

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502576

(P2004-502576A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

C 0 8 J 7/00

// C 0 8 L 101:00

F I

B 4 1 M 5/26

C 0 8 J 7/00

C 0 8 J 7/00

C 0 8 L 101:00

テーマコード (参考)

2 H 1 1 1

4 F 0 7 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-508909 (P2002-508909)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月14日 (2003.1.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2001/000524
 (87) 国際公開番号 W02002/004223
 (87) 国際公開日 平成14年1月17日 (2002.1.17)
 (31) 優先権主張番号 1015686
 (32) 優先日 平成12年7月12日 (2000.7.12)
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 591262263
 ディーエスエム エヌ. ブイ.
 DSM NEAMLOZE VENNOO
 T SHAP
 オランダ国, 6 4 1 1 ティーイー ヘー
 レン, ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ファン デン エルシアウト, ウィルヘル
 ムス, ヘンリカス, ユベルタス,
 アントニウス
 オランダ国, 6 1 3 2 エスピー シッ
 タルド, リエトフェルドストラート 1
 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー照射によりポリマー成形品に肉眼では見えないマーキングを不可逆施与するための方法

(57) 【要約】

本発明は、レーザー照射によりポリマー成形品に肉眼では見えないマーキングを不可逆施与するための方法に関する。本発明はまた、この目的に適するポリマー組成物、及び該ポリマー組成物から全体的又は部分的に作られているところの、目に見えないようにマーキング可能なかつマーキングされた成形品に関する。該成形品は、ポリマー及び化合物 (I) を含むポリマー組成物から全体的又は部分的に作られており、かつ該化合物 (I) が、400 ~ 700 nm の可視領域の外の波長における電磁放射により照射されるときにのみ該ポリマー組成物中に目に見えるコントラストを生ずるところの化合物 (II) にレーザー照射により不可逆的に転化され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザー照射によりポリマー成形品に肉眼では見えないマーキングを不可逆施与するための方法において、該成形品が、ポリマー及び化合物（Ⅰ）を含むポリマー組成物から全体的又は部分的に作られており、かつ該化合物（Ⅰ）が、400～700nmの可視領域の外の波長における電磁放射により照射されるときにのみ該ポリマー組成物中に目に見えるコントラストを生ずるところの化合物（Ⅱ）にレーザー照射により不可逆的に転化され得ることを特徴とする方法。

【請求項 2】

化合物Ⅰ及びⅡが、両方とも肉眼では見えないところの請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

化合物Ⅰ及びⅡ又はⅡは肉眼で見ることができ、その二つを識別することができないところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

化合物Ⅰ及びⅡは自体肉眼で識別できないが、ポリマー組成物において該識別を目で見えないようにするところのピグメント又は着色剤をポリマー組成物が含むところの請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

化合物Ⅰ及びⅡが、UV又はIR光線におけるルミネセンスのそれらの程度において相違する故に、それらが目に見えるコントラストを示すところの請求項 1～4 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 6】

化合物Ⅰがルミネセンスを示し、かつ化合物Ⅱがルミネセンスを示さないか又はより小さな程度でルミネセンスを示すところの請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

化合物Ⅱがルミネセンスを示し、かつ化合物Ⅰがルミネセンスを示さないか又はより小さな程度でルミネセンスを示すところの請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

ポリマー及び化合物（Ⅰ）を含み、かつ該化合物（Ⅰ）が、400～700nmの可視領域の外の波長における電磁放射により照射されるときにのみ該ポリマー組成物中に目に見えるコントラストを生ずるところの化合物（Ⅱ）にレーザー照射により不可逆的に転化され得るところの、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の方法に使用するために適するポリマー組成物。

30

【請求項 9】

化合物（Ⅰ）が 1, 2 - 置換されたアルカン結合を有し、かつ該化合物（Ⅰ）が、レーザー放射による 1, 2 脱離反応において、ルミネセンスを示すアルケン化合物（Ⅱ）に転化されるところの請求項 8 記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

化合物（Ⅰ）が多環式芳香族化合物であるところの請求項 8 記載のポリマー組成物。

【請求項 11】

化合物（Ⅰ）がアントラセン、フェナントレン、クリセン、ピレン、フルオロアンセン、スチルベン、ベンズアントラセン又はジフェニルポリエンを含む群から選ばれる化合物から誘導されるところの請求項 10 記載のポリマー組成物。

40

【請求項 12】

化合物（Ⅰ）が、ポリマー組成物の少なくともおよそ加工温度まで熱安定であるところの請求項 8～11 のいずれか一つに記載のポリマー組成物。

【請求項 13】

ポリマー組成物中のポリマーが熱可塑性であり、かつ化合物（Ⅰ）が、ポリマー組成物の少なくともおよそ溶融温度まで熱安定であるところの請求項 12 記載のポリマー組成物。

【請求項 14】

50

射出成形品を製造するために、請求項 8 ~ 13 のいずれか一つに記載のポリマー組成物を使用する方法。

【請求項 15】

請求項 8 ~ 13 のいずれか一つに記載のポリマー組成物から全体的又は部分的に作られたマーキング可能な成形品。

【請求項 16】

請求項 8 ~ 13 のいずれか一つに記載のポリマー組成物及び化合物 (II) を含むマーキングを含むところのマーキングされた成形品。

【請求項 17】

マーキングが成形品に関する情報を含むところの請求項 16 記載のマーキングされた成形品。 10

【請求項 18】

該情報がプロセスインストラクションを含むところの請求項 17 記載のマーキングされた成形品。

【請求項 19】

請求項 17 又は 18 記載のマーキングされた成形品を処理するための装置において、プロセスインストラクションを自動的に読み取りかつ解釈するため及びこれらのインストラクションに従ってマーキングされた成形品を処理するための設備を備えられていることを特徴とする装置。

【請求項 20】

多段階プロセスにおいて物品を製造するための方法において、プロセスインストラクションが物品の一つ以上の構成要素にレーザー書き込みされ、その後、該インストラクションが次のプロセス段階において自動的に読み込まれかつ該プロセス段階がこれらのインストラクションに従って実行されるところの方法。 20

【請求項 21】

プロセスインストラクションが顧客の夫々の好みに応じて発生させられるところの請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

請求項 16 ~ 18 のいずれか一つに記載のマーキングされた成形品が、それらに施与された情報に基づいて識別され、かつ廃棄物流から選択的に分離されるところの廃棄物流をきれいにするための方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー照射によりポリマー成形品に肉眼では見えないマーキングを不可逆施与するための方法に関する。本発明はまた、この目的に適するポリマー組成物、及び該ポリマー組成物から全体的又は部分的に作られているところの、目に見えないようにマーキング可能なかつマーキングされた成形品に関する。目に見えないマーキングは、例えば、許可されていないコピーを防止ために、例えば、安全目的のために有用である。

【0002】

【従来の技術】

類似の方法は、フランス国特許出願第 2 7 5 5 9 0 2 号公報から公知である。この公報は、特定のレーザーパラメーター、とりわけ出力を選ぶことにより、ポリマー物質の構造における変化が外側の原子層に得られて、肉眼には見えないが、適切に選ばれた電磁放射により照射されることで見えるようになるところのマーキングをもたらしように、目に見えないマーキングがレーザーを使用してポリプロピレンフィルムに施与され得ることを開示している。

【0003】

本出願の文脈内で、肉眼では見えないマーキングは、通常の人が、昼光を持つ照明又は同様の光源の条件下に特定の手段、即ち、本質的に 400 ~ 700 nm の可視領域内の波長 50

の電磁放射なしにそれを認識しないであろうような、その背景と低いコントラストを有するマーキングであると理解される。

【0004】

上記の方法の欠点は、それが全てのポリマー組成物のためには役に立たないことである。ポリプロピレンのみが、例としてフランス国特許出願第2755902号公報に開示されている。それが少しでも役に立つところで、この方法はそのうえ非常に面倒である。何故ならば、夫々のポリマー組成物のために、目に見えないマーキングを製造するであろうところのレーザー設定を決定する必要があり、かつ加えて、マーキングを現すような適切な電磁放射が要求されなければならないからである。非常に多くの設定、例えば、エネルギー及び波長が変えられ得るところの所望されるレーザーは、非常に専門的でありかつ非常に高価である。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の欠点を有さず、又はより小さな程度でそれらを有するところの方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この目的は、成形品が、ポリマー及び化合物(I)を含むポリマー組成物から全体的に又は部分的に作られており、かつ該化合物(I)が、400~700nmの可視領域の外の波長における電磁放射により照射されるときにのみ該ポリマー組成物中に目に見えるコントラストを生ずるところの化合物(II)にレーザー照射により不可逆的に転化され得る。

20

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に従う方法は、選ばれたポリマー物質のタイプに関係なく、目に見えないマーキングを予知可能かつ再現可能な様式で施与されることを可能にすることが分かった。他の利点は、補助的な物質を組合せるか否かにかかわらず適切な化合物(I)を選ぶことにより、マーキングが、慣用の比較的安価なレーザーにより、例えば、1064又は532nm/YAGレーザーにより施与され得ることである。他の利点はポリマー自体が変化されないことであり、これはマーキングを目に見えなくすることがより容易であることを意味している。更に、ポリマーの局所的な劣化の潜在的な負の効果、例えば、(微視的な)発泡又は耐化学性の変化が回避される。公知の技術に伴う局所的劣化の二次的な効果は、マーキングが成形品の使用の間に目に見えるようになることであり得る。また、この問題は本発明に従う方法により削減される。該マーキングはまたより耐磨耗性である。他の利点は、下記においてより詳細に述べられるであろうように、該方法は、他の添加剤、例えば、着色剤と組合せると否にかかわらず化合物(I)の選択により非常に多くの異なる態様を可能にすることである。

30

【0008】

国際特許出願公開第9831018号公報は、レーザー照射により、成形品、とりわけ、可逆的書き換え可能光メモリーに蛍光マーキングを施与する方法を開示している。この方法において、マークし得るポリマー組成物から成るコーティングは溶液から成形品に施与され、その後、該成形品はレーザーによりマークされる。ポリマー組成物は、蛍光マーキングがレーザーにより作られ得るところの特定の添加剤と組み合わされた特定のポリエステルを含む。該マーキングは可逆性であり、これは、それらが太陽光に曝されると徐々に消失し、かつそれらがポリエステルのガラス転移温度を超える加熱により完全に消滅され得ることを意味する。

40

【0009】

米国特許第4871714号明細書は、安全目的のために不可逆でありかつ肉眼では見えないところのマーキングを成形品に施与する方法を開示している。この方法において、目に見えないUV蛍光コーティングが、熱伝達技術により安全マーキングとして成形品に添

50

付される。

【0010】

上記の公知の方法の主要な欠点は、予め形成された成形品にコーティングを施与することが格別面倒かつ高価であることである。該コーティングは耐磨耗性ではなく、このことは、そのコーティング及びそれに施与されたマーキングが、少なくとも更なる処置なしに、使用の間に容易に損傷されるであろうことを意味する。他の主要な欠点は、成形品の表面性質及び機械的性質が該コーティングにより影響を受けることである。他の欠点は、該マーキングが、コーティングがまた容易に施与され得るところの領域、好ましくは、平らな表面にのみ実質的に容易に施与され得ることである。これらの欠点の故に、これらの方法はデータ保存デバイスにのみ実際に使用される。公知の方法は、複雑に形取られた実物的物品、例えば、とりわけ、種々の成形技術、例えば、射出成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形等により得られる種類の三次元的に形取られた成形品のために適していない。本発明に従う方法において、成形品はマーキング可能なポリマー組成物から少なくとも部分的に形成され、その後、マーキングが、任意の更なる前処理又は後処理なしにレーザーにより成形品の任意の箇所に直ちに施与され得る。マーキングは、成形品中に施与されかつ表面の頂部に施与されない。このことは、それが耐磨耗性でありかつ成形品の表面性質及び機械的性質が変化しないことを意味する。

10

【0011】

本発明に従う方法の一実施態様において、化合物Ⅰ及びⅠⅠは両方とも肉眼では見えない。この方法の利点は、それが、いかなるポリマーにおいても施与され得、かつとりわけまた、透明な適用、例えば、フィルム、ボトル、合成ガラス等に施与され得ることである。

20

【0012】

本発明に従う他の実施態様において、化合物Ⅰ及びⅠ又はⅠⅠは肉眼で見えるが、それらを識別することができない。その例は、レーザー照射により化合物ⅠⅠに転化されるところの着色された化合物Ⅰであり、ここで化合物ⅠⅠは、可視光において同一の色であるか又は殆ど差異のない色であり、そしてそれ故、化合物Ⅰと識別され得ないが、非可視光線により照射されたときに化合物Ⅰと色において相違し、そして従って、例えば、メタメリズム又はルミネセンスの結果としてコントラストを生ずる。

【0013】

更に他の実施態様において、化合物Ⅰ及びⅠⅠはそれ自体では肉眼で区別し得るが、それらはポリマー組成物中では肉眼で区別し得ない。これは、例えば、ポリマー組成物が、可視光線においてポリマー組成物の相違を隠すところのピグメント及び着色剤を含む故に可能である。

30

【0014】

肉眼では見えないマーキングは、400～700 nmの可視領域の外の波長で電磁放射を伴う照射（以下において、検出ライティングとまた呼ばれる）により目に見えるようにされ得る。化合物Ⅰ及びⅠⅠがUV又はIR光におけるルミネセンスのそれらの程度において相違する故に、それらは好ましくは目に見えるコントラストを示す。

【0015】

本発明に従う方法の他の実施態様において、化合物Ⅰはルミネセンスを示しかつ化合物ⅠⅠはルミネセンスを示さないか、又はより小さな程度でルミネセンスを示す。この方法において、ルミネセンスを示す化合物Ⅰはレーザー光線により破壊され、その結果として、それはもはやルミネセンスを示さず、そして検出は光ルミネセンス背景において暗いマーキングを現す。この実施態様の利点は、より多くの化合物Ⅰがこの方法における使用のために利用できることである。

40

【0016】

本発明に従うより好ましい実施態様において、化合物ⅠⅠはルミネセンスを示し、かつ化合物Ⅰはルミネセンスを示さないか又はより小さな程度でルミネセンスを示す。この実施態様において、検出ライティングが、暗い背景においてルミネセンスによる発光マーキングを現す。この利点は、マーキングがよりよいコントラストを有することである。他の利

50

点は、物体がランダム又は故意ではない検出ライティングの場合に完全にはルミネセンスを示さないことである。これは、他の理由のために検出光が生ずるところの環境において有利である。これはまた、安全コードの場合にとりわけ有利であり得る。何故ならば、そのとき、物体が目に見えないコードにより安全にされているかどうかを確立することはより困難だからである。

【0017】

本発明はまた、上記の方法に使用するために適しているポリマー組成物に関し、ここで、該組成物はポリマー及び化合物(I)を含み、かつ該化合物(I)は、400~700nmの可視領域の外の波長において電磁放射により照射されるときにのみ該ポリマー組成物中に目に見えるコントラストを生ずるところの化合物(II)にレーザー照射により不可逆的に転化され得る。 10

【0018】

本発明に従うポリマー組成物における化合物(I)は、好ましくは1,2-置換されたアルカン結合を有し、かつ該化合物(I)は、レーザー照射による1,2脱離反応において、ルミネセンスを示すアルケン化合物(II)に転化される。上記のように、この利点は、マーキングがその時検出ライティングの下においてのみルミネセンスを示すであろうことである。他の主要な利点は、そのような化合物は熱安定でありかつそれにもかかわらず、レーザー光線により転化され得ることであり、そしてそれは、例えば、射出成形により高温で成形されるところのポリマー組成物のためにそれらを非常に適するものにする。 20

【0019】

他の好ましい実施態様において、本発明に従うポリマー組成物における化合物(I)は多環式芳香族化合物である。そのような化合物は、UV光線により照射されるときルミネセンスを示し、かつレーザー光線によりルミネセンスを示さない化合物(II)に転化され得る。化合物Iは好ましくは、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ピレン、フルオロアンセン、スチルベン、ベンズアントラセン又はジフェニルポリエンを含む群から選ばれる化合物から誘導される。「誘導される」は、これらの分子が置換され得ることを意味すると理解される。

【0020】

ポリマー組成物はとりわけ、ポリマー成形品の製造においてビルダーとして使用するために意図されている。成形品は、通常高められた温度で、例えば、押出しにより、ブロー成形、圧縮成形、射出成形等により種々の様式で製造され得る。それ故、化合物Iは好ましくは、ポリマー組成物の少なくともおよそ加工温度まで熱安定である。好ましくは、成形品は、好ましくは射出成形によりポリマー組成物の熔融物から形成され、かつ該ポリマー組成物中のポリマーは熱可塑性であり、かつ化合物Iは、ポリマー組成物の少なくともおよそ熔融温度まで熱安定である。より好ましくは化合物Iは、ポリマー組成物の少なくとも熔融加工温度まで熱安定であり、そしてそれは通常、ポリマーの熔融温度を越えて約20~40である。 30

【0021】

本発明はまた、射出成形品の製造のために本発明に従うポリマー組成物を使用する方法及び本発明に従うポリマー組成物から全体的又は部分的に作られたマーキング可能な成形品に関する。 40

【0022】

目に見えないマーキングは、レーザーによりマーキング可能な成形品に施与され得る。レーザー設定は、化合物Iを化合物IIに転化することを促進する添加剤、例えば、ロイコダイ、(レーザー)光吸収物質等を組み合わせられているか否かにかかわらず化合物Iの性質に適應される。本発明に従う方法の大きな利点は、市販及び比較的安価なレーザー、例えば、1024nmNd/YAgレーザーが、ポリマー組成物に使用されるポリマーのタイプに全く関係なく使用され得ることである。マーキングされた成形品は、上記のようなポリマー組成物及び化合物IIを含むマーキングを含む。

【0023】

本発明に従うポリマー組成物はとりわけ、例えば、許可されていないコピー又は窃盗を防止するための安全適用に使用するために有利である。他の有用な適用は、製品及び/又は製造者情報を含む目に見えないマーキングを施与されたところの、本発明に従う成形品である。この情報は、例えば、品質保証、製品責任又はリサイクルのために種々の様式で使用され得る。廃棄物流は例えば、それらに施与されたコードに基づいて本発明に従うマーキングされた成形品を識別し、そして次いで、廃棄物流から選択的に取除くことによりきれいにされ得る。

【0024】

本発明に従うマーキング可能な成形品の他の有用な適用において、成形品は、例えば、更なる取付け、組立て及び/又は分配に関するプロセスインストラクションを含む。プロセスインストラクションの例は、電子部品のための接続ダイアグラム、ロジスティック情報、特定の顧客情報等である。

10

【0025】

本発明はまた製造方法に関し、ここで、製品要求がコンピューターに入れられ、それに基づいて、レーザーが続いて成形品にプロセスインストラクションを書き込み、その後、該成形品は更に、例えば、マーキングを自動的に読み取りかつ解釈すること及びプロセスインストラクションを実行するための設備を備えられた装置においてこれらのプロセスインストラクションに従って処理される。プロセスインストラクションが物品の最終使用の間に目に見えることは所望されない故に、好ましくは、本発明に従う目に見えないマークを付された成形品が使用される。この方法において製造方法はもはや中心的に制御されないが、その製造法において形成されるべき製品の一つ以上の部分におけるプロセスインストラクションにより制御される。これは、製造方法を非常に柔軟にする。この方法において、顧客の夫々の好みを許すことがより容易である。従って、顧客は、例えば、インターネットにより自らの夫々の好みを伝えることができ、そしてこの好みは次いで、プロセスインストラクションにコンピューター翻訳されかつポリマー成形品に目に見えないようにレーザーマーキングされ、その後、ユーザーのインストラクションにおいて顧客により指定された要請に従って、更なる製造がなされる。

20

【0026】

本発明は下記の実施例により更に説明される。

【0027】

30

【実施例】

【実施例1】

PBT(ポリブタジエンテレフタレート) Arnite(商標) T06 200に、青色ピグメント Ultramarijnblauw 26(Reckitt)及びトランススチルベンが加えられた。この組成物は溶融混合されて、均一なポリマー組成物を形成した。これは続いて、圧縮成形されて試験板が形成された。マーキングが次いで、355nmのダイオードポンプドNd/YaGレーザー(出力50mW、3kHz、100%アンペア数、焦点において、書込み速度182mm/秒、約300dpi)を使用して試験板に施与された。マーキングは、肉眼では試験板上に見ることはできなかった。366nmのUV光線においてマーキングはルミネセンスを示す下地にルミネセンスを示さない形状として目に見えるようになった。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 January 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/04223 A1(51) International Patent Classification: B41M 5/26, 3/14,
G06K 1/12, 5/00, G08K 3/01(74) Agents: DERKS, Wilhelmus, Hubertus, Petrus; DSM
Patents & Trademarks, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen
(NL).

(21) International Application Number: PCT/NL01/00524

(22) International Filing Date: 9 July 2001 (09.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
1015686 12 July 2000 (12.07.2000) NL(71) Applicant (for all designated States except US): DSM N.V.
[NL/NL], Herengracht 1, NL-6111 TE Heerlen (NL).(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GG, GL,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, NO, NZ, FI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): VAN DEN
EIJSHOUT, Wilhelmus, Hubertus, Antonius
[NL/NL], Kiestrichtstraat 13, NL-6132 SB Sittard (NL);
VAN DUJK, Saskia, Ingeborg [NL/NL]; Veldweerdstraat
22, NL-6215 JC Maastricht (NL); WESSELS, Esther
[NL/NL], Eisenhowerstraat 309, NL-6135 AS Sittard
(NL).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guide-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/04223 A1

(54) Title: IRREVERSIBLE APPLICATION OF AN INVISIBLE MARKING TO POLYMER MOLDINGS

(57) Abstract: The invention relates to a process for the irreversible application of a marking invisible to the naked eye to a polymer moulding with the aid of laser radiation. The invention also relates to polymer compositions suitable for this purpose and to invisibly markable and marked mouldings that are entirely or partly made of the polymer composition. Invisible markings are for example useful for security purposes, for example to prevent unauthorized copying. The moulding is entirely or partly made of a polymer composition containing a polymer and a compound (I), which compound through laser radiation can be irreversibly converted into a compound (II) that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400 to 700 nm.

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

IRREVERSIBLE APPLICATION OF AN INVISIBLE MARKING TO POLYMER MOULDINGS

5

The invention relates to a process for the irreversible application of a marking invisible to the naked eye to a polymer moulding with the aid of laser irradiation. The invention also relates to polymer compositions suitable for that purpose and to invisibly markable and marked mouldings made entirely or partly of the polymer composition. An invisible marking is useful for, for example, security purposes, for example to prevent unauthorized copying.

A similar process is known from FR 2755902 A1. This publication describes that a marking invisible to the eye can be applied to a polypropylene film using a laser so that, by choosing specific laser parameters, in particular the power, a change in the structure of the polymer material is obtained in the outer atom layers resulting in a marking invisible to the naked eye, but which becomes visible on being irradiated with suitably chosen electromagnetic radiation.

Within the context of the present application a marking invisible to the naked eye is understood to be a marking of such low contrast with its background, that a normal person will not see it without specific means under conditions of illumination with daylight or a similar light source, that is electromagnetic radiation of wavelengths essentially within the visible range of 400 to 700 nm.

The disadvantage of the aforementioned process is that it does not work for all polymer compositions. Only polypropylene is described in FR 2755902 A1 as an example. Where it does work at all, this process is moreover very laborious, because for each polymer composition one needs to determine the laser settings that will produce an invisible marking, and because in addition suitable electromagnetic radiation must be sought so as to reveal the marking. The required lasers, of which a large number of settings, such as the energy and wavelength, may be varied are very specialist and very expensive.

The aim of the invention is to provide a process that does not possess the aforementioned drawbacks, or possesses them to a lesser extent.

This aim is achieved with a moulding being entirely or partly made of a polymer composition containing a polymer and a compound (I), which

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

- 2 -

compound can be irreversibly converted through laser radiation into a compound (II) that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400 to 700 nm.

5 It has been found that the process according to the invention enables invisible markings to be applied in a predictable and reproducible manner, irrespective of the type of polymer material chosen. Another advantage is that by choosing an appropriate compound (I), whether or not in combination with auxiliary materials, the markings may be applied with the aid of the customary
10 cheaper lasers, for example with the aid of a 1064 or 532 Nd:YAG laser. Another advantage is that the polymer itself is not changed, which means that it is easier to make the markings invisible. Further, potential negative effects of local degradation of the polymer, e.g. (microscopic) foaming or changing of chemical resistance, are avoided. An indirect effect of local degradation with the known
15 technique may be that markings become visible during use of the moulding; also this problem is diminished with the process according to the invention. The markings are also more wear-resistant. Another advantage is that, as will be described in more detail below, the process allows a larger number of different embodiments via the choice of compound (I), whether or not in combination with
20 other additives such as colorants.

WO 9831018 A1 describes a process for the application, with the aid of laser radiation, of a fluorescent marking to a moulding, in particular a reversibly writable optical memory. In this process, a coating consisting of a markable polymer composition is applied from a solution to a moulding, after
25 which the moulding is marked with the aid of a laser. The polymer composition contains a specific polyester in combination with a specific additive on which fluorescent markings can be made with the aid of a laser. The markings are reversible, which means that they gradually disappear on exposure to sunlight, and that they can be entirely deleted through heating above the polyester's glass
30 transition temperature.

US 4871714 A discloses a process for the application of a marking to a moulding which, for security purposes, is irreversible and invisible to the naked eye. In this process, an invisible UV fluorescent coating is affixed to a moulding as a security marking by means of a thermal transfer technique.

35 The principal drawback of the aforementioned known processes is that applying a coating to a preformed moulding is exceptionally laborious and

expensive. The coating is not wear-resistant, which means that this coating and the marking applied in it will, at least without further measures, easily be damaged during use. Another major drawback is that the surface properties and the mechanical properties of the moulding are influenced by the coating. Another drawback is that the marking can in effect only be easily applied in areas where a coating can also be easily applied, preferably on a flat surface. Because of these drawbacks, these processes are actually used only in data storage devices. The known processes are not suitable for complexly shaped utilitarian objects, such as in particular three-dimensionally shaped mouldings of the kind obtained with various moulding techniques such as injection-moulding, compression-moulding, extrusion-moulding, blow-moulding, etc. In the process according to the invention the moulding is at least partly formed from the markable polymer composition, after which the marking can be immediately applied to any location on the moulding with the aid of a laser, without any further pre- or after-treatment. The marking is applied in the moulding material and not on top of the surface, which means that it is wear-resistant and the surface properties and mechanical properties of the moulding have not changed.

In one embodiment of the process according to the invention compounds I and II are both invisible to the naked eye. The advantage of this process is that it can be applied in any polymer, and in particular also in transparent applications such as films, bottles, synthetic glass, etc.

In another embodiment according to the invention compound(s) I and/or II are visible to the naked eye, but it is impossible to distinguish between them. An example of this is a coloured compound I that is by laser radiation converted into a compound II, which is of the same colour in visible light, or of a hardly contrasting colour, and can hence not be distinguished from compound I, but which when irradiated by non-visible light differs in colour from compound I and thus yields a contrast, for example as a result of metamerism or luminescence.

In yet another embodiment, compounds I and II are distinguishable to the naked eye per se, but they are not distinguishable to the naked eye in the polymer composition. This is for example possible because the polymer composition contains a pigment or colorant that masks the difference in the polymer composition in visible light.

The markings invisible to the naked eye may be made visible through irradiation with electromagnetic radiation at a wavelength outside the

visible range from 400 to 700 nm, hereinafter also called: detection lighting. Compounds I and II preferably show a visible contrast because they differ in their degree of luminescence in UV or IR light.

5 In another embodiment of the process according to the invention compound I luminesces and compound II does not luminesce, or luminesces to a lesser extent. In this process the luminescent compound I is destroyed by the laser light, as a result of which it no longer luminesces and detection reveals a dark marking on a light luminescent background. The advantage of this embodiment is that more compounds I are available for use in this process.

10 In a more preferable embodiment according to the invention compound II luminesces and compound I does not luminesce, or luminesces to a lesser extent. In this embodiment detection lighting reveals a luminescent light marking on a dark background. The advantage of this is that the marking has a better contrast. Another advantage is that the object does not luminesce completely in the case of random or unintentional detection lighting. This is advantageous in circumstances in which detection light occurs for other reasons. This may also be particularly advantageous in the case of security codes because it is then more difficult to establish whether the object is secured with invisible codes.

20 The invention also relates to a polymer composition that is suitable for use in the aforementioned process, the composition containing a polymer and a compound (I), which compound through laser radiation can be irreversibly converted into a compound (II) that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400 to 700 nm.

25 Compound (I) in the polymer composition according to the invention preferably has a 1,2-substituted alkane bond, which is in a 1,2 elimination reaction with the aid of laser radiation converted into a luminescent alkene compound (II). As described above, the advantage of this is that the marking will then luminesce only under detection lighting. Another major advantage is that such compounds are thermostable and may nevertheless be converted with the aid of laser light, which makes them extremely suitable for polymer compositions that are moulded at high temperatures, for example by means of injection-moulding.

35 In another preferred embodiment compound (I) in the polymer composition according to the invention is a polycyclic aromatic compound. Such a

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

- 5 -

compound shows luminescence, when radiated with UV light and can be converted into a non-luminescent compound (II) with the aid of laser light. Compound I is preferably derived from compounds chosen from the group comprising anthracene, phenanthrene, chrysene, pyrene, fluoroanthene, stilbene, 5 benzanthracene or diphenylpolyene. 'Derived' is understood to mean that these molecules may have been substituted.

The polymer composition is in particular intended for use as a builder in the production of polymer mouldings. The mouldings may be produced in different ways, usually at elevated temperature, for example by means of 10 extrusion, by blow-moulding, compression-moulding, injection-moulding, etc. Compound I is therefore preferably thermostable at least up to approximately the processing temperature of the polymer composition. Preferably, the moulding is formed from a melt of the polymer composition, preferably by means of injection-moulding, and the polymer in the polymer composition is a thermoplastic and 15 compound I is thermostable at least up to approximately the melting temperature of the polymer composition. More preferably compound I is thermostable at least up to the melt processing temperature of the polymer composition, which generally is some 20-40 degrees centigrade above the melting temperature of the polymer.

The invention also relates to the use of the polymer composition 20 according to the invention for the production of injection-mouldings and to a markable moulding entirely or partly made of a polymer composition according to the invention.

An invisible marking may be applied to the markable mouldings with the aid of a laser. The laser settings are geared to the properties of 25 compound I, whether or not in combination with additives that promote the conversion of compound I into compound II, such as leucodyes, (laser) light-absorbing substances and the like. The great advantage of the process according to the invention is that commercially available and relatively cheap lasers may be used, such as a 1024 nm Nd:YAG laser, more or less irrespective of the type of 30 polymer used in the polymer composition. The marked mouldings contain a polymer composition as described above and a marking containing compound II.

The polymer composition according to the invention is particularly advantageous for use in security applications, for example to prevent 35 unauthorized copying or theft. Another useful application is a moulding according to the invention to which has been applied an invisible marking containing product

and/or producer information. This information may be used in various ways, for example for quality assurance, for product liability or for recycling. A waste stream may for example be purified by identifying marked mouldings according to the invention, based on the code applied to them, and then selectively removing from the waste stream.

In another useful application of the markable moulding according to the invention, the moulding contains process instructions, for example relating to further installation, assembly and/or distribution. Examples of process instructions are connection diagrams for electronic components, logistic information, specific customer information and the like.

The invention also relates to a production process, wherein product requirements are entered in a computer, on the basis of which a laser subsequently writes process instructions on a moulding, after which the moulding is treated further according to these process instructions, for example in a device fitted with equipment for automatically reading and interpreting the marking and carrying out the process instructions. As it is not desirable for the process instructions to be visible during the object's final use, use is preferably made of an invisibly marked moulding according to the invention. In this way the production process is no longer controlled centrally, but by the process instructions on one or more parts of the product to be formed in that production process. This makes the production process very flexible. In this way, it is easier to allow for individual preferences of customers. Customers may thus communicate their individual preferences, for example via the Internet, which preferences are then computer-translated into process instructions and invisibly laser-marked on a polymer moulding, after which the further production takes place in accordance with the wishes specified by the customers in the user's instructions.

The invention will be further elucidated by the following example.

Example 1

To PBT (polybutadiene terephthalate) Amite® T06 200 was added the blue pigment Ultramarijnblauw 26 (Reckitt) and transstilbene. This composition was melt-mixed to form a homogeneous polymer composition, which was subsequently compression-moulded to form a test plate. A marking was then applied to the test plate using a 355 nm diode-pumped Nd:YAG laser (power 50 mW, 3 kHz, 100% amperage, in focus, writing speed 182 mm/sec, approx. 300 dpi). No marking was visible on the test plate with the naked eye. In UV light

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

- 7 -

of 386 nm the marking became visible as a non-luminescent shape on a luminescent ground.

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

- 8 -

CLAIMS

1. Process for the irreversible application of a marking invisible to the naked eye to a polymer moulding with the aid of laser radiation, characterised in
5 that the moulding is entirely or partly made of a polymer composition containing a polymer and a compound (I), which compound through laser radiation can be irreversibly converted into a compound (II) that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400
10 to 700 nm.
2. Process according to Claim 1, wherein compounds I and II are both invisible to the naked eye.
3. Process according to Claim 1, wherein compound(s) I and/or II is/are
15 visible to the naked eye but it is impossible to distinguish between the two.
4. Process according to Claim 1, wherein compounds I and II are indistinguishable to the naked eye per se, but the polymer composition contains a pigment or colorant that makes the distinction invisible in the polymer composition.
- 20 5. Process according to any one of Claims 1-4, wherein compounds I and II show a visible contrast because they differ in their degree of luminescence in UV or IR light.
6. Process according to Claim 5, wherein compound I luminesces and compound II does not, or does to a lesser extent.
- 25 7. Process according to Claim 5, wherein compound II luminesces and compound I does not, or does to a lesser extent.
8. Polymer composition suitable for use in a process according to Claims 1-7, containing a polymer and a compound (I), which compound through laser radiation can be irreversibly converted into a compound (II)
30 that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400 to 700 nm.
9. Polymer composition according to Claim 8, wherein compound (I) has a
35 1,2-substituted alkane bond, which is in a 1,2 elimination reaction with the aid of laser radiation converted into a luminescent alkene compound (II).

WO 02/04223

PCT/NL01/00524

- 9 -

10. Polymer composition according to Claim 8, wherein compound I is a polycyclic aromatic compound.
11. Polymer composition according to Claim 10, wherein compound I is derived from compounds chosen from the group comprising anthracene,
5 phenanthrene, chrysene, pyrene, fluoroanthene, stilbene, benzanthracene or diphenylpolyene.
12. Polymer composition according to any one of Claims 8-11, wherein compound I is thermostable at least up to approximately the processing temperature of the polymer composition.
- 10 13. Polymer composition according to Claim 12, wherein the polymer in the polymer composition is a thermoplastic and compound I is thermostable at least up to approximately the melting temperature of the polymer composition.
14. Use of a polymer composition according to any one of Claims 8-13 for the
15 production of injection-mouldings.
15. Markable moulding entirely or partly made of a polymer composition according to any one of Claims 8-13.
16. Marked mouldings containing a polymer composition according to any one of Claims 8-13 and a marking containing compound II.
- 20 17. Marked mouldings according to Claim 16, wherein the marking contains information about the moulding.
18. Marked mouldings according to Claim 17, wherein the information contains process instructions.
19. Device for treating a marked moulding according to Claim 17 or 18,
25 characterised in that it is fitted with equipment for automatically reading and interpreting the process instructions and for treating the marked moulding according to these instructions.
20. Process for the production of articles in a multi-step process, wherein process instructions are laser-written on one or more components of the
30 article, after which the instructions are automatically read in a subsequent process step and the process step is carried out according to these instructions.
21. Process according to claim 20, wherein the process instructions are generated in response to individual preferences of customers.

35

WO 02/04223

- 10 -

PCT/NL01/00524

22. Process for purifying a waste stream, wherein marked mouldings according to any one of Claims 16-18 are identified on the basis of the information applied to them and are selectively separated from the waste stream.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No. PCT/NL 01/00524
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41N5/26 B41M3/14 G06K1/12 G06K5/00 C08K5/01		
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) IPC 7 B41N G06K C08K		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 755 902 A (SARL IND LASER PARTNER) 22 May 1998 (1998-05-22) cited in the application page 2, line 16 - page 4, line 31	1,8, 14-16, 19,20,22
A	WO 99 14043 A (NOCOP INT INC) 25 March 1999 (1999-03-25) page 4, line 10 - page 5, line 8 page 11, paragraph 3 - page 15, paragraph 2	1,8, 14-16, 19,20,22
A	WO 96 37369 A (HELLER HARRY GEORGE; VINCENT MARK JOHN (GB); BICC PLC (GB); UNIV C) 28 November 1996 (1996-11-28) the whole document	1,8, 14-16, 19,20,22
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document relevant 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(s) is/are 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 combinations being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October 2001		Date of mailing of the international search report 24/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5416 Patentium 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel (+31-70) 360-2340, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3015		Authorized officer Markham, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No
PCT/NL 01/00524

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2755902	A	22-05-1998	FR	2755902 A1	22-05-1998
WO 9914043	A	25-03-1999	US	6013601 A	11-01-2000
			AU	9378798 A	05-04-1999
			EP	1023165 A1	02-08-2000
			WO	9914043 A1	25-03-1999
			US	6140267 A	31-10-2000
WO 9637369	A	28-11-1996	AU	5769996 A	11-12-1996
			DE	69606032 D1	10-02-2000
			DE	69606032 T2	03-08-2000
			EP	0828614 A1	18-03-1998
			WO	9637369 A1	28-11-1996
			US	5916943 A	29-06-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ファン ディーク, サスキア, インゲボルグ
オランダ国, 6 2 1 5 ジェーシー マーストリヒト, フェルドヴェツェルトストラート 2

(72)発明者 ヴェッセルズ, エステル
オランダ国, 6 1 3 5 エーエス シッタード, エイセンホヴェルストラート 3 0 9

Fターム(参考) 2H111 HA14 HA23 HA32
4F073 AA32 BA23 BB01 CA46 EA75