

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C09D 11/10, C08L 101/00, C08F 20/00, C08K 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/00262 (43) 国際公開日 1996年1月4日(04.01.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01108 (22) 国際出願日 1994年7月7日(07. 07. 94) (30) 優先権データ 特願平6/164809 1994年6月24日(24. 06. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒102 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林原昌一(HAYASHIBARA, Shoichi)[JP/JP] 〒338 埼玉県与野市上落合1090 Saitama, (JP) 工藤 勝(KUDO, Masaru)[JP/JP] 〒330 埼玉県大宮市北袋町2-336 Saitama, (JP) 新本昭樹(SHINMOTO, Masaki)[JP/JP] 〒338 埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : MARKING COMPOSITION AND LASER MARKING METHOD (54) 発明の名称 マーキング用組成物及びレーザーマーキング方法 (57) Abstract A marking composition comprising an energetic ray curing resin which gives a vivid coloration on laser beam irradiation, a leuco dye which is lowly soluble in toluene, and a color developer; and a method of laser marking for importing a vivid mark by using the composition.		

(57) 要約

レーザー光線照射により鮮明に発色するエネルギー線硬化性樹脂、トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料及び顕色剤よりなるマーキング用組成物、および同組成物を用いた鮮明なマークを付与するためのレーザーマーキング方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイアランド	ML	マリ	TG	トゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

マーキング用組成物及びレーザーマーキング方法

5 技術分野

本発明は、成形された材料の表面に、レーザー光線の照射により、鮮明なマークを付与するためのマーキング用組成物及びレーザーマーキング方法に関するものである。

10 背景技術

近年、I C、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクタ、印刷回路基板等の電気部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、ラベル、食品或は医薬品等の各種容器、容器類のキャップ等の表面へメーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするにあたり、マーキングインキを用いた印刷法が普及している。この方法は、印刷からインキの乾燥に到る工程に長時間を要すること、
20 微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、更にはコスト高等の問題があって、その合理化が望まれている。

最近、マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部を熱分解或は
25 蒸発により蝕刻してマーキングするレーザーマーキング

方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法に於いては、マーキングされるべき部品の材質が種々あるため、材質に依っては鮮明なマーキングが出来なかったり、或は着色した材料の場合、鮮明なマーク
5 が得難いといった問題点を有している。

上記の問題点を解決する方法として、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能な紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化せしめた後レーザー光により該樹脂を触刻してマー
10 キングする方法が知られている。この方法は、短時間の工程で済み、且つ、微細品へのマーキングが可能であり良好なマーキングが得られるという利点を有している。

しかし、市販の紫外線硬化性樹脂を用いた場合、マーキングするものに依っては油の付着等により、得られたマークが消えてしまうという欠点を有している。更に、レ
15 ーザーにより有色、特に黒色に発色するインキの場合、従来鉛等の重金属含有化合物を発色剤として用いて来たが、重金属による環境汚染の問題、マークが鮮明でないといった問題がある。環境汚染を生じる重金属を用い
20 ないで黒色に発色するものとして、感熱記録用材料として知られるロイコ染料と顕色剤を用いた系が考えられるが、紫外線硬化性樹脂に上記のロイコ染料と顕色剤を用いた系を応用した場合、レーザー光未照射の状態でも徐々に発色してくる（地カブリと言う）という欠点を有してい
25 る。

発明の開示

紫外線硬化性樹脂を用いたレーザーマーキング用組成物に於いて、ロイコ染料と顕色剤を用いた系でも地カブリが無く、鮮明な黒に発色する、さらに堅牢度に優れた、

5 マーキング用組成物を見い出すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち、本願発明者らはロイコ染料としてトルエンに対する溶解度の低いもの、特に 25℃におけるその溶解度が 5 w/v % 以下のものを使用することにより、また顕色剤としても特にトルエン

10 に対する溶解度の低い顕色剤を使用することにより上記の特性を有するマーキング用組成物が得られることを見い出し、本発明を完成させたものである。

更に、同マーキング用組成物を用いることにより鮮明なマークを付与することのできるレーザーマーキング方法が提供される。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明は、より具体的には

(1) エネルギー線硬化性樹脂、トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料及び顕色剤を含有するマーキング用

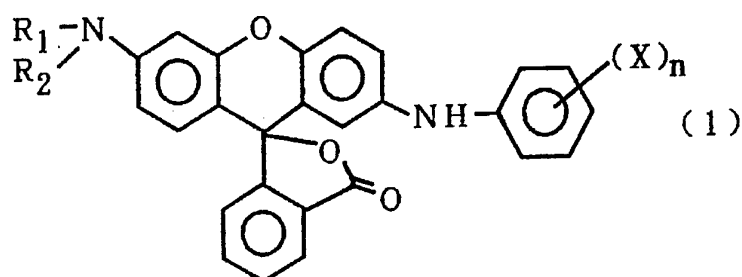
20 組成物、

(2) エネルギー線硬化性樹脂が紫外線硬化性樹脂である上記(1)のマーキング用組成物、

(3) トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料が、25℃のトルエンに対する溶解度が 5 w/v % 以下のロイコ染料である上記(1)のマーキング用組成物、

25

(4) ロイコ染料が式(1)



5

(式(1)中 R_1 、 R_2 はメチル基、又はエチル基を表し、 X はフッ素、又は塩素を表す。 n は 0 ~ 2 の整数を表す。) で表されるフルオラン化合物である上記(1)

10 又は(3)のマーキング用組成物、

(5) ロイコ染料が 2, 2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3, 9'-キサントレン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパンである上記(1)又は(

15 3)のマーキング用組成物、

(6) 顕色剤がトルエンに対する溶解性の低い顕色剤である上記(1)のマーキング用組成物、

(7) トルエンに対する溶解性の低い顕色剤が、65℃のトルエンに対する溶解度が10000ppm以下の顕色剤である上記(6)のマーキング用組成物、

(8) 65℃のトルエンに対する溶解度が10000ppm以下である顕色剤がスルフォニルフェノール型顕色剤、メチレンビスフェノール型顕色剤、又はフェノール重合体である上記(7)のマーキング用組成物、

25 (9) 65℃のトルエンに対する溶解度が10000p

p m 以下である顕色剤が、置換基を有する 4, 4' - スルフォニルジフェノール系顕色剤、又はフェノール重合体である上記 (7) のマーキング用組成物、

(10) 置換基を有する 4, 4' - スルフォニルジフェノール系顕色剤の置換基が、アルキル基、ハロゲン原子又はアリル基である上記 (9) のマーキング用組成物、

(11) 顕色剤が、トルエンに対する溶解性が低く、かつ 25℃の水に対する溶解度が 3 p p m 以下の顕色剤である上記 (1) のマーキング用組成物、

10 (12) トルエンに対する溶解性が低く、かつ 25℃の水に対する溶解度が 3 p p m 以下の顕色剤が 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4, 4' - スルフォニルジフェノール、2, 2', 6, 6' - テトラブロモ - 4, 4' - スルフォニルジフェノール又はフェノール重合体
15 である上記 (11) のマーキング用組成物、

(13) フェノール重合体がポリ p - ビニルフェノール類である上記 (12) のマーキング用組成物、

(14) 紫外線硬化性樹脂、上記 (4) 記載のロイコ染料及び上記 (12) 記載の顕色剤の一種以上を含有する
20 マーキング用組成物、

(15) 紫外線硬化性樹脂、上記 (5) 記載のロイコ染料及び上記 (12) 記載の顕色剤の一種以上を含有するマーキング用組成物、

(16) 物品の表面に形成された、上記 (1)、(14) 又は (15) のマーキング用組成物の硬化皮膜層に
25

レーザー光線を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法、

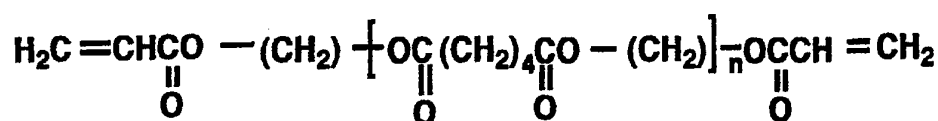
(17) 物品が瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶である上記(16)のレーザーマーキング方法、

- 5 (18) ロイコ染料及び顕色剤を含有する発色性組成物において、顕色剤が2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-スルフォニルジフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラブロモ-4, 4'-スルフォニルジフェノール又はポリp-ビニルフェノール類である発色性組成物、
10 物、
に関する。

本発明で用いられるエネルギー硬化性樹脂としては、例えば赤外線、可視光線、紫外線、電子線等のエネルギー線で硬化しうる樹脂、好ましくは紫外線で硬化しうる
15 樹脂であればいずれでもよく、その例としてラジカル重合型又はカチオン重合型の樹脂が挙げられるが、ラジカル重合型が好ましい。

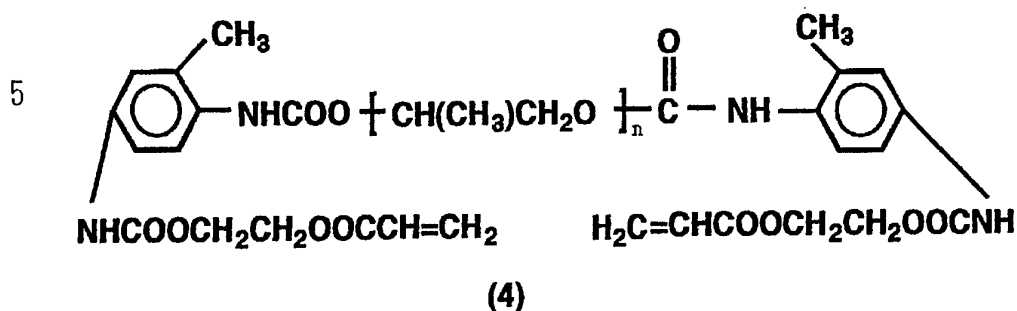
ラジカル重合型樹脂としては、各種アクリレートモノマー、オリゴマー類、及び、ポリエーテル系、不飽和ポリエステル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリブタジエン系、ポリアセタール系、ポリエステル／ウレタン系の各種アクリレートモノマー、オリゴマーがあげられる。
アクリレートモノマー類としては、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトール
20 ペンタアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシ

トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシ
 トリアクリレート、トリプロピレングリコールエトキシ
 ジアクリレート、ネオペンチルグリコールアルコキシジ
 アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシジ
 5 クリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、
 ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノール
 Aエトキシジアクリレート、ビスフェノールAプロポ
 キシジアクリレート、1，6-ヘキサンジオールジアク
 リレート、1，4-ブタンジオールジアクリレート、ス
 10 テアリルアクリレート、フェノールエトキシモノアクリ
 レート、ノニルフェノールエトキシモノアクリレート、
 2-フェノキシエチルアクリレート、モノメトキシトリ
 プロピレングリコールモノアクリレート、モノメトキシ
 ネオペンチルグリコールプロポキシモノアクリレート、
 15 モノメトキシトリメチロールプロパンエトキシジアクリ
 レート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、
 ジシクロペンテニルアクリレート等があげられる。アク
 リレートオリゴマー類としては、例えばエポシキ化大豆
 油アクリレート、各種ビスフェノールA型エポシキ樹脂
 20 をベースとしたアクリレート、エポシキ化アマニ油アク
 リレート、変性ビスフェノールAジアクリレート等のエ
 ポシキアクリレートオリゴマー類、式(3)



(3)

に示されるような 2 塩基酸と脂肪族ジオールをベースとしたポリエステルとアクリル酸の反応生成物等のポリエステルアクリレートオリゴマー類、式 (4)



に示されるようなポリオールまたはポリエステルをベースとして脂肪族又は芳香族イソシアナートとの反応により得られる脂肪族又は芳香族ウレタンアクリレート等があげられる。

又カチオン重合型樹脂としては、脂肪族系、脂環式、芳香族系の各種エポキシ樹脂が用いられるが、特に好ましいものは 1 価及び多価アルコール類のアクリレート、エポキシ樹脂系アクリレート、ウレタン系アクリレートモノマー及びそのオリゴマー類である。

本発明のマーキング用組成物に於いては硬化のために光開始剤の使用が好ましく、そのような開始剤としては、ラジカル重合型樹脂にはチオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系等の公知の光開始剤が、又、カチオン重合型樹脂には芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、メタロセン化合物等の公知の光開始剤が用いられる。これらの光開始剤は単独で

用いても、或は2種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために80～170℃の範囲で、特に好ましくは100～150℃の範囲で加熱すること
5 が望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常5～30分の間である。

本発明で用いられるロイコ染料は、トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料が好ましく、例えば式(1)で表されるロイコ染料や2, 2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3, 9'-キサントレン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパン(トルエンに対する溶解度が25℃で0.055w/v%; 商品名 パピロールSD-120 昭和電工(株)製)等があげられる。式
10 (1)で表されるロイコ染料の例としては3-ジエチルアミノ-7-ο-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-ο-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-p-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ο-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロ-ο-フルオロアニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-p-フルオロ-ο-クロロアニリノフルオ
20 ラン、3-ジエチルアミノ-7-2', 4'-ジクロロ

アニリノフルオラン等が挙げられるが、特に好ましいものは3-ジエチルアミノ-7-オ-フルオロアニリノフルオラン（トルエンに対する溶解度が25℃で1.14 w/v%）、3-ジメチルアミノ-7-オ-フルオロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オ-クロロアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロロアニリノフルオランである。トルエンに対する溶解性を具体的に述べると、トルエンに対する溶解度が、25℃で、好ましくは5 w/v%（重量/容量%、以下同様）以下、より好ましくは3 w/v%以下、さらに好ましくは2 w/v%以下のロイコ染料がよい。これらのフルオラン化合物はエネルギー線硬化性樹脂に対する溶解度も小さいため、地カブリを生じにくいと考えられる。その使用量は、少なすぎると鮮明なマークが得られず、又、多すぎてもマークの鮮明性に差がなくコスト的に無駄であることから、エネルギー線硬化性樹脂に対して、好ましくは約5～50重量%、より好ましくは約7～45重量%程度がよい。

本発明で用いる顕色剤としては、例えば4,4'-スルフォニルジフェノール（トルエンに不溶、水に対する溶解度が25℃で1000 ppm）、ビス-（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルフォン（トルエンに不溶、水に対する溶解度が25℃で5 ppm）、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-スルフォニルジフェノール（トルエンや水に不溶）、2,2',6,

6'-テトラブロモ-4, 4'-スルフォニルジフェノール（トルエンや水に不溶）、4-(4'-イソプロポキシフェニル)スルフォニルフェノール（トルエンに対する溶解度が65℃で2000ppm、水に対する溶解度
5 度が25℃で1980ppm）等のスルフォニルフェノール型顕色剤、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（トルエンに対する溶解度が65℃で7000ppm、水に対する溶解度が25℃で3800ppm）、ビス-
（p-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス-
10 （p-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン等のメチレンビスフェノール型顕色剤、p-オクチルフェノール、p-フェニルフェノール等の炭化水素系モノフェノール型顕色剤、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、5-ヒドロキシイソフタル酸
15 ジエチル、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、サリチル酸、 β -ヒドロキシナフタレンカルボン酸ベンジル等のフェノール系芳香族カルボン酸誘導体及びフェノール系芳香族カルボン酸の多価金属塩が挙げられるが、好ましくはスルフォニルフェノール型顕色剤、より好ま
20 しくはフェノール核に置換基を有する4, 4'-スルフォニルジフェノール系の顕色剤がよい。置換基としては、例えばメチル基等のC₁~C₅のアルキル基、ブロム原子等のハロゲン原子、アリル基等があげられ、その置換数は1つのフェノール核について1~4個、好ましくは
25 1~2個であり、置換位置としては、フェノール核の水

酸基のオルト位が好ましい。

又、フェノール重合体も顕色剤として使用できる。このフェノール重合体はトルエンや水に不溶なもので、例えば p-ビニルフェノールのホモポリマー（マルカリンカー M：丸善石油化学（株）製）、p-ビニルフェノールとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの共重合体（マルカリンカー CHM：丸善石油化学（株）製）、p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体（マルカリンカー CMM：丸善石油化学（株）製）、ポリ p-ビニルフェノールの臭素化物（マルカリンカー MB：丸善石油化学（株）製）、p-ビニルフェノールとスチレンの共重合体（マルカリンカー CST：丸善石油化学（株）製）、p-ビニルフェノールとフェニルマレイミドの共重合体、p-ビニルフェノールとマレイン酸の共重合体、p-ビニルフェノールとフマル酸の共重合体等のポリ p-ビニルフェノール類（これらの重合体はいずれも丸善石油化学（株）製）、ジシクロペンタジエンとフェノールとの共重合体、ジシクロペンタジエンとクレゾール類との共重合体、ジシクロペンタジエンとジフェノールとの共重合体等があげられる。

これらの顕色剤のうち、トルエンに対する溶解性の低い顕色剤が好ましい。トルエンに対する溶解性を具体的に述べると、トルエンに対する溶解度が 65℃で好ましくは 10000 ppm 以下、より好ましくは 5000 ppm 以下、さらに好ましくは 3000 ppm 以下の顕色

剤がよい。又、包装シートのように折り曲がり易いもの
やマーク部が製品どうしで接触し易いものである場合等、
耐スクラッチ性が要求される場合は、置換基を有する 4,
4'-スルフォニルジフェノール系の顕色剤やフェノール
5 重合体系の顕色剤が好ましい。更に、牛乳や缶飲料の
ように熱水殺菌処理を施すものに適用する場合等、耐熱
水性が要求される場合は、水にほとんど溶解しない（例
えば水に対する溶解度が 25℃で約 3 ppm 以下）顕色
剤が好ましい。これらの顕色剤は単独で、又二種以上組
10 み合わせて使用される。顕色剤のロイコ染料に対する使
用量は、ロイコ染料に対して 30～300 重量%である
が、50～200 重量%が好ましい。最も好ましい顕色
剤は、トルエンや水にほとんど溶解しないもので、例え
ば 2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-スル
15 フォニルジフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラブ
ロモ-4, 4'-スルフォニルジフェノール、ポリ p-
ビニルフェノール類等のフェノール重合体等があげられ
る。

本発明のレーザーマーキング用組成物には必要に応じ
20 てその他の添加剤等を加えることが出来る。使用しうる
その他の添加剤の例としては、発色感度を上げるための
増感剤の他、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離
型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等の紫外線
硬化性樹脂のコーティングで用いられる材料が挙げられ
25 る。

増感剤としては例えばステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ミツロウ、セラックロウなどの動物性ワックス類、カルナウバワックスなどの植物性ワックス類、モンタンワックスなどの鉱物性ワックス類、パラフィンワックス、石油ワックス、高級脂肪酸エステル類、塩素化パラフィン、合成パラフィン、アセト酢酸アニリド類、ジフェニルアミン類、カルバゾール類、脂肪酸アニリド類、ジメチルテレフタレート、ジフェニルフタレート等のカルボン酸エステル類、ベンゼンスルホン酸アニリド等のスルホン酸アミド類、p-トルエンスルホン酸フェノキシエチルエステル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステルなどのスルホン酸エステル類、ビスー（4-アリルオキシフェニル）スルホン、ビスー（4-ペンチルフェニル）スルホン等のジフェニルスルホン類、1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンゾイルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、N-ステアリル尿素などの尿素誘導体、4-アセチルアセトフェノン、オクタデカン-2, 17-ジオン等のジケトン化合物が用いられる。その使用量は、顕色剤1部に対して通常0.5部～2部の範囲で用いられる。

本発明で用いることの出来る充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、マイカ、珪酸カルシウム、クレー、タルク、硝子繊維、炭素繊維等の無機充填剤、及び、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂、グア
ナミン樹脂等の有機系充填剤が挙げられる。又、用いう

る着色剤の例としてはカーボンプラック、フタロシアニン、モノアゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン又はメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、酸化亜鉛、鉄黒、クロムエロー、
5 ジンクエロー、クロムバーミリオン、ベンガラ、コバルト紫、群青、紺青、クロムグリーン、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。その使用量は、通常充填剤が全固形分中の80w/w%以下になるように用い
10 られ、又着色剤の場合は全固形分中の3w/w%以下を占める割合で用いられる。

本発明のマーキング用組成物は、紫外線硬化性樹脂、ロイコ染料及び必要に応じて増感剤、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、
15 酸化防止剤等を3本ロール等の攪拌装置を使用して、好ましくは15～30℃の温度で混合して調製された「ロイコ染料インキ」、と紫外線硬化性樹脂、顕色剤及び必要に応じて増感剤、充填剤、着色剤、分散剤、流動調節剤、離型剤、難燃剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤等を
20 3本ロール等の攪拌装置を使用して、好ましくは5～30℃の温度で混合して調製された「顕色インキ」、とから成り、使用時に両者を均一に混合して使用に供する。

本発明のレーザーマーキング方法を実施するには、例えば次のようにすればよい。即ち、本発明のマーキング
25 用組成物を、マークを施すべき基材に塗布（通常硬化後

- の膜厚が10～100 μm になるように塗布される)し、エネルギー線を照射して硬化させ、必要に応じ成形した後、該塗装物の表面に炭酸ガスレーザー光、YAGレーザー光、エキシマレーザー光等を照射することにより鮮明なコントラストの黒色マーキングが得られる。レーザー光の照射量としては例えばパルス型炭酸ガスレーザーの場合0.5～6 J/cm²の照射量が採用される。基材としては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、塩化ビニル、
10 ポリエチレン、ポリプロピレン等を素材としたプラスチックフィルム、これらのプラスチックやアクリル樹脂やABS樹脂等の通常使用されるプラスチックを素材としたプラスチック板、アルミニウムや鉄等の金属板、蒸着紙、コート紙、合成紙等の紙類があげられる。
- 15 本発明のマーキング用組成物はシート、包装シート、カード、ラベル、瓶、キャップや金属性の缶等の食品や医療品等の各種容器、容器類のキャップ類等の表面にメーカー名、内容表示、製造年月日、ロットナンバー等を表示するのに用いられる。

20 実施例

次に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例において用いた原材料は次のとおりである。

- 25 A : エポキシアクリレート (KAYARAD R-01

1 日本化薬製)

B : トリアクリレート (KAYARAD TMPTA
日本化薬製)

C : モノアクリレート (KAYARAD 2-HEMA

5 日本化薬製)

D : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

E : 2, 4-ジエチルチオキサントン

F : 2-エチルアントラキノン

G : 1, 4-ジメトキシベンゼン

10 H : 流動調節剤 (商品名 : モダフロー モンサントケミ
カル製)

I : ジアリルフタレート樹脂

J : 3, 3-ジエチルアミノ-7-ο-フルオロアニリ
ノフルオラン (トルエンに対する溶解度が 25℃で 1.

15 1.4 w/v %)

K : 3, 3-ジエチルアミノ-7-ο-クロロアニリノ
フルオラン (トルエンに対する溶解度が 25℃で 0.
8 w/v %)

L : 3, 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
20 ノフルオラン (トルエンに対する溶解度が 25℃で 1
7.5 w/v %)

M : 3, 3-ジブチルアミノ-7-ο-フルオロアニリ
ノフルオラン (トルエンに対する溶解度が 25℃で 1
0.5 w/v %)

25 N : ビス- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) ス

ルフォン (トルエンに不溶、水に対する溶解度が 25 °C で 5 p p m)

O : 4, 4' - スルフォニルジフェノール (トルエンに不溶、水に対する溶解度が 25 °C で 1 0 0 0 p p m)

- 5 P : 4, 4' - イソプロピリデンジフェノール (トルエンに対する溶解度が 65 °C で 7 0 0 0 p p m、水に対する溶解度が 25 °C で 3 8 0 0 p p m)

Q : 2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4, 4' - スルフォニルジフェノール (トルエンや水に不溶)

- 10 R : 2, 2', 6, 6' - テトラブロモ - 4, 4' - スルフォニルジフェノール (トルエンや水に不溶)

S : ポリ p - ビニルフェノールの臭素化物 (マルカリンカー MB トルエンや水に不溶、軟化点 210 °C 丸善石油化学 (株) 製)

- 15 T : 4 - (4' - イソプロポキシフェニル) スルフォニルフェノール (トルエンに対する溶解度が 65 °C で 2 0 0 0 p p m、水に対する溶解度が 25 °C で 1 9 8 0 p p m)

- U : 2, 2 - ビス (4 - (6' - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 3' - メチルスピロ (フタリド - 3, 9' - キサンテン) - 2' - イルアミノ) フェニル) プロパン (トルエンに対する溶解度が 25 °C で 0 . 0 5 5 w / v %)

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 2

- 25 下記表 1 記載の処方でアクリレート組成物を 3 本ロー

ルで均一に混合してそれぞれ（a）「ロイコ染料イン
 キ」、及び（b）「顕色インキ」を得た。次いで両者を
 1 : 1 の割合（実施例 3 は（a） : （b） = 1 : 2 の割
 合）で均一に混合し、本発明のマーキング用組成物を得
 5 た。比較例 1 および 2 においてはトルエンに対する溶解
 性が低くないロイコ染料を発色剤として用いて調製した
 マーキング用組成物を使用した。これを硬化後の膜厚が
 20 μm になるようにバーコーターで鉄板上に塗装した
 後、高圧水銀灯で紫外線照射して該組成物を硬化させ、
 10 試験片を得た。この試験片に、パルス型炭酸ガスレーザ
 ー照射機（レーザーテクニクス製、BLAZAR 600
 0 エネルギー密度 3 J / cm^2 ）を用いて、レーザー
 光を照射したところ、実施例 1 ~ 11 では鮮明な黒色マ
 ークが得られたが、比較例 1 ~ 2 では得られなかった。
 15 尚、表 1 中の数字は重量部を意味する。

表 1

実施例 No.	インキ	樹脂			発色剤	顕色剤	その他の助剤					
		A	B	C			D	E	F	G	H	I
20	1 (a)	60	40		J:30		3	0.3		0.3	1	
	(b)	60	40			N:30	3	0.3		0.3	1	
	2 (a)	60	40		J:30		3	0.3		0.3	1	
	(b)	60	40			O:30	3	0.3		0.3	1	
	3 (a)	70		30	J:20		3		2	0.3	1	5
	(b)	70		30		P:20	3		2	0.3	1	5
25	4 (a)	60	40		K:30		3	0.3		0.3	1	

	(b)	60	40		N:30	3	0.3	0.3	1	
5	(a)	60	40	J:30		3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		Q:30	3	0.3	0.3	1	
6	(a)	60	40	J:30		3	0.3	0.3	1	
5	(b)	60	40		R:30	3	0.3	0.3	1	
7	(a)	60	40	K:30		3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		Q:20, R:10	3	0.3	0.3	1	
8	(a)	60	40	J:30		3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		S:30	3	0.3	0.3	1	
10	9	(a)	60	40	J:15, K:15	3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		T:30	3	0.3	0.3	1	
10	(a)	60	40	U:30		3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		N:30	3	0.3	0.3	1	
11	(a)	70	30	J:20		3		2	0.3	1 5
15	(b)	70	30		R:20	3		2	0.3	1 5

比較例

1	(a)	60	40	L:30		3	0.3	0.3	1	
	(b)	60	40		N:30	3	0.3	0.3	1	
2	(a)	60	40	M:30		3	0.3	0.3	1	
20	(b)	60	40		N:30	3	0.3	0.3	1	

性能の試験結果

実施例 1 ～ 11、及び比較例 1 ～ 2 で得た試験片を用い、それらの試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機
 25 (レーザーテクニクス製、BLAZAR 6000 エネ

ルギー密度 $3 \text{ J} / \text{cm}^2$) を用いて、レーザー光を照射して黒色マークを施し、1) 地カブリ、2) 発色濃度、3) 鮮明性、4) 耐スクラッチ性、5) 耐水性、6) 耐熱水性、及び7) 耐可塑剤性を評価した。下記表2に結

5 果を示す。

表 2

実施例	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
1	0.13	1.30	○	○	1.30	×	1.29
2	0.13	1.25	○	×	1.27	×	1.25
10 3	0.13	1.23	○	×	1.20	×	1.21
4	0.11	1.22	○	○	1.20	×	1.20
5	0.10	1.15	○	○	1.15	○	1.15
6	0.10	1.20	○	○	1.20	○	1.18
7	0.10	1.20	○	○	1.20	○	1.18
15 8	0.08	1.00	○	○	1.01	○	1.01
9	0.10	1.30	○	×	1.30	×	1.28
10 0	0.10	1.22	○	○	1.21	○	1.20
11 1	0.11	1.24	○	○	1.23	○	1.19
比較例							
20 1	0.60	1.31	×	○	1.30	×	1.29
2	0.53	1.30	×	○	1.25	×	1.23

1) 地カブリ：硬化後、レーザー光照射前の試験片をマ
クベス反射濃度計 RD-914 型で測定し

- 2) 発色濃度：試験片のマーキング部分をマクベス反射
濃度計 R D - 9 1 4 型で測定した発色濃度
値
- 3) 鮮明性：マークの読み易さを目視判定 ○：鮮明性
良 ×：鮮明性不良（一般的には地カブリが
小さく発色濃度が高いほど鮮明性に優れ
る。）
- 4) 耐スクラッチ性：硬化後、レーザー光照射前の試験
片を爪で引っかいた後に地肌に発色
した痕が出るかどうかを目視判定
○：発色せず ×：発色
- 5) 耐水性：マーキングした試験片を室温で水道水中に
7 2 時間浸漬した後マーク部を上記マクベス
反射濃度計で測定した発色濃度値
- 6) 耐熱水性：マーキングした試験片を 8 0 °C の水中に
3 0 分間浸漬した後マーク部の消色状態を
目視判定 ○：消色せず ×：完全に消色
- 7) 耐可塑剤性：マーキングした試験片を P V C ラップ
フィルムで両面よりサンドイッチし、
3 0 0 g r / c m ² の加重下 4 0 °C で 1
5 時間放置した後マーク部を上記マクベ
ス反射濃度計で測定した発色濃度値

表 2 中の 3) 鮮明性のデータから明らかなように、実
施例では鮮明性が良好で、本発明の組成物がレーザーマ
ーキングに適したものであることがわかる。即ち、実施

- 例の方が比較例よりも格段に優れているが、これは、表 2 中の 2) のレーザー光照射部分の発色濃度に対する表 2 中の 1) のレーザー光未照射部分の発色濃度の比が比較例では 2 : 1 前後であるのに対し、実施例のそれは 10 : 1 前後と、その比が大きくなっていることから裏付けられる。同じ顕色剤を使用した比較例 1、2 と実施例 1、4、10 の対比から、実施例において発色剤として使用したロイコ染料のトルエンに対する溶解度は、25℃で、いずれも 2% 以下であるのに対し、比較例において発色剤として使用したロイコ染料のトルエンに対する溶解度は、25℃で、いずれも 10% 以上であることから、上記本発明の効果は、トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料を使用したことによる効果であると考えられる。
- 次に、表 2 中の 4) 耐スクラッチ性のデータを見てみると、実施例 1、4～8、10、11 のデータは実施例 2、3、9 のデータよりすぐれている。これは、実施例 1 と 2、実施例 3 と 11 等の比較から、顕色剤の影響が大きいと考えられる。
- 更に、表 2 中の 6) 耐熱水性のデータを見てみると、実施例 5～8、10、11 のデータは実施例 1～4、9 のデータよりすぐれている。これは、表 2 中の 5) 常温での耐水性に差は認められないものの、熱水では後者において色が消えてしまうという現象から、後者において使用した顕色剤の水に対する溶解度が温度の上昇に伴い

大幅に増大し、それが熱水中に溶け出してしまったのに対し、前者ではそのような現象が生じなかったためと考えられる。

産業上の利用可能性

- 5 地カブリが小さく、レーザー光の照射により鮮明に発色するマーキング用組成物、及び、鮮明に発色し、さらに堅牢性に優れるマーキング用組成物並びに同組成物を用いたレーザーマーキング方法が提供されるので、その産業上の利用可能性は高いと考えられる。

請 求 の 範 囲

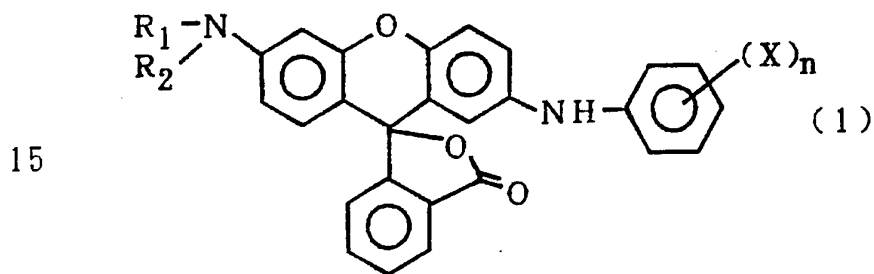
1. エネルギー線硬化樹脂、トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料及び顕色剤を含有するマーキング用組成物。

2. エネルギー線硬化性樹脂が紫外線硬化性樹脂である請求項1のマーキング用組成物。

3. トルエンに対する溶解性の低いロイコ染料が、25℃のトルエンに対する溶解度が5w/v%以下のロイコ染料である請求項1のマーキング用組成物。

4. ロイコ染料が式(1)

【化1】



(式(1)中R₁、R₂はメチル基、又はエチル基を表し、Xはフッ素、又は塩素を表す。nは0～2の整数を表す。)で表されるフルオラン化合物である請求項1又は3のマーキング用組成物。

5. ロイコ染料が2, 2-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ(フタリド-3, 9'-キサントレン)-2'-イルアミノ)フェニル)プロパンである請求項1又は3のマ

25

ーキング用組成物。

6. 顕色剤がトルエンに対する溶解性の低い顕色剤である請求項1のレーザーマーキング用組成物。

7. トルエンに対する溶解性の低い顕色剤が、65℃のトルエンに対する溶解度が10000ppm以下の顕色剤である請求項6のマーキング用組成物。

8. 65℃のトルエンに対する溶解度が10000ppm以下である顕色剤がスルフォニルフェノール型顕色剤、メチレンビスフェノール型顕色剤、又はフェノール重合体である請求項7のマーキング用組成物。

9. 65℃のトルエンに対する溶解度が10000ppm以下である顕色剤が、置換基を有する4,4'-スルフォニルジフェノール系顕色剤、又はフェノール重合体である請求項7のマーキング用組成物。

10. 置換基を有する4,4'-スルフォニルジフェノール系顕色剤の置換基が、アルキル基、ハロゲン原子又はアリル基である請求項9のマーキング用組成物。

11. 顕色剤が、トルエンに対する溶解性が低く、かつ25℃の水に対する溶解度が3ppm以下の顕色剤である請求項1のマーキング用組成物。

12. トルエンに対する溶解性が低く、かつ25℃の水に対する溶解度が3ppm以下の顕色剤が2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-スルフォニルジフェノール、2,2',6,6'-テトラブロモ-4,4'-スルフォニルジフェノール又はフェノール重合体

である請求項 1 1 のマーキング用組成物。

1 3. フェノール重合体がポリ p - ビニルフェノール類である請求項 1 2 のマーキング用組成物。

1 4. 紫外線硬化性樹脂、請求項 4 記載のロイコ染料
5 及び請求項 1 2 記載の顕色剤の一種以上を含有するマーキング用組成物。

1 5. 紫外線硬化性樹脂、請求項 5 記載のロイコ染料
及び請求項 1 2 記載の顕色剤の一種以上を含有するマーキング用組成物。

10 1 6. 物品の表面に形成された、請求項 1、1 4 又は
1 5 のマーキング用組成物の硬化皮膜層にレーザー光線
を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法。

1 7. 物品が瓶、キャップ、カード、ラベル類又は缶
である請求項 1 6 のレーザーマーキング方法。

15 1 8. ロイコ染料及び顕色剤を含有する発色性組成物
において、顕色剤が 2, 2', 6, 6' - テトラメチル
- 4, 4' - スルフォニルジフェノール、2, 2', 6,
6' - テトラブロモ - 4, 4' - スルフォニルジフェノ
ール又はポリ p - ビニルフェノール類である発色性組成
20 物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C09D11/10, C08L101/00, C08F20/00, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁵ C09D11/10, C08L101/00, C08F20/00, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 61-174276 (Toyobo Co., Ltd.), August 5, 1986 (05. 08. 86), Claim, (Family: none)	1-18
A	JP, A, 63-317571 (Asahi Glass Co., Ltd.), December 26, 1988 (26. 12. 88), Claim, (Family: none)	1-18
A	JP, A, 4-91172 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), March 24, 1992 (24. 03. 92), Claim, (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
September 22, 1994 (22. 09. 94)

Date of mailing of the international search report
October 25, 1994 (25. 10. 94)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D11/10, C08L101/00, C08F20/00,
C08K5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D11/10, C08L101/00, C08F20/00,
C08K5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-174276 (東洋紡績株式会社), 5. 8月. 1986 (05. 08. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP, A, 63-317571 (旭硝子株式会社), 26. 12月. 1988 (26. 12. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP, A, 4-91172 (大日精化工業株式会社),	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 94

国際調査報告の発送日

25. 10. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷 口 浩 行

4 J 7 2 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3459