层优选包括至少部分施用的第一颜料层(包括至少一种玻璃熔剂颜料(glass flux pigment))和至少部分施用的第二颜料层(包括至少一种激光敏感的颜料)。在一种有利的实施方式中,第一颜料层包括玻璃熔剂颜料和吸收剂,和 / 或第二颜料层包括玻璃熔剂颜料、吸收剂和激光敏感颜料。

[0020] DE 10213111A1 描述了用于持久性铭刻部件的多层激光转印膜,其包括至少一个载体层,至少部分在载体层的底面上存在第一粘合剂层。在该第一粘合剂层所位于的载体层的这一面上,同样至少部分存在有至少两个包括激光敏感颜料的颜料层。不过,每一颜料层中激光敏感颜料的浓度是不同的。

[0021] US 6,313,436B 描述了热活化化学标记法,其中将混合的金属氧化物层施用于金属基材上。该层包括能量吸收增强剂。在施用之后,将该层用能量束照射以匹配将要施用的标记的形式。该能量束具有调谐到能量吸收增强剂的波长,从而激发该增强剂,在基材上面形成标记层。

[0022] 原则上,通过照射能量,尤其是通过激光束和材料之间的相互作用,可以产生不同的效果。在该文中,加工构成材料是基于热暴露,其由将照射能量(辐射能)转化为热而发展形成。在该文中,对于加工构成材料关键的是被材料吸收的强度分率,其中反射度和吸收度取决于辐射波长和构成材料自身。由于大多数已经加工的构成材料是良好的热导体,照射能量传播非常快,在照射激光点的周围只有少量热散射。在金属情形下,这种效果用于反射层铭刻(tamper inscription),通过谨慎加热以改变金属的微结构,从而通过氧化以产生变色(discoloration)。着色取决于在边界层所达到的最大温度。因此,根据激光参数可以产生较浅的和较深的反射层颜色。相反地,塑性材料的吸收行为是适度的,且很大程度上由填料、加工助剂、添加剂、染料、颜料和表面性质所决定。塑性材料作为热的不良导体可以通过熔化、发泡、漂白、变色和蚀刻与激光束反应。尤其是在热塑性材料和弹性体材料情形下,照射激光产生熔化过程,因为被吸收的激光能比可通过热传导输送走的激光能高。局部过热以液化形式发生,或者在临界强度之上,塑性材料蒸发。但是,熔体对于基材的持久性标记来说仅是有限适合的。

发明内容

[0023] 本发明的目的是提供意图持久性划刻基材、尤其是玻璃的颜料层，其能够快速和精确划刻，且这样做时提高防伪安全性。此外，该划刻应该对部件无危害，应该在不被毁坏时不可去除，且应该允许高对比度、高分辨率和高温度稳定性。

[0024] 该目的因以下颜料层而实现，该颜料层意图用于持久性标记基材，特别是玻璃的其基于聚合物基体，该聚合物基体主要通过粉碎在高能辐射，特别是在激光照射下起反应，特征在于：该颜料层包括钛供体和碳供体作为成分，其中所述碳供体在能量照射下提供自由碳。本发明标记基材的方法是同等地位的技术方案。优选的发展和实施方式是本发明的其它主题。

附图说明

[0025] 图 1 示出了借助于激光，使用透射技术和本发明的颜料层来划刻玻璃制品；

[0026] 图 2 示出了在激光照射处颜料层的聚合物基体的粉碎和后继蒸发的过程；以及

[0027] 图 3 示出了通过碳化钛在玻璃制品上形成划刻标记。

[0028] 具体实施方式

[0029] 图 4 示出了碳化钛的晶体结构。

[0030] 本发明因而提供了意图持久性标记基材、尤其是玻璃的颜料层，其基于聚合物基体。除了聚合物基体之外，该颜料层包括钛供体作为另外的成分。在本申请中，钛供体为纯钛或者含钛化合物，含钛化合物具有在暴露于能量时具有在短时间内以任何速率提供作为反应物的自由钛的能力。如果合适，也可以经由含钛中间体来提供自由钛。另外还提供了碳供体，换言之，在能量照射下提供自由碳（即，未化学结合的碳）的物质。这可以是不同于聚合物基体的其他含碳化合物；但是，如果合适，聚合物基体自身也可以足以作为自由碳的来源。

[0031] 对于本发明，当用高能辐射例如激光辐射照射时，聚合物基体通过粉碎进行反应是必须的。在粉碎期间，形成自由碳，钛化合物分解。在将要被标记的基材上，在该过程中沉积的标记是新的钛化合物，更具体地是碳化钛。使用足够高浓度的自由碳，这也被引入到该新的钛化合物中，从而使得以特定的方式影响标记的对比度。

[0032] 优选对于脆性材料，实现该激光诱导的粉碎。当能量足够高时，结合等离子体，形成气相毛细管 (vapor capillary)。由于毛细管作用，吸收明显达到较高值，因而激光辐射能够更深地穿透到材料中，能够在热感应区周围使塑性材料以粒子形式猛烈地从基体中脱出。可以最优地利用该效应生产传导材料 (transfer material)，其中该毛细管作为反应物空间，所得粉末作为钛供体和碳供体进行反应来合成碳化钛。

[0033] 在本申请中聚合物基体是指基于聚合物成分的任何基体。除了聚合物成分之外，该基质也可以包括任何需要的非聚合物成分，只要主要成分本质上是聚合体即可。更具体地，术语“聚合物基体”也指基础聚合物的混合物。在特别优选的实施方式中，聚合物基体是热固性聚合物基体。特别是，已证实热固性塑性材料尤其适合于实现粉碎。

[0034] 在优选的实施方式中，颜料层不含在能量辐射下熔融的塑性材料，特别是也不含其它熔融材料。通过这种方式，一方面可以非常容易地保持产物的结构，另一方面划刻不受塑性材料或其它材料熔融的不利影响。此外，对于本发明颜料层，也可以不含玻璃料成分。令人惊奇地发现，即使在不含玻璃料的情况下，仍实现了标记特别是对玻璃的持久性结合。

[0035] 根据本发明的第一优选的实施方式,钛化合物是二氧化钛,优选为金红石结构。由技术文献可知,该金红石结构为二氧化钛的四种多晶型体之一。该金红石结构的二氧化钛颜料的折射率 n 为 2.75,甚至吸收波长在 430nm 附近的可见光部分。金红石结构的二氧化钛颜料的硬度为 6 ~ 7。

[0036] 在另一优选的实施方式中,颜料层含有炭黑或石墨用于提供合成碳化钛所需要的自由碳。利用能量辐射,特别是利用激光辐射,使炭黑分解,由此形成自由碳。此外,该自由碳也可以来源于经受能量作用,尤其是激光照射而分解、蒸发、氧化、解聚和 / 或热解的聚合物基体。

[0037] 优选使用 pH 为 6 ~ 8 的中性炭黑。考虑到简化处理以及避免使用酸性或碱性物质的特殊安全防护,这是特别优选的。具有优选适用性的主要为热解炭黑、乙炔黑和灯黑。尤其优选灯黑。灯黑的 pH 值通常为 7 ~ 8,热解炭黑为 7 ~ 9,乙炔黑为 5 ~ 8。炉法炭黑的 pH 值通常为 9 ~ 11,即具有强碱性。氧化气黑的 pH 值通常为 2.5 ~ 6,即为酸性。不过,原则上并不排除使用这些酸性或碱性炭黑。

[0038] 所述颜料黑具有优异的耐化学腐蚀性,并以高的耐光性和耐候性而著称。由于色浓度和色强度非常高,以及其它特殊性能,颜料黑是最常用的黑色颜料。工业上通过烃的热氧化或热分解来制造颜料黑。几乎仅仅通过由文献已知的炉黑法、Degussa 气黑法或灯黑法,制造颜料黑。

[0039] 根据本发明的另一有利的实施方式,聚合物基体为辐射固化的聚合物基体。该聚合物基体优选由清漆、特别是固化清漆、优选辐射固化的清漆、特别优选电子束固化的脂族双官能聚氨酯丙烯酸酯清漆构成。在另一实施方式中,聚合物基体由聚酯丙烯酸酯构成。该固化清漆具有非常高的硬度和高水平的脆性。

[0040] 原则上存在四种类型的清漆可以有利地用于聚合物基体,条件是它们的稳定性足够:例如,酸固化的醇酸-三聚氰胺树脂,加成交联的聚氨酯,自由基固化的苯乙烯清漆等。不过,特别优选辐射固化的清漆,这是因为它们固化极为迅速而无需长时间蒸发溶剂或受热。例如 A. Vrancken (Farbe und Lack 83,3(1977)171) 对该类型的清漆进行了描述。

[0041] 根据本发明的一种特别优选的实施方式,颜料层的组成如下:

[0042] 100phr 聚合物基体,特别是辐射固化的脂族双官能聚氨酯丙烯酸酯,

[0043] 0.2phr ~ 2.5phr 炭黑,以及

[0044] 45phr ~ 65phr 二氧化钛。

[0045] “phr”在本申请中是指“份 /100 份树脂”,聚合物工业中常用的单位,用于表征混合物的组成,其中将全部聚合物成分(在本申请中为聚合物基体)设定为 100phr。

[0046] 另一优选组成如下:

[0047] 100phr 聚合物基体,特别是辐射固化的脂族双官能聚氨酯丙烯酸酯,

[0048] 0.4phr 炭黑,以及

[0049] 63.2phr 二氧化钛。

[0050] 为了达到显著效果和对其施加的要求,颜料层的厚度优选地为约 20 μm ~ 约 500 μm ,更特别地为约 30 μm ~ 约 100 μm 。

[0051] 出于优化性能的目的,颜料层可以与一种或多种添加剂例如增塑剂、填料、颜料、UV 吸收剂、光稳定剂、老化抑制剂、交联剂、交联促进剂或弹性体共混。

[0052] 当高能辐射、更特别是激光束照射颜料层时,在照射位置区域该层基本碎裂为小颗粒,使得由于激光引起的燃烧而从颜料层中去除的粉碎物质的数均粒度为 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。

[0053] 当使用高能辐射例如激光辐射,例如以激光脉冲的形式进行照射时,该辐射或激光直接接触或作用于颜料层的表面,引起聚合物基体的粉碎。对于激光束,通过吸收使激光束与材料耦合。该吸收具有这样的效果,材料被蒸发,粒子从颜料层中脱出,并可以形成等离子体。特别是在激光束照射的边缘,存在热熔融过程。

[0054] 当辐射能转化为热量时,通常使颜料层的长链聚合物成分分解,热裂解的产物包括单质碳。总之,作为高能输入的结果,聚合物基体经历成粒 / 蒸发 / 分解。

[0055] 该碳以碳化钛的形式沉积于将要划刻的产品上。因此,在划刻时,排放成分为单质碳、 TiO_2 和来自颜料层的聚合物基体的裂解产物。以下反应可以反映可称为碳热还原合成反应的过程,用于制备碳化钛。

[0056] $\text{TiO}_2 + \text{炭黑} \rightarrow \text{TiC} + \text{CO}$

[0057] 能量输入量取决于各反应物的相互作用系数,特别是它们的吸收特性,以及辐射的性质和辐射源的参数。选择适宜的辐射源,特别是激光,之后主要通过辐射输出和划刻速度来进行控制。

[0058] 碳化钛(也称为 TiC)是非氧化物陶瓷材料中的一种。非氧化物陶瓷材料的特征在于共价键合分量较高而离子键合分量较低,与硅酸盐陶瓷材料和氧化物陶瓷材料相比,具有高的化学稳定性和热稳定性。工业碳化钛含有约 19.5 质量%的键合碳,最多 0.5 质量%的未键合碳(被称为自由碳)。符合化学计量比的理论碳含量为 20.05 质量%。

[0059] 碳化钛化合物(TiC)的性质如下:

[0060] 颜色:金属灰色

[0061] 熔点: 3157°C

[0062] 密度: $4.93\text{g}/\text{cm}^3$

[0063] 晶体结构:立方体,当所有八面体间隙被填满时具有最紧密的球体堆积 TiC,如图 4 所示。

[0064] 以下性质 / 优点尤其与碳化钛相关:

[0065] ●较高的硬度,因而耐磨损

[0066] ●极高的耐热性

[0067] ●耐腐蚀性

[0068] ●良好的生物相容性

[0069] ●铁电性

[0070] ●低的导热性(当碳含量高时)

[0071] ●电的半导体性

[0072] ●耐冷酸和碱

[0073] 作为形成包合物或填隙化合物(占据格子间隙)的结果,小的碳原子可以插入于晶格的格子间隙或空隙,从而这些原子赋予碳化钛以黑色。这最终导致在将要划刻的基材上的高对比度黑色划刻标记。

[0074] 换言之,在被划刻的基材上该非常高的对比度的划刻标记作为如下事实的结果而

出现：碳化钛沉积于基材上，晶格上的空隙被源于例如炭黑或聚合物基体的裂解单质碳的自由碳原子所渗透。

[0075] 根据本发明的另一优选的实施方式，颜料层部分地或者在其整个面积涂布有粘合剂，更特别地是压敏粘合剂。对于便于施用颜料层而言，该实施方式是特别优选的。借助于此形成的（局部）粘合剂层，可在划刻过程期间以简单的方式将颜料层牢固地置于将要标记的基材上，而消除了颜料层偏移的风险。

[0076] 更具体地，可以点式或通过丝网印刷，在适当的情况下还可以边缘印刷（marginal printing）的方式，施用粘合剂层，从而以任意所需的方式将颜料层粘结在基材上。

[0077] 所述的粘合剂优选为压敏粘合剂（PSA）。将溶液或分散体形式或者 100% 形式（例如熔体）的优选 PSA 涂覆在颜料层的一面或两面上。可借助热量或高能射线使一个或多个粘合剂层交联，如有必要，可使所述粘合剂层衬垫防粘膜或防粘纸。在 D. Satas 的压敏粘合剂技术手册（Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology）（van Nostrand Reinhold）中描述了适宜的压敏粘合剂。基于丙烯酸酯、天然橡胶、热塑性苯乙烯嵌段共聚物或有机硅的 PSA 具有特别的适用性。

[0078] 出于性能优化的目的，可使所使用的自粘合剂组合物与一种或多种添加剂如增粘剂（树脂）、增塑剂、填料、颜料、UV 吸收剂、光稳定剂、老化抑制剂、交联剂、交联促进剂或弹性体共混。粘合剂的组成具体取决于预期目的，即取决于粘合剂基材的种类、粘合的预期持续时间、环境条件等。

[0079] 适于共混的弹性体例如为 EPDM 橡胶或 EPM 橡胶、聚异丁烯、丁基橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、二烯的氢化嵌段共聚物（例如通过氢化 SBR、cSBR、BAN、NBR、SBS、SIS 或 IR；这种聚合物例如已知有 SEPS 和 SEBS）或丙烯酸酯共聚物如 ACM。

[0080] 适宜的增粘剂的实例为烃树脂（例如，由不饱和的 C₅ 或 C₇ 单体形成）、萜烯酚醛树脂、原料例如 α- 或 β- 蒎烯的萜烯树脂、芳族树脂如苯并呋喃-茛树脂、或者由苯乙烯或 α- 甲基苯乙烯形成的树脂如松香及其衍生物（例如歧化、二聚或酯化的树脂），还可使用二醇、甘油或季戊四醇，以及如 *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 第 12 卷, 第 525-555 页（第四版），Weinheim 中所述的其他增粘剂。特别适宜的是具有老化稳定性并且不含烯烃双键的树脂，例如氢化的树脂。

[0081] 适宜的增塑剂的实例为脂族、脂环族和芳族矿物油，酞酸、偏苯三酸或己二酸的二酯或聚酯，液体橡胶（例如丁腈橡胶或聚异戊二烯橡胶），丁烯和 / 或异丁烯、丙烯酸酯、聚乙烯基醚的液体聚合物，基于增粘剂树脂原料的液体树脂和增塑剂树脂，羊毛蜡和其他蜡，或者液体有机硅。

[0082] 适宜的交联剂的实例为酚醛树脂或卤代酚醛树脂、三聚氰胺树脂和甲醛树脂。适宜的交联促进剂例如为马来酰亚胺、烯丙基酯如三聚氰酸三烯丙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的多官能酯。

[0083] 粘合剂涂层的厚度优选为约 5g/m² ~ 约 100g/m²，更具体地约 10g/m² ~ 约 25g/m²。

[0084] 还优选将颜料层施用于载体上，优选施用于载体片材上。优选以颜料层涂层的形式施用于载体上。

[0085] 作为载体片材，可优选使用透明膜，更优选基于聚烯烃的单轴和双轴取向膜，基于取向聚乙烯或包含乙烯单元和 / 或聚丙烯单元的取向共聚物的膜，以及适当的情况下，PVC

膜和 / 或基于乙烯基聚合物、聚酰胺、聚酯、聚缩醛或聚碳酸酯的膜。PET 膜也是非常适宜的载体。基于取向聚乙烯或包含乙烯单元和 / 或聚丙烯单元的取向共聚物的膜也适于作为载体片材。

[0086] 还优选基于聚丙烯的单层双轴或单轴取向膜和多层双轴或单轴膜。使用基于未塑化 PVC 的膜, 以及基于塑化 PVC 的膜。基于聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜同样是已知的并且适于作为颜料层的载体。

[0087] 通过局部施用钝化层可使颜料层局部失活, 特别是在标记操作过程中与基材接触的一侧上实施钝化。通过这种方式, 甚至可以从一开始保护标记基材。钝化例如可以所需标记的负像的形式实施, 使得标记自身可在经过面辐射 (areal irradiation) 后进行。

[0088] 为本发明的目的, 具有或不具有载体片材和 / 或粘合剂涂层的颜料层以及具有所有其它层的颜料层可以以全片状结构的形式存在, 例如二维延伸的膜或膜条、具有延伸长度和有限宽度的带、带条、模切件、标签等。还可缠绕较长的颜料层形成阿基米德螺线, 在每次使用时从其上分离具有所需长度的一段。

[0089] 利用颜料层, 可获得分辨率达到 μm 级的划刻标记。还优选所施加的标记为干涉全息图, 因为该方法分辨率质量使结构体能够用于放大和消光。或者, 划刻标记还可以以计算机生成的全息图的形式实现。作为计算全息结构并通过激光照射施用该结构的结果, 计算机生成的全息图能够使识别标识特性化, 该识别标识由于其构造而难以仿造, 从而提供高水平的防伪保护。另外, 容易以隐藏形式将信息引入这种结构。

[0090] 特别是在使用标准激光器时, 更具体地在广泛应用的波长为 $1.06\ \mu\text{m}$ 的 Nd-YAG 固态激光器时, 所获得的划刻标记和识别标记轮廓清晰并具有高对比度。

[0091] 还优选本发明的颜料层可用于标记基材, 更特别是标记玻璃的方法, 借助于按压使颜料层直接接触将要划刻的基材, 然后用高能辐射且更具体地用激光照射该颜料层。辐射使聚合物基体粉碎, 形成自由碳, 标记在被辐射区域中形成在基材上。特别是借助上述颜料层划刻标记玻璃已证实是特别有利的。可利用较短的曝光时间形成划刻标记, 并且划刻标记可持久地粘结在玻璃上。另外, 划刻标记可在对玻璃没有可视损伤的情况下进行。

[0092] 颜料层和基材之间的直接接触消除了激光照射过程中导致反应空间扩大的间隙。这使得在基材上的沉积能够分布在较大的表面积上, 从而所得划刻标记的轮廓清晰度 (contour definition) 较弱。

[0093] 该方法特别适于标记透明基材如玻璃, 这是因为划刻标记可透过基材进行。因而辐射透过基材, 或者在具有相应结构例如管时可能透过两层或更多层基材, 并与设置在基材上的颜料层相互作用, 结果, 如上所述, 标记形成在基材远离辐射源的一侧上。

[0094] 特别是对于划刻标记玻璃, 发挥了本发明颜料层的所有优点: 标记以极其稳定的方式进行。划刻效果非常好。另外, 所产生的烟尘量出乎意料地低。划刻之后, 标记表现出极高的对比度。可通过湿擦或干擦识别标记表面, 除去未固定的残余物。

[0095] 优选在施用颜料层之前对将要划刻的表面进行清洁。另外, 有利的是在高能照射 (即, 标记) 施加之后, 从基材表面上清除残余物和 / 或除去不再需要的颜料层。在这种情况下, 特别有利的是, 颜料层基本上仅施用在随后将要划刻或标记的表面区域上。

[0096] 优选使用二极管泵浦固态激光器, 根据划刻标记的内容, 激光脉冲宽度为 $40 \sim 90\text{ns}$, 初始输出为 20 瓦, 和 / 或划刻速度为 $250\text{mm/sec} \sim 750\text{mm/sec}$ 。然而, 考虑到日益先

进的激光技术,甚至可以预见更短的脉冲宽度,特别是达到 ps 或 fs 范围的脉冲宽度。特别就短照射周期而言,这种短脉冲宽度尤为有利。

[0097] 如果目标基材是玻璃,透射技术是可行的,因为所用的波长为 1.064 μm ,可透过玻璃。

[0098] 玻璃上形成的划刻标记具有 0.25 ~ 3.0 μm 的高度,这取决于划刻标记的内容和参数。在 -50°C ~ 1200°C 显示出温度稳定性。然而,耐低温性和耐热性明显较高。机械耐磨性极高(耐摩擦牢度试验机测试 > 1000 次)。

[0099] 划刻标记表现出高的分辨率精度,根据所使用的光束品质,线宽为 70 μm ~ 80 μm 。例如,可生成边长为 1.5mm × 1.5mm 以及容量为 16 个字符的可机读 2D 编码。另外,可实现所有典型的识别标记内容,例如图标、象形图、图画、字母数字符号、特殊符号和像素图。

[0100] 最后,本发明也包括使用本发明颜料层标记的玻璃制品。术语“玻璃制品”包括由玻璃制成的所有制品,特别是通常具有凸或凹玻璃表面的片材、容器或管。

[0101] 上述颜料层以及相应的划刻标记方法特别适合于以下应用领域,其中玻璃容器的可靠识别标识是特别重要的:

[0102] • 玻璃制生物工艺包装、医用包装以及一级、二级和三级药物包装

[0103] • 用于化学品、辅料、食品和奢侈品的玻璃制包装

[0104] • 用于手术、治疗和诊断步骤的玻璃制容器和 / 或部件

[0105] • 用于工业分析过程的容器和 / 或部件(移液管、pH 计等)

[0106] • 用于涉及活性 / 惰性细胞物质的生化方法的容器和 / 或部件

[0107] 实施例

[0108] 在下文中,通过实施例更加详细地示出聚合物层的组成,不过无任何限制作用:

[0109] 基材 分数 (phr)

[0110] EB 284 85.1

[0111] HDDA 5.0

[0112] DVE 3 9.9

[0113] 炭黑 0.4

[0114] 二氧化钛 63.2

[0115] 总计 163.6

[0116] EB 284 :脂族、双官能聚氨酯丙烯酸酯(制造商 :Cytec)

[0117] HDDA :己二醇二丙烯酸酯(制造商 :BASF)

[0118] DVE 3 :二乙烯基醚(制造商 :ISP 或 BASF)

[0119] 炭黑 :炉法炭黑,粒度为 56nm,表面积 45m²/g(制造商 :Evonik, Printex25)

[0120] TiO₂ :(制造商 :Kronos, Kronos 2160)

[0121] 涂覆该组合物以形成厚度为 100 μm 的层。通过冲压,从该涂层上制得 30 × 50mm 的测量样品。

[0122] 最后,在一种优选的实施方式中,使用若干附图详细说明了本发明的颜料层在划刻玻璃制品的用途,但是没有任何意图不必要地限制本发明。

[0123] 图 1 示出了借助于发射激光束 2 的激光器,使用透射技术和本发明的颜料层 3 来

划刻玻璃制品 1。

[0124] 所用的激光器为 Nd:YAG 激光器, 波长为 $1.064\ \mu\text{m}$, 其可穿透玻璃制品 1。因而激光束 2 穿过玻璃制品 1, 照射与玻璃制品 1 直接接触的颜料层 3。颜料层 3 由聚合物基体构成, 其中通过混合引入了二氧化钛 31 和炭黑 32。

[0125] 图 2 示出了在激光照射处颜料层 3 的聚合物基体的粉碎和后继蒸发的过程。激光 2 照射到颜料层 3 上将激光 2 转化为作用在颜料层 3 的表面上的热量。作为吸收激光 2 的结果, 聚合物基体局部转为为等离子体 33, 也称为等离子体云。

[0126] 由于形成等离子体 33, 在二氧化钛 31 和炭黑 32 之间发生反应, 提供碳化钛 34, 如图 3 所示, 碳化钛 34 沉积在玻璃制品 1 的表面。

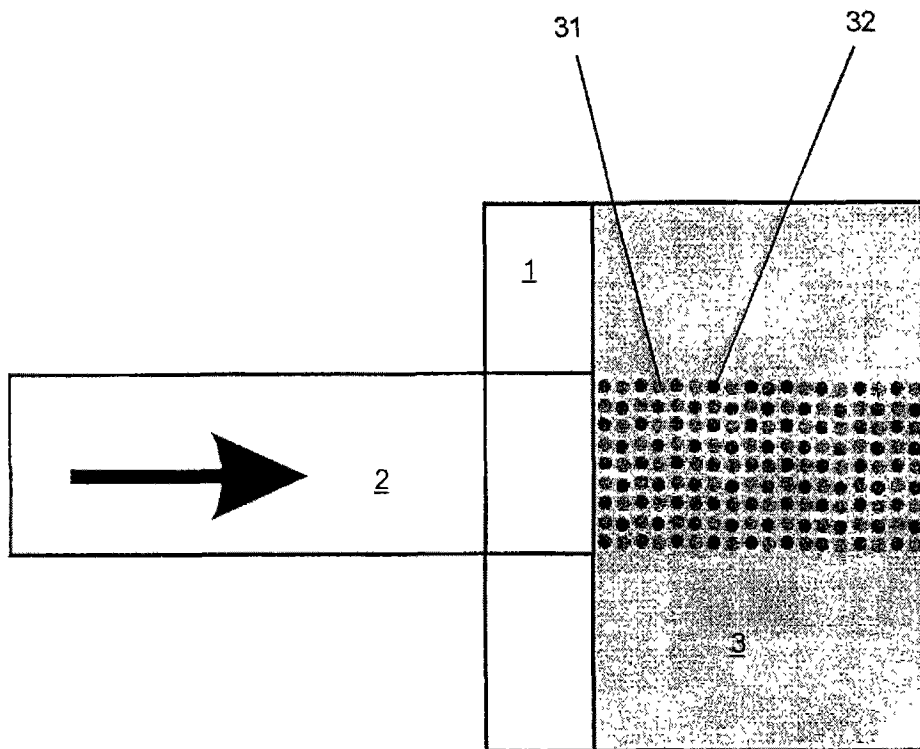


图 1

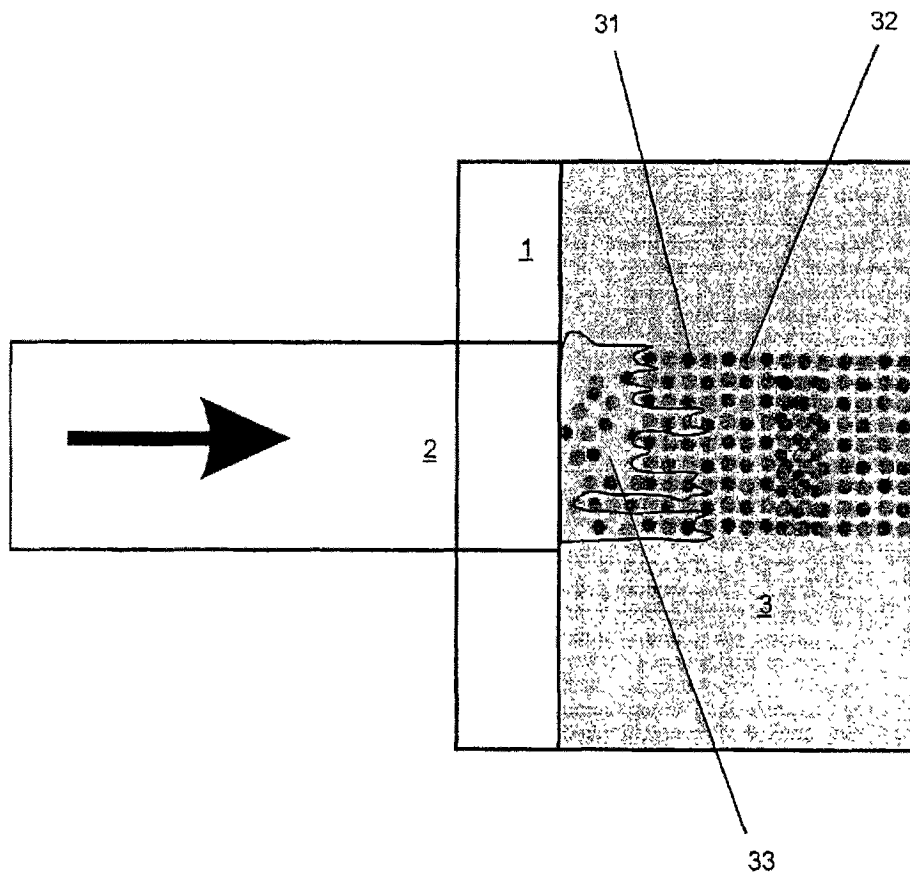


图 2

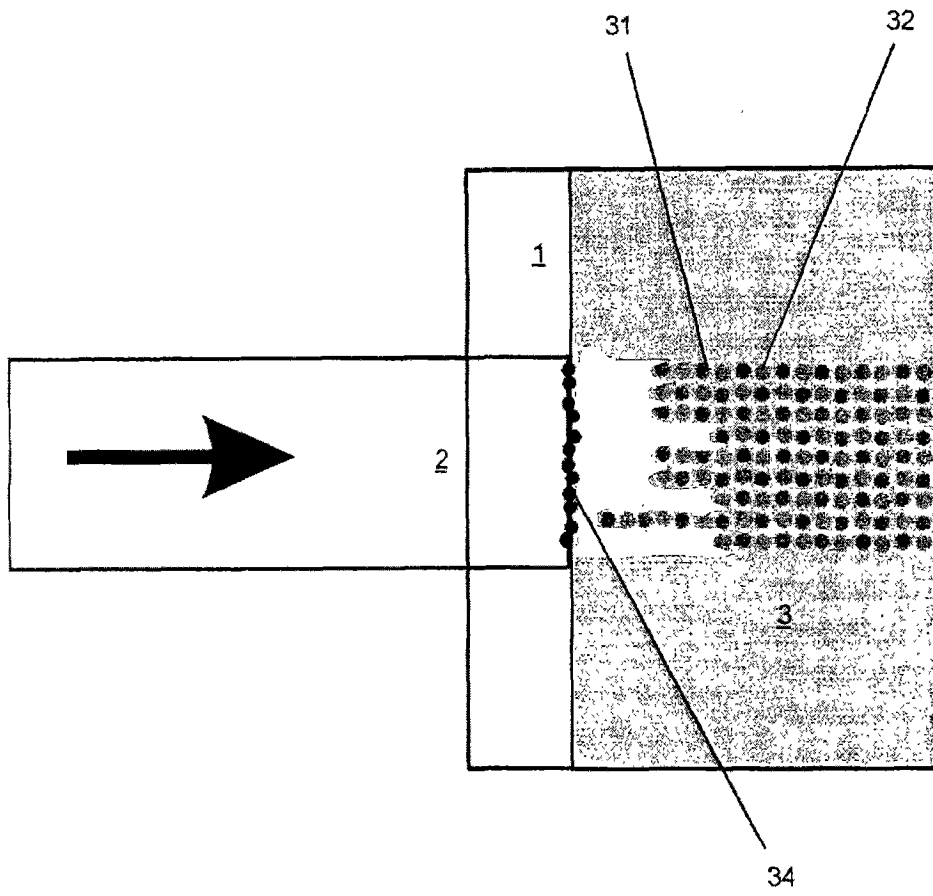


图 3

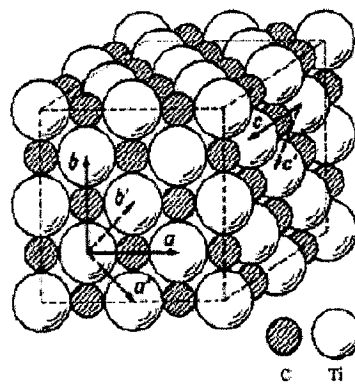


图 4