

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5697306号  
(P5697306)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C09C 1/36 (2006.01)	C09C 1/36
C01B 31/30 (2006.01)	C01B 31/30
C03C 23/00 (2006.01)	C03C 23/00
C03C 17/22 (2006.01)	C03C 17/22
C09C 3/06 (2006.01)	C09C 3/06

請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-3798 (P2009-3798)
(22) 出願日	平成21年1月9日(2009.1.9)
(65) 公開番号	特開2009-167413 (P2009-167413A)
(43) 公開日	平成21年7月30日(2009.7.30)
審査請求日	平成23年11月15日(2011.11.15)
(31) 優先権主張番号	102008004129.7
(32) 優先日	平成20年1月11日(2008.1.11)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号	102008025582.3
(32) 優先日	平成20年5月28日(2008.5.28)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	509120403 テーザ・ソシエタス・ヨーロピア ドイツ連邦共和国、20253 ハンブルク、クヴィックボルンストラーゼ、24
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(72) 発明者	アルネ・コープス ドイツ連邦共和国、23881 ノイーランカウ、フィッシャーヴェーク、14
(72) 発明者	スヴェン・ライター ドイツ連邦共和国、22049 ハンブルク、ディートマルシャー・ストラーゼ、4 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化チタンの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1つにはチタン供与体と、もう1つには炭素供与体を少なくとも含有する顔料配合物を使用して炭化チタン(TiC)を製造する方法であって、

前記顔料配合物にレーザーを照射し、そして前記顔料配合物がレーザー照射によって反応しTiCを生成すること、及び前記顔料配合物がポリマーマトリックスとして構成されていること、前記ポリマーマトリックスが少なくとも前記チタン供与体と前記炭素供与体を有することを特徴とする、前記方法。

## 【請求項 2】

前記炭化チタンが基材上に堆積することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記ポリマーマトリックスがレーザー照射によって大部分が粉末化されることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 4】

炭化チタンの製造が、ガラスフリットを除外して、および/又はエネルギー照射によって溶融するプラスチックを除外して実施されることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

チタン供与体として二酸化チタンが使用されることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

炭素供与体として遊離炭素がカーボンブラックから生成される、および／又は、レーザーの作用によって分解、蒸発、酸化、解重合および／又は熱分解したポリマーマトリックスから遊離されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

ポリマーマトリックスとして、放射線硬化ポリマーマトリックスが使用されること、および／又は

ポリマーマトリックスとして熱硬化性ポリマーマトリックスが使用されること、を特徴とする、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

10

前記顔料配合物が、次の組成：

100 phr：ポリマーマトリックス

0.2 phr～2.5 phr：カーボンブラックおよび

45 phr～65 phr：二酸化チタン

を有することを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

粉末化された材料が、レーザー照射によって 0.5 μm～2.0 μm の数平均粒度を持って生じ、これが次いで顔料配合物から除去されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

20

顔料配合物として、20 μm～500 μm の範囲の厚さを有する顔料層が使用されることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

顔料配合物として、部分的に又は全面的に接着剤でコーティングされている顔料層が使用されることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

顔料配合物として、支持体上に形成されている顔料層が使用されることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

30

前記レーザー照射がパルスレーザーを用いて実施されることを特徴とする、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の方法により、炭化チタンを生成して基材にマーキングを行う方法であって、

マーキングされる基材上に顔料配合物を付与し、それにレーザーを照射し、レーザー放射線が顔料配合物と相互作用し、照射領域で TiC がマーキングとして前記基材上に堆積する方法。

## 【請求項 15】

基材として透明な基材が使用されること、および、前記マーキングが放射線源の方を向いていない方の基材の側に形成されるように、前記顔料化合物の照射が前記基材を通して行われることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

40

## 【請求項 16】

前記マーキングがガラスフリットを除外して、および／又はエネルギー照射によって溶融するプラスチックを除外して実施されることを特徴とする、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

マークとして、干渉ホログラム又はコンピュータ生成ホログラムが形成されることを特徴とする、請求項 14～16 のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、請求項1に記載の前文による炭化チタン(TiC)の製造方法、およびTiCの製造に基づく特殊なマーキング方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

炭化チタン("Titan carbide"または"Titanium carbide")は、非酸化物セラミックに属する。非酸化物セラミックは、ケイ酸塩セラミックおよび酸化物セラミックと比較して、共有結合の割合が高くてイオン結合の割合が少なく、化学的安定性と熱安定性が高いという特徴がある。工業用炭化チタンは、約19.5質量%の結合炭素および0.5質量%までの非結合炭素、いわゆる遊離炭素を含有する。理論的な化学量論的炭素含有量は20.05質量%である。10

## 【0003】

炭化チタン化合物(TiC)は、次の特性を有する。

色: 灰金属色

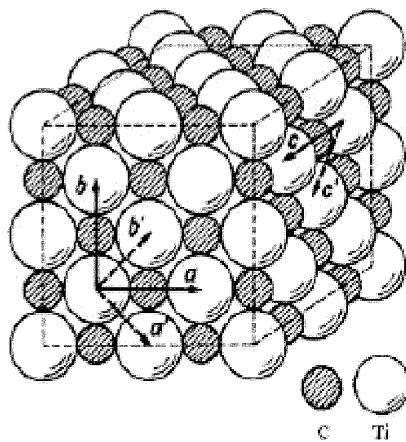
融点: 3157

密度: 4.93 g/cm<sup>3</sup>

結晶構造: 立方形、全ての八面体空隙を充填した場合、最密球充填構造; TiC

## 【0004】

## 【化1】



20

30

## 【0005】

特に、炭化チタンは次の特性/利点を有する。

- ・比較的高い硬度および従って耐摩耗性および耐摩性
- ・非常に高い耐熱性
- ・耐食性
- ・優れた生体適合性
- ・強誘電性
- ・低い熱伝導性(炭素の割合が高い場合)
- ・半導性
- ・低温の酸およびアルカリに対する耐性

40

炭化チタンは、チタンに類似した硬質で脆性の物質であり、チタン含有鉄中に存在する。炭化チタンは最初、モイサン(Moissan)によって電気炉中で製造されたが、今日はTiO<sub>2</sub>をカーボンブラック又は非常に純粋なグラファイトで還元することによって工業的に得られる(TiO<sub>2</sub> + 3C => TiC + 2CO)。

## 【0006】

また、気相からの堆積による薄いTiC層の製造が知られており(化学的又は物理的気相堆積)、例えば、TiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>との混合物からの又はテトラ(ネオペンチル)チタンからの製造がある。

## 【0007】

50

炭化タンゲステンと並んで TiC は工業的に非常に重要な炭化物であり、サーメットおよび超硬合金（例えば、チタナイトなど）を製造するための硬質材料として、鋼表面の硬化性で耐腐食性の被膜に、および核工学の特殊鋼の強度の向上のために使用される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】A. ブランケン (A. Vrancken)、色およびワニス (Farbe und Lack) 83, 3 (1977) 171

【非特許文献2】D. サタス、感圧接着剤技術のハンドブック (バン・ノストランド・ラインホルド) (D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (Van Nostrand Reinhold))

【非特許文献3】ウルマンの工業化学百科事典、12巻、525～555頁（第4版）、ヴァインハイム (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seiten 525 bis 555 (4. Auflage), Weinheim)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、基材を炭化チタン層で的確にコーティングすることを可能にする炭化チタンの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この課題は、請求項1に記載の前文の特徴を有する方法において、請求項1の特徴部に記載の特徴によって解決される。請求項15に記載のマーキング方法は並列の解決法を記載している。有利な形態および他の形態は各従属請求項の対象である。

【0011】

従って、本発明は、顔料配合物を使用する炭化チタンの製造方法に関する。顔料配合物は少なくともチタン供与体と炭素供与体を含有する。チタン供与体とは、エネルギーの作用によっていずれにしても短時間で遊離チタンを反応体として供する親和性を有する純粋なチタン又はチタン化合物を指す。場合によっては、遊離チタンの提供は、チタン含有中間生成物を経由して行われてもよい。それに対して、炭素供与体は、特にエネルギー照射によって遊離炭素を供する。炭素供与体は、炭素化合物および/又は遊離した非結合炭素であることができる。更に、顔料配合物は、例えば、ポリマー、吸収剤などのような他の成分も含有してよい。炭化チタンを生成するために、顔料配合物にレーザーを照射する。レーザー照射により、例えば、チタン化合物と炭素化合物が分解することによってチタンと炭素が供され、TiC が生成する。

【0012】

好ましい形態では、コーティングされる基材上に炭化チタンが直接堆積するように炭化チタンの生成が行われる。これは、特に、レーザー照射の前に顔料化合物を基材と接触させることによって行われる。

【0013】

有利な形態では、顔料配合物は、少なくともチタン供与体と炭素供与体を有するポリマーマトリックスとして形成されている。その場合、炭素供与体はポリマーマトリックス自身によって供することができるが、しかし、追加の炭素成分、例えば、カーボンブラックの形態の追加の炭素成分が供されてもよい。ポリマーマトリックスは、レーザー照射に反応して大部分が粉末化され、それによって幾つかの成分、特に Ti と C が遊離し、TiC を生成する反応に使用されるように構成される。遊離炭素の濃度が十分に高い場合、更に、これは TiC の中に取り込まれ、それによって、その色強度に的確に影響を及ぼすことができる。

10

20

30

40

50

## 【0014】

このレーザー誘導粉末化は、好ましくは脆性材料で達成される。出力が十分に高い場合、プラズマと共に蒸気毛管 (Dampfkapillare) が形成される。毛管によって、吸収はずっと高い値を取り、そのため、レーザー照射は材料により深く侵入することができ、そしてプラスチックを、熱影響ゾーンの周囲でマトリックスから粒子状に爆発的に噴き出させることができる。この効果は、前記毛管が反応体空間 (Reaktande nraum) の役割をし、発生する粉末が炭化チタンの合成のためのチタン供与体および炭素供与体として反応することによって、転写材料の製造に最適に使用され得る。

## 【0015】

本発明では、ポリマーマトリックスとは、ポリマー性成分をベースにするあらゆるマトリックスを指す。マトリックスは、ポリマー性成分のほかに、任意の非ポリマー性成分も含有し得るが、ただ主成分はポリマー種であるのがよい。特に、「ポリマーマトリックス」の概念は、複数種のポリマー粉末の混合物も指す。特に好ましい形態では、ポリマーマトリックスは、熱硬化性ポリマーマトリックスである。特に熱硬化性材料は粉末化を達成するのに非常に適していることが分かった。それとは対照的に、熱伝導によって運び去ることができるよりも多くのレーザー出力が吸収されるため、特に熱可塑性樹脂およびエラストマーはレーザーの照射によって溶融する傾向がある。局所的な過熱が液化の形態で起こるか、又は臨界強度を超えるとプラスチック材料が蒸発しさえもする。しかし、溶融は基材に永久マーキングを行うのにあまり適していない。

## 【0016】

本発明の第1の有利な形態によれば、二酸化チタンはチタン供与体として、好ましくはルチル構造で使用される。ルチル構造は、専門文献から既知のように、二酸化チタンの4つの結晶変態の1つである。ルチル構造の二酸化チタン顔料は、屈折率  $n = 2.75$  を有し、約 430 nm の波長で既に可視光線の一部を吸収する。それは、6~7 の硬度を有する。

## 【0017】

別の好ましい形態では、顔料配合物は、炭化チタンの合成に必要な遊離炭素を供するためのカーボンブラック又はグラファイトを有する。カーボンブラックは、エネルギー照射、特にレーザー照射により分解し、その時、遊離炭素を生成する。更に、遊離炭素は、エネルギー作用で、特にレーザー照射により分解、蒸発、酸化、解重合、および/又は熱分解したポリマーマトリックスに由来してもよい。

## 【0018】

好ましくは、pH 値 6~8 を有する中性のカーボンブラックが使用される。これは、特に取り扱いが簡単であることに關して、および酸性又は塩基性の材料を取り扱う際の特別な安全規定を回避するために好ましい。好ましくは、主にサーマルブラック、アセチレンブラック、およびランプブラックが挙げられる。特にランプブラックが好ましい。ランプブラックの pH 値は、通常、7~8、サーマルブラックの pH 値は 7~9、アセチレンブラックの pH 値は 5~8 である。ファーネスブラックの pH 値は通常 9~11 であり、すなわち、これは強塩基性である。酸化処理したガスブラックの pH 値は通常 2.5~6 であり、すなわち、これは酸性である。しかし、このような酸性又は塩基性カーボンブラックの使用は基本的に除外されない。

## 【0019】

上記のカーボンブラック顔料は化学物質に対する耐性が非常に高く、高い耐光性と耐候性を特徴とする。非常に高い色の深みと色の強度並びに他の特殊な特性のため、カーボンブラック顔料は最も頻繁に使用される黒色顔料である。カーボンブラック顔料の工業的製造は、炭化水素の熱酸化分解又は熱分解によって行われる。カーボンブラック顔料は、ほとんど専ら、文献から既知のファーネスブラック法、デグサ - ガスブラック法、又はランプブラック法に従って製造される。

## 【0020】

本発明の別の有利な形態によれば、ポリマーマトリックスは、放射線硬化ポリマート

10

20

30

40

50

リックスである。ポリマーマトリックスは、有利にはワニス、特に硬化ワニス、好ましくは放射線硬化ワニス、特に好ましくは電子線硬化脂肪族二官能性ポリウレタンアクリレートワニスからなる。代替の実施形態では、ポリマーマトリックスは、ポリエステルアクリレートからなる。

【0021】

好ましい形態では、エネルギー照射により溶融するプラスチックを含有せずに、特に他の溶融材料も含有せずに顔料配合物が形成される。これによって、一方では、製品の構成をできるだけ簡単に保つことができ、他方では、プラスチック又は他の材料の溶融により描画が損なわれない。更に、本発明の顔料配合物では、ガラスフリットを成分として使用する必要もない。驚いたことに、特にガラスに対するマークの永久結合は、ガラスフリットなしでも達成されることが分かった。

10

【0022】

原則的には、安定性が十分である限り、4種類のワニス、例えば、酸硬化性アルキドメラミン樹脂、付加架橋性ポリウレタン、およびラジカル硬化性スチレンワニス等をポリマーマトリックスに有利に使用できる。しかし、時間のかかる溶剤の蒸発又は熱の作用を含まずに非常に迅速に硬化するため、放射線硬化性ワニスが特に有利である。このようなワニスは、例えば、非特許文献1に記載されている。

【0023】

本発明の特に有利な実施形態によれば、顔料配合物は、以下の組成を有する。  
100 phr：ポリマーマトリックス、特に放射線硬化脂肪族二官能性ポリウレタンアクリレート

20

0.2 phr～2.5 phr：カーボンブラックおよび  
45 phr～65 phr：二酸化チタン

ここで「phr」は、混合物の組成を特徴付けるためにポリマー業界で一般に使用されている単位である「樹脂100当たりの部」を意味し、ポリマー成分全体（ここではすなわちポリマーマトリックス）が100 phrとされる。

【0024】

更に好ましくは、組成は、以下の通りである。

100 phr：ポリマーマトリックス、特に放射線硬化脂肪族二官能性ポリウレタンアクリレート

30

0.4 phr：カーボンブラックおよび  
63.2 phr：二酸化チタン

特性を最適化するために、顔料配合物は、可塑剤、充填材、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、架橋剤、架橋促進剤又はエラストマーのような1種類以上の添加剤が混合されていてもよい。

【0025】

レーザー照射が当たると、顔料配合物は、本質的に、照射点の領域が微粒子となって飛散し、そのため、レーザーによって発生する顔料配合物の粉碎された加熱除去部分（Abbrand）は、0.5～2.0の数平均粒度を有する。

【0026】

40

レーザービームを例えればレーザーパルスとして照射する場合、放射線又はレーザー光は顔料配合物の表面と直接接触するか又は相互作用し、層にレーザー光が当たることによってレーザー光は熱に変換され、それが表面に作用する。レーザービームは吸収により材料に導入（einkoppen）される。吸収は、材料を蒸発させ、顔料配合物から粒子を飛び出させ、プラズマを生成し得るという作用を有する。特にレーザービーム暴露の境界部では熱溶融プロセスが起こる。

【0027】

典型的には、顔料配合物の長鎖ポリマー成分は、照射エネルギーが熱に変換される時に分解され、とりわけ熱分解によって元素状炭素が生じる。要約すると、ポリマーマトリックスはレーザービームの高エネルギー入力（Energyeintrag）により粒子

50

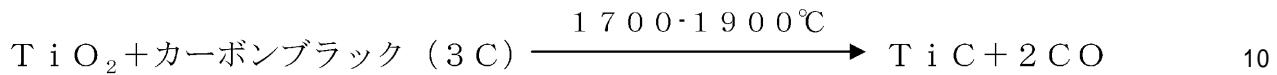
化 / 蒸発 / 分解する。

【0028】

この炭素は、描画される物品上に炭化チタンの形態で堆積する。従って、描画時の放出成分は、元素状で存在する炭素、TiO<sub>2</sub>、および顔料配合物のポリマーマトリックスの分解生成物である。次の反応は、炭化チタンを製造するための炭素熱合成反応と表すことができるプロセスを反映することができる。

【0029】

【数1】



【0030】

エネルギー入力は、反応体の相互作用係数、特にその吸収性、並びにレーザーの種類、および放射線源のパラメータ化によって決定される。制御は主にレーザー出力および描画速度で行われる。

【0031】

好ましくは、ダイオード励起固体レーザーを使用するとき、描画内容に応じて、レーザーのパルス幅は40~90nsの間であり、初期出力は20ワットであり、および / 又は描画速度は250mm/秒~750mm/秒である。しかし、レーザー技術が進歩していることを考慮すると、更に短いパルス長も、特にns又はpsの範囲のパルス幅までも考えられる。このように短いパルス幅は、特に露光サイクルが短いことに関して非常に有利である。 20

【0032】

炭化チタンは、描画に使用されるほかに、とりわけ切断器具および成形機で耐摩性の向上のために使用される薄い硬質材料層にも使用することができる。そのような硬質材料層の厚さは通常約5μmである。

【0033】

好ましくは、ポリマー配合物は顔料層中に存在する。顔料層は、特に簡単に使用できることに関して有利である。顔料層の厚さは、それに対する要件を非常に満たすように、有利には約20μm~約500μmの範囲、特に約30μm~約100μmの範囲である。 30

【0034】

本発明の別の有利な実施形態によれば、顔料層は部分的に又は全面的に、接着剤、特に感圧接着剤でコーティングされる。このような形態は、顔料層を簡単に使用できるようにするために、特に有利である。そのように形成された(部分的な)接着剤層を用いて、レーザー照射中、簡単に顔料層を目的の基材上に固定することができ、顔料層が移動する恐れがない。

【0035】

特に、接着剤層は点の形態で又はスクリーン印刷で、場合によってはまた縁部印刷として形成されていてもよく、そのため、顔料層を任意の方法で基材上に接着することができる。 40

【0036】

好ましくは、接着剤は感圧接着剤である。顔料層の方面又は両面に好ましい感圧接着剤を溶液若しくは分散体として又は100%で(例えば、溶融物)コーティングする。1つ以上の接着剤層は、熱又は高エネルギー放射線によって架橋されることができ、必要に応じて離型フィルム又は離型紙で被覆されてもよい。好適な感圧接着剤は、非特許文献2に記載されている。特に、アクリレート、天然ゴム、熱可塑性スチレンブロック共重合体又はシリコーンをベースにする感圧接着剤が適している。

【0037】

特性を最適化するために、使用される粘着剤に、粘着付与剤(樹脂)、可塑剤、充填材、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、架橋剤、架橋促進剤又はエラストマーの 50

ような1種類以上の添加剤が混合されていてもよい。接着剤の調整は、特に使用目的、すなわち、接着基材の種類、予測される接着持続時間、環境条件等に応じて行われる。

【0038】

混合するのに適したエラストマーは、例えば、E P D Mゴム又はE P Mゴム、ポリイソブチレン、ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニル、ジエンの水素化ブロック共重合体（例えば、S B R、c S B R、B A N、N B R、S B S、S I S又はI Rの水素化によるもの；このようなポリマーは、例えば、S E P SおよびS E B Sとして知られている）又はA C Mのようなアクリレート共重合体である。

【0039】

好適な粘着付与剤は、例えば、炭化水素樹脂（例えば、不飽和C<sub>5</sub>モノマー又はC<sub>7</sub>モノマーから製造されたもの）、テルペンフェノール樹脂、-又は-ピネンのような原料から製造されたテルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂又はスチレン若しくは-メチルスチレンから製造された樹脂のような芳香族樹脂、並びにロジンおよびその二次製品、例えば、不均化、二量化又はエステル化された樹脂（ここで、グリコール、グリセリン、又はペンタエリトリトールを使用することができる）、並びに、非特許文献3に列挙されているような他のものである。例えば、水素化樹脂のようなオレフィン性二重結合を含まない老化安定性樹脂が特に適している。

【0040】

好適な可塑剤は、例えば、脂肪族、脂環式および芳香族鉛油、フタル酸のジエステル又はポリエステル、トリメリット酸又はアジピン酸、液状ゴム（例えば、ニトリルゴム又はポリイソブレンゴム）、ブテンおよび/又はイソブテンから製造された液状ポリマー、アクリル酸エステル、ポリビニルエーテル、接着性樹脂の原料をベースにする液状樹脂および軟質樹脂、ウールワックスおよび他のワックス、又は液状シリコーンである。

【0041】

好適な架橋剤は、例えば、フェノール樹脂又はハロゲン化フェノール樹脂、メラミン樹脂およびホルムアルデヒド樹脂である。好適な架橋促進剤は、例えば、マレイミド類、トリアリルシアヌレートのようなアリルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸の多官能性エステルである。

【0042】

接着剤のコーティング量は、好ましくは5 g / m<sup>2</sup> ~ 100 g / m<sup>2</sup>の範囲、特に10 g / m<sup>2</sup> ~ 25 g / m<sup>2</sup>の範囲である。

【0043】

更に好ましくは、顔料層は支持体上に、好ましくは支持フィルム上に形成される。層の形成は、有利には、支持体上に顔料層をコーティングすることによって行われる。

【0044】

支持フィルムとして、好ましくは透明なフィルム、特に、ポリオレフィンをベースにする一軸および二軸延伸フィルム、延伸ポリエチレンあるいはエチレンおよび/又はポリプロピレン単位を含有する延伸共重合体をベースにするフィルム、場合によってはP V Cフィルムおよび/又はビニルポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネートをベースにするフィルムを使用することができる。P E Tフィルムも支持体として非常に適している。延伸ポリエチレンあるいはエチレン単位および/又はポリプロピレン単位を含有する延伸共重合体をベースにするフィルムも支持フィルムとして適している。

【0045】

ポリプロピレンをベースにする単層の二軸又は一軸延伸フィルム、および多層の二軸又は一軸フィルムが更に好ましい。硬質P V Cをベースにするフィルムも軟質P V Cをベースにするフィルムと同様に使用される。例えば、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルをベースにするフィルムも同様に知られており、顔料層の支持体として適している。

【0046】

10

20

30

40

50

更に、顔料層の一部が、部分的に形成された不動態層 (Passivierschicht) によって不活性化されていてもよい。これは、特に、炭化チタンコーティング又は炭化チタンマーキングが行われない領域で行われる。特に、不動態化は、レーザー照射中に基材と接触する方の顔料層の側で行われる。不動態化は、例えば、所望のマーキングのネガの形態で行うことができ、そのため、後でマーキング自体を面照射により行うことができる。

【0047】

顔料層、又は、これと支持フィルムおよび/又は接着剤コーティング並びに他の全ての層は、本発明の趣旨では、全ての平面状の形態で、例えば、二次元で延びているフィルム又はフィルム片、長い長さと狭い幅を有する帶、帶片、ダイカットシート (Stanzling) 、ラベル等の形態で存在することができる。比較的長い顔料層をアルキメデスの螺旋に巻いたものも可能であり、使用する毎にそれから所望の長さの片を切り取る。

10

【0048】

更に、好ましくは、本発明による顔料層は基材、特にガラスにマーキングする方法に使用することができ、この際、押し当てることによって顔料層を描画される基材と直接接触させ、その後、顔料層にレーザービームを照射する。照射によってポリマーマトリックスは粉末化され、遊離炭素が生成し、照射領域で基材にマークが形成される。

【0049】

顔料層と基材を直接接触させることによって間の空間が回避される。間の空間があるとレーザー照射中の反応空間が増大し、この結果、堆積物が基材上で、より広い表面積にわたって分配され得、そのため得られる描画の輪郭の鮮明さが低くなる。

20

【0050】

この方法は、特に、例えばガラスのような透明な基材にマーキングするのに適している。なぜならば、基材を通して描画を行うことができるためである。従って、放射線は基材、細い管のような適合する構造では、場合によっては複数の基材層も貫通し、基材上に配置された顔料層と相互作用し、それによって、前述のように、放射線源の方を向いていない基材の側にマークが形成される。特に、前述の顔料層を用いたガラスの描画は特に有利であることが分かった。描画は、比較的短い露光時間で行うことができ、ガラスと永久結合する。更に、描画は、ガラスに目に見える損傷を与えることなく実施することができる。

30

【0051】

該顔料層はガラスにマーキングするために特に有利に使用できる。ガラス板、容器、又は管、略凸状又は凹状に曲がったガラス表面は、適合するガラス物品に包括される。ガラスの場合まさに、本発明による顔料層の全ての利点が使用される。すなわち、行われるマーキングは極めて抵抗力がある。非常に優れた描画結果が達成される。更に、発煙が非常に少ないことが分かる。筆致は、描画後直ぐに非常にコントラストの高い描画を示した。標識表面を乾式又は湿式清拭することにより、固定されていない残留物を除去することができる。

【0052】

特に標準的なレーザー、とりわけ、 $1.06 \mu\text{m}$  の波長を有する普及している Nd-YAG 固体レーザーを使用する場合、鮮明な高コントラストの描画および標識マークが得られる。

40

【0053】

顔料層で、 $\mu\text{m}$  のオーダーの解像度を有する描画を達成することができる。更に、好ましくは、施されたマークは干渉ホログラムであり、その理由は、この方法の解像の質が、光増幅および消光のための構造を可能にするからである。あるいは、描画はコンピュータ生成ホログラムの形態でも行うことができる。コンピュータ生成ホログラムは、ホログラム構造を計算すること、およびレーザー照射によりこの構造を形成することによって、標識マークの個体化を可能にし、これは、その形態のため、偽造が非常に困難であり、その結果として高い偽造防止性を提供する。更に、このような構造には簡単に情報を隠し入れ

50

ることができる。

#### 【0054】

好ましくは、顔料層を形成する前に、描画される表面を清浄にする。更に、レーザーの照射後、従って基材表面にマーキングした後、残留物を取り除いて清浄にする、および／又は、もはや必要でない顔料層を除去することが有利である。そのとき、本質的に、後で描画もしくはマーキングされる表面領域だけに顔料層を形成することが特に有利である。

#### 【0055】

侵入型化合物又は介在型化合物の形成（格子間位置の占有）のため、小さい炭素原子は、結晶格子の格子間位置又は空隙に取り込まれることができ、そのとき炭化チタンに黒い色を付与する。その結果、最終的にコントラストの高い黒色描画マークが描画される基材上に得られる。

10

#### 【0056】

換言すれば、炭化チタンが物品上に堆積することによって、描画される物品上に非常にコントラストの高い描画が得られるが、ここで、例えば、カーボンブラックに又はポリマーマトリックスから分解生成した元素状炭素に由来する遊離炭素原子が結晶格子の空隙に侵入する。

#### 【0057】

ガラスに施される描画マークは、描画内容およびパラメータ化に応じて  $0.25 \mu m \sim 3.0 \mu m$  の高さを有する。温度安定性は、-50 ~ 1200 の範囲であることが証明されている。しかし、低温耐性および耐熱性は明らかに高くなっている。摩耗に対する機械的耐性は非常に高い（クロックメーター試験 > 1000 ストローク）。

20

#### 【0058】

描画は、使用される放射線の質に応じて高い解像精度を示し、線幅は  $70 \mu m \sim 80 \mu m$  である。例えば、内容が 16 個の記号である  $1.5 mm \times 1.5 mm$  の縁部長さの機械読み取り可能な 2D コードを描画することができる。更に、ロゴ、絵文字、図、文字数字記号、特殊記号、およびピクセルグラフィック（ドット絵）のような普通の標識内容は全て実現可能である。

#### 【0059】

更に、ロゴ、絵文字、図、文字数字記号、特殊記号、およびピクセルグラフィックのような普通の標識内容は全て実現可能である。

30

#### 【0060】

前述の顔料配合物並びに対応する描画法は、特にガラス容器の確実な標識付けが非常に重要である次の適用分野に特に適している。

- ・生物工学、医療および薬学用のガラス製の一次、二次および三次包装材
- ・化学物質、助剤、食品および嗜好品用のガラス製の包装材
- ・外科用、治療用、および診断用のガラス製の容器および／又は部品
- ・工業的方法用および分析方法用の容器および／又は部品（ピペット、pH メータなど）
- ・活性／不活性細胞物質に関する生物学的方法に用いられる容器および／又は部品

以下に、例に基づいてポリマー配合物の組成をより詳細に説明するが、これは何ら限定するものではない。

40

#### 【0061】

【表1】

基材	部 [ p h r ]
E B 2 8 4	8 5 . 1
H D D A	5 . 0
D V E 3	9 . 9
カーボンブラック	0 . 4
二酸化チタン	6 3 . 2
合計	1 6 3 . 6

10

E B 2 8 4 : 脂肪族、二官能性ポリウレタンアクリレート  
(製造業者サイテック (C y t e c) )

H G D D A : ヘキサンジオールジアクリレート (製造業者B A S F)

D V E 3 : ジビニルエーテル (製造業者I S P又はB A S F)

カーボンブラック : 粒度 5 6 n m、表面積 4 5 m<sup>2</sup> / g のファーネスブラック  
(製造業者エボニック (E v o n i k) 、  
プリンテックス (P r i n t e x) 2 5)

T i O<sub>2</sub> : (製造業者クロノス (K r o n o s) 、  
クロノス (K r o n o s) 2 1 6 0)

20

## 【0062】

上記組成物は、厚さ 1 0 0 μ m の層に塗工される。塗工したものから 3 0 × 5 0 m m の寸法を有するダイカットシートが製造される。

本願は特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、本願の開示は以下の事項を包含する。

1 .

1 つにはチタン供与体と、もう 1 つには炭素供与体を少なくとも含有する顔料配合物を使用して炭化チタン (T i C) を製造する方法であって、

前記顔料配合物にレーザーを照射し、そして前記顔料配合物がレーザー照射によって反応し T i C を生成することを特徴とする前記方法。

30

2 .

前記炭化チタンが基材上に堆積することを特徴とする、前記 1 に記載の方法。

3 .

前記顔料配合物がポリマーマトリックスとして構成されていること、前記ポリマーマトリックスが前記チタン供与体と前記炭素供与体を有すること、および前記ポリマーマトリックスがレーザー照射によって大部分が粉末化されることを特徴とする、前記 1 又は 2 に記載の方法。

4 .

炭化チタンの製造が、ガラスフリットを除外して、および / 又はエネルギー照射によって溶融するプラスチックを除外して実施されることを特徴とする、前記 1 ~ 3 のいずれか一に記載の方法。

40

5 .

チタン供与体として二酸化チタンが使用されることを特徴とする、前記 1 ~ 4 のいずれか一に記載の方法。

6 .

炭素供与体として遊離炭素がカーボンブラックから生成される、および / 又は、レーザーの作用によって分解、蒸発、酸化、解重合および / 又は熱分解したポリマーマトリックスから遊離されること、

好みしくは遊離炭素が、専らカーボンブラックおよび / 又はポリマーマトリックスから供されること、

50

を特徴とする、前記 1 ~ 5 のいずれか一に記載の方法。

7.

ポリマーマトリックスとして、放射線硬化ポリマーマトリックスが使用されること、および / 又は

ポリマーマトリックスとして熱硬化性ポリマーマトリックスが使用されること、を特徴とする、前記 1 ~ 6 のいずれか一に記載の方法。

8.

前記顔料配合物が、次の組成：

100 p h r : ポリマーマトリックス、特に放射線硬化脂肪族二官能性ポリウレタンアクリレート

10

0.2 p h r ~ 2.5 p h r : カーボンブラックおよび

45 p h r ~ 65 p h r : 二酸化チタン

を有することを特徴とする、前記 1 ~ 7 のいずれか一に記載の方法。

9.

レーザー照射によって、顔料配合物の粉末化された 0.5 μm ~ 2.0 μm の数平均粒度を有する加熱除去部分が生ずることを特徴とする、前記 1 ~ 8 のいずれか一に記載の方法。

10.

顔料配合物として、20 μm ~ 500 μm の範囲の厚さを有する顔料層が使用されることを特徴とする、前記 1 ~ 9 のいずれか一に記載の方法。

20

11.

顔料配合物として、部分的に又は全面的に接着剤、特に感圧接着剤でコーティングされている顔料層が使用されることを特徴とする、前記 1 ~ 10 のいずれか一に記載の方法。

12.

顔料配合物として、支持体上に、好ましくは支持フィルム上に形成されている顔料層が使用されることを特徴とする、前記 1 ~ 11 のいずれか一に記載の方法。

13.

顔料配合物として、部分的に形成された不動態層で不活性化されている顔料層が使用されること、

好ましくは、前記不動態化は、前記 TiC が前記基材上に堆積する時に前記基材と接觸している方の前記顔料層の側で行われることを特徴とする、前記 1 ~ 12 のいずれか一に記載の方法。

30

14.

前記レーザー照射がパルスレーザーを用いて、好ましくは 90 ns 未満のパルス幅で、更に好ましくは 40 ns ~ 90 ns のパルス幅で実施されることを特徴とする、前記 1 ~ 13 のいずれか一に記載の方法。

15.

特に前記 1 ~ 14 のいずれか一に記載の方法により、炭化チタンを生成して基材にマーキングを行う方法であって、

マーキングされる基材上に顔料配合物を付与し、それにレーザーを照射し、レーザー放射線が顔料配合物と相互作用し、照射領域で TiC がマーキングとして前記基材上に堆積する方法。

40

16.

基材として透明な基材、特にガラスが使用されること、および、前記マーキングが放射線源の方を向いていない方の基材の側に形成されるように、前記顔料化合物の照射が前記基材を通して行われることを特徴とする、前記 15 に記載の方法。

17.

前記マーキングがガラスフリットを除外して、および / 又はエネルギー照射によって溶融するプラスチックを除外して実施されることを特徴とする、前記 15 又は 16 に記載の方法。

50

18.

マークとして、干渉プログラム又はコンピュータ生成プログラムが形成されることを特徴とする、前記15～17のいずれか一に記載の方法。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 C	3/10	(2006.01)	C 0 9 C	3/10	
B 4 1 M	5/26	(2006.01)	B 4 1 M	5/26	S
G 0 3 H	1/02	(2006.01)	G 0 3 H	1/02	
G 0 3 H	1/04	(2006.01)	G 0 3 H	1/04	
B 6 5 D	25/34	(2006.01)	B 6 5 D	25/34	B

(72)発明者 ヨッヘン・シュテール

ドイツ連邦共和国、25524 イツツェホーエ、ザントベルク、112

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開昭61-163283(JP,A)  
国際公開第2006/031404(WO,A1)  
特開平05-170418(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 C	1 / 3 6
B 4 1 M	5 / 2 6
B 6 5 D	2 5 / 3 4
C 0 1 B	3 1 / 3 0
C 0 3 C	1 7 / 2 2
C 0 3 C	2 3 / 0 0
C 0 9 C	3 / 0 6
C 0 9 C	3 / 1 0
G 0 3 H	1 / 0 2
G 0 3 H	1 / 0 4