

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199815.6

[45]授权公告日 2001年12月19日

[11]授权公告号 CN 1076289C

[22]申请日 1996.11.28
 [21]申请号 96199815.6
 [30]优先权
 [32]1995.11.30 [33]NL [31]1001784
 [86]国际申请 PCT/NL96/00470 1996.11.28
 [87]国际公布 WO97/21550 英 1997.6.19
 [85]进入国家阶段日期 1998.7.29
 [73]专利权人 DSM 有限公司
 地址 荷兰海尔伦
 [72]发明人 W·H·H·A·范登艾尔肖特
 O·M·阿加尔德
 [56]参考文献
 EP0190997A 1986. 8. 13
 EP0327508A 1989. 8. 9
 EP0413664A 1991. 2. 20
 WO9412352 1994. 6. 9

审查员 师朝阳
 [74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 刘元金 杨九昌

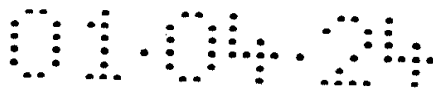
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 彩色标记物体的制造方法及激光装置

[57]摘要

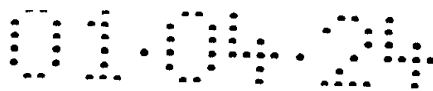
采用激光对物体表面进行辐射制造具有彩色标记的特体的方法;其特征在于,该物体至少在其施加标记的位置,由含有至少三种吸光组分的塑料组合物组成;这些吸光组分在不同波长下其吸收光谱中具有一个最大值,并在激光作用下失去其吸光能力;所述标记以基质点的形式施加,并采用波长、强度和辐射时间应为使至少一种吸光组分完全或部分失去其吸光能力的激光,对基质点位置的物体表面进行辐射。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 采用激光对物体表面进行辐射制造具有彩色标记的物体的方法；其特性在于，该物体至少在其施加标记的位置，由含有至少三种吸光组分的塑料组合物组成；这些吸光组分在不同波长下其吸收光谱中具有一个最大值，并在激光作用下失去其吸光能力；所述标记以基质点的形式施加，并采用波长、强度和辐射时间应为使至少一种吸光组分完全或部分失去其吸光能力的激光，对基质点位置的物体表面进行辐射。
2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于表面颜色由至少三种不同着色的基质点的减色混合法形成。
3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于表面颜色采用基质点颜色的分配混合法形成。
4. 按照权利要求 1 的方法，其特性在于，按下述方法选择吸光组分，使在色图中的代表基质点的至少三种不同颜色的点之间的区域覆盖该图区域的至少 10%。
5. 按照权利要求 1~4 中任何一项的方法，其特征在于对表面进行辐射所使用的激光波长为，在该波长下，最大值出现在不同吸光组分的吸收光谱中。
6. 按照权利要求 1~4 中任何一项的方法，其特征在于，本发明的方法借助于一个或多个掩膜实施。
7. 按照权利要求 6 中的方法，其特征在于，本发明的方法借助可变掩膜实施。
8. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于掩膜由 LCD 屏制造。
9. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于使用可变的 PDLCD（聚合物分散液晶显示）掩膜。
10. 按照权利要求 1~4 中任何一项的方法，其特征在于，采用激光装置辐射表面，该激光装置借助位置彼此邻近的至少 3 个掩膜对物体表面同时进行辐射，不同波长的激光对掩膜进行辐射的方式是掩膜的影象一个接在一个上面投影到物体表面上。
11. 一种激光装置，其特征在于，不同波长的至少三种激光束合并在一根纤维中，并且能够与其它光束无关地改变每种光束的强度。



说明书

彩色标记物体的制造方法及激光装置

5 本发明涉及采用激光对物体表面进行辐射制造具有彩色标记 (color marked) 的物体的方法。

从 WO 94/12352 可知这种方法。该专利申请公开了一种在任选条件下对物体表面进行辐射制得彩色标记的方法。

这种已知方法的缺点是, 所得颜色不能自由选择, 而是随机形成。而且, 仅能得到有限几种颜色的标记。

10 本发明的目的是提供一种没有上述缺点的方法。

令人惊异的是, 采用下述物体达到了这一目的, 该物体, 至少在其施加标记的位置, 由含有至少三种吸光组分的塑料组合物组成; 这些吸光组分在不同波长下其吸收光谱中具有一个最大值, 并且在激光作用下失去其吸光能力; 所述标记以基质点 (matrix dot) 的形式施加, 并采用波长, 强度和辐射时间均应为使至少一种吸光组分完全或部分失去其吸光能力的激光, 对基质点位置的物体表面进行辐射。

按照这种方法能够得到能自由决定颜色的标记, 该标记可以含有不同颜色, 并且这种不同颜色的标记能够在相同塑料组合物表面上得到。而且, 在相同塑料组合物表面上得到的这种标记甚至能有许多不同的颜色。

20 在颜色吸收组分完全或部分失去其吸光能力之前, 基质点呈现颜色吸收组分所吸收的光谱颜色。

已通晓吸光组分是具有彩色的组分, 例如: 染料和颜料。还通晓吸光组分不包括白色或黑色组分, 例如: 二氧化钛、白垩、硫化钡、炭黑或硫化铁。

最重要的是, 吸光组分在正常日光下不失去或者是几乎不失去其吸光能力。为此, 吸光组分应具有有的色稳定度, 以羊毛标度 (Wool scale) 计 (按 DIN 54003), 为至少 5, 更优选为至少 7, 再优选为 7 以上。

30 适用的吸光组分的实例是 Irgalith®Rubine 4 BP, 一种品红着色颜料; Irgalith Blue LGLD, 一种青色着色颜料; 或 Cromopthal®Yellow 6G 和 Cromopthal Yellow 3G, 两种黄色着色颜料。顺便说, 大多数吸光组

分借助激光辐射失去其全部或部分吸光能力。

本发明能以简单方法将基质点施加到表面上。

5 用特定波长的激光进行辐射使预选吸光组分的吸光能力下降：辐射位置的表面将反射所讨论组分不能再吸收的颜色。所反射颜色的亮度可以通过增加激光的强度或延长辐射时间而提高。

目的颜色的标记可以通过在表面上施加许多基质点形成。

也能把不同颜色的基质点并排施加到表面上。对于观察者而言，基质点位置的表面颜色是一种混色，因为基质点的颜色是通过混色投射到肉眼上。这种并排安置待混色的颜色的混色方法称为分配方法
10 (partitive method)。混色由基质点的表面面积比和颜色亮度比决定。按这个方法，能够形成许多混色。

本文中最重要的是，基质点间的中心距小得肉眼不能分辨出单个基质点。新闻图片也是以这种方式着色的。

正如从彩印已知的那样，将至少三种不同颜色的基质点施加到表
15 面上能得到很好的结果。这可以采用至少三种不同波长的激光对表面进行辐射实现，在该过程中，至少三种吸光组分之一完全或部分失去了其在每个波长下的吸光能力。按这种方法，应用至少三种颜色就能够通过混合适量颜色形成许多其它颜色。

能够以许多方式进行混色。完成混色的方法是，例如，改变基质
20 点彼此的颜色亮度，例如，对特定颜色的较其它基质点长的基质点进行辐射。另外，也能改变不同颜色彼此的总面积比，所采用的方法是，例如，制备一种较其它基质点大的基质点，或者形成个数较其它颜色的基质点多的一种颜色的基质点。基质点可以是圆形的或方形的，但是，例如为了更好地充满表面或者增加表面的全反射，也可以是，例
25 如，三角形的或者线形的。

颜色特征在于，按照 ASTM 标准 E 308，首先测定该颜色的三色刺激值(tristimulus values)，然后象上述标准中所叙述的那样，由此计算色度坐标，决定颜色在 CIE D65 色图中的位置(10°观测员)。如此，色图是可见范围中的所有颜色的图示。

30 分配混合技术可以形成下述颜色，该颜色在色图中位于在色图中表示基质点的至少三种不同颜色的点之间的区域。这些点形成了该区域的峰。

本发明的得到更多不同颜色的方法，包括，以全部或部分重叠的方式施加基质点。这种混色技术称为减色混合。

5 优选，表面颜色由至少三种不同颜色的基质点的减色混合决定。从减色混合发出的颜色范围大于分配混合的情况，因其形成的颜色在色图中位于在色图中代表基质点的至少三种不同颜色的点之间的区域的外侧。

塑料组合物原则上可以包含任何热固性或热塑性塑料或弹性体。在 WO 94/12352 中叙述的塑料组合物能包含的塑料是特别适用的。

10 优选，如此选择吸光组分，使在色图中代表基质点的至少三种不同颜色的点之间的区域覆盖该图区域的至少 10%。

优选，该区域至少覆盖该图的 30%，更优选覆盖该图的至少 75%。

通过实验能够很容易地决定，对表面进行辐射所用的，以便使预定吸光组分失去其吸光能力的激光的波长。

15 优选，对表面进行辐射使用的激光波长为，在该波长下，最大值出现在失去其吸光能力的吸光组分的吸收光谱中。按这种方法，能得到很好的颜色选择性和亮度。

20 优选，本发明的方法采用一个或多个掩模进行。这类掩模在待辐射的表面位置中能透射，而不能在非待辐射的表面位置中透射。采用不同掩模和不同波长的激光对表面进行连续辐射，使不同颜色的基质点快速容易地施加到表面上。

这种方法的优点是基质点的大小由掩模决定，而不是由激光束的直径决定，因此，表面可以用大直径的激光束进行辐射。结果，辐射时间较短。

优选本发明的方法用可变掩膜实施。

25 优选使用 LCD（液晶显示）屏制造的掩膜。

更优选使用 PDLCD（聚合物分散液晶显示）掩膜，其附加优点是它不吸收，而是散射未透射的激光束，这样掩膜不会升温。

30 这类掩膜的优点是理想的掩膜可在 LCD 屏和 PDLCD 屏上以计算机制造。随后能通过掩膜对表面进行辐射。其后，在相同位置的屏上补偿另一个掩膜。这样，避免了可能产生的位置偏差。另一个优点是能够快速更换不同的掩膜。

如果实施本发明的方法是，用激光装置借助至少三个位置彼此相

邻的掩膜同时辐射物体表面，不同波长的激光以掩膜影象一个接在一个上面投影到物体表面的方式对掩膜进行辐射。那末就会得到很好结果。其优点在于物体表面在一次操作中按不同掩膜辐射。如果在该工序中掩膜是可变的，那么另外的优点是能够快速顺次施加不同标记。

5 从影象投影可知同类机构。

也能采用可变强度的可控激光束实施本方法。就待辐射物体的形状和颜色亮度而论，这种实施方法具有较大灵活性。

另外，具有可调波长的激光装置也是最理想的，由于能够用一台激光装置采用不同波长的激光对表面进行辐射。

10 优选，激光器能够发射与不同吸光组分的吸收光谱最大值相匹配的不同波长的光。这样采用一台激光器就能形成所有可能的颜色。

更优选，使用在一根纤维中合并了不同波长的至少三种激光束的激光装置，这种装置能够与其它光束无关地改变每种光束的强度。其优点在于，能够采用一种能发出所有颜色的复合激光束容易对物体表面进行辐射。其结果是，就能够选择的颜色数目和施加的标记的形状而论，具有很高的灵活性。

实例 1

以下述原料制备干混物，这些原料是，1897 重量份 Ronfalin[®] SFA-34，DSM 公司（荷兰）出品的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）；100 重量份 Tiofine[®] R41，Tiofine 公司（荷兰）出品的二氧化钛颜料；以及 1 重量份 Iraglith[®] Rubine 4BP，1 重量份 Irgalith Blue LGLD 和 1 重量份 Cromophthal[®] Yellow 6G，依次各为 Messrs Ciba Geigy 公司（荷兰）出品的品红、青色和黄色着色颜料。

25 将干混料在 Weiner and Pfeleiderer 公司（德国）出品的 ZSK[®]30 双螺杆挤出机中于 260℃ 下捏合并造粒。将粒料在 Arburg Allrounder[®] 320-90-750 注塑机中于 240℃ 下注射模塑为 3.2×120×120 毫米的片。片内着色颜料吸收可见光。片为淡灰色。

30 其后借助激光装置将标记施加于表面上。应用可调波长的激光装置（TMW 激光装置）。该激光装置装有 EEO[®]-355 型引晶技术激光器（seeding laser），它用作 GCR[®]-230/50 型 Nd:YAG 激光器的激光泵。另外，激光装置装有 MOPO[®]710 型光学参量振荡器（OPO），它借助于倍频光学镜片（FDO）接收下述激光器发出的信号。该装置由美国

的 Spencra-Physics 公司出品。

激光器设定选择如下：

脉冲宽度：5 纳秒

转换电路质量因数频率(Q-switching frequency)：30 赫兹

5 点直径：3 毫米

记录速度：10 毫米/秒

谱线间距：0.66 毫米

焦距：+ 80 毫米

10 借助上述激光装置采用下述方法将彩色光施加到样品上。借助美国 Corel 公司的“Corel - photoprint 5.0 for Hewlett Packard”将彩色光细分为“红色掩膜”“绿色掩膜”和“兰色掩膜”(选择:分式通道 RGB)。使用美国 Messrs General Parametric 公司的“Spectra StarTMGTx”彩色打印机，将这些黑/白掩膜打印在透明物体上。为精确定位，而在图象的周围设置十字。

15 随后，将“兰色掩膜”置于上述片上，用 450 纳米波长激光辐射。其次，将该掩膜除去，换以“绿色掩膜”，并精确定位在“兰色掩膜”得到的影象上。用波长 530 纳米的激光辐射该“绿色掩膜”。最后，放置“红色掩膜”，并用 650 纳米波长的激光进行辐射。在该最后辐射完成时，在塑料上得到了不可消除的彩色光，其彩色范围与原彩色范围不相上下。

20

实例 2

在烧杯中采用强烈搅拌制备由下述原料组成的漆，这些原料是 65.0 重量份 Uracron[®]474CY，DSM 树脂公司（荷兰）出品的一种羟基官能基树脂；20.8 重量份 Tolonate[®]HDT EV 412，Huls 公司（德国）
25 出品；0.6 重量份二月桂酸二丁基锡（dibutylindilaureate），Aldrich 公司（比利时）出品；10 重量份 Kronos[®]CL220，1.2 重量份 Cromoptal[®]Yellow 3G，Ciba Geigy 公司（荷兰）出品的一种黄颜料；1.2 重量份 Paliogen[®]Red L 3910HD，BASF 公司（荷兰）出品的一种红颜料以及 1.2 重量份 Orasol[®]Blue GN，Ciba Geigy 公司（荷兰）出品的一种兰着色剂。将漆施加于铝片上，薄膜厚度为 50 微米。漆膜为灰色。
30 按上述实例 1 所述制成漆膜标记。

本实验激光器设定为：

