



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0009335
(43) 공개일자 2021년01월26일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09C 1/36</i> (2006.01) <i>B41M 5/26</i> (2006.01)
 <i>C08K 3/08</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08K 9/02</i> (2006.01) <i>C08K 9/10</i> (2006.01)
 <i>C09C 3/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09C 1/3661</i> (2013.01)
 <i>B41M 5/267</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7035454
 (22) 출원일자(국제) 2019년05월13일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년12월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2019/062127
 (87) 국제공개번호 WO 2019/219557
 국제공개일자 2019년11월21일</p> <p>(30) 우선권주장
 18172573.0 2018년05월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
 구니이 고시로
 일본 후쿠시마켄 이와키시 다이라 시모타카쿠 아자 가와와쿠 32</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **레이저 첨가제 및 중합체 재료에서의 그 용도**

(57) 요약

본 발명은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 및 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 캡슐화하는 층을 포함하는 안료, 안료를 함유하는 중합체 재료, 및 적어도 하나의 중합체 재료 및 상기 캡슐화된 니오븀 도핑된 이산화 티타늄 함유 안료를 포함하는 제품에서의 레이저 흡수 첨가제로서의 상기 안료의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/08 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 9/02 (2013.01)

C08K 9/10 (2013.01)

C09C 3/063 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C08K 2003/2241 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

니오븀-도핑된 이산화 티타늄 함유 입자 및 상기 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 함유 입자를 캡슐화하는 층을 포함하고, 캡슐화 층은 적어도 칼슘 화합물을 포함하는, 안료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 칼슘 화합물은 CaO 이거나, 또는 CaO의 CaCO_3 및/또는 CaTiO_3 와의 혼합물인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 칼슘 화합물에 더하여 상기 캡슐화 층은 적어도 하나의 추가 금속 산화물을 함유하고, 금속은 Zr, Ce, Si, Al, Zn 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캡슐화 층에서 적어도 하나의 칼슘 화합물의 중량 퍼센트 함량이 상기 캡슐화 층의 중량을 기준으로 적어도 80 중량% 인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료는 사용 이전에 환원 조건하에서 열처리 단계를 거치는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료가 각각 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 입자로 구성되는 코어, 및 상기 코어 바로 위에 위치하는 캡슐화 층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료는 각각 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 층이 기재 입자 상에 바로 위치하는 상기 기재 입자로 구성되는 코어, 및 상기 코어 바로 위에 위치하는 캡슐화 층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 기재 입자는 규산염 재료로, 이산화 티타늄으로, Al, Si, Zr 또는 Mn으로 도핑된 이산화 티타늄으로, 알루미늄, 실리카, 탄소, 흑연, 산화 철, 황산 바륨으로 및/또는 진주 안료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 니오븀-도핑된 이산화 티타늄은 니오븀의 퍼센트 몰 비율이 티타늄의 몰 질량을 기준으로 0.05 내지 15% 인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 캡슐화 층은 0.5 내지 1000 nm 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 캡슐화 층의 중량 퍼센트 함량은 코어의 중량을 기준으로 1 내지 30 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 안료는 0.01 내지 100 μm 범위의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 13

중합체 조성물 중의 레이저 흡수 첨가제로서의 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 안료의 용도.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 안료는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량% 범위의 비율로 중합체 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 안료의 용도.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,
상기 중합체 조성물은 적어도 하나의 중합체 화합물 및 레이저 흡수 첨가제, 및 임의로 용매, 충전제, 첨가제 및/또는 착색제를 포함하는 것을 특징으로 하는 안료의 용도.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체 조성물은 열가소성, 열경화성, 엘라스토머 또는 실리콘인 것을 특징으로 하는 안료의 용도.

청구항 17

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 및 적어도 하나의 중합체 화합물을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,
상기 안료는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%의 비율로 상기 중합체 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,
상기 중합체 화합물은 열가소성, 열경화성, 엘라스토머 또는 실리콘인 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 20

표면을 갖는 본체 (corpus) 로 이루어진 레이저 마킹 가능한 물품으로서,

상기 본체 또는 적어도 상기 본체의 표면의 일부는 제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물로 구성되거나 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저 마킹 가능한 물품.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 본체는 표면에 레이저 마킹이 있는 것을 특징으로 하는 레이저 마킹 가능한 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레이저-마킹 가능한 중합체 재료용 첨가제, 그리고 특히 중합체 재료 중 레이저 흡수 첨가제로서의 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 및 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 캡슐화하는 층을 포함하는 안료, 이러한 유형의 레이저 흡수 첨가제를 포함하는 중합체 재료, 및 적어도 하나의 중합체 재료 및 레이저 흡수 첨가제로서의 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 함유 안료를 포함하는 레이저-마킹된 제품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제조된 상품의 라벨링은 거의 모든 산업 분야에서 표준 절차이다. 빈번히, 제품 정보 세부사항, 예컨대 제조 일자, 배치 번호, 시리얼 번호, 바코드, 2D 코드, 회사 로고 또는 만료 일자가 플라스틱 물품에 적용되어야 한다. 이를 위해, 비접촉식, 초고속 뿐만 아니라 가요성 마킹 기술, 예컨대 레이저 마킹 절차가 바람직하다. 이 기술을 사용하여 명각 (inscription) 을 중합체 부품 또는 물체에 고속으로, 심지어는 비-평면 표면에 적용하는 것이 가능하다. 이런 식으로 생성되는 명각은 플라스틱 바디 자체에 위치하므로, 그것은 영구적으로 내마모성을 갖는다.

[0003] 많은 플라스틱이 레이저 광에 투명하므로, 플라스틱 재료에 국소, 고도 가시적 탈색을 야기하는 레이저 민감성 제제가 통상적으로 플라스틱에 첨가된다. 플라스틱에서의 탈색은 레이저광과 중합체의 상호작용의 결과로서 직접적으로 또는 레이저광과 레이저-흡수 첨가제의 상호작용의 결과로서 간접적으로 생성될 수 있다. 레이저-민감성 첨가제는 레이저광을 흡수하는 유기 염료 또는 안료일 수 있다. 다양한 원인, 예를 들어, 중합체의 분해 또는 레이저-흡수 첨가제 자체의 비가시적 형태로부터 가시적 형태로의 전환이 탈색을 위해 제공될 수 있다. 플라스틱의 색의 암화는 일반적으로 레이저 에너지의 도입 결과로서의 탄화로 인해 일어난다.

[0004] 플라스틱의 레이저 마킹을 위한 수많은 첨가제가 알려져 있다. Nd-YAG 레이저 (네오디뮴 도핑된 이트륨 알루미늄 가넷 레이저), YVO4 레이저 (이트륨 바나데이트 레이저) 및 1064 nm 섬유 레이저를 사용하는 레이저-마킹에 적합한 재료는 바람직하게는 파장 1064 nm 의 광을 흡수하고 그 자체가 오직 약한 고유색을 갖는 재료이다. 예는 인산 구리, 산화 비스무트, 산염화 비스무트, 안티몬-도핑된 산화 주석, 기재 상의 안티몬-도핑된 산화 주석, 삼산화 안티몬, 불소 도핑된 산화 주석, 인듐 도핑된 산화 주석 또는 금속이다.

[0005] 예를 들어, EP 1377522 A2 에는, 표면의 안티몬 농도가 전체 입자의 안티몬 농도보다 더 큰, 하소된 안티몬/주석 혼합 산화물로 이루어지는 플라스틱의 레이저-마킹용 첨가제가 기재되어 있다. 입자 크기는 0.1-10 μm , 바람직하게는 0.5-5 μm 이다. 그러한 첨가제로, 열은 배경 상의 어두운 마킹이 수득된다.

[0006] EP 1720712 A1 에는, 입자 크기 1-100 nm 인 도핑된 산화 주석, 산화 안티몬 또는 산화 인듐을 포함하는 고도로 투명한 레이저-마킹가능한 및 레이저-용접가능한 플라스틱 재료가 기재되어 있으며, 이것은 고도로 투명한 플라스틱 부품을 초래한다. 여기에서 수득되는 마킹은 어둡다.

[0007] WO 2017/016645 A1에는, 중합체 재료용 레이저 흡수 첨가제로서 안티몬 도핑된 산화 주석 층으로 코팅되고 입자 크기가 15 μm 미만인 구체 이산화 티타늄 입자가 제안되어 있다.

[0008] 이들 간행물에서 알 수 있듯이, 종종 사용되는 레이저 첨가제는, 특히 미카 기재 상의, 안티몬-도핑된 산화 주석을 함유하거나 그것으로 구성된다. 안티몬 도핑된 산화 주석은 레이저 광을 상당히 잘 흡수하고, 스스로 오직 약한 회색빛 색을 내고, 플라스틱 재료에서 어두운 마킹을 초래하지만, 어두운 마킹은 흑색빛 보다는 갈색 빛을 띤다. 또한, 도펀트로서의 안티몬은 일부 국가에서 투여 제한에 적용되며, 그 이유는, 특히, 상응하는 화합물 또는 그것을 포함하는 부품의 제조 또는 재활용 동안 발생할 수 있는, 환경 피해 및 그에 따른 건강 문제가 우려되기 때문이다.

[0009] 그러므로 레이저-흡수 첨가제에서 도펀트로서의 안티몬을 회피하기 위한 수많은 시도가 있었다. 이산화 티타늄은 안티몬을 함유하지 않고 환경 및 건강 어느 것에도 유해하지 않은 재료이다. 이 재료는 레이저광을 흡수할 수 있고, 레이저-흡수 첨가제로서 사용될 때 플라스틱에 마킹을 초래하지만, 레이저 민감도는 상이한 플라스틱 재료에서 상이한 레이저 마킹 조건 하에 고대비의 어두운 마킹을 제공하기에는 충분히 강하지 않다.

[0010] 또한, 이산화 티타늄 입자는 특정 광촉매 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 만들어진 물품이 자외선에 노출될 때 대부분의 중합체 재료에서 황변 효과가 유발될 것이다.

[0011] 그러므로 레이저-마킹 가능한 연한색 또는 유색 플라스틱으로서, 그안에 함유된 레이저-흡수 첨가제가 다양한 레이저 마킹 조건 하에 레이저 작용에 의해 갈색빛을 내지 않는 선명하고 어두운 레이저 마킹을 유도하고, 이 레이저-흡수 첨가제의 사용으로 인한 환경 또는 건강 피해가 예상되지 않고, 그리고 이들을 함유하는 중합체 재료가 태양광, 특히 자외선의 영향으로 인해 변색되는 것으로 예상되지 않는, 플라스틱에 대한 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 중합체 재료를 함유하는 물품의 형태일 때 레이저-마킹될 것으로 예상되는 중합체 재료용 안료 형태의 레이저 민감성, 즉 레이저 흡수성 첨가제를 제공하는 것이며, 여기서 레이저 흡수 첨가제는 이들 중합체 재료에서 우수한 대비를 갖는 선명한 어두운 청색빛 내지는 흑색빛의 생성을 가능하게 하고, 사람의 건강 및/또는 환경에 유해할 수 있는 도펀트 재료를 함유하지 않으며, 그리고 태양광의 영향하에서 중합체 재료에 대한 실질적인 변색 효과를 포함하지 않는다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은 이러한 안료의 사용을 제안하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명의 목적은 레이저 흡수체 첨가제를 내부에 갖는 중합체 조성물을 제공하는 것이며, 여기서 레이저 흡수체는 이들 중합체 재료의 우수한 대비를 갖는 선명한 어두운 청색빛 내지 흑색빛 레이저 마킹의 생성을 가능하게 하고, 사람의 건강 및/또는 환경에 유해할 수 있는 도펀트 재료를 함유하지 않으며, 그리고 중합체 조성물은 태양광에 노출될 때 실질적인 변색을 겪지 않는다.

[0015] 또한, 본 발명의 추가 목적은 용이하게 레이저-마킹될 수 있고 레이저-마킹되는 경우에 선명한 흑색 또는 흑색 빛 레이저 마킹을 표면에 나타내고, 사람의 건강 및/또는 환경에 유해할 수 있는 도펀트 재료를 함유하지 않고, 그리고 태양광의 영향하에서 실질적인 변색 효과를 겪지 않는, 중합체 조성물을 포함하는 물품을 제공하는 것이다.

[0016] 놀랍게도, 본 발명자는, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄이 중합체 재료와 직접 접촉하지 않는다면, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄이 중합체 재료에서 레이저 흡수 재료로서 사용될 때 요구되는 특성을 충족시킬 수 있다는 것을 발견했다.

[0017] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 입자는 그 자체로 알려져 있다. JP 4950651 B 에는, 수지에 분포되어 있는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 입자를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다. 이 수지는 유리 적층체에서의 중간층에서 입사하는 태양 복사를 어느 정도 차폐하기 위해서 사용된다.

[0018] JP 5054330 B 에는, 전기 전도성 층을 위에 갖는 코어 입자로 구성되는 파립 전도성 입자 분말이 개시되어 있으며, 여기서 전도성 층은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄으로 구성된다. 이러한 전도성 입자는 전도성 잉크 및 페인트 뿐만 아니라 이러한 잉크 및 페인트를 사용하여 제조되는 전도성 필름에서 사용된다.

[0019] US 5,945,035 에는, 혈소판 (platelet) 형상 또는 바늘 형상의 기재 상에 전도성 층을 갖는 전기 전도성 안료가 기재되어 있으며, 여기서 전도성 층은 니오븀- 및/또는 탄탈륨-도핑된 이산화 티타늄으로 구성될 수 있다. 이 안료는 높은 전기 전도도를 갖는 옅은 색의, 불투명, 장식용 안료이다.

[0020] 중합체 재료 중 레이저 흡수체로서의 캡슐화된 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 함유 안료 및 그 사용은 이전에는 알려지지 않았다.

[0021] 따라서, 본 발명은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 입자를 포함하는 안료 및 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 함유 입자를 캡슐화하는 층에 관한 것으로, 캡슐화 층은 적어도 칼슘 화합물을 포함한다.

[0022] 또한, 본 발명은 중합체 조성물 중의 레이저 흡수 첨가제로서 상기 안료의 용도에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은 적어도 하나의 중합체 화합물 및 레이저 흡수체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것으로, 레

이저 흡수체는 니오븀 도핑된 이산화 티타늄 함유 입자 및 니오븀 도핑된 이산화 티타늄 함유 입자를 캡슐화하는 층을 포함하는 안료를 포함하며, 캡슐화 층은 적어도 칼슘 화합물을 포함한다.

[0024] 또한, 본 발명은 표면을 갖는 본체로 이루어지는 레이저-마킹 가능한 물품에 관한 것이며, 이로써 본체는 적어도 표면의 일부에서 상술한 중합체 조성물로 구성되거나 또는 그러한 중합체 조성물을 포함한다.

[0025] 본 발명은 제 1 양태에서, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 입자 및 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 입자를 캡슐화, 즉 둘러싸는 층을 포함하되, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄이 임의의 중합체 기반의 애플리케이션에서 사용되는 경우 공급되는 중합체 매트릭스와 직접 접촉하지 않도록 하는 안료에 관한 것이다.

[0026] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄은 본 발명에서, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하고 본 발명에 따른 안료의 코어를 제공하는 고체 입자의 형태로 공급되며, 이로써 코어는 3가지 일반적인 실시형태로 구조화될 수 있다.

[0027] 제 1 실시형태에서, 코어 입자는 순수한 니오븀-도핑된 이산화 티타늄으로 이루어진다.

[0028] 제 2 실시형태에서, 코어 입자는 기재 입자의 표면에 바로 층이 있는 (유리하게는 기재 입자를 둘러싸) 기재 입자로 구성되며, 여기서 층은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 산화 티타늄으로 구성되며 코어 입자의 최상층을 형성한다. 제 3 실시형태에서, 코어 입자는 레이저 흡수 재료일 수 있는 다른 재료와의 친밀 혼합물 중에서 니오븀-도핑된 이산화 티타늄으로 구성된다.

[0029] 바람직한 제 1 실시형태에서, 본 발명에 따른 안료는 순수한 니오븀-도핑된 이산화 티타늄으로 이루어지는 코어 입자를 포함하며, 코어 입자는 적어도 하나의 칼슘 화합물을 포함하는 층에 의해 캡슐화된다. 캡슐화 층의 상세한 조성은 후술될 것이다.

[0030] 이러한 유형의 안료는 임의의 형상을 나타낼 수 있고, 예를 들어, 구체, 회전타원체 또는 불규칙 과립 형상으로 제공된다. 이러한 안료는 0.01 내지 100 μm , 특히 0.05 내지 80 μm 범위의 입자 크기를 갖는다. d_5 -값 (입자의 5 부피 퍼센트가 제시된 값 이하임) 은 바람직하게는 0.1 내지 5 μm 범위인 한편, d_{95} 값 (입자의 95 부피 퍼센트가 제시된 값 이하임) 은 바람직하게는 10 내지 60 μm 범위이며, 1 μm 의 d_5 -값과 15 μm 의 d_{95} -값의 조합이 가장 바람직하다. 캡슐화 층은 코어 입자의 형상을 따르기 때문에, 위에서 언급한 안료의 형상은 각 코어 입자의 형상에도 상응한다.

[0031] 제 2 실시형태에서, 본 발명에 따른 안료는 기재 입자의 표면에 바로 코팅을 갖는 기재 입자로 구성되는 코어에 기반하며, 여기서 코팅은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄으로 구성되고 코어 입자의 최상층을 형성한다. 기재 재료로서, 규산염 재료, 예컨대 천연 또는 합성 미카, 탈크 또는 견운모, 비도핑된 또는 도핑된 이산화 티타늄, 알루미늄, 실리카, 탄소, 그래파이트, 산화 철, 황산 바륨 또는 진주 안료가 사용될 수 있다. 도핑된 이산화 티타늄은 여기에서 Al, Si, Zr 또는 Mn 의 도핑을 갖는다. 미카 및 비도핑된 이산화 티타늄이 바람직하게는 기재 재료로서 사용되며, 그 이유는 그들이 용이하게 입수가능하고 값비싸지 않기 때문이다. 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 층 및 기재 입자는 전체 코어 입자의 중량에 대해 10:90 내지 99:1의 중량비로 코어 입자에 존재한다. 유리하게는, 코어 입자의 층:코어 중량비는 전체 코어 입자의 중량에 대해 50:50 내지 95:5 범위이다. 제 2 실시형태에 따른 코어 입자는 통상적으로 사용되는 기재 재료의 형상을 나타낸다. 기재 재료는 예를 들어 혈소판 형상, 섬유 형상, 구체, 회전타원체, 렌즈 또는 불규칙 과립 형상을 가질 수 있다. 사용되는 기재 재료에 따라, 구체, 혈소판 또는 불규칙 과립 형상이 바람직하다.

[0032] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 최상층을 갖는 코어 입자는 제 1 실시형태의 코어 입자와 같은 적어도 칼슘 화합물을 포함하는 층에 의해 캡슐화된다. 이러한 유형의 안료의 입자 크기는 또한 0.01 내지 100 μm , 특히 0.05 내지 80 μm 범위일 수 있으며, 0.1 내지 5 μm 범위의 d_5 -값 및 10 내지 60 μm 범위의 d_{80} -값을 나타내며, 이는 위에서 이미 개시된 바와 같다. 1 μm 의 d_5 -값과 15 μm 의 d_{95} -값의 조합이 가장 바람직하다. 제 2 실시형태에 따른 안료는 바람직하게는 또한 기재 재료의 형상을 나타낸다.

[0033] 제 3 실시형태에서, 본 발명에 따른 안료는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 및 스스로 레이저 광선을 흡수할 수 있거나 흡수하지 않을 수 있는 적어도 하나의 추가의 재료의 혼합물로 이루어지는 안료 코어 과립의 형태로 제공되며, 적어도 칼슘 화합물을 포함하는 층에 의해 캡슐화된다. 바람직하게는, 코어 입자 내의 적어도 하나의 추가 재료는 또한 레이저 광선을 흡수한다. 적어도 하나의 추가 재료는 일반적으로 카본 블랙, 안티몬, TiO_2 , Al-, Si-, Zr-, Mn- 또는 Sb-도핑된 TiO_2 , Sb_2O_3 , 혼합 Sb/Sn 산화물, Sb-, F-, 또는 P-도핑된 SnO_2 , 수산화 인산 구리, 인산 구리, 마그네타이트, 황화 몰리브덴, 산화 몰리브덴 및/또는 BiOCl 로 이루어지는 군으로부터

터 선택될 수 있으며, 안티몬-비함유 재료가 본 발명의 목적에 바람직하다. 안료 코어 파립은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄과 적어도 하나의 추가 재료의 친밀한 혼합물로 이루어진다. 안료는 입자의 형상, 예컨대 구체 형상, 회전타원체 형상, 렌즈 형상, 소세지 형상 또는 불규칙적 형상을 나타낼 수 있다. 입자 형상이 그것을 형성하는 기술 절차로 인해 약간 변형될 수 있다는 것은 말할 필요도 없다. 제 3 실시형태에 따른 안료의 입자 크기는 0.01 내지 100 μm , 특히 0.05 내지 80 μm 범위이며, 0.1 내지 5 μm 범위의 d_5 -값 및 10 내지 60 μm 범위의 d_{95} -값을 나타낸다. 1 μm 의 d_5 -값과 15 μm 의 d_{95} -값의 조합이 가장 바람직하다.

[0034] 제 2 및 제 3 실시형태에서, 본 발명에 따른 안료의 코어 입자 중의 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 함량은 전체 코어 입자의 중량을 기준으로 적어도 10 중량% 이다. 유리하게는, 안료가 중합체 조성물에서 레이저 흡수 첨가제로 사용될 때 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 이점을 보장하기 위해서, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 함량은 전체 코어 입자의 중량을 기준으로 10 내지 99 중량%, 특히 30 내지 95 중량%, 바람직하게는 40 내지 90 중량%, 특히 50 내지 80 중량% 이다.

[0035] 상술된 모든 세 개의 실시형태에서, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 중 니오븀의 퍼센트 몰 비율은 티타늄의 몰 질량을 기준으로 0.05 내지 15% 범위이다. 특히, 니오븀의 퍼센트 몰 비율은 티타늄의 몰 질량을 기준으로 0.1 내지 10%, 특히 0.3 내지 5% 범위이다.

[0036] 본 발명의 목적을 위해, 입자 크기는 안료의 가장 긴 축의 길이인 것으로 여겨진다. 입자 크기는 원칙적으로 당업자에게 친숙한 입자의 입자-크기 확인 방법을 사용하여 확인될 수 있다. 입자 크기 확인은, 레이저 민감성 안료의 크기에 따라 단순한 방식으로 수행될 수 있으며, 예를 들어 고해상도 광 현미경, 그러나 더욱 양호하게는 전자 현미경, 예컨대 주사 전자 현미경 (SEM) 또는 고해상도 전자 현미경 (HRTEM), 뿐만 아니라 원자력 현미경 (AFM) 에서, 후자는 각 경우에 적절한 이미지 분석 소프트웨어와 함께, 다수의 입자의 직접 관찰 및 측정에 의한다. 입자 크기의 확인은 유리하게는 또한 레이저 회절의 원리에 따라 작동하는 측정 장비 (예를 들어 Malvern Mastersizer 3000, APA300, Malvern Instruments Ltd., UK) 를 사용하여 수행될 수 있다. 이러한 측정 장비를 사용하여, 입자 크기 및 또한 입자-크기 분포 (부피) 둘 모두는 안료 현탁액으로부터 표준 방법 (SOP) 으로 확인될 수 있다. 마지막에 언급된 측정 방법이 본 발명에 따라 바람직하다.

[0037] 위에서 언급한 세 가지 실시형태 모두에서 본 발명에 따른 안료에 존재하는 캡슐화 층과 관련하여, 이를 둘러싸는 코어 입자 바로 위에는 적어도 하나의 칼슘 화합물을 포함한다. 본 발명에 따르면, 칼슘 화합물은 바람직하게는 CaO 이거나 또는 CaCO_3 와 혼합된 CaO , CaTiO_3 와 혼합된 CaO , 또는 CaCO_3 및 CaTiO_3 와 혼합된 CaO_3 이다. 바람직하게는, 캡슐화 층은 캡슐화 층의 중량을 기준으로 적어도 80 중량%의 적어도 하나의 칼슘 화합물의 중량 퍼센트 함량을 포함한다. 최대 20 중량%의 나머지 퍼센트는 추가 금속 산화물 또는 추가 금속 산화물들로 구성될 수 있으며, 여기서 금속은 Zr, Ce, Si, Al, Zn 및 V로 이루어진 군에서 선택된다. 추가 금속 산화물(들)의 함량은 캡슐화 층의 중량을 기준으로 0 내지 20 중량% 범위, 바람직하게는 0 내지 10 중량% 범위이다. 상응하여, 칼슘 화합물의 함량은 캡슐화 층의 중량을 기준으로 80 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 내지 100 중량% 범위이다.

[0038] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 칼슘 화합물을 포함하는 캡슐화 층은 0.5-1000 nm 범위, 바람직하게는 1 내지 200 nm 범위, 특히 3 내지 150 nm 범위의 두께를 갖는다.

[0039] 코어 입자의 중량을 기준으로 한 캡슐화 층의 중량 퍼센트 함량은 1 내지 30 중량% 범위이다.

[0040] 캡슐화 층은 본 발명에 따른 안료의 코어 입자를 둘러싸고 캡슐화하므로, 본 발명에 따른 안료가 사용되는 경우, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄이 공급 매질과 직접 접촉하는 것을 방지한다. 이는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 주요 화합물인 이산화 티타늄이 특정 광촉매 특성을 나타내는 것으로 알려져 있어 입자의 공급 매질에 이롭지만, 이 목적을 위해 일반적으로 사용되는 대부분의 중합체가 태양 광, 특히 UV 광에 예상될 때, 이산화 티타늄이 각각의 중합체 조성물에 존재하는 경우에 분해되기 때문에 중합체 조성물 중의 레이저 흡수 첨가제로서 본 안료를 사용하는 것과 관련하여 특히 이롭다. 놀랍게도, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 레이저 흡수 특성은 캡슐화 층에 의해 감소되지 않는다. 또한, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 열은 색은 적어도 하나의 칼슘 화합물을 포함하는 캡슐화 층에 의해 어두워지지 않는다.

[0041] 본 발명에 따른 안료의 코어 입자에서 사용되는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄은 당업계에 알려진 바와 같이 생산될 수 있다. 이를 위해, 탈염수 중 티타늄 화합물의 용액 및 니오븀 화합물의 용액을 용기에 침적시키며, pH 를 산을 이용하여 약 2.0 의 범위로 설정한다. 용액을 약 50 내지 95°C 의 온도로 가열하여 일정하게 유지하고, pH 를 염기의 첨가에 의해 약 0.5 내지 5 시간 동안 일정하게 유지한다. 상응하는 니오븀-도핑된

이산화 티타늄 수화물의 침전 후에, 결과로서 얻어지는 제품을 여과하고, 세정하고, 건조시킨다. 산화 수화물을 산화물로 전환시키기 위해서, 건조된 생성물을 500 내지 1100℃ 범위의 온도에서 5 분 내지 5 시간에 걸쳐 하소시킨다. 하소 후에, 결과로서 얻어지는 생성물을 필요에 따라 분쇄할 수 있다.

[0042] 원료로서, 무기 수용성 원료가 바람직하다. 예를 들어, 티타늄 원료는 $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiOSO_4$ 또는 퍼옥소티타네이트일 수 있다. 니오븀 원료로서, 예를 들어 $NbCl_5$, Nb_2O_5 , NbO 또는 퍼옥소니오베이트가 사용될 수 있다. 알칼리성 용액의 생산을 위해, $NaOH$ 또는 Na_2CO_3 가 사용될 수 있다. 산으로서, 통상적으로 HCl 이 사용된다. 다른 적절한 원료가 또한 사용될 수 있다는 것은 말할 필요도 없다. 생산 과정을 값비싸지 않게 실행하고 수성 매질을 용이하게 취급할 수 있기 위해서 수용성 무기 재료가 바람직하다.

[0043] 기재 입자 상에 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 층을 함유하는 안료의 생산은 예를 들어 US 5,945,035 에 기재된 바와 같이 실행될 수 있다. 여기에서도 최종 하소 단계가 실행될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 안료의 생산을 위해, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 코어 입자는 적어도 칼슘 화합물을 포함하는 캡슐화 층에 의해 캡슐화된다. 바람직하게는, 칼슘 화합물은 CaO 이거나 또는 CaO 의 $CaCO_3$ 및/또는 $CaTiO_3$ 와의 혼합물이며, 이는 생산 경로에 따라 다르다. 임의의 수용성 칼슘 화합물, 특히 무기 칼슘 염이 캡슐화 층의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게는 $CaCl_2$ 또는 $Ca(NO_3)_2$ 가 사용된다. 소량의 Zr , Ce , Si , Al , Zn 또는 V 의 수용성 염도 존재할 수 있다.

[0045] pH 6.5 내지 7.5 범위, 바람직하게는 약 7.0 범위의 수용액에 코어 입자를 분산시키고, 그리고 50 내지 100 °C 범위의 온도에서 pH를 일정하게 유지하면서 수용성 칼슘 염과 H_2O_2 , $NaCO_3$ 또는 KCO_3 를 첨가한 것에 의한 칼슘 화합물 함유 층으로 코어 입자를 코팅한다. 반응이 완료된 후 분산액을 여과하고 고체를 세척 및 건조시킨다. 그후, 고체 입자는 중간 칼슘 생성물을 CaO 또는 $CaCO_3$ 및/또는 $CaTiO_3$ 와 혼합된 CaO 로 전환하기 위해 600 내지 1000 °C 범위의 온도에서 적어도 하나의 하소 단계를 거쳐야 한다.

[0046] 코어 입자의 하소 및 니오븀 도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 캡슐화된 코어 입자의 하소는 공기, 불활성 가스 분위기 또는 환원 가스 분위기에서 발생할 수 있다. 놀랍게도, 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 수화물의 생산 직후에 또는 칼슘 화합물을 포함하는 캡슐화 층의 캡슐화한 직후에 하소 단계가 수행되는지 여부에 관계없이, 코어 입자에 함유된 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 또는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 수화물이 환원 분위기에서 하소되면, 레이저 흡수 재료로서의 성능은 주변 조건하에서 또는 불활성 가스 분위기에서 동일한 제품을 하소한 후보다 우수하다는 것이 밝혀졌다. 이론에 구속되지 않으면서, 하소가 환원 분위기에서 실행될 때, 이산화 티타늄의 결정 격자에서 일부 산소 결함이 생성될 수 있는 것으로 추정되며, 이는 결과적으로 수득된 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 레이저 흡수 성능을 확대한다.

[0047] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 수화물이 캡슐화 층을 포함하는 칼슘 화합물로 캡슐화 직전에 원-팟 반응에서 생성되는 경우, 중간 하소 단계는 생략될 수 있고 최종 하소만이 실행될 수 있다. 반응 시간 및 노력과 관련하여, 이 절차가 선호된다.

[0048] 바람직하게는, 최종 하소는 그후 두 단계로 실행되어야 한다. 우선, 코어 입자의 이산화 티타늄 수화물과 캡슐화 층의 산화 칼슘 수화물 또는 탄산 칼슘 수화물을 각각의 산화물로 전환하기 위해 공기 중 하소 단계를 수행해야 한다. $CaCO_3$ 및/또는 $CaTiO_3$ 의 흔적은 캡슐화 층에도 존재할 수 있다. 다음으로, 제 2 하소 단계에서, 추가 하소는 상기 언급된 바와 같이 생성된 이산화 티타늄의 결정 격자에 산소 결함을 생성하기 위해 일반적으로 환원 가스 분위기로 업계에 알려진 환원 N_2/H_2 또는 H_2 가스 분위기에서 일어나야 한다. 환원 조건하에서 하소 단계의 온도는 600 내지 1000 °C 범위에서 조정해야 한다.

[0049] 본 안료, 즉 레이저 흡수 첨가제로서 사용하기 이전에 환원 조건하에서 하소 단계를 거친 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 포함 입자를 캡슐화하는 층을 포함하는 칼슘 화합물 포함 층 및 니오븀-도핑된 이산화 티타늄을 함유하는 입자를 포함하는 안료가 본 발명에 따라 바람직하다.

[0050] 제 2 양태에서, 본 발명은 중합체 조성물에서 레이저 흡수 첨가제로서의 상기 기재된 안료의 용도에 관한 것이다. 중합체 조성물에 의해 생산되는 마킹될 물품에 함유되는 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 특히 0.001 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%의 농도로, 첨가제로서의 본 발명에 따른 레이저 흡수 안료를 중합체 조성물에 첨가하는 것을 통해, 물품의 표면

상의 어두운 청색빛 또는 흑색빛 레이저 마킹에서 고대비가 달성되며, 이는 비슷한 농도로 상업적으로 입수가 가능 흡수체를 사용하여 만들어지는 레이저 마킹보다 색이 순수한 흑색에 비교적 더 가깝다. 더욱이, 태양 복사를 가정할 때 중합체 조성물 자체는 종래 기술의 입자를 함유하는 이산화 티타늄을 함유하는 중합체 조성물보다 태양 광에 대한 노출로 인한 색 변화가 (있다면) 훨씬 더 적다. 또한, 레이저 흡수 첨가제 자체는 사람의 환경 및 건강에 불리할 수 있는 재료를 포함하지 않고, 또한 양호한 열 저항력을 가지는데, 열 저항력은 생산되는 상응하는 물질이 그것의 임의의 생산 및/또는 사용 시점에서 고온에 노출되는 경우에 중요하다. 상기 농도는 요망되는 대비에 따라, 뿐만 아니라 사용 매질의 층 두께에 따라 좌우된다. 따라서, 레이저 빔에 충분한 수의 안료 입자를 제공하기 위해서 플라스틱 바디보다는 인쇄 및 코팅 응용물에서 유의하게 더 높은 농도가 필수적이다.

[0051] 그러나, 중합체 중 또는 중합체 시스템 중, 바람직하게는 열가소성, 열경화성 또는 엘라스토머 또는 실리콘 중 에서 레이저 첨가제로서 사용되는 경우, 본 발명에 따른 안료의 농도는 또한 채용되는 중합체 재료에 따라 좌우 된다. 낮은 비율의 레이저 안료는 중합체 시스템을 유의하지 않게 변화시키고, 그것의 가공성에 영향을 미치지 않는다. 그것으로 생산되는 제품에서 양호한 품질, 선명함 및 어두운 흑색빛 색의 대비 강한 레이저 마킹을 달성하기 위해서 단지 저농도의 본 발명의 레이저 첨가제가 필요하다는 것이 본 발명의 현저한 이점이다. 본 안료는 옅은 체색을 나타내며 요구되는 농도가 낮기 때문에, 제공된 중합체 조성물은 밝은 체 색도 또한 나타낼 수 있으며, 황색보다는 약간 백색빛 또는 옅은 청색빛이다.

[0052] 게다가, 본 발명에 따른 레이저 흡수 첨가제 외에, 모든 유형의 색 변이를 허용하는 동시에 레이저 마킹의 유지를 보장하는 착색제가 중합체에 첨가될 수 있다. 적합한 착색제는, 특히, 레이저 마킹 동안 분해하지 않고 레이저광 하에 반응하지 않는 유색 산화 금속 안료 및 유색 유기 안료 및 염료이다.

[0053] 임의로, 중합체 조성물에서 통상적으로 사용되는 용매, 충전제 및 임의의 종류의 기타 첨가제가 위에서 기재된 바와 같은 안료를 포함하는 중합체 조성물에 착색제와의 조합으로 또는 그에 대안적으로 존재할 수 있다. 적합한 충전제 및 첨가제는, 예를 들어, 난연제, 항산화제, 광 안정화제, 가공 조제, 무기 충전제 등이다.

[0054] 본 발명의 중합체 조성물에 적합한 중합체 재료는 모든 알려진 중합체, 특히 레이저 광선을 흡수하지 않는 중합체, 특히 예를 들어, Ullmann, Vol. 15, pp. 457 ff., Verlag VCH 에 기재된 바와 같은 열가소성 재료, 게다가 또한 열경화성 및 엘라스토머 재료를 마킹에 요구되는 정도로 포함할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에스테르에스테르, 폴리에테르에스테르, 폴리페닐렌 에테르, 폴리아세탈, 폴리우레탄, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 (ASA), 폴리카르보네이트, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤, 및 그의 공중합체, 혼합물 및/또는 중합체 블렌드, 예컨대, 예를 들어, PC/ABS, MABS 이다. 적합한 열경화성 중합체는, 예를 들어, 폴리우레탄, 멜라민 수지, 에폭시 수지 및 특히 폴리에스테르 수지이다.

[0055] 실리콘 수지와 폴리실록산도 유용하지만, 레이저 광의 작용하에서 탄화가 가능하지 않다.

[0056] 본 발명에 따른 안료는, 중합체 과립, 코팅 조성물 또는 인쇄 잉크를 레이저 안료와 혼합하고, 임의로 혼합물을 열의 작용 하에 변형시킴으로써, 바람직하게는 성형된 플라스틱 물품 또는 플라스틱 필름, 또는 고화된 중합체 코팅, 예를 들어 고화된 페인트 또는 종이 코팅, 또는 분말 코팅, 고화된 자동차 페인트 또는 인쇄 잉크 등을 표면에 포함하는 임의의 재료의 본체인, 마킹될 요망되는 물품의 출발 재료인 중합체 조성물 내로 혼입된다. 안료는 중합체 조성물에 동시에 또는 연속적으로 첨가될 수 있다. 작업 조건 하에 온도-안정적인 접착제, 유기 중합체-화합성 용매, 안정화제 및/또는 계면활성제가 임의로 중합체 조성물, 바람직하게는 플라스틱 과립에, 안료의 혼입 동안 첨가될 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 안료의 플라스틱 과립 내로의 혼입은, 예를 들어, 배합에 의해, 마스터배치를 통해, 페이스트를 통해 또는 직접 첨가에 의해 성형 가공 단계 (직접 착색) 동안 일어날 수 있다. 하나 이상의 첨가제, 예컨대, 예를 들어, 가공 조제, 항산화제, 윤활제, 안정화제, 난연제, 충전제 및 색-부여 안료의 군으로부터 선택되는 첨가제가 안료의 혼입 동안, 바람직하게는 또한 플라스틱 과립의 형태의, 출발 중합체에 임의로 첨가될 수 있다. 도핑된 플라스틱 과립의 실험실 제조는 일반적으로 초기에 플라스틱 과립을 적합한 혼합기에 도입하고, 그들을 하나 이상의 분산 조제로 습윤시키고, 그 후 요구되는 본 발명의 안료 및 유색 안료를 혼입함으로써 수행된다. 산업적 실시에서, 중합체 조성물의 착색 및 중합체 조성물에 대한 첨가제의 첨가는 통상적으로 색 농축물 (마스터배치) 또는 화합물을 통해 수행된다. 이 목적을 위해, 유색 안료 및 첨가제가 압출기 (통상적으로 동-회전 2-축 압출기) 에서 고전단으로 용융된 플라스틱에 분산된다. 플라스틱 용융물은 압출기

헤드 상의 천공 판을 통해 배출되고, 적합한 다운스트림 장치 (예를 들어 스트랜드 펠렛화 공정 또는 수중 과립화) 를 이용하여 과립으로 전환된다. 그에 따라 수득된 과립은 추가로 압출기 또는 사출 성형 기계에서 직접 가공될 수 있다. 가공 동안 형성된 성형물은 본 발명의 매우 균일한 분포를 나타낸다. 후속적으로, 적합한 레이저를 사용하여 레이저 마킹이 수행된다.

[0058] 중합체 조성물의 중합체 재료가 중합체 결합제이고, 중합체 조성물이 코팅 조성물 또는 인쇄 잉크인 경우에, 본 발명의 안료는 상응하는 중합체 결합제와 임의로 용매 및/또는 코팅 및 인쇄 시스템에서 통상적으로 사용되는 기타 첨가제 및 충전제와 단순히 혼합될 수 있다.

[0059] 본 발명은, 제 3 양태에서, 또한 적어도 하나의 중합체 화합물 및 상술한 본 발명에 따른 안료를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 적어도 하나의 중합체 화합물은 위에 개시된 바와 같은 군으로부터 선택된다. 중합체 혼합물 및/또는 그의 공중합체가 또한 종종 사용된다. 본 발명에 따른 중합체 조성물은, 레이저 흡수 첨가제로서 바람직하게 사용되는 본 안료 이외에, 위에서 이미 기재된 바와 같은 중합체 조성물에서 통상적으로 사용되는 추가 첨가제 및/또는 충전제를 포함할 수 있다. 임의로, 용매가 또한 존재할 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 조성물을 위한 중합체 화합물은 열가소성, 열경화성 또는 엘라스토머 또는 실리콘 재료이다.

[0060] 코어 입자에서의 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 및 적어도 칼슘 화합물을 포함하는 코어 입자 상의 캡슐화 층을 포함하는 본 발명에 따른 안료는 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.05 내지 3 중량% 의 비율로 중합체 조성물에 존재한다. 레이저 흡수 첨가제로 사용되는 본 안료의 소량만으로도 본 발명에 따른 중합체 조성물로 구성되거나 이를 함유하는 결과 물품에서 매우 선명하고 대비 강한 어두운 마킹으로 이어질 수 있는 한편, 태양 복사에 노출되었을 때 색상이 크게 변하지 않는 밝은 색상의 중합체 조성물을 제공한다는 것이 본 발명의 큰 이점이다.

[0061] 제 4 양태에서, 본 발명은 또한 레이저 마킹가능한 물품에 관한 것이며, 여기에서 물품은 표면을 갖는 본체로 이루어지고, 본체 또는 적어도 그의 표면은 위에서 기재된 바와 같은 중합체 조성물로 구성된다. 본체는 임의의 모양을 가질 수 있고, 스스로, 관심의 물체의 일부 또는 물체 자체, 즉 요망되는 제품일 수 있다. 적어도 본체의 표면이 본 안료를 레이저 흡수 첨가제로서 함유하는 중합체 조성물로 구성되거나 그것을 포함하는 한, 그리고 본체 재료가 요청되는 레이저 마킹을 생성하는데 요구되는 레이저 작용의 온도를 견딜 수 있는 한, 본체는 임의의 중합체 재료, 본 안료를 레이저 흡수 첨가제로서 함유하는 중합체 조성물, 금속, 목재, 종이, 판지 등으로 구성될 수 있다. 상기 물품은 레이저 마킹 첨가제 안료의 함량으로 인해 레이저 마킹 가능하다. 이를 위해, 레이저 마킹은 유리하게는 적어도 물품의 표면 상에 존재한다. 상응하는 레이저 마킹은 물품의 연한색 또는 유색 표면 상의 고대비의 선명한 흑색빛 또는 어두운 청색빛 마킹으로, 태양 복사에 의한 여기로 인해 색상이 크게 변하지 않는다. 마킹의 어두움은, 특히, 중합체 조성물 중 레이저 흡수 안료의 실제 농도에 따라 뿐만 아니라, 어느 정도, 사용되는 레이저 장비에 따라 좌우된다.

[0062] 우수한 광학적 특성, 대비 및 가장자리 선명함 외에, 중합체 조성물 중 및, 따라서, 본 발명에 따른 레이저 마킹가능한 물품 중 미분된 레이저 흡수 안료는 신속한 마킹을 허용하고, 레이저 설정에 따라 큰 가공 윈도우를 제공한다.

[0063] 레이저를 사용하는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 포함하는 물품의 명각은 펄스형 레이저, 바람직하게는 Nd:YAG 레이저, VO₄ 레이저 또는 1064 nm 섬유 레이저의 광로에 표본을 가져옴으로써 실행된다. 게다가, 엑시머 레이저를 사용하는, 예를 들어 차폐 기술을 통하는 명각이 가능하다. 그러나, 요망되는 결과는 또한 사용되는 안료의 높은 흡수의 영역에 파장을 갖는 기타 종래의 유형의 레이저를 사용하여 얻어질 수 있다. 수득되는 마킹은 조사 시간 (또는 펄스형 레이저의 경우에 펄스 총수) 및 레이저의 조사 파워에 의해 및 또한 사용되는 중합체 시스템에 의해 결정된다. 사용되는 레이저의 파워는 특정 응용물에 따라 좌우되고, 개개의 사례에 따라 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0064] 사용되는 레이저는 일반적으로 100 nm 내지 32 μ m 범위, 바람직하게는 355 nm 내지 10.9 μ m 범위, 가장 바람직하게는 800 nm 내지 1200 nm 범위의 파장을 갖는다. 여기에서, 예를 들어, CO₂ 레이저 (약 10.6 μ m), Nd:YAG 레이저 (약 1064 nm), YVO₄ 레이저 (약 1064 nm), 섬유 레이저 (약 1064 nm), 녹색 레이저 (532 nm), UV 레이저 (355 nm) 또는 반도체 다이오드 레이저 (405-3330 nm) 가 언급될 수 있다. 엑시머 레이저는 하기 파장을 갖는다: F₂ 엑시머 레이저 (157 nm), ArF 엑시머 레이저 (193 nm), KrCl 엑시머 레이저 (222 nm), KrF 엑시머 레이저 (248 nm), XeCl 엑시머 레이저 (308 nm) 및 XeF 엑시머 레이저 (351 nm).

[0065] 가장 바람직하게는 레이저는 약 1064 nm 의 파장을 갖는 펄스형 근적외선 레이저이다. 섬유 레이저, YAG 레이저 및 YVO₄ 레이저가 이러한 레이저 부류에 속한다. 레이저는 나노 내지 펨토 초 범위의 펄스 지속시간을 갖는 펄스형일 수 있다. 본 발명에 따른 공정에서 사용될 수 있는 상응하는 레이저는 상업적으로 입수가 가능하다.

[0066] 본 발명에 따른 안료를 포함하는 중합체 조성물은, 지금까지 종래의 인쇄 공정 또는 레이저 마킹 공정이 플라스틱의 명각에 사용되어온 모든 분야에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 중합체 조성물로부터 만들어지거나 그것을 함유하는 성형 조성물, 반환성 제품 및 완성 부품이 전기, 전자 및 자동차 산업에서 사용될 수 있다. 레이저 흡수 첨가제로서 본 안료를 포함하는 중합체 조성물로 이루어지는, 예를 들어, 케이블, 파이프, 장식용 스트립 또는 가열, 환기 및 냉각 부문에서의 기능성 부품 또는 스위치, 플러그, 레버 및 핸들의 라벨링 및 명각은 레이저광의 도움으로 심지어는 접근하기 어려운 위치에서도 수행될 수 있다. 게다가, 본 발명에 따른 중합체 조성물은 식품 부문에서 또는 장난감 부문에서 포장에서 사용될 수 있다. 표면 상에 코팅 층 또는 인쇄된 잉크 층을 생성하기 위해 본 발명의 중합체 조성물을 사용하여 제조될 수 있는 거의 모든 물품이 또한 제조되고 레이저 마킹이 제공될 수 있다. 이것은 특히 보안 및 식별 응용물 (신용 카드, 식별판, 라벨) 또는 광고 응용물 (로고, 장식용 부재, 홍보용 물품) 에 속한다. 포장, 보안 또는 광고 제품 상의 마킹은 그것이 오래 지속되고 닦음- 및 스크래치-저항성이라는 사실에 의해 구별된다. 포장 응용물의 경우, 그것이 또한 후속적 멸균 공정 동안 안정적이고 마킹 공정 동안 위생적으로 순수한 방식으로 적용될 수 있다는 것이 추가의 이점이다. 완전한 라벨 이미지는 재사용가능한 시스템을 위한 포장에 영구적으로 적용될 수 있다. 게다가, 본 발명에 따른 중합체 조성물은 의료 기술에서, 예를 들어 패트리 접시, 미세역가 플레이트, 일회용 주사기, 앰플, 샘플 용기, 공급 튜브 및 의료용 수집 백 또는 저장 백의 마킹에서 사용될 수 있다.

[0067] 레이저 명각에 관한 추가의 중요한 응용 분야는 동물의 개체 표지를 위한 플라스틱 태그, 소위 소 태그 또는 귀 태그이다. 바코드 시스템이 동물에 구체적으로 속하는 정보를 저장하는데 사용된다. 이것은 필요에 따라 스캐너의 도움으로 해독될 수 있다. 명각은 매우 지속성이 있어야 하며, 그 이유는 태그가 때때로 동물 상에서 수년간 유지되기 때문이다.

[0068] 본 발명에 따른 중합체 조성물로 이루어지는 성형 조성물, 반환성 제품 및 완성 부품 또는 후자를 적어도 그의 표면 상에 포함하는 물품의 레이저 마킹이 따라서 가능하다.

[0069] 중합체 조성물 중 레이저 흡수 첨가제로서의 본 발명에 따른 안료의 사용은 연한 유색 중합체에서 갈색빛을 띠지 않지만 시장에서 요망되는 어두운 흑색빛 내지 청색빛 마킹인 대비 강한 어두운 마킹의 생성을 허용하는 한편, 결과로서 얻어지는 물품은 사람의 환경 및 건강에 유해할 수 있는 안티몬을 함유할 필요가 없다. 더욱이, 중합체 조성물로 제조된 물품은, 레이저 첨가제가 광촉매 활성 이산화 티타늄을 포함하지만 태양 복사에 의해 여기될 때 색상이 크게 변하지 않는다. 또한, 매우 소량의 본 발명에 따른 레이저 첨가제 안료의 함량은 높은 펄스 속도로 신속한 마킹을 허용하고, 레이저 설정에 기초하여 큰 가공 윈도우를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 아래 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고, 본 발명을 제한하는 것이 아니다. 명시된 퍼센트는 중량에 의한 퍼센트이다.

[0071] 실시예 1:

[0072] Nb-도핑된 TiO₂ 입자와 CaO 캡슐화 층 (H₂O-루트)

[0073] 1.6 l의 탈이온수를 반응 용기에서 약 75 °C의 온도로 가열한다. 용액의 pH를 HCl (35%) 에 의해 1.8로 조정한다. 그후 374g HCl (35%) 중의 8.83g NbCl₅ 분말의 용액 및 1490ml TiCl₄ 용액 (416g/l) 을, NaOH (32%) 로 pH를 1.8로 유지시키면서 시작 용액에 천천히 떨어뜨린다. 반응을 완료한 후, NaOH (32%) 를 첨가하여 pH를 7.0으로 조정하고 생성된 분산액의 온도를 80 °C로 올린다. 그후, 25.27g CaCl₂·2H₂O, 50.85g 탈이온수 및 98.3g H₂O₂ (30%) 의 수성 혼합물을 pH를 일정하게 유지하면서 첨가한다. 반응을 약 1.5 시간 이내에 마무리한다. 마지막으로, 고체를 여과하고 탈이온수로 세척하고 105 °C에서 몇 시간 동안 건조하여, 산화 칼슘 수화물로 코팅된 Nb-도핑된 산화 티타늄 수화물 분말을 얻는다. 건조된 분말은 전기로에서 7 분 동안 850 °C에서 하소된다. 그후, 하소된 분말은 환원 조건 (1% H₂ 가스) 하에서 700 °C에서 10 분간 다시

하소된다.

[0074] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 코어 입자와 칼슘 산화물의 캡슐화 층을 포함하는 안료가 얻어진다.

[0075] 실시예 2:

[0076] Nb-도핑된 TiO₂ 입자와 CaO 캡슐화 층 (Na₂CO₃-루트)

[0077] 1.6 l의 탈이온수를 반응 용기에서 약 75 °C의 온도로 가열한다. 용액의 pH를 HCl (35%)에 의해 1.8로 조정한다. 그 후 374g HCl (35%) 중의 8.83g NbCl₅ 분말의 용액 및 1490ml TiCl₄ 용액 (416g/l)을, NaOH (32%)로 pH를 1.8로 유지시키면서 시작 용액에 천천히 떨어뜨린다. 반응을 완료한 후, NaOH (32%)를 첨가하여 pH를 7.0으로 조정하고 생성된 분산액의 온도를 80 °C로 올린다. 그 후, 25.27g CaCl₂·2H₂O, 246g 탈이온수 및 24.65g Na₂CO₃의 수성 혼합물을 pH를 일정하게 유지하면서 첨가한다. 반응을 약 1.5 시간 이내에 마무리한다. 마지막으로, 고체를 여과하고 탈이온수로 세척하고 105 °C에서 몇 시간 동안 건조하여, 탄산 칼슘 수화물로 코팅된 Nb-도핑된 산화 티타늄 수화물 분말을 얻는다. 건조된 분말은 전기로에서 7 분 동안 850 °C에서 하소된다. 그 후, 하소된 분말은 환원 조건 (1% H₂ 가스) 하에서 700 °C에서 10 분간 다시 하소된다.

[0078] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄의 코어 입자와 칼슘 산화물의 캡슐화 층을 포함하는 안료를 얻는다.

[0079] 비교예 1:

[0080] 캡슐화 층이 없는 Nb-도핑된 TiO₂ 입자

[0081] 1.6 l의 탈이온수를 반응 용기에서 약 75 °C의 온도로 가열한다. 용액의 pH는 HCl (35%)에 의해 1.8로 조정된다. 374g HCl (35%) 중의 8.83g NbCl₅ 분말의 용액 및 1490ml TiCl₄ 용액 (416g/l)을 NaOH (32%)로 pH를 1.8로 유지하면서 시작 용액에 천천히 떨어뜨린다. 반응을 완료시킨 후, NaOH (32%)를 첨가하여 pH를 7.0으로 조정한다. 마지막으로, 고체를 여과하고 탈이온수로 세척하고 105 °C에서 몇 시간 동안 건조시킨다. 건조된 분말을 환원 조건 (4% H₂ 가스) 하에서 710 °C에서 30 분 동안 하소시킨다.

[0082] 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 입자가 얻어진다.

[0083] 레이저 마킹 특성의 평가:

[0084] 실시예 1 및 2, 그리고 비교예 1에 따른 안료 0.06g을 유성 혼합기 (ARV-310, Thinky Co.)에서 진공하에 19.94g의 PVC T-졸 화합물 (Nippon Pigment Co. 제품)과 혼합한다. 혼합물을 0.1 mm PET 필름에 코팅하고 180 °C에서 3 분 동안 건조한다. 각 시험편의 전체 두께는 약 0.5 mm이다.

[0085] 코팅 조성물 중 안료의 농도는 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로 0.3 중량%이다.

[0086] 본 발명에 따른 안료 대신에 레이저 흡수 안료로서 Iriotec[®] 8825 (Merck KGaA의 레이저 안료, 미카 기재 상의 안티몬-도핑된 산화 주석)를 사용하여, 추가의 비교 샘플 (비교예 2)을 준비한다. 그 함량은 또한 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로 0.3 중량%이다.

[0087] 코팅된 플라스틱 필름을 표준 조건하에 1064 nm 섬유 레이저 (Panasonic sunx의 LP-V10U)에 의해 조사하여 시험 그리드를 형성한다.

[0088] 최대 출력: 15 W

[0089] 펄스 주파수: 20KHz-100KHz

표 1

[0090]

	레이저 마킹 특성		
	마킹 어두움	반응성	색상
비교예 1	우수	우수	청흑색
비교예 2	양호	양호	갈색
실시예 1	우수	우수	청흑색
실시예 2	우수	우수	청흑색

[0091] 실시예는 본 발명에 따른 안료가 레이저 흡수 첨가제로 사용될 때 캡슐화 층이 없는 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 입자와 동일한 우수한 레이저 마킹 능력을 나타낸다는 것을 보여준다. 레이저 마크의 색상은 원하는대로 청흑색이다. 레이저 마킹 능력은 상용 비교 제품보다 양호하다.

[0092] 마킹 및 시험 샘플의 색채 특성의 평가

[0093] 광 안정성 시험:

[0094] 실시예 1 및 2, 그리고 비교예 1에 따른 안료 2g을 유성 혼합기 (ARV-310, Thinky Co.) 에서 진공하에 18g의 PVC T-졸 화합물 (Nippon Pigment Co. 제품) 과 혼합한다. 혼합물을 0.1 mm PET 필름에 코팅하고 180 °C에서 3 분 동안 건조한다. 각 시험편의 전체 두께는 약 0.5 mm이다.

[0095] 크기와 형상이 같은 시험편 3 개를 준비한다. 시험편의 색상은 색 측정기 (CR-400, Konica Minolta Co.) 로 측정한다. 시험편을 샘플 판에 서로 인접하여 배열한다. 인공 태양 광 (XC-500, Seric Co.) 을 방출하는 크세논 램프를 시험편 바로 위 45.5cm 거리에 배열한다. 그후 각 시험편의 절반을 알루미늄 호일로 커버한다. 알루미늄 호일로 커버되지 않은 각 시험편의 나머지 영역은 크세논 램프의 빛에 노출된다 (30.000 lux, 30 분).

[0096] 그후 태양 광에 노출된 부분 영역과 태양 광에 노출되지 않은 부분 영역 사이의 색상 차이를 평가한다. 색상 차이는 델타 E (ΔE , 각 시험편의 노출된 부분과 노출되지 않은 부분의 L^* , a^* , b^* 값을 사용하여 색도계로 계산) 로 표시된다.

[0097] 광 안정성 시험:

표 2

[0098]	실시예	ΔE
	실시예 1	0.8
	실시예 2	1.4
	비교예 1	4.9

[0099] 이 시험은 본 안료를 함유하는 중합체 화합물이 캡슐화되지 않은 니오븀-도핑된 이산화 티타늄 입자를 함유하는 중합체 화합물과 대조적으로 태양 복사 노출로 인해 현저한 색상 변화를 나타내지 않음을 보여준다.

[0100] 시험 샘플 및 마킹의 밝기:

[0101] 위에서 설명한 레이저 마킹 평가 절차에 대응하여 샘플을 준비한다.

[0102] 레이저 마킹 자체의 밝기 값 L^* (어두운 마킹을 얻으려면 가능한 한 낮아야 함) 과 각 시험 필름의 투명도 (투명도가 높을수록 좋다) 를 측정한다. 또한, 코팅에 레이저 첨가제를 함유한 시험 필름의 색상 데이터 (L^* , a , b) 는 가능한 한 중립적이어야 한다.

[0103] 15 W 바나데이트 레이저 (Trumpf VectorMark 5), 80% 파워, 속도 2000 mm/s, 주파수 80 kHz, 선 거리 50 μ m (교대 모드) 로 마킹된 각 20 mm $\times$ 20 mm 의 시편에 대해 색도 측정을 수행한다. 색도 평가는 Konica Minolta CR-400 색상 측정 장비로 수행한다.

[0104] 하기 결과가 달성된다:

표 3

[0105]	재료	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2
	L^* -값 레이저 마킹	53.8	64.2	59.9	60.2
	백색 배경의 L^* -값 시험 필름	85.6	87.6	85.9	85.5
	a -값 시험 필름	-1.1	-0.6	-1.0	-1.1
	b -값 시험 필름	3.0	5.2	3.3	3.1
	흑색 배경의 L^* -값 시험 필름	49.4	46.2	46.7	45.1

투명도 (%로 계산)	42.3	47.3	45.6	47.3
-------------	------	------	------	------

[0106] 시험 필름의 투명도를 다음과 같이 계산한다:

[0107] $\text{투명도} = [L^* \text{ 값 (백색 배경)} - L^* \text{ 값 (흑색 배경)}] / L^* \text{ 값 (백색 배경)} \times 100\%$

[0108] **실시예 3-5**

[0109] **실리콘 시험 판에서의 레이저 마킹:**

[0110] 실리콘 중합체에서의 레이저 마킹은 고유한 레이저 활성을 나타내는 레이저 마킹 안료를 사용해야만 얻을 수 있으며, 이는 실리콘 중합체가 레이저 광에 노출될 때 탄화할 수 없기 때문이다. 본 발명에 따른 안료를 실리콘 중합체 판에서 시험한다. 이를 위해, 실시예 1에 따른 본 안료의 함량이 각각 실리콘 판의 중량을 기준으로 0.1 중량% (실시예 3), 0.3 중량% (실시예 4) 및 0.5 중량% (실시예 5) 인 Silopren LSP 2530의 실리콘 판을 준비한다. 실리콘 판은 15W 바나데이트 레이저 (Trumpf VectorMark 5), 99% 파워, 속도 1000 mm/s, 주파수 16kHz로 마킹된다. 각각의 경우에 수 cm^2 크기의 직사각형을 준비한다. 레이저 흡수는 레이저 흡수 안료의 함량이 증가함에 따라 증가하여 실시예 4 및 5에서는 밝은 배경에서 대비 강한 어두운 마킹이 양호 및 우수한 품질로 나타난다.

[0111] 레이저 마킹의 L^* -값, 및 백색 및 흑색 배경 위에 있는 시험 판의 L^* -값은, 코팅에 레이저 흡수 안료를 함유하는 코팅된 시험 필름 대신에 레이저 흡수 안료를 함유하는 실리콘 시험 판을 사용하는 것을 제외하고는, 상술한 실시예 1, 2 및 비교예 1 및 2와 유사한 측정이다

[0112] 하기 결과가 달성된다:

표 4

재료	실시예 3	실시예 4	실시예 5
L^* -값 레이저 마킹	46.0	35.8	33.1
백색 배경의 L^* -값 시험 판	76.8	75.7	76.0
흑색 배경의 L^* -값 시험 판	45.8	57.0	63.3
투명도 (%로 계산)	40.3	24.7	16.8

[0114] 각각의 시험 판은 선명하게 보이는 어두운 레이저 마킹을 나타내며, 이에 따라 실시예 4 및 5에 따른 레이저 마킹은 특히 원하는 어두움을 가지며 대비가 양호하다. 또한, 시험 판의 투명도는 허용가능한 상태로 있는 한편, 시험 판의 색상은 연한 청백색으로 매우 바람직하다.