



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119185.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

G09F 3/00

[43]公开日 1996 年 2 月 28 日

[22]申请日 94.12.22

[30]优先权

[32]93.12.22[33]JP[31]345468 / 93

[71]申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 林原昌一 新本昭树

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 激光标记方法和含水激光标记组合物

[57]摘要

本发明涉及一种激光标记方法，包括将在其表面有一层激光标记组合的薄膜的底物加热，然后用激光辐照该薄膜，所述组合物含一种着色剂和一种熔点为 200℃ 或更高的显色剂。本发明的方法在使用激光辐照时不会使具有鲜明显色性的标记破坏，即使在 120℃ 或更高温度下也不会使背景脱色。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种激光标记方法,它包括将激光施加到激光标记组合物的薄膜上,激光标记物含有一种着色剂和一种熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高的显色剂,所述的薄膜在底物的表面并已经进行了热处理。

2. 按照权利要求 1 所述的激光标记方法,其中着色剂的温度是  $150^{\circ}\text{C}$  或更高,显色剂的温度是  $230^{\circ}\text{C}$  或更高,热处理温度为  $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

3. 按照权利要求 2 所述的激光标记方法,其中热处理温度为  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的激光标记方法,其中着色剂的熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高,显色剂的熔点为  $260^{\circ}\text{C}$  或更高,热处理的温度为  $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

5. 按照权利要求 4 所述的激光标记方法,其中热处理温度为  $180^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 1 所述的激光标记方法,其中显色剂是 2, 2', 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚, 2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚或 4—羟基间苯二酸。

7. 按照权利要求 1 所述的激光标记方法,其中底物是由金属、合成树脂或纸制成的。

8. 按照权利要求 1 所述的标记方法，其中激光是红外激光。

9. 一种激光标记方法，它包括将激光施加到在一种底物的表面的薄膜上，所述薄膜由一种含水激光标记组合物制成且已在 150~250℃ 下进行了热处理，所述激光标记组合物含一种熔点为 200℃ 或更高的着色剂，一种熔点为 260℃ 或更高的显色剂和水。

10. 按照权利要求 9 所述的激光标记方法，其中显色剂是 2, 2', 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚，2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚或 4—羟基间苯二酸。

11. 按照权利要求 9 所述的激光标记方法，其中底物是金属罐。

12. 按照权利要求 9 所述的激光标记方法，其中激光是红外激光。

13. 一种含水激光标记组合物，含有一种熔点为 200℃ 或更高的着色剂，一种熔点为 260℃ 或更高的显色剂和水。

14. 一种在其表面上有一种组合物薄膜的物品，所述薄膜已进行了热处理，所述组合物含一种着色剂和一种熔点为 200℃ 或更高的显色剂。

15. 按照权利要求 14 所述的物品，其特征在于热处理温度是 150~250℃。

16. 一种激光标记方法，包括将激光施加到一种激光标记组合物的薄膜上，所述组合物含一种着色剂和一种熔点为 200℃ 或更高的显色剂，所述的薄膜在底物上，然后将所述薄膜进行热处理。

17. 按照权利要求 16 所述的标记方法,其中热处理温度为 60~140℃。

# 说 明 书

---

## 激光标记方法和含水激光

### 标记组合物

本发明涉及一种激光标记方法和一种用于激光标记的耐热含水组合物，该组合物在用激光辐射时能显色而不含使背景甚至在120℃或更高的温度下脱色。

热敏性记录介质用于形成色像，这可通过将着色剂与显色剂熔融和接触并利用两种物质色反应来完成。这种热敏性记录介质是已知的。为用这种热敏性记录介质进行记录，通常使用一种记录系统，其中记录介质借助其显色层与有产热元件的记录头（热记录头）紧密接触而被使用。但在这类记录系统的操作中，存在各种问题如记录头的磨损，残留物粘附到记录头表面和记录介质的显色层对记录头的粘连。此外，由于记录速度取决于热记录头的热耗散时间，因而很难进行高速打印并且由于热扩散也会使色像模糊。

最近，由于在各种商品表面如电子部件如IC'S，电阻器，电容器，电感器等，电器部件如继电器，开并，接线器，印刷线路板等，家电，汽车部件，机器零部件，电缆，板材，包装板材，纸板，食品和药品的各种容器，容器的顶盖等快速标记字符如制造商名称，产

品名称，生产日期，批号等的需要，激光标记系统由于其各种优点如高速打印和能精美标记而流行起来。这种激光标记系统基本上基于通过破坏 (breaking) 形成标记的原理，即激光仅施加到底物表面的必要部分以引起底物所述部分的变性或去除，或激光仅施加到底物表面所形成的涂层膜上，以在激光辐照部分和底物未被辐照部分产生一个对比度。

对于使用着色剂和显色剂，将这种激光标记技术用到所述的记录系统，从而不借助破坏原理而是利用化学变化进行色反应来进行标记进行了研究。这种标记的新想法可用于各种商品，例如饮料瓶、罐、牛奶包装袋，注射液药瓶管等可作为这类商品的典型例子，对于它们只有进行批量生产和标记才能维持其商业价值，因而需要高的标记生产率。然而在使用这种标记系统时，遇到了各种问题。例如对于饮料罐，因为焙烧是在  $180^{\circ}\text{C}$  或更高的温度下，在涂一个对其进行保护的內表面层后进行的，因而含有着色剂和显色剂的标记组合物当其用于在线涂敷时，处于约  $180^{\circ}\text{C}$  或更高的温度下。对于牛奶包装袋，因为它包括一个聚乙烯和基纸的层压片材和一个由着色剂和显色剂组成的夹在聚乙烯和基纸之间的成色层，所述的成色层在层压期间处于  $180^{\circ}\text{C}$  或更高的温度下。此外，对于注射药瓶盖，当铝盖用一种由着色剂和显色剂组成的成色层涂布后，因为药瓶在充药液前必须经过一个  $120^{\circ}\text{C}$  或更高的消毒步骤，成色层也处于相同条件下。当主要由着色剂和显色剂组成的成色层处于上述热处理的高

温环境下，可能在所述层进行标记操作前或完成标记后成色（下面这种现象被称为“背景脱色”）。这将会使标记和其周围环境的对比度下降因而降低标记的鲜明度，从而对产量质量的要求更高或损害商品的商业价值。因此认为对涂有由着色剂和显色剂组成的成色层的物品进行热处理是不适当的。

本发明的目的是提供一种激光标记方法，该方法即使使用用作标记组合物的含有着色剂和显色剂的系统时仍可进行热处理。

按照本发明，作为其实施方案提供：

(1) 一种激光标记方法，它包括将激光施加到激光标记组合物的薄膜上，激光标记物含有一种着色剂和一种熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高的显色剂，所述的薄膜在将要进行标记的底物的表面并已经进行了热处理。

(2) 上述 (1) 所述的激光标记方法，其中着色剂的温度是  $150^{\circ}\text{C}$  或更高，显色剂的温度是  $230^{\circ}\text{C}$  或更高，热处理温度为  $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 上述 (1) 所述的激光标记方法，其中热处理温度为  $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 上述 (1) 所述的激光标记方法，其中着色剂的熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高，显色剂的熔点为  $260^{\circ}\text{C}$  或更高，热处理的温度为  $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 上述 (1) 所述的激光标记方法，其中热处理温度为  $180^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 上述 (1) 所述的激光标记方法, 其中显色剂是 2, 2', 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚, 2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚或 4—羟基间苯二酸。

(7) 上述 (1) 所述的激光标记方法, 其中底物是由金属、合成树脂或纸制成的。

(8) 上述 (1) 所述的标记方法, 其中激光是红外激光。

(9) 一种激光标记方法, 它包括将激光施加到在一种底物的表面的薄膜上, 所述薄膜由一种含水激光标记组合物制成且已在 150~250℃ 下进行了热处理, 所述激光标记组合物含一种熔点为 200℃ 或更高的着色剂, 一种熔点为 260℃ 或更高的显色剂和水。

(10) 上述 (9) 所述的激光标记方法, 其中显色剂是 2, 2', 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚, 2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚或 4—羟基间苯二酸。

(11) 上述 (9) 所述的激光标记方法, 其中底物是金属罐。

(12) 上述 (9) 所述的激光标记方法, 其中激光是红外激光。

(13) 一种含水激光标记组合物, 含有一种熔点为 200℃ 或更高的着色剂, 一种熔点为 260℃ 或更高的显色剂和水。

(14) 一种在其表面上有一种组合物薄膜的物品, 所述薄膜已进行了热处理, 所述组合物含一种着色剂和一种熔点为 200℃ 或更高的显色剂。

(15) 上述 (14) 所述的物品, 其特征在于热处理温度是 150~

250℃。

(16) 一种激光标记方法，包括将激光施加到一种激光标记组合物的薄膜上，所述组合物含一种着色剂和一种熔点为 200℃或更高的显色剂，所述的薄膜在底物上，然后将所述薄膜进行热处理。

(17) 上述(16)所述的标记方法，其中热处理温度为 60~140℃。

用于本发明的激光标记组合物含有作为其必须组分的一种着色剂和一种熔点为 200℃或更高的显色剂。

可用于本发明的熔点为 200℃或更高的显色剂（接收电子物质）的例子包括：双酚 S（4, 4' —磺酰基双酚；熔点：248~250℃），2, 2' 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：298~300℃），2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：278~280℃），对—羟基苯甲酸（熔点：213—214℃），4—羟基间苯二酸（分解温度：314~315℃），3—羟基—2—萘甲酸（熔点：222~223℃），4, 4' —丁叉—双—（3—甲基—6—叔丁基酚）（熔点：205℃），1, 3, 5—三甲基—2, 4, 6—三（3, 5—二叔丁基—4—羟基苄基）苯（熔点：244℃），10—（3, 5—二叔丁基—4—羟基苄基）—9, 10—二氢—9—氧杂—10—磷杂菲—10—氧化物（熔点：203℃），和无机酸性物质如活化的粘土，酸性粘土，硅镁土，和硅酸铝。在这些显色剂中，熔点为 230℃或更高的酚类化合物如 2, 2' 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：298—300℃），2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：278—280℃），双酚 S（熔点：248—250℃）

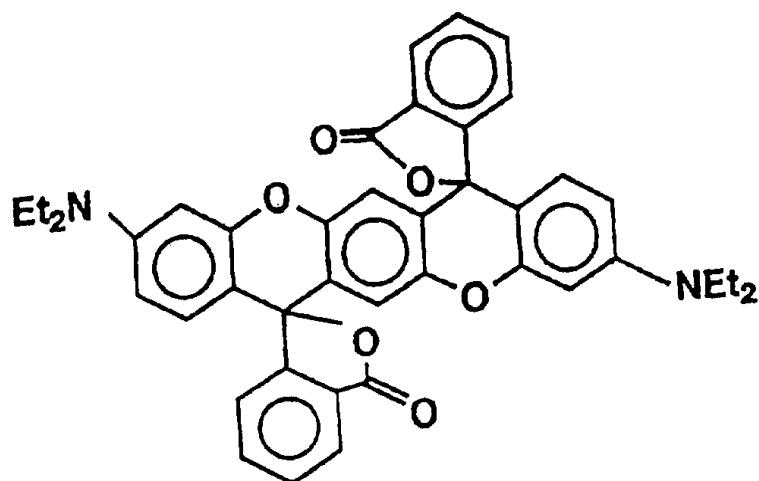
是优选的，有 260℃或更高熔点的化合物如 2, 2', 6, 6' —四甲基—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：298—300℃）和 2, 2', 6, 6' —四溴—4, 4' —磺酰基双酚（熔点：278—280℃）是特别优选的。

用于本发明的着色剂没有具体限制且可以是通常用作热敏性记录介质的任何物质，具体地说，无色染料（供电子成色化合物）可使用。这类着色剂的例子包括三烯丙基甲烷—2—苯并 [C] 呋喃酮型染料如 3, 3' —双（对—二甲基氨基苯基）—6—二甲基氨基—2—苯并 [C] 呋喃酮，3—（对—二甲基氨基苯基）—3—（1, 2—二甲基吡啶—3—基）—2—苯并 [C] 呋喃酮，3, 3' —双（1, 2—二甲基吡啶—3—基）—5—二甲基氨基—2—苯并 [C] 呋喃酮和 3—对二甲基氨基苯基—3—（1—甲基吡咯—3—基）—6—二乙基氨基—2—苯并 [C] 呋喃酮；二苯基甲烷类染料如 4, 4' —双—二甲基氨基苯并羟基苯甲基醚和 N—卤代苯基白金胺；噻嗪类染料如苯甲酰无色亚甲蓝；螺类染料如 3—甲基—萘并（6' —甲氧基苯并）螺吡喃和 3—苄基—螺—二萘并吡喃；内酰胺类染料如若丹明 B 苯胺基内酰胺和若丹明 B（邻—氟苯胺基）内酰胺；荧烷（fluoran）类染料如 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基荧烷，3—二甲基氨基—7—邻—氟苯胺基荧烷，3—二乙基氨基—7—对—氟苯胺基荧烷，3—二乙基氨基—7—二苄基氨基荧烷，3—（N—环己基—N—甲基氨基）—6—甲基—7—苯基氨基荧烷，3—（N—甲苯基—N—乙基氨基）

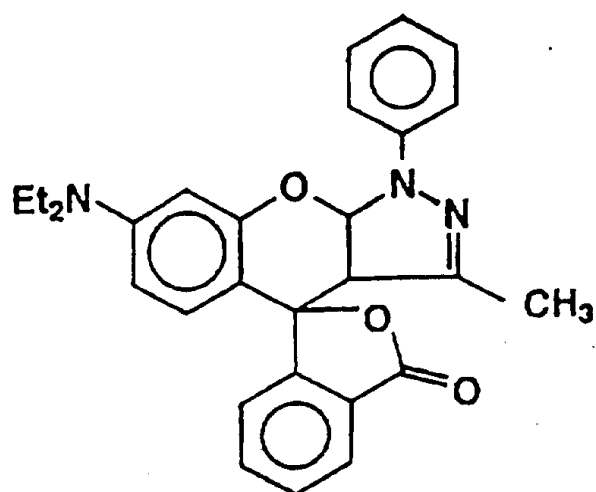
基)—6—甲基—7—苯基氨基萘烷, 3—二乙基氨基—6—甲基—7—苯基氨基萘烷和 3—二丁基氨基—6—甲基—7—苯基氨基萘烷, 和 苋类染料如 3, 6, 6'—三(二甲基氨基)螺(苋—9, 3')—2—苯并 [C] 呋喃酮, 3, 6—双(二甲基氨基)苋螺(9, 3')—6'—二甲基氨基—2—苯并 [C] 呋喃酮, 3, 6—双(二甲基氨基)苋螺(9, 3')—6'—吡咯烷基—2—苯并 [C] 呋喃酮和 3—二甲基氨基—6—二乙基氨基苋螺(9, 3')—吡咯烷基—2—苯并 [C] 呋喃酮。在这些着色剂中, 熔点为 150℃ 或更高的那些如 3—二丁基氨基—6—甲基—7—苯基萘烷是优选的。

在上述着色剂中, 熔点为 200℃ 或更高者特别优选用于本发明。这类着色剂的例子包括 3—(4—二乙基氨基—2—乙氧基苯基)—3—(1, 2—二甲基吡啶—3—基)—2—苯并 [C] 呋喃酮(熔点: 215—216℃), 3, 3'—双(1—乙基—2—甲基吡啶—3—基)—2—苯并 [C] 呋喃酮(熔点: 225—227℃), 若丹明 B 苯胺基内酰胺(熔点: 215℃), 若丹明 B(邻—氟苯胺基)内酰胺(熔点: 205—207℃), 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基萘烷(熔点: 216℃), 3—二甲基氨基—7—邻—氟苯胺基萘烷(熔点: 218℃), 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基萘烷(熔点: 220—221℃), 3—二甲基氨基—7—邻—氟苯胺基萘烷(熔点: 222—225℃), 3—(N—环己基—N—甲基氨基)—6—甲基—7—苯基氨基萘烷(熔点: 202—205℃), 3—二乙基氨基—6—甲基—7—苯基氨基萘烷(熔点: 200—202℃), 3—二

乙基氨基—6—甲基—7—氟茱萸烷 (熔点: 235℃), 3—二乙基氨基—7, 8—茱萸烷 (熔点: 219—220℃), 2, 2—双 (4— (6' —N—环己烷—N—甲基氨基) —3' —甲基螺 (2—茱萸 [C] 呋喃酮基—3, 9' —咕吨—2' —基氨基) 苯基) 丙烷 (熔点: 230—238℃), 3, 6, 6' —三 (三甲基氨基) 螺 (茱萸—9, 3') —2—茱萸 [C] 呋喃酮 (熔点: 244—246℃), 下式 (I) 所示的双内酯类化合物 (熔点: 355—357℃) 和下式 (2) 所示的茱萸吡喃并吡唑类化合物 (熔点 260—261℃)。优选的上述着色剂是例如 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基茱萸烷 (熔点: 216℃), 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基茱萸烷 (熔点: 220—221℃) 和 2, 2—双 (4— (6' — (N—环己基—N—甲基氨基) —3' —甲基—螺 (2—茱萸 [C] 呋喃酮基—3, 9' —咕吨) —2' —基氨基) 苯基) 丙烷 (熔点: 230—238℃)。



(1)



在本发明的组合物中着色剂和显色剂的比例没有具体的限制且可根据使用的着色剂和显色剂的类型适当地选择。但通常对于1重量份着色剂，使用1—50重量份，优选1.5—10重量份显色剂。至于所述组分基于本发明组合物的整个固体的比例，着色剂优选5—30%（重量），更优选10—25%（重量），显色剂优选10—60%（重

量),更优选 20—50% (重量)。

在用于本发明的激光标记组合物中,可加入能吸收激光的无机化合物以提高对激光的敏感性。这类无机化合物的例子包括氢氧化铝、云母、硅灰石、膨润土、水合二氧化硅、硅酸钙、滑石、高岭土和粘土。氢氧化铝和云母是特别优选的。用于本组合物中无机化合物的量相对于 1 重量份着色剂为 1—50 重量份,优选 1.5—10 重量份。在组合物中固体物质中无机化合物的比例为 5~40wt%,优选 10~30wt%。这些无机化合物可以两个或多个的混合物形式使用。

在本发明组合物中,还可加入粘合剂和各种类型助剂以有利于在底物上涂布组合物。可用于本发明中粘合剂的例子包括淀粉,羟乙基纤维素,甲基纤维素,羧基甲基纤维素,明胶,酪蛋白,阿拉伯树胶,聚乙烯基醇,苯乙烯马来酐共聚物盐,苯乙烯—丙烯酸共聚物盐,苯乙烯—丁二烯共聚物乳液等。粘合剂以基于组合物中固体总量约 2~40wt%,优选约 5~35wt% 的量加入。

可用于本发明组合物中的辅助剂包括分散剂如二辛基磺基琥珀酸钠,十二烷基苯磺酸钠,月桂基醇硫酸酯的钠盐和脂肪酸金属盐;紫外线吸收剂如苯酮类和三唑类;消泡剂,荧光染料,和染色剂。此外,在本发明组合物中;作为敏化剂可适当地使用高级脂肪酸胺如硬脂酸酰胺,蜡如蜂蜡,紫胶蜡,巴西棕榈蜡,褐煤蜡,石蜡,石油蜡,高级脂肪酸酯,氯化石蜡和合成石蜡,N—乙酰乙酰苯胺,二苯基胺,卞唑类,N—脂肪酸苯胺,羧酸酯如对苯二甲酸二甲酯和邻

苯二甲酸二苯酯, 磺酸酰胺如 N—苯磺酸苯胺, 磺酸酯如对甲苯磺酸苯氧基乙基酯和苯磺酸苯酯, 二苯基砷如双—(4—烯丙氧基苯基)砷和双—(4—戊基苯基)砷, 萘酚衍生物如 1—苄氧基萘和 2—苯甲酸基萘, 脲衍生物如 N—十八烷脲, 二酮化合物如 4—乙酰基乙酰酚和十八烷—2, 17—二酮, 醚如 1, 2—间—甲苯氧基乙烷和其它化合物。当使用上述敏化剂时, 其量应使背景在 120℃ 或更高的温度下不脱色 (例如相对于 1 重量份着色剂, 优选使用 0.1—3 重量份, 更优选 0.2—2 重量份)。这些添加剂以像着色剂和显色剂一样的分散形式被使用。对于着色剂和显色剂, 添加剂的平均粒径通常小于 2 $\mu\text{m}$ , 优选小于 1 $\mu\text{m}$ 。

用于本发明的底物没有具体限制。作为底物可使用例如板、盖和容器如瓶子和由各种类型的金属如铁或铝或各种类型的合成树脂如聚乙烯、聚丙烯、尼龙、ABS 树脂, 苯乙烯等制成的罐, 和带涂层的罐, 薄膜, 纸, 合成纸, 镀金属纸, 镀金属薄膜等。

在这些底物中, 那些用本发明的组合物涂敷后进行热处理者是优选的。这类底物的例子是饮料罐如啤酒罐和桔汁罐, 食品罐, 金属食品容器及其盖, 瓶子, 塑料食品容器及其盖, 塑料食品包装材料如贮藏食品的塑料薄膜, 纸食品容器如纸袋和金属物品如药瓶及其盖。

本发明的激光标记组合物可通过将着色剂, 显色剂和如果需要还有吸收激光无机化合物, 粘合剂和上述的各种类型的辅助剂混合

来制备。为促进混合，可使用分散介质如水。使用水作为分散介质制得的组合物被称为含水标记组合物。有关组合物中各个组分的含量，着色剂是3—20%，优选5—10%，显色剂是5—30%，优选10—20%，无机化合物是5—30%，优选6—15%，粘合剂是5—30%，优选7—15%，辅助剂是0.3—50%，优选1—20%，和水是35—75%，优选40—60%。

本发明的热处理是“真正的”热处理如消毒处理，它不包括这样的热处理，借助该热处理物品除其表面外其它部分温度上升很少如用40—50℃的热空气干燥很短一段时间的热处理。本发明的热处理温度是60—250℃。这种热处理既可在标记操作前进行也可在标记完成后进行。在激光标记前进行热处理主要是为了赋予底物一种新的功能如饮料罐、层压纸或层压薄膜的内部防腐涂层，或为特殊物品如药瓶消毒。这种热处理的温度是100—250℃，更有效的是150—250℃，特别有效的是180—230℃。对于前一种目的，温度约为150—250℃，优选150—220℃，更优选约180—230℃。对于后一种目的，温度约为100—150℃。在标记之后的热处理主要是为食品消毒，它的温度约为60—140℃。

关于热处理的时间，考虑到背景脱色和其它事情，希望根据使用的热处理温度相应地缩短热处理时间。例如，在60—140℃时，所述时间可为约0.5到2.5小时，但在180℃下优选约1到40分钟，在210℃下为约1到8分钟。

本发明用例如下列方法实施。首先将用于本发明的组合物的组分分散在溶有粘合剂的水中以制备用于本发明的组合物的涂料溶液，将该涂料溶液涂到底物的表面并干燥以形成成色层。然后用激光辐照所述成色层，随后热处理。另外，将所述涂料溶液涂到底物表面后，然后在干燥（如果需要）后进行热处理，并用激光辐照涂敷后的物品表面。

在涂料溶液的制备中，着色剂和显色剂用分散设备如球磨机，磨碎机，砂磨机等，通常使用水作为分散介质一起或分别分散。能吸收激光的无机化合物和各种辅助剂可与着色剂和显色剂一起分散或它们也可在用所述分散设备分散后分别加到着色剂和显色剂的涂料溶液中。分散后的着色剂和显色剂的平均粒径通常小于  $2\mu\text{m}$ ，优选小于  $1\mu\text{m}$ 。添加剂也可类似地分散。在用于着色剂和显色剂中时，添加剂的平均粒径通常小于  $2\mu\text{m}$ ，优选小于  $1\mu\text{m}$ 。

将涂料溶液涂到底物上的方法没有具体限制，各种已知技术都可用于这种涂敷操作。例如涂料溶液可用适当的涂敷设备如空气喷涂器，无空气喷涂器，幕流涂敷器，静电喷涂器，辊涂器，空气刮刀涂敷器，刮刀涂敷器，照相凹板式涂敷器等。当将本发明的组合物涂到饮料罐上时，优选使用喷涂，当本发明组合物用于在牛奶包装袋上标记时，优选照相凹板式涂敷。涂敷和干燥后形成的薄膜（成色层）的厚度也没有特别限定，但优选 1 到  $20\mu\text{m}$ ，更优选 1 到  $15\mu\text{m}$ 。

施加到成色层上的激光优选脉冲式激光，输出功率为 0.4 焦耳/厘米<sup>2</sup>。脉冲或更高，或扫描扫式激光，输出功率为 0.4J/cm<sup>2</sup> 或更高。可用于本发明中的激光器的类型包括远红外激光器如二氧化碳激光器。近红外激光器如 YAG 激光器，和紫外激光器如激元激光器，但红外激光器，特别是远红外激光器如 TEA 二氧化碳激光器是优选的。

### 实施例

借下列实施例更详细地解释本发明，但本发明的范围不应限制在这些具体的实施例上。

### 参考例 1

用砂磨机将由 35.0 份 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基荧烷（熔点：216℃），50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8μm 的着色剂分散液（A）。

### 参考例 2

用砂磨机将由 35.0 份 3—二乙基氨基—7—邻—氟苯胺基荧烷（熔点：220—221℃），50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8μm 的着色剂分散液（B）。

### 参考例 3

用砂磨机将由 35.0 份 2, 2—双（4—（6' —（N—环己基—N—

甲基氨基)—3'—甲基螺(2—苯并[C]呋喃酮基—3, 9'—吡吨—2'—基氨基)苯基)丙烷(熔点: 230—238℃), 50.0 份 10%的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的着色剂分散液 (C)。

#### 参考例 4

用砂磨机将由 35.0 份 3—二丁基氨基—6—甲基—7—苯基氨基萘烷(熔点: 180—184℃), 50.0 份 10%的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的着色剂分散液 (D)。

#### 参考例 5

用砂磨机将由 35.0 份 3—(N—环己基—N—甲基氨基)—6—甲基—7—苯基氨基萘烷(熔点: 202—205℃), 50.0 份 10%的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的着色剂分散液 (E)。

#### 参考例 6

用砂磨机将由 35.0 份 2, 2', 6, 6'—四甲基—4, 4'—磺基二酚(熔点: 298—300℃), 50.0 份 10%的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的显色剂分散液 (F)。

#### 参考例 7

用砂磨机将由 35.0 份 2, 2', 6, 6'—四溴—4, 4'—磺基二

酚（熔点：278—280℃），50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的显色剂分散液（G）。

#### 参考例 8

用砂磨机将由 35.0 份双酚 S（熔点：248—250℃），50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的显色剂分散液（H）。

#### 参考例 9

用砂磨机将由 35.0 份双酚 A（熔点：160℃），50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 15.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 0.8 $\mu$ m 的显色剂分散液（I）。

#### 参考例 10

用砂磨机将由 60.0 份氢氧化铝和 40.0 份 12.5% 聚乙烯基醇组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 1 $\mu$ m 的氢氧化铝分散液（J）。

#### 参考例 11

用砂磨机将由 40.0 份白云母，50.0 份 10% 的聚乙烯基醇水溶液和 10.0 份水组成的混合物分散处理 2 小时以制备平均粒径约 1 $\mu$ m 的白云母分散液（K）。

#### 试验试样 1

将分散液（A），分散液（F），分散液（J）和 40% 的丙烯酸乳液

以 24 : 55 : 20 : 30 (重量) 的比例混合以形成标记组合物的涂料溶液, 用 10 号棒涂敷器将该涂料溶液涂在铝底物上并在 50℃ 下干燥以获得有约 10μm 厚的成色层的试验试样。

#### 试验试样 2—12

按照试验试样 1 中制备涂料溶液的方法, 将各个分散液按下表 1 所示的比例 (重量比) 混合以制备标记组合物的涂料溶液, 用 10 号棒涂敷器将这些涂料溶液涂敷到铝底物上并在 50℃ 下干燥以制备成色层厚度约为 10μm 的试验试样 2—12。

#### 对比试验试样 1

将分散液 (A), 分散液 (I), 分散液 (J) 和 40% 丙烯酸乳液以 24 : 55 : 20 : 30 (重量比) 的比例混合以制备标记组合物涂料溶液, 然后用 10 号棒涂敷器将该涂料溶液涂到铝底物上并在 50℃ 下干燥以制备约 10μm 厚的对比试验试样 1。

#### 实施例 1

将每个试验试样 1—12 和对比试验试样 1 进行 120℃/2 小时, 180℃/30 分钟和 210℃/2 分钟的热处理, 然后将它们接受具有各种能量的激光束辐照, 此处使用脉冲型二氧化碳激光器 (BLAZAR 6000, 由 Laser Technics Co. Ltd. 制造), 评价形成的标记的鲜明度和试样的耐热性 (背景的脱色程度)。结果示出在表 2。在耐热试验前通过激光束辐照测定的显色质量也示于表 2 供参考。

表 1

|     |                | 试验试样 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 对比试验试样 |    |
|-----|----------------|------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------|----|
|     |                | 1    | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12     | 1  |
| 着色剂 | 分散液A           | 24   | 24 |    |    |    |    |    |    | 24 |    |    | 12     | 24 |
|     | 分散液B           |      |    | 24 | 24 |    |    |    |    |    | 24 |    |        |    |
|     | 分散液C           |      |    |    |    | 24 | 24 |    |    |    |    | 24 |        |    |
|     | 分散液D           |      |    |    |    |    |    | 24 |    |    |    |    |        |    |
|     | 分散液E           |      |    |    |    |    |    |    | 24 |    |    |    |        |    |
| 显色剂 | 分散液F           | 55   | 55 |    |    |    |    | 55 |    | 40 |    |    | 55     |    |
|     | 分散液G           |      |    | 55 | 55 |    |    |    | 55 |    | 40 |    |        |    |
|     | 分散液H           |      |    |    |    | 55 | 55 |    |    |    |    | 70 |        |    |
|     | 分散液I           |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |        | 55 |
|     | 分散液J           | 20   |    | 20 |    |    |    | 20 |    |    | 10 |    |        | 20 |
|     | 分散液K           |      |    |    |    |    | 20 |    | 20 |    |    |    |        |    |
|     | 4.0%丙烯酸<br>粘合剂 | 30   | 30 | 30 | 30 | 20 | 30 | 30 | 30 | 20 | 30 | 30 | 30     | 30 |

表 2

| 试验试样        | 120°C/<br>2 hr | 180°C/<br>30 min | 210°C/<br>2 min | 显色质量 |
|-------------|----------------|------------------|-----------------|------|
| 1           | ○              | ○                | ○               | ⊙    |
| 2           | ○              | ○                | ○               | ○    |
| 3           | ○              | ○                | ○               | ⊙    |
| 4           | ○              | ○                | ○               | ○    |
| 5           | ○              | Δ                | ×               | ⊙    |
| 6           | ○              | Δ                | ×               | ⊙    |
| 7           | ○              | ○                | Δ               | ⊙    |
| 8           | ○              | ○                | ○               | ⊙    |
| 9           | ○              | ○                | ○               | ○    |
| 10          | ○              | ○                | ○               | ⊙    |
| 11          | ○              | Δ                | ×               | ⊙    |
| 12          | ○              | ○                | ○               | ○    |
| 对比试验试样<br>1 | ××             | ××               | ××              | ⊙    |

1) 按照下列标准目测评价耐热性(在各种温度下背景的脱色程度)和激光打印程度:

XX: 背景完全脱色和激光打印标记完全不能辨认。

X: 背景基本上脱色, 激光打印标记虽可辨认但不清楚。

△: 背景脱色但激光打印标记良好。

○: 无背景脱色且激光打印标记极佳。

2) 每一个试样的显色质量按下列标准评价:

X: 没显色。

○: 中等程度显色。

⊙: 鲜明的显色。

从表 2 可看出, 用熔点为  $160^{\circ}\text{C}$  的显色剂制备的对比试验试样 1 在  $120^{\circ}\text{C}$  的耐热试验中引起背景完全脱色且在热处理后施用激光束不能形成标记。

相反, 用熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高的显色剂制备的试验试样 1—12 在  $120^{\circ}\text{C}$  下的耐热试验中不会引起背景脱色, 用激光束打印的标记很好。

很明显使用熔点为  $260^{\circ}\text{C}$  或更高的显色剂制得的试验试样 1—4, 7—10 和 12 在  $210^{\circ}\text{C}$  的耐热试验中显示了良好的结果。特别是使用熔点为  $200^{\circ}\text{C}$  或更高的成色剂和熔点为  $260^{\circ}\text{C}$  或更高的显色剂制得的试验试样 1—4, 8—10 和 12 在  $210^{\circ}\text{C}$  的耐热试验中不会引起背景

脱色且显示出极佳的结果。

## 实施例 2

使用与实施例 1 相同的脉冲型二氧化碳激光器将试样 1 用激光束辐照以形成一个标记,然后在 120℃热处理 2 小时。可获得打印质量极佳的标记而不会引起背景脱色。