



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월12일
(11) 등록번호 10-1155815
(24) 등록일자 2012년06월05일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08L 101/00 (2006.01) *C09B 67/16* (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01) *C09B 69/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7016349
(22) 출원일자(국제) 2005년01월13일
 심사청구일자 2010년01월13일
(85) 번역문제출일자 2006년08월14일
(65) 공개번호 10-2007-0004624
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000312
(87) 국제공개번호 WO 2005/068557
 국제공개일자 2005년07월28일
(30) 우선권주장
 JP-P-2004-00009870 2004년01월16일 일본(JP)
 JP-P-2004-00267600 2004년09월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
JP04220189 A*
JP2002212368 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문현
- (57) 대리인
 위혜숙, 주성민
- (73) 특허권자
 테크노 폴리머 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1-9-2
(72) 발명자
 가와까미, 가즈요시
 일본 104-0041 도쿄도 주오구 신또미 2초메 15방
5고 테크노폴리머 가부시키가이샤 내
 구리모토, 히데유끼
 일본 104-0041 도쿄도 주오구 신또미 2초메 15방
5고 테크노폴리머 가부시키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 15 항

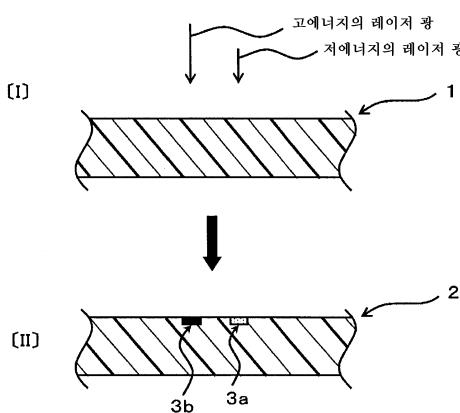
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제, 다색 발색 레이저마킹용 조성물 및 그것을 포함하는 성형품, 다색 마킹부착 성형품 및 레이저 마킹 방법**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 성형체의 다른 위치에 조사하여, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹 가능한 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제, 및 흑색 또는 암색계의 색의 바탕색을 나타내는 성형품의 표면에, 예를 들면 착색제에서 유래하는 유채색의 마킹 및 백색의 마킹을 형성할 수 있는 다색 발색 레이저 마킹용 중합체 조성물, 레이저 마킹 방법 및 다색 마킹 부착 성형품 등을 제공하는 것이다. 본 발명의 유채색 착색제는 시차 열 분석에 의해 360 ° 이상 590 ° 이하의 범위에서 발열 피크를 갖는다. 또한, 본 발명의 레이저 마킹용 조성물은 유채색 착색제, 레이저광의 수광에 의해 그 자체가 소멸 또는 변색되는 흑색 물질(카본 블랙 등) 및 중합체를 함유하며, 유채색 착색제 및 흑색 물질의 함유량은 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 각각 0.001 내지 3 질량부 및 0.01 내지 2 질량부이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

시미즈, 아끼라

일본 510-0883 미에肯 요까이찌시 도마리꼬야나기
쵸 4-6 저팬컬러링 가부시끼가이샤 내

고사까이, 도시유끼

일본 510-0883 미에肯 요까이찌시 도마리꼬야나기
쵸 4-6 저팬컬러링 가부시끼가이샤 내

이시다, 미오

일본 227-0033 가나가와肯 요코하마시 아오바구
가모시다초1000반지 가부시끼가이샤 미쓰비시 가
가꾸 가가꾸 기쥬츠 쟁큐센터 내

특허청구의 범위

청구항 1

레이저광 조사시 피조사물에 대한 에너지량이 2가지 이상의 다른 에너지량이 되도록 피조사물의 표면의 다른 위치에 동일 파장의 레이저 광을 다른 조사 조건에서 조사하거나, 또는 파장이 다른 레이저 광을 조사함으로써 각 위치가 2가지 이상의 다른 색조로 마킹되는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물이며,

유채색 착색제, 레이저광의 수광에 의해 그 자체가 소멸 또는 변색되는 흑색 물질 및 중합체를 함유하고,

상기 유채색 착색제가 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피롤 골격, 디옥사진 골격, 퀴나크리돈 골격, 퀴노프탈론 골격, 페릴렌 골격, 및 유기 색소 골격에 구리, 니켈, 코발트 또는 아연 이온이 배위된 금속 착체 골격으로부터 선택되는 골격 중 1종 이상을 포함하며, 시차 열 분석에 의해 360 °C 이상 590 °C 이하의 범위에서 발열 퍼크를 갖고,

상기 유채색 착색제의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.001 내지 3 질량부이고, 상기 흑색 물질의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.01 내지 2 질량부이며,

상기 중합체가 (1) 폴리아세탈 수지, (2) 메타크릴산메틸 단량체 단위를 30 질량% 이상 포함하는 (공)중합체를 포함하는 아크릴계 수지, (3) 폴리아미드 수지, (4) 폴리우레탄 수지, (5) 고무질 중합체의 존재하에, 메타크릴산메틸을 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르, 방향족 비닐 화합물 및 시안화비닐 화합물을 포함하는 비닐계 단량체를 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지를 포함하고, 고무질 중합체 이외의 중합체 성분을 구성하는 단량체 단위 전체량에 대하여 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 포함하는 고무 강화 열가소성 수지, 및 (6) 고무질 중합체의 존재하에, 방향족 비닐 화합물 및 시안화비닐 화합물을 포함하는 비닐계 단량체를 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지와, 메타크릴산메틸을 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르, 방향족 비닐 화합물 및 시안화비닐 화합물을 포함하는 비닐계 단량체의 공중합체의 혼합물로서, 고무질 중합체 이외의 중합체 성분을 구성하는 단량체 단위 전체량에 대하여 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 단위를 30 질량% 이상 포함하는 고무 강화 열가소성 수지로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 열가소성 중합체를 함유하고,

상기 고무질 중합체는 폴리부타디엔, 부타디엔·스티렌 공중합체, 부타디엔·아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 이소부틸렌·이소프렌 공중합체로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 흑색 물질은 카본 블랙, 티탄 블랙 및 흑색 산화철로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체가 에폭시기를 갖는 아크릴계 중합체를 포함하는 열 경화성 중합체를 추가로 포함하고, 상기 열 경화성 중합체의 함유량이, 상기 열 가소성 중합체의 함유량을 100 질량부로 한 경우 0.01 내지 20 질량부인 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 추가로 난연제, 대전 방지제, 항균제, 충전제 및 금속성 안료로부터 선택되는 1종 이상의 기능성 부여제를 함유하고, 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우,

상기 난연제의 함유량은 1 내지 30 질량부이고,

상기 대전 방지제의 함유량은 0.5 내지 10 질량부이고,

상기 항균제의 함유량은 0.01 내지 10 질량부이고,

상기 충전제의 함유량은 1 내지 30 질량부이고,

상기 금속성 안료의 함유량은 0.1 내지 10 질량부인 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우, 추가로 백색계 물질을 0.001 내지 1 질량부 함유하는

다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우, 추가로 백색계 물질을 0.001 내지 1 질량부 함유하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 다색 발색 레이저 마킹용 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 7

레이저광 조사시 피조사물에 대한 에너지량이 2가지 이상의 다른 에너지량이 되도록, 제6항에 기재된 성형품의 표면의 다른 위치에 동일 파장의 레이저 광을 다른 조사 조건에서 조사하거나, 또는 파장이 다른 레이저 광을 조사함으로써 각 위치를 2가지 이상의 다른 색조로 마킹하는 것을 특징으로 하는, 다색 마킹된 성형품의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 파장이 다른 레이저 광을 사용하고, 파장이 1,064 nm인 레이저광 및 파장이 532 nm인 레이저 광을 조사하는, 다색 마킹된 성형품의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 백색 및 유채색을 포함하는 다색으로 레이저 마킹하는, 다색 마킹된 성형품의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 마킹부의 적어도 1개소를 발포시키는, 다색 마킹된 성형품의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 백색은 상기 레이저광의 조사에 의한 상기 중합체의 발포에서 유래하는 백색인, 다색 마킹된 성형품의 제조 방법.

청구항 12

레이저광 조사시 피조사물에 대한 에너지량이 2가지 이상의 다른 에너지량이 되도록, 제6항에 기재된 성형품의 표면의 다른 위치에 동일 파장의 레이저 광을 다른 조사 조건에서 조사하거나, 또는 파장이 다른 레이저 광을 조사하여 각 위치가 2가지 이상의 다른 색조로 마킹된 것을 특징으로 하는, 다색 마킹된 성형품.

청구항 13

제12항에 있어서, 백색 및 유채색을 포함하는 다색으로 레이저 마킹된, 다색 마킹된 성형품.

청구항 14

제12항에 있어서, 마킹부의 적어도 1개소는 발포된 것인, 다색 마킹된 성형품.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 백색은 상기 레이저광의 조사에 의한 상기 중합체의 발포에서 유래하는 백색인, 다색 마킹된 성형품.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제, 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 및 그것을 포함하는 성형품, 다색 마킹 부착 성형품 및 레이저 마킹 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 유채색 착색제를 포함하는 성형품에 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사한 경우, 착색제에서 유래하는 유채색을 포함하는 2가지 이상의 다른 색조의 마킹을 선명하게 형성할 수 있는 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제에 관한 것이며, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹되는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 및 그것을 포함하는 성형품, 다색 마킹 부착 성형품 및 레이저 마킹 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수지 등의 조성물을 포함하는 성형품의 표면에, 간편할 뿐만 아니라 고속으로 원하는 색의 문자, 기호 및 도안 등의 마크를 부여하는 기술로서, 레이저 마킹 방법이 주목받고 있다(일본 특허 공개 (평)5-92657호 공보 참조). 특히, 최근 마킹의 색을 다양화시키는 기술도 개발되어 있는데, 예를 들면 레이저광의 흡수에 의해 변색 또는 탈색되는 물질과 레이저광의 영향을 받기 어려운 색소 물질을 함유하는 성형품에 레이저광을 조사하는 방법(일본 특허 공개 (평)6-297828호 공보 및 일본 특허 공개 (평)8-127175호 공보 참조), 열 가소성 유기 중합체, 광물성 흑색 안료 및 착색제로 이루어지는 합성 수지 성형 재료에 레이저광을 조사하는 방법(일본 특허 공개 (평)7-165979호 공보 참조) 등이 개시되어 있다.

[0003] 그러나, 어떠한 방법도 마킹 부분이 단색이기 때문에, 가시성 또는 디자인이 매우 한정되어 있다.

[0004] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)5-92657호 공보

[0005] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 (평)6-297828호 공보

[0006] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 (평)8-127175호 공보

[0007] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 (평)7-165979호 공보

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 행해진 것이다. 즉, 본 발명은 흑색 또는 암색(暗色)계의 바탕색을 나타내는 성형품의 표면에, 착색제에서 유래하는 유채색을 포함하는 2가지 이상의 다른 색조의 마킹을, 또한 착색제에서 유래하는 유채색 및 백색계의 색이 선명한 마킹을 형성하기 위해, 성형품에 함유시키는 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제, 또는 상기 마킹을 형성할 수 있는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 및 그것을 포함하는 성형품, 다색 마킹 부착 성형품 및 레이저 마킹 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해, 착색제의 열적 성질, 흑색 물질 및 조사하는 레이저광의 에너지와 발색성의 관계 등에 대하여 검토한 결과, 하기 구성의 다색 발색 레이저 마킹용 중합체 조성물에 대하여, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조로 선명하게 마킹되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명의 요지는 이하와 같다.

[1] 유채색 착색제, 레이저광의 수광(受光)에 의해 그 자체가 소멸 또는 변색되는 흑색 물질 및 중합체를 함유하는 성형품에, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사하여, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹을 하기 위한 유채색 착색제이며, 상기 유채색 착색제가 시차 열 분석에 의해 360 °C 이상 590 °C 이하의 범위에

서 발열 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제.

[0012] [2] 상기 [1]에 있어서, 상기 유채색 착색제가 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피를 골격, 디옥사진 골격, 퀴나크리돈 골격, 퀴노프탈론 골격, 페릴렌 골격 및 금속 착체 골격으로부터 선택되는 골격 중 1종 이상을 포함하는 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제.

[0013] [3] 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹되는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물이며, 유채색 착색제, 레이저광의 수광에 의해 그 자체가 소멸 또는 변색되는 흑색 물질 및 중합체를 함유하고, 상기 유채색 착색제의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.001 내지 3 질량부이며, 상기 흑색 물질의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.01 내지 2 질량부인 것을 특징으로 하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0014] [4] 상기 [3]에 있어서, 상기 유채색 착색제가 시차 열 분석에 의해 360 °C 이상 590 °C 이하의 범위에서 발열 피크를 갖는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0015] [5] 상기 [4]에 있어서, 상기 유채색 착색제가 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피를 골격, 디옥사진 골격, 퀴나크리돈 골격, 퀴노프탈론 골격, 페릴렌 골격 및 금속 착체 골격으로부터 선택되는 골격 중 1종 이상을 포함하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0016] [6] 상기 [3]에 있어서, 상기 중합체가 고무질 중합체의 존재하에 (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 비닐계 단량체를 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지, 또는 이 고무 강화 공중합 수지와 비닐계 단량체의 (공)중합체의 혼합물을 포함하는 고무 강화 열 가소성 수지를 포함하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0017] [7] 상기 [3]에 있어서, 상기 중합체가 열 가소성 중합체 및 열 경화성 중합체를 포함하며, 이 열 경화성 중합체의 함유량이 상기 열 가소성 중합체의 함유량을 100 질량부로 한 경우 0.01 내지 20 질량부인 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0018] [8] 상기 [3]에 있어서, 상기 흑색 물질이 카본 블랙, 티탄 블랙 및 흑색 산화철로부터 선택되는 1종 이상인 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0019] [9] 상기 [3]에 있어서, 추가로 난연제, 대전 방지제, 항균제, 충전제 및 금속성 안료로부터 선택되는 1종 이상의 기능성 부여제를 함유하고, 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우, 난연제의 함유량이 1 내지 30 질량부이고, 대전 방지제의 함유량이 0.5 내지 10 질량부이고, 항균제의 함유량이 0.01 내지 10 질량부이고, 충전제의 함유량이 1 내지 30 질량부이고, 금속성 안료의 함유량이 0.1 내지 10 질량부인 다색 발색 레이저 마킹용 조성물.

[0020] [10] 상기 [3]에 따른 다색 발색 레이저 마킹용 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

[0021] [11] 상기 [6]에 따른 다색 발색 레이저 마킹용 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

[0022] [12] 상기 [7]에 따른 다색 발색 레이저 마킹용 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

[0023] [13] 상기 [9]에 따른 다색 발색 레이저 마킹용 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

[0024] [14] 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 상기 [10]에 따른 성형품에 조사하여, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹하는 것을 특징으로 하는 레이저 마킹 방법.

[0025] [15] 상기 [14]에 있어서, 저에너지의 레이저광의 파장과 고에너지의 레이저광의 파장의 차가 100 nm 이상인 레이저 마킹 방법.

[0026] [16] 상기 [15]에 있어서, 저에너지의 레이저광의 파장이 1,064 nm이고, 고에너지의 레이저광의 파장이 532 nm인 레이저 마킹 방법.

[0027] [17] 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 상기 [10]에 따른 성형품에 조사하여, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹된 것을 특징으로 하는 다색 마킹 부착 성형품.

[0028] [18] 상기 [17]에 있어서, 백색 및 유채색을 포함하는 다색으로 레이저 마킹된 다색 마킹 부착 성형품.

[0029] [19] 상기 [18]에 있어서, 마킹부의 적어도 1개소는 발포된 것인 다색 마킹 부착 성형품.

[0030] <발명의 효과>

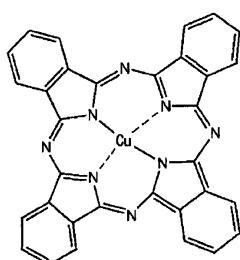
본 발명에 따르면, 유채색 착색제, 특정한 흑색 물질 및 중합체를 포함하는 성형품(조성물)에 대하여, 다른

에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 간편할 뿐만 아니라 고속으로 다채로운 색조의 마킹을 선명하게 형성할 수 있다. 따라서, 개인용 컴퓨터, 게임기 및 전자 계산기 등의 키보드, 차, 가전 제품 및 전화 등의 버튼, 케이스 등의 플라스틱 제품 등에 원하는 문자, 기호 및 도안 등을 마킹할 수 있으며, 각종 표시 용도에 대한 전개가 기대된다. 특히, 본 발명의 레이저 마킹 방법에 따르면, 흑색 또는 암색계의 바탕색을 나타내는 성형품의 표면에, 백색 또는 백색에 가까운 색으로 발색된 마킹을 형성하는 것도 가능하기 때문에, 식별 및 해독하기 매우 쉬운 표시를 형성할 수 있다. 또한, 레이저 마킹에 의해 얻어지는 표시는, 인쇄 등의 다른 방법으로 얻어지는 표시에 비해, 마킹부의 변형 및 마모 등이 발생하기 어렵고, 높은 시인성을 장시간 유지할 수 있는 등 내구성이 각별히 우수하다.

실시예

- [0309] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들의 실시예에 제한되지 않는다. 또한, 실시예 중의 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0310] [I] 유채색 착색제
- [0311] [I-1] 유채색 착색제의 종류 및 발열 피크 온도
- [0312] 이하에 나타내는 착색제에 대하여, 시차 열 분석에 의해 발열 피크 온도를 측정하였다. 측정 장치는 세이코 덴시사제 "TG-DTA320형(횡형로)"이다. 3 mg의 시료를 알루미늄제의 직경 5 mm×높이 2.5 mm의 접시형 용기에 균일하고 조밀하게 충전하고, 승온 속도를 10 °C/분으로 하여 공기 중에서 유속 200 mL/분으로 측정하였다. 또한, 측정 장치에서의 온도의 교정은 인듐 및 주석을 사용하여 행하였다. 또한, 중량의 교정은 실온하에 평형추를 사용하여 행하였으며, 추가로 옥살산칼슘을 사용하여 행하였다. 발열 피크 온도는, 승온 곡선에서의 최상 피크에 의해 결정하였다. 각 착색제의 승온 곡선을 도 5 내지 도 16에 도시한다.
- [0313] 발열 피크 온도의 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0314] (1) 구리프탈로시아닌 안료
- [0315] 레이저 산란법 입경 분포 측정 장치에 의한 평균 이차 입경이 7.1 μm인 β형 구리프탈로시아닌 안료(하기 화학식 XXII)를 사용하였다.

화학식 XXII

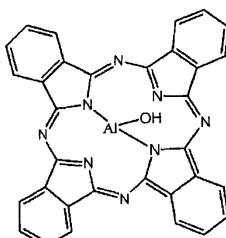


[0316]

[0317]

(2) 알루미늄프탈로시아닌 안료(하기 화학식 XXIII)

화학식 XXIII

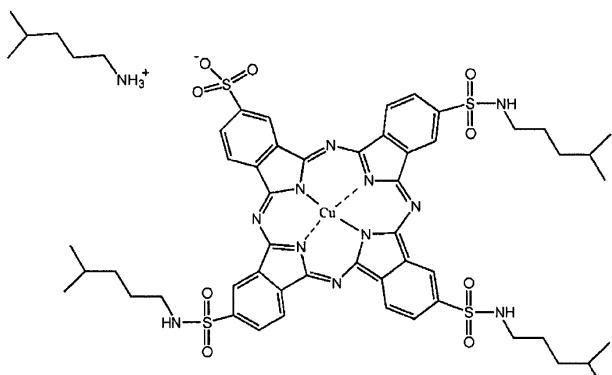


[0318]

[0319]

(3) 용제 가용형 구리프탈로시아닌 염료(하기 화학식 XXIV)

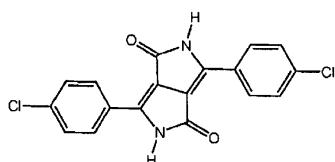
화학식 XXIV



[0320]

[0321] (4) 디케토피롤로파롤계 안료(하기 화학식 XXV)

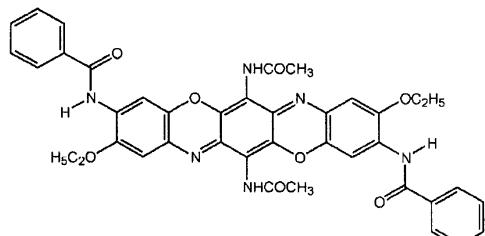
화학식 XXV



[0322]

[0323] (5) 디옥사진계 안료(하기 화학식 XXVI)

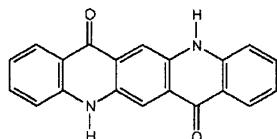
화학식 XXVI



[0324]

[0325] (6) 쿠나크리돈계 안료(하기 화학식 XXVII)

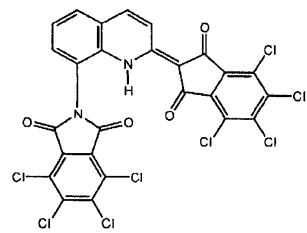
화학식 XXVII



[0326]

[0327] (7) 쿠노프탈린계 안료(하기 화학식 XXVIII)

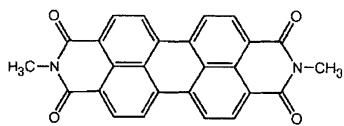
화학식 XXVIII



[0328]

[0329] (8) 폐릴렌계 안료(하기 화학식 XXIX)

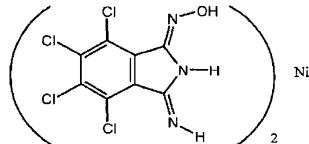
화학식 XXIX



[0330]

[0331] (9) 금속 착체계 안료(하기 화학식 XXX)

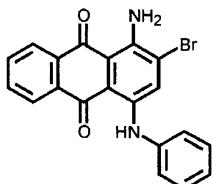
화학식 XXX



[0332]

[0333] (10) 안트라퀴논계 염료(하기 화학식 XXXI)

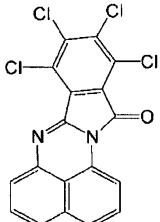
화학식 XXXI



[0334]

[0335] (11) 폐리논계 염료(하기 화학식 XXXII)

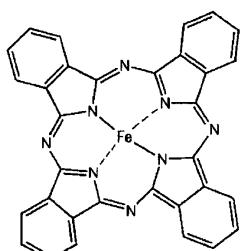
화학식 XXXII



[0336]

[0337] (12) 첼프탈로시아닌 안료(하기 화학식 XXXIII)

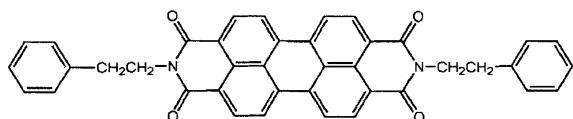
화학식 XXXIII



[0338]

[0339] (13) 폐릴렌 블랙(하기 화학식 XXXIV)

화학식 XXXIV



[0340]

표 1

유체색착색제		발열파크온도 (°C)	시차열분석시의시료량 (mg)
종류	색		
(1) β 형 구리프탈로시아닌 안료	청색	487	2.906
(2) 알루미늄프탈로시아닌 안료	녹색	581	2.946
(3) 용제 가용형 구리프탈로시아닌염료	청녹색	498	3.090
(4) 디케토페롤로페롤계 안료	적색	550	3.299
(5) 디옥사진계 안료	보라색	401	3.236
(6) 퀴나크리돈계 안료	보라색	559	2.819
(7) 퀴노프탈론계 안료	황색	550	3.020
(8) 페릴렌계 안료	적색	581	2.998
(9) 금속착체계 안료	적색	510	3.171
(10) 안트라퀴논계 염료	청색	없음	2.818
(11) 페리논계 염료	주황색	없음	2.978
(12) 첼프탈로시아닌계 안료	청색	357	-
(13) 페릴렌 블랙	흑색	602	3.016

[0341]

[I-2] 레이저 마킹용 조성물 및 이것을 사용한 성형품의 제조 및 그의 평가

[0343]

실시예 A-1

[0344]

상기 유체색착색제 (1) 0.2부, 흑색 물질(상품명 "미쓰비시 카본 #45", 미쓰비시 가가꾸사제) 0.1부 및 하기의 방법으로 얻은 고무 강화 공중합 수지 100부를 믹서에 의해 5분간 혼합한 후, 50 mm^3 압출기로 실린더 설정 온도 180 내지 220 °C에서 용융 혼련 압출하여, 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 충분히 건조하고, 사출 성형기(형명 "EC-60", 도시바 기까이사제)에 의해 평가용의 시험편(세로 80 mm , 가로 55 mm , 두께 2.5 mm)을 얻었다.

[0345]

레이저 마킹은 로핀·바젤사제 로핀 파워 라인 "E/SHG형" 및 동사제 레이저 마커 "RSM30D형"을 사용하여, 레이저광의 파장을 각각 532 nm 및 1,064 nm 로 하고, 각 레이저광을 시험편의 표면의 다른 위치에 조사하였다. 레이저광의 파장이 532 nm 일 때의 출력은 23 A, 주파수는 8 kHz, 주사 속도는 400 $\text{mm}/초$, 빔 직경은 30 μm 이며, 1,064 nm 일 때의 출력은 34 A, 주파수는 3 kHz, 주사 속도는 400 $\text{mm}/초$, 구경(口徑)은 2.0 mm 이다.

[0346]

각 조사부의 색을 관찰하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0347]

<고무 강화 공중합 수지의 제조>

[0348]

환류 냉각기, 온도계 및 교반기를 구비한 분리 플라스크에 이온 교환수 100부, 도데실벤젠솔폰산나트륨 1.5부, tert-도데실머캅탄 0.1부, 중량 평균 입경 2,400 Å의 폴리부타디엔 입자 15부(고형분 환산), 스티렌 4부, 아크릴로니트릴 2부 및 메타크릴산메틸 12부를 넣고, 교반하면서 승온시켰다. 원료 성분의 온도가 45 °C에 도달한 시점에, 에틸렌디아민 4아세트산나트륨 0.1부, 황산 제1철 0.003부, 포름알데히드나트륨술폭실레이트 2수화물 0.2부 및 이온 교환수 15부로 이루어지는 활성제 수용액, 및 디이소프로필벤젠히드로페옥시드 0.1부를 첨가하여, 중합 반응을 1 시간 동안 행하였다.

[0349]

그 후, 이온 교환수 50부, 도데실벤젠솔폰산나트륨 1부, tert-도데실머캅탄 0.1부, 디이소프로필히드로페옥시드 0.2부, 스티렌 23부, 아크릴로니트릴 7부 및 메타크릴산메틸 37부를 포함하는 중합 성분을 3 시간에 걸쳐서 연속적으로 첨가하고, 중합 반응을 계속하였다. 상기 중합 성분을 첨가 종료한 후, 교반을 1 시간 동안 행하고, 2,2-메틸렌-비스-(4-에틸렌-6-tert-부틸페놀) 0.2부를 첨가하여, 반응 생성물을 얻었다. 이어서, 이 반응 생성물을 포함하는 라텍스에 염화칼슘 2부를 투입하고, 중합체 성분을 응고시켜 응고물을 충분히 수세하였다. 그 후, 75 °C에서 24 시간 동안 건조하여, 백색 분말의 고무 강화 공중합 수지를 얻었다. 중합 전화율은 98.5 %, 그래프트율은 60 %, 극한 점도는 0.3 dL/g 이었다.

- [0350] 실시예 A-2
- [0351] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (2)를 사용하고, 배합량을 0.1부로 한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0352] 실시예 A-3
- [0353] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (3)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0354] 실시예 A-4
- [0355] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (4)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0356] 실시예 A-5
- [0357] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (5)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0358] 실시예 A-6
- [0359] 성형용 중합체로서 폴리아세탈 수지(상품명 "유피탈 F20-03N", 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱사제)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-5와 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0360] 실시예 A-7
- [0361] 성형용 중합체로서 폴리메타크릴산메틸 수지(상품명 "VH001", 미쓰비시 레이온사제)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-5와 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0362] 실시예 A-8
- [0363] 성형용 중합체로서 폴리아미드 수지(상품명 "NOVAMID1010", 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱사제)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-5와 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0364] 실시예 A-9
- [0365] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (6)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0366] 실시예 A-10
- [0367] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (7)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0368] 실시예 A-11
- [0369] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (8)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0370] 실시예 A-12
- [0371] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (9)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0372] 비교예 A-1
- [0373] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (10)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.
- [0374] 비교예 A-2
- [0375] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (11)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.

[0376] 비) 교예 A-3

[0377] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (12)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.

[0378] 비) 교예 A-4

[0379] 상기 유채색 착색제 (1) 대신에 유채색 착색제 (13)을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 A-1과 동일하게 하여 시험편을 제조하여 평가하였다. 그 결과를 표 2에 병기하였다.

표 2

	사용한 착색제	성형체의 색	레이저 마킹부의 색	
			532nm	1064nm
실시예	A-1 (1)	흑색	백색	청색
	A-2 (2)	흑색	백색	녹색
	A-3 (3)	흑색	백색	녹색
	A-4 (4)	흑색	백색	적갈색
	A-5 (5)	흑색	백색	보라색
	A-6 (5)	흑색	백색	보라색
	A-7 (5)	흑색	백색	보라색
	A-8 (5)	흑색	백색	보라색
	A-9 (6)	흑색	백색	보라색
	A-10 (7)	흑색	백색	황색
	A-11 (8)	흑색	백색	적색
	A-12 (9)	흑색	백색	적색
비교예	A-1 (10)	흑색	청색	청색
	A-2 (11)	흑색	적색	적색
	A-3 (12)	흑색	백색	흑록색
	A-4 (13)	흑색	적색	적색

[0380]

표 2로부터, 비교예 A-1 및 비교예 A-2에서는 시차 열 분석에 의한 발열 피크를 갖지 않기 때문에, 카본 블랙의 기화가 발생할 뿐, 다른 색조의 마킹이 형성되지 않았다. 비교예 A-3에서는 발열 피크의 온도가 360 °C 미만이기 때문에, 보다 저에너지의 레이저광이 조사되어도, 착색제에서 유래하는 마킹이 불충분하였다. 또한, 비교예 A-4에서는 발열 피크의 온도가 590 °C를 초과하기 때문에, 다른 색조의 마킹이 형성되지 않았다. 한편, 실시예 A-1 내지 12에서는 파장이 532 nm인 레이저광을 조사하면, 에너지가 높기 때문에 전부 백색 마킹을 형성할 수 있었으며, 파장이 1,064 nm인 레이저광을 조사하면, 착색제에서 유래하는 색의 마킹을 선명하게 형성할 수 있었다.

[0382] [II] 다색 발색 레이저 마킹용 중합체 조성물의 제조 및 평가

[0383] 하기의 각 성분을 사용하여, 다색 발색 레이저 마킹용 중합체 조성물을 제조하였다.

[0384] [II-1] 열 가소성 중합체

[0385] (1) 고무 강화 열 가소성 수지(고무 강화 수지)

환류 냉각기, 온도계 및 교반기를 구비한 분리 플라스크에, 초기 중합 성분으로서 폴리부타디엔 고무 라텍스를 고형분 환산으로 40부, 이온 교환수 65부, 로진산비누 0.35부, 스티렌 15부 및 아크릴로니트릴 5부를 투입하고, 그 후 피롤린산나트륨 0.2부, 황산 제1철 7수화물 0.01부 및 포도당 0.4부를 이온 교환수 20부에 용해한 용액을 첨가하였다. 이어서, 쿠멘히드로페옥시드 0.07부를 첨가하여 중합을 개시하고, 1 시간 동안 중합을 행하였다. 그 후, 인크리먼트(increment) 성분으로서 이온 교환수 45부, 로진산비누 0.7부, 스티렌 30부, 아크릴로니트릴 10부 및 쿠멘히드로페옥시드 0.01부를 2 시간에 걸쳐서 연속적으로 첨가하고, 추가로 1 시간에 걸쳐서 중합 반응을 완료시켜, 공중합체 라텍스를 얻었다. 이 공중합체 라텍스에 황산을 첨가하여 중합체 성분을 응고시키고, 수세 및 건조하여 고무 강화 공중합 수지 (P1)을 얻었다.

한편, 환류 냉각기, 온도계 및 교반기를 구비한 분리 플라스크에 이온 교환수 250부, 로진산칼륨 3.0부, 스티렌 40부, 아크릴로니트릴 15부, 메타크릴산메틸 45부 및 tert-도데실머캅탄 0.1부를 투입하고, 그 후 에틸렌 디아민사아세트산나트륨 0.05부, 황산 제1철 7수화물 0.002부 및 나트륨포름알데히드술포실레이트 0.1부를 이온 교환수 8부에 용해한 용액을 첨가하였다. 이어서, 디이소프로필벤젠히드로페옥시드 0.1부를 첨가하여 중합을 개시하고, 약 1 시간 동안 중합시켜 반응을 완료하였다. 얻어진 공중합체 라텍스에 황산을 첨가하여 중

합체 성분을 응고시키고, 수세 및 건조하여 공중합체 (P2)를 얻었다.

[0388] 상기 고무 강화 공중합 수지 (P1) 40 %와 상기 공중합체 (P2) 60 %를 혼합하고, 50 $\text{mm}\phi$ 압출기를 사용하며, 실린더 설정 온도 180 내지 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융 혼련 압출하여 고무 강화 열 가소성 수지(고무 강화 수지)를 펠릿으로서 얻었다.

[0389] (2) 폴리아세탈 수지(POM 수지)

[0390] 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱사제의 "유피탈 F20-03N"(상품명)을 사용하였다.

[0391] (3) 폴리메타크릴산메틸 수지(PMMA 수지)

[0392] 미쓰비시 레이온사제의 "아크리페트 VH001"(상품명)을 사용하였다.

[0393] (4) 폴리아미드 수지(PA 수지)

[0394] 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱사제의 "NOVAMID1010"(상품명)을 사용하였다.

[0395] (5) 폴리우레탄 수지(PU 수지)

[0396] 다이니찌 세이까사제의 "레자민 P2593"(상품명)을 사용하였다.

[0397] [II-2] 열 경화성 중합체

[0398] 닛본 유시사제의 에폭시기 함유 아크릴계 중합체 "마프루프 G-1005SA"(상품명)를 사용하였다.

[0399] [II-3] 유채색 착색제

[0400] 이하에 나타내는 착색제를 사용하였다. 또한, 상기와 동일한 조건으로 시차 열 분석에 의해 측정된 발열 피크 온도를 병기하였다.

[0401] (1) 착색제 (a)

[0402] 상기 [I-1] 에서의 (5) 디옥사진계 안료(보라색)를 사용하였다. 발열 피크 온도는 402 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0403] (2) 착색제 (b)

[0404] 상기 [I-1] 에서의 (4) 디케토피롤로피롤계 안료(적색)를 사용하였다. 발열 피크 온도는 550 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0405] (3) 착색제 (c)

[0406] 상기 [I-1] 에서의 (2) 알루미늄프탈로시아닌 안료(녹색)를 사용하였다. 발열 피크 온도는 581 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0407] (4) 착색제 (d)

[0408] 상기 [I-1] 에서의 (11) 폐리논계 염료(주황색)를 사용하였다. 발열 피크 온도는 없었다.

[0409] (5) 착색제 (e)

[0410] 상기 [I-1] 에서의 (10) 안트라퀴논계 염료(청색)를 사용하였다. 발열 피크 온도는 없었다.

[0411] [II-4] 흑색 물질

[0412] 미쓰비시 가가꾸사제의 카본 블랙 "미쓰비시카본 #45"(상품명)를 사용하였다.

[0413] [II-5] 백색 물질

[0414] 이시하라 산교사제의 이산화티탄 "CR-60-2"(상품명)를 사용하였다.

[0415] [II-6] 기능성 부여제

[0416] 난연제로서, 아사히 덴까사제의 "FP500"(상품명)을 사용하였다.

[0417] 또한, 금속성 안료로서 닛본 반가라스사제의 "메타사인"(상품명)을 사용하였다. 이 금속성 안료는 평균 입경 80 μm , 평균 종횡비 1.3인 유리 입자의 표면에 두께 약 100 nm의 무전해 은 도금막을 형성시켜 이루어지는 것이다.

[0418] 실시예 B-1 내지 20 및 비교예 B-1 내지 6

[0419] 상기 원료 성분을 사용하여, 표 3 내지 표 9에 기재된 배합 제제에 따라 각열 가소성 중합체 조성물을 제조하

였다. 즉, 각 원료 성분을 박서에 의해 5분간 혼합한 후, 50 mmΦ 압출기로 실린더 설정 온도 180 내지 220 °C에서 용융 혼련 압출여, 펠렛을 얻었다. 얻어진 펠렛을 충분히 건조하고, 사출 성형기(형명"EC-60", 도시바 기끼이사제)에 의해 평가용의 시험편(세로 80 mm, 가로 55 mm, 두께 2.5 mm)을 얻었다.

[0420] 레이저 마킹은 로핀·바젤사제 로핀 파워 라인 "E/SHG형" 및 동사제 레이저 마커 "RSM30D형"을 사용하여, 레이저광의 파장을 각각 532 nm 및 1,064 nm로 하고, 표 3 내지 표 9에 나타내는 각 조사 조건에 따라, 각 레이저광을 시험편의 표면의 다른 위치에 조사하였다.

[0421] 조사부의 색을 관찰하여, 그 결과를 표 3 내지 표 9에 병기하였다.

[0422] 이어서, 상기 시험편에 대하여 파장 532 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 백색 마킹부와, 상기 착색제를 포함하지 않는 배합으로 성형한 시험편에 대하여 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 백색 마킹부의 사이에서, 각 Lab값(L; 명도, a; 적색도, b; 황색도)을 측정하여, 하기 화학식에 따라 $\Delta E1$ 을 산출하였다. Lab의 측정 장치는 Gretag Macbeth사제, "Color-Eye 7000A"를 사용하였다.

[0423] <수학식 I>

$$\Delta E1 = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

[0425] 상기 수학식 I에서, L_1 , a_1 및 b_1 은 파장 532 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 백색 마킹부의 값이고, L_2 , a_2 및 b_2 는 상기 착색제를 포함하지 않는 배합으로 성형한 시험편에 대하여 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 백색 마킹부의 값이다. 이 $\Delta E1$ 이 작을 수록 백색도가 높다.

[0426] 또한, 상기 시험편에 대하여 파장 532 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 백색 마킹부, 및 동일한 시험편의 다른 위치에 대하여 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사했을 때에 형성된 유채색 마킹부의 각 Lab값을 측정하여 (후자를 L_3 , a_3 및 b_3 으로 함), 하기 화학식에 따라 $\Delta E2$ 를 산출하였다. 이 $\Delta E2$ 는 클수록 색조차가 명료하다.

[0427] <수학식 II>

$$\Delta E2 = \sqrt{(L_1 - L_3)^2 + (a_1 - a_3)^2 + (b_1 - b_3)^2}$$

[0429] 또한, 실시예 B-1에서 얻어진 유채색 및 백색의 각 마킹부의 단면을 투과형전자 현미경에 의해 촬영하여, 각각 도 17 및 도 18에 도시하였다.

표 3

		실시예			
		B-1	B-2	B-3	B-4
원료 (질량 성분 부)	증합체	고무 강화 수지	100	100	100
		POM 수지			100
	유채색 착색제	착색제 (a)	0.2		0.2
		착색제 (b)		0.2	
		착색제 (c)			0.1
평가	흑색 물질	카본 블랙	0.1	0.1	0.1
	레이저 광 조사전의 시험편의 색	흑색	흑색	흑색	흑색
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	백색	백색
		1064nm	보라색	적갈색	녹색
	ΔE1		1.0	1.0	1.0
	ΔE2		25.0	25.0	15.0
	532nm	출력 (A)	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		빔 직경 (μm)	30	30	30
레이저 조사 조건	1064nm	출력 (A)	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		구경 φ (mm)	2.0	2.0	2.0

五 4

		설시예			
		B-5	B-6	B-7	B-8
원료성분 (질량부)	중합체	고무 강화 수지			100
		PMMA 수지	100		
		PA 수지		100	
		PU 수지			100
	열 경화성 중합체				1.5
	유체 색 촉색제	착색제 (a)	0.2	0.2	0.2
평가	흑색 물질	카본 블랙	0.1	0.1	0.1
	레이저 광 조사전의 시험편의 색		흑색	흑색	흑색
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	백색	백색
		1064nm	보라색	보라색	보라색
	ΔE1		1.0	1.0	1.0
	ΔE2		20.0	20.0	20.0
레이저 광 조사 조건	532nm	출력 (A)	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		빔 직경 (μm)	30	30	30
	1064nm	출력 (A)	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		구경 φ (mm)	2.0	2.0	2.0

[0431]

五 5

			비교예		
			B-1	B-2	B-3
원 료 성 분 (질 량 부)	중합체	고무 강화 수지	100	100	100
	유체색 촉색제	착색제 (d)		0.2	
		착색제 (e)			0.2
평 가	흑색 물결	카본 블랙	0.1	0.1	0.1
	레이저 광 조사전의 시험편의 색		흑색	흑색	흑색
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	적색	청색
		1064nm	백색	적색	청색
	ΔE1		1.0	10.0	15.0
	ΔE2		1.5	1.5	2.0
레이저 광조사조건	532nm	출력 (A)	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		빔 직경 (μm)	30	30	30
	1064nm	출력 (A)	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		구경 φ (mm)	2.0	2.0	2.0

[0432]

표 6

			설시예			
			B-9	B-10	B-11	B-12
원료 성분 (질량부)	중합체	고무 강화 수지	100	100	100	100
	유채색 촉색제	착색제 (a)			0.2	0.2
		착색제 (e)	0.2	0.2		
	흑색 물질	카본 블랙	-	-	0.1	0.1
		티탄 블랙	0.5	-	-	-
		흑색 산화철	-	0.15	-	-
	기능성 부여제	난연제	-	-	10	-
		금속성 안료	-	-	-	0.5
평가	레이저 광 조사전의 시험편의 색		흑색	흑색	흑색	흑색
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	백색	백색	백색
		1064nm	청색	청색	보라색	보라색
	$\Delta E1$		1.0	1.0	1.0	1.0
	$\Delta E2$		18.0	18.5	20.0	21.0
레이저 광 조사 조건	532nm	출력 (A)	23	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400	400
		빔 직경 (μm)	30	30	30	30
	1064nm	출력 (A)	31	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400	400
		구경 ϕ (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0

[0433]

표 7

			설시예			
			B-13	B-14	B-15	B-16
원료 성분 (질량부)	중합체	고무 강화 수지	100	100	100	
		POM 수지				100
	유채색 촉색제	착색제 (a)	0.05			0.03
		착색제 (b)		0.03		
		착색제 (c)			0.01	
	흑색 물질	카본 블랙	0.1	0.1	0.1	0.1
	백색 물질	이산화티탄	1	1	1	1
	레이저 광 조사전의 시험편의 색		회색	회색	회색	회색
평가	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	백색	백색	백색
		1064nm	보라색	적갈색	녹색	보라색
	$\Delta E1$		1.0	1.0	1.0	1.0
	$\Delta E2$		18.0	17.0	12.0	16.0
	레이저 광 조사 조건	532nm	출력 (A)	23	23	23
			주파수 (kHz)	8	8	8
			주사 속도 (mm/초)	400	400	400
			빔 직경 (μm)	30	30	30
		1064nm	출력 (A)	31	31	31
			주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5
			주사 속도 (mm/초)	400	400	400
			구경 ϕ (mm)	2.0	2.0	2.0

[0434]

표 8

			실시예			
			B-17	B-18	B-19	B-20
원 료 성 분 (질 량 부)	중합체	고무 강화 수지			100	100
		PMMA 수지	100			
		PA 수지		100		
		열 경화성 중합체			1.3	
	유채색 착색제	착색제 (a)	0.03	0.03	0.03	
		착색제 (d)				0.05
	흑색 물질	카본 블랙	0.1	0.1	0.1	0.05
		티탄 블랙				0.1
	백색 물질	이산화티탄	1	1	1	0.5
평가	레이저 광 조사전의 시험편의 색	회색	회색	회색	회색	
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	백색	백색	백색
		1064nm	보라색	보라색	보라색	녹색
	ΔE1		1.0	1.0	1.0	1.0
	ΔE2		16.0	16.0	16.5	18.0
레이저 광 조사 조건	532nm	출력 (A)	23	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400	400
		빔 직경 (μ m)	30	30	30	30
	1064nm	출력 (A)	31	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400	400
		구경 ϕ (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0

[0435]

표 9

			비교예		
			B-4	B-5	B-6
원 료 성 분 (질 량 부)	중합체	고무 강화 수지	100	100	100
		착색제 (d)		0.03	
	유채색 착색제	착색제 (e)			0.03
		흑색 물질	카본 블랙	0.1	0.1
	백색 물질	이산화티탄	1	1	1
		레이저 광 조사전의 시험편의 색	회색	회색	회색
	레이저 마킹부의 색	532nm	백색	적색	청색
		1064nm	백색	적색	청색
	ΔE1		1.0	7.0	6.0
	ΔE2		1.5	2.0	1.5
레이저 광 조사 조건	532nm	출력 (A)	23	23	23
		주파수 (kHz)	8	8	8
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		빔 직경 (μ m)	30	30	30
	1064nm	출력 (A)	31	31	31
		주파수 (kHz)	5.5	5.5	5.5
		주사 속도 (mm/초)	400	400	400
		구경 ϕ (mm)	2.0	2.0	2.0

[0436]

표 5 및 표 9로부터, 비교예 B-1 및 비교예 B-4는 유채색 착색제를 함유하지 않는 조성물을 사용한 예이며, 백색의 마킹만이 얻어졌다. 비교예 B-2, B-3, B-5 및 B-6은 시차 열 분석에 의한 발열 피크를 갖지 않는 착색제를 사용한 예이고, 레이저광을 조사하여도 각 착색제에서 유래하는 색만이 얻어졌으며, ΔE1이 3보다도 크고, ΔE2가 3 미만이었다.

[0437]

한편, 실시예 B-1 내지 23은 ΔE1이 3 이하, ΔE2가 3 이상이었으며, 모두 레이저광의 조사에 의한 마킹이 선명하였다. 열 경화성 중합체를 포함하는 조성물을 사용한 실시예 B-8 및 B-19에서는, 각각 실시예 B-1 및 B-13 보다 떨어지지 않는 선명한 마킹이 얻어졌다.

[0438]

기능성 부여제로서 난연제를 사용한 실시예 B-11에서는, UL 94의 난연성은 V-2였으며, 선명한 마킹이 얻어졌다. 또한, 금속성 안료를 사용한 실시예 B-12에서는, 성형 외관이 광휘성이 우수한 금속 형태를 나타내었으

며, 마킹도 선명하였다.

산업상 이용 가능성

[0440] 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹용 중합체 조성물은 용이하게 흑색 또는 암색계의 바탕색을 나타내는 성형품으로 제조할 수 있으며, 이 성형품에 다른 에너지를 갖는 레이저광을 조사항으로써 2가지 이상의 다른 색조의 마킹을 선명하게 형성시키는 데 있어서 바람직하다. 따라서, 필름 및 시트 등의 박형 제품(건재용, 포장용 및 OA용 등), 개인용 컴퓨터, 키보드, 프린터, 팩시밀리, 전화기 및 휴대 전화 등의 하우징, 냉장고 및 세탁기 등의 가전 제품, 각종 용기 및 그의 마개, 전선 등의 피복재, 인쇄 배선판 또는 그에 탑재되는 전자 부품 등의 정밀 부품, 자동차의 내장 부품, 각종 파이프, 크레디트 카드 및 IC 카드 등의 카드류, 간판 및 표지 등의 외장재 등의 성형품에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[도 1] 본 발명의 레이저 마킹 방법을 나타내는 설명도이다.

[도 2] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

[도 3] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품의 다른 예를 도시하는 개략 단면도이다.

[도 4] Lab 표색계의 색입체를 도시한 도면이다.

[도 5] 실시예 [I-1] 에서의 (1) β 형 구리프탈로시아닌 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 6] 실시예 [I-1] 에서의 (2) 알루미늄프탈로시아닌 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 7] 실시예 [I-1] 에서의 (3) 용제 가용형 구리프탈로시아닌 염료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 8] 실시예 [I-1] 에서의 (4) 디케토피롤로피롤계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 9] 실시예 [I-1] 에서의 (5) 디옥사진계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 10] 실시예 [I-1] 에서의 (6) 퀴나크리돈계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 11] 실시예 [I-1] 에서의 (7) 퀴노프탈론계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 12] 실시예 [I-1] 에서의 (8) 페릴렌계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 13] 실시예 [I-1] 에서의 (9) 금속 치계 안료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 14] 실시예 [I-1] 에서의 (10) 안트라퀴논계 염료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 15] 실시예 [I-1] 에서의 (11) 폐리논계 염료의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 16] 실시예 [I-1] 에서의 (13) 폐릴렌 블랙의 시차 열 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[도 17] 실시예 B-1에서의 백색 마킹부의 단면을 나타내는 화상이다.

[도 18] 실시예 B-1에서의 유채색 마킹부의 단면을 나타내는 화상이다.

[0050] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

[0051] 1; 성형품

[0052] 2, 2a 및 2b; 다색 마킹 부착 성형품

[0053] 3a; 유채색 마킹부

[0054] 3b; 백색 마킹부

[0055] 4; 보호층

[0056] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0057] 이하, 본 발명의 실시의 형태에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시의 형태에 한정되지 않으며, 그의 요지의 범위 내에서 다양한 변형을 행하여 실시할 수 있다.

- [0058] 본 발명에 따른 다색 발색 레이저 마킹에 사용하는 유채색 착색제(이하, 간단히 "본 발명의 유채색 착색제"라고도 함)는 유채색 착색제, 특정한 흑색 물질 및 중합체를 함유하는 다색 발색 레이저 마킹용 조성물(이하, 간단히 "본 발명의 조성물"이라고도 함)을 포함하는 성형품에, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 성형품 표면에 2가지 이상의 다른 색조로 마킹하는 것이다.
- [0059] 본 발명에 따른 다색 발색 레이저 마킹의 발색 기구는, 판명되어 있지 않지만, 대체적으로 이하와 같은 현상에 기초하는 것으로 추정된다. 또한, 본 발명에 따른 다색 발색 레이저 마킹의 발색 기구는 하기의 기구로 한정되지 않는다.
- [0060] 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품에 레이저광을 조사하면, 레이저광의 에너지에 따라 흑색 물질의 소멸 및 변색 등, 유채색 착색제의 분해 및 비산 등이 발생한다. 여기서, 흑색 물질의 소멸(기화 등) 및 변색 등이 생긴 부분은 상대적으로 이들이 생기지 않은 부분에 비해, 흑색 물질 이외의 물질의 색이 강하게 나타난다. 또한, 유채색 착색제의 분해 및 비산 등이 생긴 부분은 이들이 생기지 않은 부분에 비해, 상대적으로 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색, 또는 백색이 된다. 이러한 색 변화가 생기는 정도는 조사한 레이저광의 에너지의 차이에 따라서 다르기 때문에, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹된다고 생각된다. 또한, 본 발명의 유채색 착색제는, 통상적으로 흑색 물질을 기화 및 변색시키는 에너지보다 높은 에너지에서 분해 및 비산 등을 일으키기 때문에, 예를 들면 흑색 또는 암색계의 바탕색을 나타내는 성형품에 대하여 저에너지의 레이저광이 조사되면, 그 조사부가 유채색 착색제의 영향이 강하게 나타난 색(이하, 간단히 "유채색 착색제에서 유래하는 색"이라고도 함)으로 발색하고, 고에너지의 레이저광이 조사되면, 그 조사부가 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색, 또는 백색으로 발색된 각 마킹을 각각 얻는 것이 가능해진다. 이상과 같이 하여, 레이저광 미조사부의 색(성형품의 바탕색)인 흑색 또는 암색계의 색 이외의 2가지 이상의 다른 색조로 마킹을 행할 수 있다고 생각된다.
- [0061] 1. 다색 발색 레이저 마킹용 유채색 착색제
- [0062] 본 발명의 유채색 착색제는, 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹의 우수한 성능을 방해하는 것이 아니면 특별히 한정되지 않는데, 이 착색제는 시차 열 분석에 의해 360°C 이상 590°C 이하의 범위에서 발열 피크를 갖는다. 이 발열 피크 범위의 하한 온도는 더욱 바람직하게는 380°C , 특히 바람직하게는 400°C 이고, 마찬가지로 상한 온도는 더욱 바람직하게는 585°C 이다. 발열 피크의 온도가 지나치게 낮으면, 저에너지의 레이저광을 조사한 경우, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹이 선명해지지 않는 경향이 있다. 한편, 발열 피크의 온도가 너무 높으면, 고에너지의 레이저광을 조사한 경우, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색의 마킹이 선명해지지 않는 경향이 있다. 또한, 시차 열 분석의 측정 조건은 실시예에 기재한 바와 같다.
- [0063] 본 발명의 유채색 착색제는 발열 피크의 온도가 상기 범위에 있으면, 2종 이상의 유채색 착색제를 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 유채색 착색제의 색은 흑색 및 백색 이외이면, 적색계, 황색계, 청색계, 보라색계 및 녹색계 등 특별히 한정되지 않는다. 또한, 안료 또는 염료일 수 있다.
- [0064] 시차 열 분석에 의한 발열 피크의 온도가 상기 범위에 있는 유채색 착색제의 예를 이하에 나타낸다. 괄호 내에는 각 착색제의 색의 일례를 나타낸다. 프탈로시아닌 골격을 갖는 안료 또는 염료(청색 내지 녹색), 디케토피롤로피롤 골격을 갖는 안료 또는 염료(주황색 내지 적색), 디옥사진 골격을 갖는 안료 또는 염료(보라색), 퀴나크리돈 골격을 갖는 안료 또는 염료(주황색 내지 보라색), 퀴노프탈론 골격을 갖는 안료 또는 염료(황색 내지 적색), 안트라퀴논 골격을 갖는 안료 또는 염료(황색 내지 청색), 페릴렌 골격을 갖는 안료 또는 염료(적색 내지 보라색), 페리논 골격을 갖는 안료 또는 염료(주황색 내지 적색), 금속 착체 골격을 갖는 안료 또는 염료(황색 내지 보라색), 인단트론계 안료(청색 내지 녹색), 트리알릴카르보늄계 안료(청색), 모노아조계 안료(황색 내지 녹색), 디스아조계 안료(황색 내지 녹색), 이소인돌리논계 안료(황색 내지 보라색), 티오인디고계 안료(적색 내지 보라색) 및 안트라피리돈계 염료(황색) 등이다. 이 중, 조성물(성형품)이 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피롤 골격, 디옥사진 골격, 퀴나크리돈 골격, 퀴노프탈론 골격, 안트라퀴논 골격, 페릴렌 골격 및 금속 착체 골격 등으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 유채색 착색제를 포함하는 경우에는, 흑색 또는 암색계의 바탕색을 나타내는 조성물(성형품)의 표면에, 유채색 착색제에서 유래하는 색을 포함하는 2가지 이상의 다른 색조의 마킹을 선명하게 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 그 중에서도 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피롤 골격, 디옥사진 골격, 퀴나크리돈 골격, 퀴노프탈론 골격, 페릴렌 골격 및 금속 착체 골격으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 유채색 착색제가 더욱 바람직하며, 프탈로시아닌 골격, 디케토피롤로피롤 골격 및 디옥사진 골격으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 유채색 착색제가 특

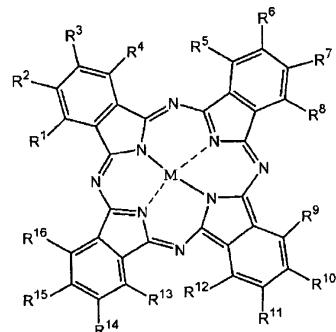
히 바람직하다.

[0065] 이하에 구체적으로 예시한다.

[0066] 1-1. 프탈로시아닌 골격을 갖는 유채색 착색제

[0067] 프탈로시아닌 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 안료 또는 염료이다.

화학식 I



[0068]

[0069] 식 중, M은 배위 금속 원자 또는 2개의 수소 원자이고, R¹ 내지 R¹⁶은 각각 독립적으로 임의의 관능기이다.

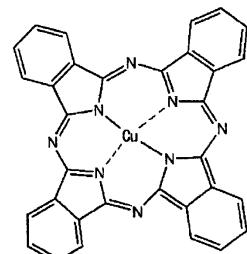
[0070] 상기 화학식 I에서, M은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 주석(Sn) 또는 2개의 수소 원자인 것이 바람직하며, 구리(Cu), 알루미늄(Al) 또는 아연(Zn)이 더욱 바람직하고, 구리(Cu) 또는 알루미늄(Al)이 특히 바람직하다. 또한, M이 금속인 경우, 할로겐 원자 및 OH 등의 배위자를 가질 수 있다.

[0071] 또한, 상기 화학식 I에서, R¹ 내지 R¹⁶은 비치환된 수소 원자; 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 할로겐 원자; 술폰산아미드기(-SO₂NHR) 및 -SO₃⁻ · NH₃R⁺ 등의 치환기(단, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기임)인 것이 바람직하며, R¹ 내지 R¹⁶ 중 복수의 인접하는 R이 연결되어 방향환을 형성한 기도 바람직하다. 특히 바람직하게는, 비치환된 수소 원자 또는 술폰산아미드기이다.

[0072] 프탈로시아닌 골격을 갖는 유채색 착색제로서, 바람직한 구조를 이하의 (1) 내지 (6)에 열거한다. 이 중, (1), (3) 및 (4)가 특히 바람직하다.

[0073] (1) 상기 화학식 I에서의 M이 Cu이고, R¹ 내지 R¹⁶이 비치환된 수소 원자인 구리프탈로시아닌 안료(하기 화학식 II).

화학식 II



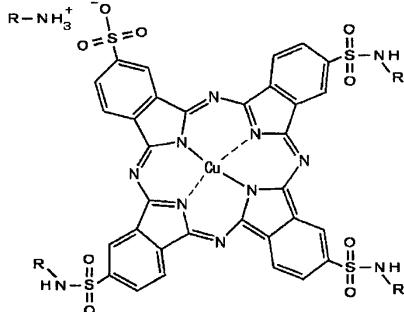
[0074]

[0075] 상기 구리프탈로시아닌 안료의 결정은 α 형 또는 β 형일 수 있다. β 형 구리프탈로시아닌 안료의 평균 이차 입경은 일반적으로, 20 μm 를 초과하고 30 μm 이하이지만, 본 발명에서는 그의 상한이 바람직하게는 20 μm , 보다 바람직하게는 10 μm 이고, 하한이 1 μm 이다. 또한, 평균 이차 입경은 레이저 산란법 입경 분포 측정 장치 등에 의해 측정할 수 있다.

[0076] (2) 상기 화학식 I에서의 M이 Cu이고, R¹ 내지 R¹⁶이 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자인 할로겐 함유 구리프탈로시아닌 안료. 또한, 할로겐 원자는 염소 원자 및 브롬 원자가 바람직하다.

- [0077] (3) 상기 화학식 I에서의 M이 Cu이고, R^1 내지 R^{16} 중 4 내지 8개, 바람직하게는 4개가 상기 술풀산아미드기 또는 $-SO_3^- \cdot NH_3^+$, 바람직하게는 술풀산아미드인 용제 가용형 구리프탈로시아닌 염료. 특히 바람직한 용제 가용형 구리프탈로시아닌 염료의 구조를 하기 화학식 III에 나타낸다.

화학식 III



[0078]

식 중, 각 R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

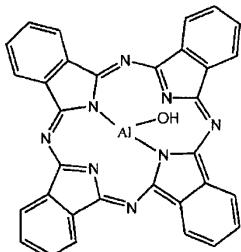
[0080]

상기 화학식 III에서, 각 R은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 8의 알킬기인 것이 특히 바람직하다.

[0081]

(4) 상기 화학식 I에서의 M이 Al이고, R^1 내지 R^{16} 이 비치환된 수소 원자인 알루미늄프탈로시아닌 안료. Al은 배위자로서 -OH 또는 -Cl을 갖는 것이 바람직하며, -OH를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 특히 바람직한 알루미늄프탈로시아닌 안료의 구조를 하기 화학식 IV에 나타낸다.

화학식 IV



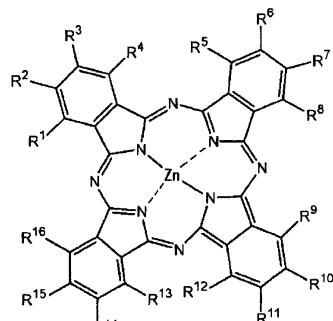
[0082]

(5) 상기 화학식 I에서의 M이 Sn이고, R^1 내지 R^{16} 이 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자인 주석프탈로시아닌 안료.

[0084]

(6) 상기 화학식 I에서의 M이 Zn이고, R^1 내지 R^{16} 이 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자인 아연프탈로시아닌 안료. 이 아연프탈로시아닌 안료의 구조를 하기 화학식 V에 나타낸다.

화학식 V



[0085]

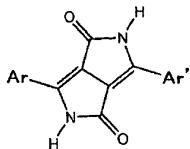
식 중, R^1 내지 R^{16} 은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자이다.

[0087] 아연프탈로시아닌 안료로서는, 상기 화학식 V에서의 R^1 내지 R^{16} 이 전부 수소 원자인 아연프탈로시아닌 안료가 특히 바람직하다.

[0088] 1-2. 디케토피롤로피롤 골격을 갖는 유채색 착색제

[0089] 디케토피롤로피롤 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 VI으로 표시되는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 통상적으로 안료이다.

화학식 VI



[0090]

식 중, Ar 및 Ar'는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족환이다.

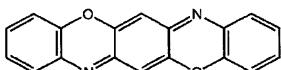
[0092] Ar 및 Ar'를 구성하는 방향족환은 방향족성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 5 또는 6원환의 단환 또는 2 내지 6 축합환을 포함하는 방향환이며, O, S 및 N 등의 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 구체적으로는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 플루오렌환, 피리딘환, 티오펜환, 피롤환, 푸란환, 벤조티오펜환, 벤조푸란환, 벤조피롤환, 이미다졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 카르바졸환, 티아졸환 및 디벤조티오펜환 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 6원환이 바람직하며, 6원환의 단환이 더욱 바람직하고, 벤젠환이 특히 바람직하다.

[0093] 상기 방향족환은 치환기를 갖는 것이 바람직하며, 바람직한 치환기로서는 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, 아미노기, $-NHCOR'$, $-COR'$ 및 $-COOR'$ (단, R'는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 12 이하의 (헤테로)아릴기임)를 들 수 있고, 이 중 할로겐 원자, 특히 염소 원자가 바람직하다.

[0094] 1-3. 디옥사진 골격을 갖는 유채색 착색제

[0095] 디옥사진 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 VII로 표시되는 골격을 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 통상적으로 안료이다.

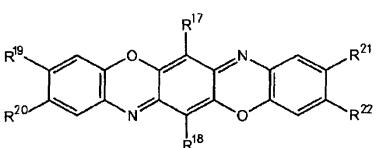
화학식 VII



[0096]

이 골격을 포함하는 착색제는 치환기를 갖는 화합물이거나, 갖지 않는 화합물일 수 있지만, 치환기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 치환기를 갖는 화합물의 구조는, 예를 들면 하기 화학식 VIII로 표시된다.

화학식 VIII



[0098]

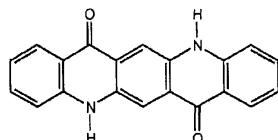
[0099] 식 중, R^{17} 내지 R^{22} 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, $-NHCOR'$ (단, R'는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 12 이하의 (헤테로)아릴기임), 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕실기이다.

[0100] 디옥사진 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 상기 화학식 VIII에서 치환기 R^{17} 및 R^{18} 을 갖는 것이 특히 바람직하다. R^{17} 및 R^{18} 은 할로겐 원자 또는 $-NHCOR'$ 가 바람직하며, $-NHCOR'$ 가 더욱 바람직하다. 또한, R^{19} 내지 R^{22} 는 할로겐 원자, $-NHCOR'$, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 및 탄소수 1 내지 12의 알콕실기 등이 바람직하며, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기 또는 $-NHCOR'$ 가 더욱 바람직하다.

[0101] 1-4. 퀴나크리돈 골격을 갖는 유채색 착색제

[0102] 퀴나크리돈 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 IX로 표시되는 골격을 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 통상적으로 안료이다.

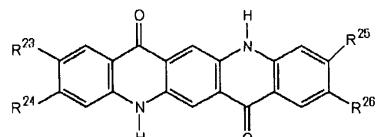
화학식 IX



[0103]

[0104] 이 골격을 포함하는 착색제는 치환기를 갖는 화합물이거나, 갖지 않는 화합물일 수 있지만, 치환기를 갖는 화합물의 구조는, 예를 들면 하기 화학식 X으로 표시된다.

화학식 X



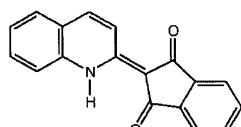
[0105]

[0106] 상기 화학식 X에서, 치환기는 R²³ 내지 R²⁶의 위치에 결합하는 것이 바람직하다. 바람직한 치환기로서는, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 들 수 있다.

[0107] 1-5. 퀴노프탈론 골격을 갖는 유채색 착색제

[0108] 퀴노프탈론 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 XI로 표시되는 골격을 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 안료 또는 염료이다.

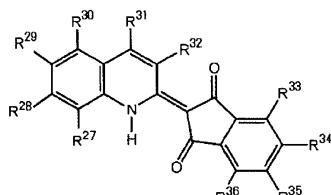
화학식 XI



[0109]

[0110] 이 골격을 포함하는 착색제는 치환기를 갖는 화합물이거나, 갖지 않는 화합물일 수 있지만, 치환기를 갖는 화합물의 구조는, 예를 들면 하기 화학식 XII로 표시된다.

화학식 XII



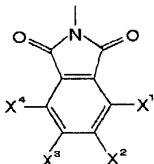
[0111]

[0112] 식 중, R²⁷ 내지 R³⁰은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기 또는 환 구조를 포함하는 기이고, R³¹은 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, 탄소수 5 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 1 내지 12의 알킬티오기, 탄소수 5 내지 12의 아릴티오기 또는 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴티오기이고, R³²는 비치환된 수소 원자 또는 히드록실기이고, R³³ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, -COOR' 또는 -CONR'₂(단, R'은 탄소수

1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 12 이하의 (헤톤)아릴기임)이다. 또한, R^{28} 및 R^{29} , R^{31} 및 R^{32} , R^{33} 및 R^{34} , R^{34} 및 R^{35} , R^{35} 및 R^{36} 은 각각 서로 연결되어 환을 형성할 수 있다.

[0113] 상기 화학식 XII에서, R^{27} 내지 R^{30} 이 환 구조를 포함하는 기인 경우, 이 기로서는 하기 화학식 XIII으로 표시되는 치환기를 들 수 있다.

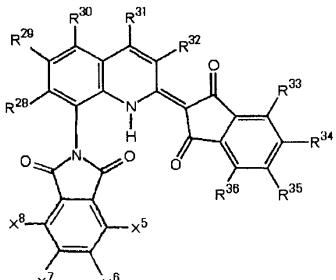
화학식 XIII



[0114] [0115] 식 중, X^1 내지 X^4 는 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자이다.

[0116] 상기 화학식 XII에서의 R^{27} 이 상기 화학식 XIII으로 표시되는 치환기인 경우의 착색제의 구조를, 하기에 화학식 XIV로서 나타낸다.

화학식 XIV



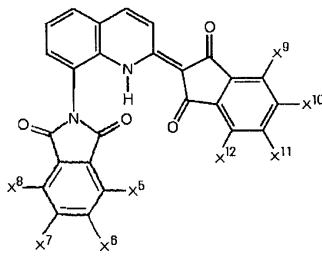
[0117] [0118] 식 중, R^{28} 내지 R^{36} 은 상기와 마찬가지이고, X^5 내지 X^8 은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자이다.

[0119] 상기 화학식 XIV로 표시되는 퀴노프탈론 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, R^{28} 내지 R^{30} 이 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕실기이고, R^{31} 및 R^{32} 가 비치환된 수소 원자이고, R^{33} 내지 R^{36} 이 할로겐 원자인 화합물이 바람직하다.

[0120] 보다 바람직한 착색제는, R^{28} 및 R^{29} 가 비치환된 수소 원자 또는 할로겐 원자이고, R^{30} 내지 R^{32} 가 비치환된 수소 원자이고, R^{33} 내지 R^{36} 이 할로겐 원자이고, X^5 내지 X^8 이 할로겐 원자인 화합물이다. 이 착색제는 통상적으로 안료이다.

[0121] 특히 바람직한 착색제는 R^{28} 및 R^{29} 가 비치환된 수소 원자이고, R^{30} 내지 R^{32} 가 비치환된 수소 원자이고, R^{33} 내지 R^{36} 이 할로겐 원자(X^9 내지 X^{12})이고, X^5 내지 X^8 이 할로겐 원자인 화합물이다(하기 화학식 XV 참조).

화학식 XV



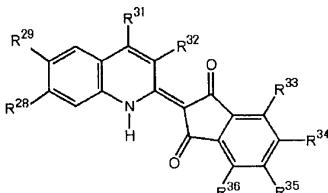
[0122]

[0123] 식 중, X^5 내지 X^{12} 는 각각 독립적으로 할로겐 원자이다.

[0124]

또한, 상기 화학식 XII에서, R^{27} 및 R^{30} 이 비치환된 수소 원자이고, R^{28} 및 R^{29} 가 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕실기인 화합물(하기 화학식 XVI 참조)은 통상적으로 염료이다.

화학식 XVI



[0125]

[0126] 식 중, R^{28} 및 R^{29} 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕실기이고, R^{31} 은 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, 탄소수 5 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 1 내지 12의 알킬티오기, 탄소수 5 내지 12의 아릴티오기 또는 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴티오기이고, R^{32} 는 비치환된 수소 원자 또는 히드록실기이고, R^{33} 내지 R^{36} 은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, $-COOR'$, $-CONR'_2$ (단, R' 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 12 이하의 (헤테로)아릴기임)이다. 또한, R^{28} 및 R^{29} , R^{31} 및 R^{32} , R^{33} 및 R^{34} , R^{34} 및 R^{35} , R^{35} 및 R^{36} 은 각각 서로 연결되어 환을 형성 할 수 있다.

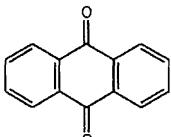
[0127]

1-6. 안트라퀴논 골격을 갖는 유채색 착색제

[0128]

안트라퀴논 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 XVII로 표시되는 골격을 포함하는 화합물을 들 수 있다. 이 착색제는 하기 골격 1개만을 포함하는 화합물일 수 있고, 2개 이상을 포함하는 화합물일 수 있다.

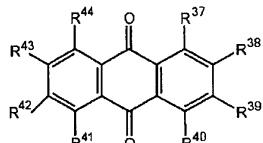
화학식 XVII



[0129]

[0130] 안트라퀴논 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 하기 화학식 XVIII로 표시되는 화합물, 상기 골격을 여러개 포함하는 화합물 및 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하며, 2개의 안트라퀴논 골격 및 2개의 아미노기를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

화학식 XVIII



[0131]

[0132] 식 중, R^{37} 내지 R^{44} 는 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자, 할로겐 원자, 아미노기, 히드록실기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕실기, 탄소수 5 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴기, $-NHR'$, $-NR'_2$, $-OR'$, $-SR'$, $-COOR'$ 또는 $-NHCOR'$ (단, R' 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 12 이하의 (헤테로)아릴기임)이다.

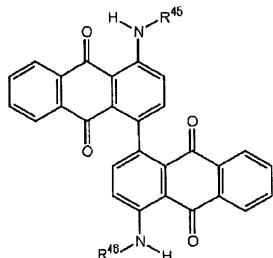
[0133]

상기 화학식 XVIII로 표시되는 화합물은 통상적으로 황색 내지 청색의 염료이다.

[0134]

또한, 2개의 안트라퀴논 골격 및 2개의 아미노기를 갖는 화합물로서는, 하기 화학식 XIX 및 화학식 XX로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이들의 화합물은 통상적으로 청색의 안료이다.

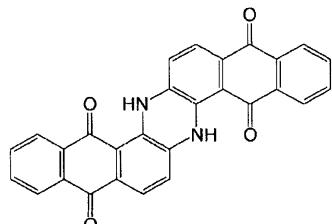
화학식 XIX



[0135]

[0136] 식 중, R^{45} 및 R^{46} 은 각각 독립적으로 비치환된 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 5 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 12의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 13의 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 13의 아릴카르보닐기 또는 탄소수 2 내지 13의 헤테로아릴카르보닐기이다.

화학식 XX



[0137]

[0138] 또한, 화학식 XX로 표시되는 화합물은 방향족환에 결합하는 수소 원자가 할로겐 원자 등으로 치환될 수 있다.

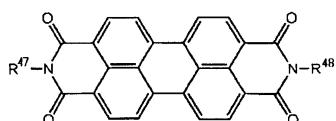
[0139]

1-7. 페릴렌 골격을 갖는 유채색 착색제

[0140]

페릴렌 골격을 갖는 유채색 착색제로는 예를 들면 하기 화학식 XXI로 표시되는 화합물을 들 수 있으며, 이 화합물은 통상적으로 안료이다.

화학식 XXI



[0141]

[0142] 식 중, R^{47} 및 R^{48} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 5 내지 12의 아릴기, 탄

소수 1 내지 12의 헤테로아릴기, -COR' 또는 -COOR'(단, R'은 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 12 이하의 (헤테로)아릴기임)이다.

[0143] 상기 화학식 XXI로 표시되는 폐릴렌 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, R⁴⁷ 및 R⁴⁸이 탄소수 1 내지 12의 알킬기인 착색제가 바람직하며, 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 착색제가 더욱 바람직하다.

[0144] 1-8. 금속 착체 골격을 갖는 유채색 착색제

[0145] 금속 착체 골격을 갖는 유채색 착색제로서는, 예를 들면 유기 색소 골격에 금속 이온이 배위된 화합물 등을 들 수 있다. 이 유기 색소 골격으로는 아조기를 갖는 것 및 아조메틴기를 갖는 것 등이 있으며, 아조기 또는 아조메틴기의 오르토 위치 또는 폐리 위치에 히드록실기, 아미노기 및 이미노기 등을 가질 수 있다. 금속 이온으로서는 구리, 니켈, 코발트 및 아연 등의 이온을 들 수 있다.

[0146] 2. 흑색 물질

[0147] 본 발명에 따른 흑색 물질은 레이저광의 수광에 의해 소멸 또는 변색되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 레이저광의 에너지에 의해 그 자체가 소멸 및 변색되어, 본 발명의 조성물 및 이것을 포함하는 성형품에서 레이저광의 수광부의 색이 흑색 물질 이외 성분의 색의 영향이 강하게 나타난 색이 되는 것일 수 있다. 또한, 이 흑색 물질의 "소멸"은 기화, 휘산(揮散) 또는 분해되어 흑색 물질이 존재하지 않게 되는 것을, "변색"은 물질의 적어도 일부 또는 모두가 분해 등에 의해 수광 전과 다른 색(바람직하게는 백색)이 되는 것(예를 들면, 흑색→수색(水色) 또는 백색)을 각각 의미한다. 또한, 흑색 물질의 "흑색"은 흑색을 포함하는 암색계의 색이고, 예를 들면 적색-흑색계(갈색-흑색계), 녹색-흑색계, 청색-흑색계, 보라색-흑색계 및 회색-흑색계 등의 흑색계의 색을 포함한다.

[0148] 상기 흑색 물질로서는, 예를 들면 폴리메타크릴산메틸 100 질량부 및 흑색 물질 0.1 질량부만을 포함하는 흑색 시험편에 대하여, 출력 31 A, 주파수 5.5 kHz, 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사한 경우, 조사부가 백색 또는 흑색 이외의 색으로 변색되는 것이 바람직하다.

[0149] 상기 흑색 물질은 무기 물질 또는 유기 물질일 수 있으며, 안료 또는 염료일 수 있고, 본 발명의 우수한 효과를 손상시키지 않는 한, 이들에 포함되지 않는 화합물 또는 광물 등을 포함할 수 있다. 상기 흑색 물질은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 흑색 물질로서는 카본 블랙, 티탄 블랙 및 흑색 산화철 등의 무기 안료, 흑연 및 활성탄 등을 들 수 있다. 이들 중에서 카본 블랙, 티탄 블랙 및 흑색 산화철과 같이, 후술하는 레이저광 조사에 의한 발포가 발생하기 쉬운 물질이 주성분인 것이 바람직하며, 특히 카본 블랙을 주성분으로 하는 것이 바람직하다.

[0150] 카본 블랙으로서는 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 및 퍼니스 블랙 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 카본 블랙의 평균 입경의 하한은 바람직하게는 0.1 nm, 더욱 바람직하게는 1 nm, 특히 바람직하게는 5 nm, 가장 바람직하게는 10 nm이고, 상한은 바람직하게는 1,000 nm, 더욱 바람직하게는 500 nm, 특히 바람직하게는 100 nm, 가장 바람직하게는 80 nm이다. 또한, 카본 블랙의 질소 흡착 비표면적의 하한은 바람직하게는 1 m²/g, 더욱 바람직하게는 5 m²/g, 특히 바람직하게는 10 m²/g, 가장 바람직하게는 20 m²/g이고, 상한은 바람직하게는 10,000 m²/g, 더욱 바람직하게는 5,000 m²/g, 특히 바람직하게는 2,000 m²/g, 가장 바람직하게는 1,500 m²/g이다.

[0151] 본 발명의 조성물(성형품)이 카본 블랙을 함유하는 경우, 레이저광이 조사되면 레이저광을 흡수하여 기화된다고 알려져 있다. 카본 블랙이 기화되어 없어지면, 레이저광 조사부의 색은 카본 블랙에서 유래하는 색(흑색 또는 암색)의 영향이 작아지거나 없어지며, 본 발명의 조성물(성형품)에 포함되는 카본 블랙 이외의 성분(혼합물)에서 유래하는 색의 영향이 강해져, 즉 유채색 착색제에서 유래하는 색으로 발색한다.

[0152] 티탄 블랙은 일반적으로, 이산화티탄을 환원하여 얻어지는 것이다. 티탄 블랙의 평균 입경의 하한은 바람직하게는 0.01 μm, 더욱 바람직하게는 0.05 μm, 특히 바람직하게는 0.1 μm이고, 상한은 바람직하게는 2 μm, 더욱 바람직하게는 1.5 μm, 특히 바람직하게는 1.0 μm, 가장 바람직하게는 0.8 μm이다.

[0153] 상기 티탄 블랙은 레이저광이 조사되면, 백색의 이산화티탄으로 변화된다고 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 조성물(성형품)이 티탄 블랙을 함유하는 경우, 카본 블랙을 함유하는 조성물(성형품)에 레이저광을 조사한 경우와 마찬가지로, 레이저광 조사부의 색은 흑색의 농도가 작아지거나 없어져, 유채색 착색제에서 유래하는 색으로 발색한다.

[0154] 또한, 흑색 산화철은 일반적으로 Fe₃O₄ 또는 FeO · Fe₂O₃으로 표시되는 철의 산화물이다. 흑색 산화철의 평균

입경의 하한은 바람직하게는 $0.01 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.05 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $0.1 \mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $0.3 \mu\text{m}$ 이고, 상한은 바람직하게는 $2 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $1.5 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $1.0 \mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $0.8 \mu\text{m}$ 이다.

[0155] 상기 흑색 산화철은 레이저광이 조사되면, 붉은빛을 띤 백색으로 변화된다고 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 조성물(성형품)이 흑색 산화철을 함유하는 경우, 카본 블랙 또는 티탄 블랙을 함유하는 조성물(성형품)에 레이저광을 조사한 경우 와 마찬가지로, 레이저광 조사부의 색은 흑색의 농도가 작아지거나 없어져, 유채색 착색제에서 유래하는 색으로 발색한다.

[0156] 3. 중합체

[0157] 본 발명에 따른 중합체(이하, "레이저 마킹용 중합체"라고도 함)는 레이저광의 조사에 의한 다색 발색을 방해하는 것이 아니면, 특별히 한정되지 않는다. 따라서, 열 가소성, 열 경화성, 광(가시광선 내지 자외선 이외에, 전자선 등도 포함함) 경화성 및 실온 경화성 등의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 수지, 엘라스토머, 중합체 열로이 및 고무 등 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기한 것들 중 1종으로 사용하거나, 이들에 속하지 않는 다른 중합체의 병용도 포함시켜 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 "경화성"의 중합체는 경화 후에 중합체가 되는 올리고머 등을 포함하는 것으로 한다.

[0158] 또한, 상기 경화성의 중합체 등의 경화의 시기는 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 조성물을 사용하여 성형품을 제조했을 때 및 이 성형품에 대하여 레이저광을 조사했을 때 등으로 할 수 있다. 또한, 상기 경화성의 중합체 등은 본 발명의 유채색 착색제 및 흑색 물질 등과 혼련하는 시점, 본 발명의 조성물로 한 시점, 및 성형품을 제조한 시점에서 경화하지 않을 수 있다. 이 경우, 미경화된 중합체 및 올리고머 등으로서, 상기 레이저 마킹용 중합체에 포함되게 한다.

[0159] 열 가소성 수지로서는 폴리스티렌, 스티렌·아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌·말레산 무수물 공중합체, (메트)아크릴산에스테르·스티렌 공중합체 및 ABS 수지 등의 스티렌계 수지; 고무 강화 열 가소성 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이오노머, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 환상 올레핀 공중합체 및 염소화폴리에틸렌 등의 올레핀계 수지; 폴리염화비닐, 에틸렌·염화비닐 중합체 및 폴리염화비닐리덴 등의 염화비닐계 수지; 폴리메타크릴산메틸(PMMA) 등의 (메트)아크릴산에스테르의 1종 이상을 사용한 (공)중합체 등의 아크릴계 수지; 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6 및 폴리아미드 6,12 등의 폴리아미드계 수지(PA); 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리아세탈 수지(POM); 폴리카르보네이트 수지(PC); 폴리아릴레이트 수지; 폴리페닐렌에테르; 폴리페닐렌슬리퍼드; 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리불화비닐리덴 등의 불소 수지; 액정 중합체; 폴리아미드, 폴리아미드아미드 및 폴리에테르아미드 등의 이미드계 수지; 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤 등의 케톤계 수지; 폴리술폰 및 폴리에테르술폰 등의 술폰계 수지; 우레탄계 수지; 폴리아세트산비닐; 폴리에틸렌옥시드; 폴리비닐알코올; 폴리비닐에테르; 폴리비닐부티랄; 폐녹시 수지; 감광성 수지; 생분해성 플라스틱 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 중에서 고무 강화 열 가소성 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드계 수지(PA), 폴리아세탈 수지(POM) 및 우레탄계 수지가 바람직하다. 또한, 상기 "고무 강화 열 가소성 수지"는, 고무질 중합체의 존재하에 비닐계 단량체를 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지 또는 이 고무 강화 공중합 수지와 비닐계 단량체의 (공)중합체의 혼합물을 포함하는 것 등이다.

[0160] 열 가소성 엘라스토머로서는 올레핀계 엘라스토머; 디엔계 엘라스토머; 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 등의 스티렌계 엘라스토머; 폴리에스테르계 엘라스토머; 우레탄계 엘라스토머; 염화비닐계 엘라스토머; 폴리아미드계 엘라스토머; 불소 고무계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0161] 중합체 열로이로서는 PA/고무 강화 열 가소성 수지, PC/고무 강화 열 가소성 수지, PBT/고무 강화 열 가소성 수지 및 PC/PMMA 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0162] 고무로서는 천연 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 스티렌·부타디엔 고무, 아크릴로니트릴·부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 부틸 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 염소화폴리에틸렌, 실리콘 고무, 에피크롤리드린 고무, 불소 고무 및 다황화 고무 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0163] 열 경화성, 광 경화성 및 실온 경화성 등의 경화성 중합체로서는, 아크릴계 수지(에폭시기를 갖는 아크릴계

중합체를 포함함), 에폭시 수지, 폐놀계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 알키드 수지, 빌라민 수지, 우레탄계 수지, 요소 수지, 실리콘 수지, 폴리아미드 수지, 비스말레이미드·트리아진 수지, 푸란 수지, 크실렌 수지, 구아나민 수지 및 디시클로펜타디엔 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들의 수지는 경화제 등을 포함하는 것일 수 있고, 자기 가교성의 중합체만을 포함하는 것일 수 있다. 이들 중에서, 에폭시기를 갖는 아크릴계 중합체가 바람직하다.

[0164] 또한, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체가 레이저광의 수광에 의해 발포되기 쉬운 중합체를 포함하는 경우에는, 레이저광의 조사에 의한 다색 발색이 보다 선명해진다. 따라서, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체는, 이 중합체만을 포함하는 시험편에 대하여, 출력 31 A, 주파수 5.5 kHz, 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사한 경우, 조사부의 단면에 발포 상태가 전자 현미경에 의해 관찰되는 중합체인 것이 바람직하다.

[0165] 본 발명의 조성물(성형품)에 레이저광이 조사되어 그의 조사부가 발포부가 되면, 레이저광 조사시의 유채색 착색제의 움직임에 따라, 레이저광 조사부(발포부)와 그 주변의 미조사부의 굴절률차가 커져, 마킹이 보다 선명해진다. 예를 들면, 고에너지의 레이저광에 의해 유채색 착색제가 분해 및 비산됨으로써, 백색 또는 그의 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색이 된 경우에는, 레이저광 조사부(발포부)와 그 주변의 미조사부의 굴절률차가 크기 때문에, 보다 선명한 마킹이 형성된다.

[0166] 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서는, (1) 단량체 성분으로서 메타크릴산메틸을 사용한 고무 강화 열 가소성 수지; (2) 폴리메타크릴산메틸(PMMA), 메타크릴산메틸 단량체 단위를 30 질량% 이상 포함하는 공중합체 등의 아크릴계 수지; (3) 폴리아세탈 수지; (4) 폴리아미드계 수지 등의 열 가소성 수지가 발포되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0167] 본 발명에서 바람직한 고무 강화 열 가소성 수지는, 고무질 중합체 (a)의 존재하에 비닐계 단량체 (b1)을 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지 (A1), 또는 이 고무 강화 공중합 수지 (A1)과 비닐계 단량체 (b2)의 (공)중합체 (A2)의 혼합물 등에서, 고무 강화 공중합 수지 (A1) 중 또는 혼합물 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위량이, 고무질 중합체 (a) 이외의 중합체 성분을 구성하는 단량체 단위 전체량에 대하여, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이상인 것이다. 이 범위에서 벗어나면, 선명한 마킹을 용이하게 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0168] 상술한 바와 같이, 고무 강화 공중합 수지 (A1) 및 비닐계 단량체 (b2)의 (공)중합체 (A2)를 형성하기 위해, (메트)아크릴산에스테르를 사용하는 것이 바람직하기 때문에, 고무질 중합체 (a)의 존재하에 (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 비닐계 단량체 (b1)을 중합하여 얻어지는 고무 강화 공중합 수지 (A1), 또는 이 고무 강화 공중합 수지 (A1)과 비닐계 단량체 (b2)의 (공)중합체 (A2)의 혼합물을 포함하는 고무 강화 공중합 수지가 특히 바람직하다. 또한, 고무질 중합체 (a)의 존재하에 비닐계 단량체 (b1)을 중합하면, 통상적으로 비닐계 단량체 (b1)이 고무질 중합체에 그래프트 중합되는 그래프트 중합체 성분과, 그래프트 되지 않는 비닐계 단량체 (b1)의 (공)중합체 성분의 혼합물 등이 얻어진다.

[0169] (메트)아크릴산에스테르로서는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산sec-부틸, 아크릴산tert-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산헥실, 아크릴산n-옥틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산도데실, 아크릴산옥타데실, 아크릴산페닐 및 아크릴산벤질 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산sec-부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산아밀, 메타크릴산헥실, 메타크릴산n-옥틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산도데실, 메타크릴산옥타데실, 메타크릴산페닐 및 메타크릴산벤질 등의 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들의 화합물 중 메타크릴산메틸이 특히 바람직하다.

[0170] 고무질 중합체 (a)로서는 폴리부타디엔, 부타디엔·스티렌 공중합체, 부타디엔·아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 이소부틸렌·이소프렌 공중합체 등의 중합체; 이들 중합체의 수소화물; 부틸 고무; 에틸렌· α -올레핀 공중합체; 에틸렌· α -올레핀·비공액 디엔 공중합체; 실리콘계 고무; 아크릴계 고무 등을 들 수 있다. 이들의 중합체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0171] 상기 고무 강화 공중합 수지 (A1)의 형성에 사용되는 비닐계 단량체 (b1)은, (메트)아크릴산에스테르 이외에 방향족 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물 및 말레이아미드계 화합물 등을 포함할 수 있다. 또한, 필요에 따라 에폭시기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기 및 옥사졸린기 등의 관능기를 갖는 비닐계 화합물을 사용할 수

있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0172] 또한, 상기 (공)중합체 (A2)의 형성에 사용되는 비닐계 단량체 (b2)로서는, 상기 (메트)아크릴산에스테르; 방향족 비닐 화합물; 시안화비닐 화합물; 말레이미드계 화합물; 에폭시기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기 및 옥사졸린기 등의 관능기를 갖는 비닐계 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 비닐계 단량체 (b1) 및 상기 비닐계 단량체 (b2)에 대해서는, 동일한 단량체를 동일한 양으로 또는 다른 양으로 사용할 수 있고, 다른 종류의 단량체를 사용할 수 있다.

[0173] 방향족 비닐 화합물로서는 스티렌, α -메틸스티렌, α -메틸스티렌, p -메틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 메틸- α -메틸스티렌, tert-부틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐페리딘, 모노클로로스티렌 및 디클로로스티렌 등의 염소화스티렌; 모노브로모스티렌 및 디브로모스티렌 등의 브롬화스티렌; 모노플루오로스티렌 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 화합물 중 스티렌, α -메틸스티렌 및 p -메틸스티렌이 바람직하다.

[0174] 시안화비닐 화합물로서는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들의 화합물 중 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하다.

[0175] 말레이미드계 화합물로서는 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-부틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 및 α , β -불포화디카르복실산의 이미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 말레이미드계 화합물 단위의 상기 중합체에 대한 도입은 말레산 무수물을 공중합한 후 이미드화할 수 있다.

[0176] 관능기를 갖는 비닐계 화합물로서는 메타크릴산글리시딜, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산, 메타크릴산, N,N-디메틸아미노메틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노메틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디에틸-p-아미노메틸스티렌, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌, 아크릴아미드 및 비닐옥사졸린 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0177] 상기 고무 강화 공중합 수지 (A1)의 형성에 사용되는 비닐계 단량체 (b1), 또는 상기 (공)중합체 (A2)의 형성에 사용되는 비닐계 단량체 (b2)의 사용량은 모두 이하와 같다.

[0178] (1) 방향족 비닐 화합물을 사용하는 경우, 비닐계 단량체의 전체량에 대한 사용량의 하한은 바람직하게는 5 질량%, 더욱 바람직하게는 10 질량%, 특히 바람직하게는 20 질량%이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 100 질량%, 더욱 바람직하게는 80 질량%이다.

[0179] (2) 시안화비닐 화합물을 사용하는 경우, 비닐계 단량체의 전체량에 대한 사용량의 하한은 바람직하게는 1 질량%, 더욱 바람직하게는 3 질량%, 특히 바람직하게는 5 질량%이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 50 질량%, 더욱 바람직하게는 40 질량%, 특히 바람직하게는 35 질량%이다.

[0180] (3) (메트)아크릴산에스테르를 사용하는 경우, 비닐계 단량체의 전체량에 대한 사용량의 하한은 바람직하게는 1 질량%, 더욱 바람직하게는 5 질량%이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 100 질량%, 더욱 바람직하게는 95 질량%이고, 특히 바람직하게는 90 질량%이다.

[0181] (4) 말레이미드계 화합물을 사용하는 경우, 비닐계 단량체의 전체량에 대한 사용량의 하한은 바람직하게는 1 질량%, 더욱 바람직하게는 5 질량%이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 70 질량%, 더욱 바람직하게는 60 질량%이고, 특히 바람직하게는 55 질량%이다.

[0182] (5) 관능기를 갖는 비닐계 화합물을 사용하는 경우, 비닐계 단량체의 전체량에 대한 사용량의 하한은 바람직하게는 0.1 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 질량%, 특히 바람직하게는 1 질량%이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 30 질량%, 더욱 바람직하게는 25 질량%이다.

[0183] 비닐계 단량체의 사용량이 상기 범위 내에 있으면, 사용하는 단량체의 효과가 충분히 발휘되기 때문에 바람직하다.

[0184] 상기 고무 강화 공중합 수지 (A1)은, 고무질 중합체 (a)의 존재하에 비닐계 단량체 (b1)을 유화 중합, 용액 중합 및 괴상 중합 등에 의한 방법으로 제조할 수 있다. 이들 중에서, 유화 중합이 바람직하다.

- [0185] 유화 중합에 의해 제조하는 경우에는, 중합 개시제, 연쇄 이동제(분자량 조절제), 유화제 및 물 등이 사용된다.
- [0186] 중합 개시제로서는 쿠멘히드로페옥시드, 디이소프로필벤젠히드로페옥시드 및 파라멘탄히드로페옥시드 등으로 대표되는 유기 히드로페옥시드류와 당 함유 피롤린산 제제 및 슬록실레이트 제제 등으로 대표되는 환원제의 조합에 의한 산화 환원계, 또는 과황산칼륨 등의 과황산염, 벤조일페옥시드(BPO), 라우로일페옥시드, tert-부틸페옥시라우레이트 및 tert-부틸페옥시모노카르보네이트 등의 과산화물 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 반응계에 대한 첨가는 일괄하여 행하거나, 연속적으로 행할 수 있다. 또한, 이 중합 개시제의 사용량은 상기 비닐계 단량체 (b1)의 전체량에 대하여, 통상적으로 0.1 내지 1.5 질량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.7 질량%이다.
- [0187] 연쇄 이동제로서는 옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, tert-도데실머캅탄, n-헥실머캅탄, n-헥사데실머캅탄, n-테트라데실머캅탄 및 tert-테트라데실머캅탄 등의 머캅탄류; 터피놀렌 및 α -메틸스티렌의 다이머 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 연쇄 이동제의 사용량은 상기 비닐계 단량체 (b1)의 전체량에 대하여, 통상적으로 0.05 내지 2.0 질량%이다.
- [0188] 유화제로서는 고급 알코올의 황산에스테르 및 도데실벤젠플론산나트륨 등의 알킬벤젠플론산염; 라우릴황산나트륨 등의 지방족 술폰산염; 고급 지방족 카르복실산염; 로진산염 등의 음이온성 계면활성제; 폴리에틸렌글리콜의 알킬에스테르형; 알킬에테르형 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 유화제의 사용량은 상기 비닐계 단량체 (b1)의 전체량에 대하여, 통상적으로 0.3 내지 5.0 질량%이다.
- [0189] 유화 중합을 행할 때, 비닐계 단량체 (b1)은 고무질 중합체 (a) 전체량의 존재하에 전체량을 일괄하여 투입할 수 있고, 분할 또는 연속 첨가할 수 있다. 또한, 고무질 중합체 (a)의 전체량 또는 일부를 중합 도중에 첨가할 수 있다.
- [0190] 유화 중합에 의해 얻어진 라텍스(latex)는, 통상적으로 응고제에 의해 응고시켜 중합체 성분을 분말상으로 하고, 그 후 이것을 수세 및 건조함으로써 정제된다. 응고제로서는 염화칼슘, 황산마그네슘, 염화마그네슘 및 염화나트륨 등의 무기염; 황산 및 염산 등의 무기산; 아세트산 및 락트산 등의 유기산 등이 사용된다.
- [0191] 용액 중합 및 고상 중합에 의한 제조 방법에 대해서는, 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0192] 상기 고무 강화 공중합 수지 (A1)에 포함되는 그래프트 중합체의 그래프트율(고무질 중합체 (a)에 그래프트된 비닐계 단량체 (b1)의 질량 비율)은 바람직하게는 10 내지 200 %, 더욱 바람직하게는 15 내지 150 %, 특히 바람직하게는 20 내지 100 %이다. 그래프트 중합체의 그래프트율이 지나치게 낮으면, 본 발명의 조성물을 사용하여 얻어지는 성형품의 외관 불량 및 충격 강도의 저하를 초래하는 경우가 있다. 또한 너무 높으면, 가공성이 떨어진다.
- [0193] 여기서 그래프트율이란, 고무 강화 공중합 수지 (A1) 1 g의 고무질 중합체 (a)를 x g, 고무 강화 공중합 수지 (A1) 1 g을 아세톤(단, 고무질 중합체 (a)로서 아크릴계 고무를 사용하는 경우는, 아세토니트릴을 사용함)에 용해시켰을 때의 불용분을 y g으로 한 경우, 다음의 수학식 1에 의해 구해지는 값이다.
- 수학식 1**
- [0194] 그래프트율(%) = $\{(y-x)/x\} \times 100$
- [0195] 또한, 그래프트율(%)은 고무 강화 공중합 수지 (A1)을 제조할 때의 중합 개시제, 연쇄 이동제, 유화제 및 용제 등의 종류 또는 양 및 추가로 중합 시간 및 중합 온도 등을 변화시킴으로써, 용이하게 제어할 수 있다.
- [0196] 상기 (공)중합체 (A2)는, 예를 들면 벌크 중합, 용액 중합, 유화 중합 및 혼탁 중합 등에 의해 얻을 수 있다.
- [0197] 상기 (공)중합체 (A2)의 아세톤 가용분의 극한 점도 $[\eta]$ (메틸에틸케톤 중, 30 °C에서 측정)은 성형 가공성과 내충격성의 물성 균형의 면에서, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 dL/g, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.7 dL/g이다. 또한, 이 극한 점도 $[\eta]$ 은 상기 고무 강화 공중합 수지 (A1)과 마찬가지로 제조 방법의 조정에 의해 제어할 수 있다. 또한, 상기 고무 강화 열 가소성 수지의 아세톤 가용분의 극한 점도 $[\eta]$ (메틸에틸케톤 중, 30 °C에서 측정)은 성형 가공성과 내충격성의 물성 균형의 면에서, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 dL/g, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.7 dL/g이다.

- [0198] 상기 고무 강화 열 가소성 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0199] 상기 고무 강화 열 가소성 수지의 바람직한 양태의 예를 이하 (1) 내지 (4)에 나타낸다.
- [0200] (1) 고무질 중합체의 존재하에, 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어진 고무 강화 공중합 수지.
- [0201] (2) 상기 (1)과, 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어진 (공)중합체를 조합한 고무 강화 열 가소성 수지.
- [0202] (3) 상기 (1)과, 방향족 비닐 화합물 및 시안화비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어진 (공)중합체를 조합한 고무 강화 열 가소성 수지.
- [0203] (4) 고무질 중합체의 존재하에 메타크릴산메틸을 사용하지 않고, 방향족 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어진 고무 강화 공중합 수지 및 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어진 (공)중합체를 조합한 고무 강화 열 가소성 수지.
- [0204] 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체가 상기 고무 강화 열 가소성 수지를 주로 포함하는 경우, 내충격성이 우수한 성형품을 제공하는 조성물로 할 수 있다. 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체가 상기 고무 강화 열 가소성 수지를 포함하는 경우, 상기 중합체 중의 고무질 중합체 (a)의 함유량의 하한은 바람직하게는 0.5 질량%, 더욱 바람직하게는 1 질량%, 특히 바람직하게는 3 질량%, 가장 바람직하게는 5 질량%이다. 또한, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 60 질량%, 더욱 바람직하게는 40 질량%, 특히 바람직하게는 35 질량%이다. 고무질 중합체 (a)의 함유량이 지나치게 적으면, 성형품의 내충격성이 떨어지는 경향이 있으며, 지나치게 많으면 경도 및 강성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0205] 상기 고무 강화 열 가소성 수지는, 상기 레이저 마킹용 중합체로서 단독으로 사용할 수 있고, 다른 중합체와 조합하여 사용할 수 있다. 다른 중합체로서는 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르계 수지 및 폴리아미드계 수지 등의 열 가소성 수지; 아크릴계 수지(에폭시기를 갖는 아크릴계 중합체를 포함함), 에폭시 수지, 폐놀계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 알카드 수지, 멜라민 수지, 우레탄 수지 및 요소 수지 등의 열 경화성 수지 등을 들 수 있다. 이들의 다른 중합체는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0206] 또한, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서 바람직한 아크릴계 수지는, (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 단량체로 형성된 (공)중합체이지만, 이 (메트)아크릴산에스테르로서는 상기 고무 강화 열 가소성 수지의 형성에 사용한 (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 것이 바람직하다. 다른 단량체로서는 방향족 비닐 화합물; 시안화비닐 화합물; 말레이미드계 화합물; 에폭시기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기 및 옥사졸린기 등의 관능기를 갖는 비닐계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0207] 따라서, 상기 아크릴계 수지로서는 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체를 사용하여 얻어진 수지가 특히 바람직 하며, 메타크릴산메틸 단량체 단위를 30 질량% 이상 포함하는 (공)중합체 및 폴리메타크릴산메틸(PMMA) 등이 바람직하다.
- [0208] 상기 아크릴계 수지의 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 50,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 70,000 내지 400,000, 특히 바람직하게는 80,000 내지 300,000이다.
- [0209] 또한, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서 바람직한 폴리아세탈 수지는, 옥시메틸렌기($-\text{CH}_2\text{O}-$)를 주된 구성 단위로 하는 고분자 화합물이다. 이 폴리아세탈 수지는 폴리옥시메틸렌 단독 중합체 및 옥시메틸렌기 이외에 다른 구성 단위를 함유하는 공중합체(블록 공중합체를 포함함) 및 3량체 중 어느 하나일 수 있으며, 그의 분자 구조는 선상(線狀) 뿐만 아니라 분지 및 가교 구조를 갖는 것일 수 있다. 또한, 이 폴리아세탈 수지는 카르복실기 및 히드록실기 등의 관능기를 가질 수 있다. 또한 이 폴리아세탈 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0210] 또한, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서 바람직한 폴리아미드 수지는, 주체에 산아미드 결합($-\text{CO}-\text{NH}-$)을 갖는 고분자 화합물이다. 이 폴리아미드 수지는, 통상적으로 환 구조의 락탐 또는 아미노산의 중합, 또는 디카르복실산 및 디아민의 중축합에 의해 제조된다. 따라서, 이 폴리아미드 수지는 호모폴리아미드 및 코폴리아미드 등으로서 사용할 수 있다. 단독으로 중합 가능한 단량체로서는 ε -카프로락탐, 아미노카프로산, 에난트락탐, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산, 9-아미노노난산 및 피페리돈 등을 들 수 있다.

- [0211] 또한, 디카르복실산 및 디아민을 중축합시키는 경우의 디카르복실산으로서는 아디프산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 글루타르산, 테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 디아민으로서는 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 파라페닐렌디아민 및 메타페닐렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0212] 상기 폴리아미드 수지로서는 나일론 4, 6, 7, 8, 11, 12, 6.6, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6T, 6/6.6, 6/12, 6/6T 및 6T/6I 등을 들 수 있다.
- [0213] 또한, 폴리아미드 수지의 말단은 카르복실산 및 아민 등으로 밀봉될 수 있다. 카르복실산으로서는 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 베헤닌산 등의 지방족 모노카르복실산을 들 수 있다. 또한, 아민으로서는 헥실아민, 옥틸아민, 테실아민, 라우릴아민, 미리스틸아민, 팔미틸아민, 스테아릴아민 및 베헤닐아민 등의 지방족 제1급 아민 등을 들 수 있다.
- [0214] 상기 폴리아미드 수지는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0215] 또한, 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서 바람직한 폴리우레탄 수지는, 주쇄에 우레탄 결합(-NH-COO-)을 갖는 고분자 화합물이다. 이 폴리우레탄 수지는, 통상적으로 디올 및 디이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0216] 디올로서는 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올 및 폴리에스테르폴리카르보네이트폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0217] 디이소시아네이트로서는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 및 툴루일렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 및 수소화크실릴렌디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0218] 또한, 디올 및 디이소시아네이트의 반응을 행할 때는, 쇄 신장제를 사용할 수 있다.
- [0219] 또한, 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 레이저 마킹용 중합체로서, 열 가소성 중합체 및 열 경화성 중합체를 병용할 수 있지만, 이 경우의 열 가소성 중합체의 함유량 100 질량부에 대한 열 경화성 중합체의 함유량의 하한은 바람직하게는 0.01 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 질량부, 특히 바람직하게는 0.1 질량부이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 20 질량부, 더욱 바람직하게는 10 질량부, 특히 바람직하게는 5 질량부이다. 열 경화성 중합체의 함유량을 상기와 같이 함으로써, 마킹부가 변색(퇴색을 포함함)되지 않고 선명한 발색이 장기간 유지되어, 마킹부의 형상이 보다 안정되기 쉽다. 또한, 열 가소성 중합체 및 열 경화성 중합체를 병용하는 경우, 본 발명의 조성물에서 이 열 경화성 중합체는 연결 상태일 수 있고, 입자상 등의 작은 단편으로서 분산 상태로 포함될 수 있다. 본 발명의 조성물을 사용하여 얻어지는 성형품에서도 마찬가지다.
- [0220] 4. 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 및 성형품
- [0221] 본 발명의 조성물은 유채색 착색제, 레이저광의 수광에 의해 그 자체가 소멸 또는 변색되는 흑색 물질 및 중합체를 함유하며, 상기 유채색 착색제의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.001 내지 3 질량부이고, 상기 흑색 물질의 함유량은 상기 중합체를 100 질량부로 한 경우 0.01 내지 2 질량부인 것을 특징으로 한다.
- [0222] 또한, 본 발명의 성형품은 상술한 본 발명의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0223] 본 발명의 조성물은 상술한 유채색 착색제, 흑색 물질 및 중합체를 각각 소정량으로 포함하며, 이 조성물을 포함하는 성형품에 대하여 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조로 마킹된다.
- [0224] 선명한 마킹을 얻기 위해, 본 발명의 조성물은 상기 각 성분의 조성을 하기와 같이 한다. 즉, 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 유채색 착색제의 함유량은 0.001 내지 3 질량부이고, 흑색 물질의 함유량은 0.01 내지 2 질량부이다. 상기 유채색 착색제의 함유량의 하한은 바람직하게는 0.002 질량부, 특히 바람직하게는 0.005 질량부이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 1 질량부, 특히 바람직하게는 0.8 질량부이다. 상기 유채색 착색제의 함유량이 지나치게 많으면, 백색 마킹이 얻기 어려워지는 등, 고에너지의 레이저광의 조사에 의해 고에너지의 레이저광 조사 부분과 저에너지의 레이저광 조사 부분의 식별이 곤란해지기 쉽다. 한편, 지나치게 적으면, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹이 얻기 어려워지는 등, 저에너지의 레이저광 조

사와 미조사 부분의 식별이 곤란해지기 쉽다.

[0225] 또한, 상기 흑색 물질의 함유량의 하한은 바람직하게는 0.03 질량부, 특히 바람직하게는 0.05 질량부이고, 마찬가지로 상한은 바람직하게는 1 질량부, 특히 바람직하게는 0.8 질량부이다. 상기 흑색 물질의 함유량이 지나치게 많으면, 레이저광 조사 부분이 지나치게 검게 되기 때문에, 레이저광 조사에 의한 마킹의 식별이 곤란해지기 쉽다.

[0226] 또한, 상기 레이저 마킹용 중합체로서 경화성 중합체만을 이용하는 경우에는, "경화 후의 중합체가 100 질량부"가 되도록 원료 성분이 조정된다.

[0227] 본 발명의 조성물 및 이것을 사용하여 얻어지는 성형품의 바탕색은, 상기 레이저 마킹용 중합체에 유채색 착색제 및 흑색 물질 등이 분산되어 있기 때문에, 흑색 또는 암색계의 색을 나타낸다. 본 발명에서는, 백색 물질 등의 백색계 물질을 더 함유시킴으로써, 이 바탕색의 명도를 조절할 수 있으며, 레이저 마킹을 행할 때 발색된 색의 백색도를 향상시킬 수 있다. 후자의 경우, 예를 들면 레이저광의 조사에 의해 발색된, 백색 또는 본 발명의 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색의 백색도를 향상시킬 수 있다.

[0228] 상기 백색계 물질로서는, 본 발명에 따른 다색 발색 레이저 마킹의 식별을 매우 곤란하게 하는 등, 본 발명의 우수한 성능을 크게 방해하는 것이 아니면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 이산화티탄, 산화아연, 황화아연 및 황산바륨 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0229] 상기 백색계 물질의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 0.1 내지 3.0 μm , 바람직하게는 0.1 내지 2.0 μm , 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.0 μm 이다.

[0230] 상기 백색계 물질을 사용하는 경우, 그의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우 바람직하게는 0.001 내지 1 질량부, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 0.1 질량부이다. 함유량이 지나치게 많으면, 콘트라스트가 양호한 마킹이 얻어지지 않는 경우가 있으며, 한편 지나치게 적으면, 성형 후의 바탕색의 자유도가 제한되는 경우가 있다.

[0231] 본 발명의 조성물은 목적 또는 용도에 따라, 추가로 난연제, 대전 방지제, 항균제, 충전제, 장식제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 노화 방지제, 내후제, 윤활제, 가소제, 친수성 부여제 및 담색계 착색제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 특히, 난연제, 대전 방지제, 항균제, 충전제 및 장식제로서 금속성 안료로부터 선택되는 1 종 이상의 기능성 부여제를 각각 소정량 함유하는 경우에는, 선명하게 발색된 마킹을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 기능을 높은 수준으로 발휘 및 유지하는 성형품을 얻을 수 있다.

[0232] 난연제로서는 유기계 난연제, 무기계 난연제 및 반응계 난연제 등을 사용할 수 있다.

[0233] 유기계 난연제로서는 브롬화비스페놀계 에폭시 수지, 브롬화비스페놀계 폐녹시 수지, 브롬화비스페놀계 폴리카르보네이트 수지, 브롬화폴리스티렌 수지, 브롬화 가교 폴리스티렌 수지, 브롬화비스페놀시아누레이트 수지, 브롬화폴리페닐렌에테르, 데카브로모디페닐옥시드, 테트라브로모비스페놀 A 및 그의 올리고머, 브롬화알킬트리아진 화합물 등의 할로겐계 난연제; 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리프로필포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리펜틸포스페이트, 트리헥실포스페이트, 트리시클로헥실포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크릴레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 디크레실페닐포스페이트, 디메틸에틸포스페이트, 메틸디부틸포스페이트, 에틸디프로필포스페이트 및 히드록시페닐디페닐포스페이트 등의 인산에스테르 및 이들을 각종 치환기로 변성시킨 화합물, 각종 축합형의 인산에스테르 화합물 및 인 원소와 질소 원소를 포함하는 포스파젠 유도체 등의 인계 난연제; 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0234] 무기계 난연제로서는 수산화알루미늄, 산화안티몬, 수산화마그네슘, 봉산아연, 주석산아연, 구아니딘염, 지르코늄계 화합물, 몰리브덴계 화합물, 실리콘계 화합물 및 포스파젠계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0235] 반응계 난연제로서는 테트라브로모비스페놀 A, 디브로모페놀글리시딜에테르, 브롬화 방향족 트리아진, 트리브로모페놀, 테트라브로모프탈레이트, 테트라클로로프탈산 무수물, 디브로모네오펜틸글리콜, 폴리(펜타브로모벤질폴리아크릴레이트), 클로렌드산(헥트산), 클로렌드산 무수물(헥트산 무수물), 브롬화페놀글리시딜에테르 및 디브로모크레실글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0236] 상기 난연제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 1 내지 30

질량부, 보다 바람직하게는 3 내지 20 질량부이다.

[0237] 또한, 상기 난연체를 배합하는 경우에는, 난연조제를 병용하는 것이 바람직하다. 난연조제로서는 삼산화이안티몬, 사산화이안티몬, 오산화이안티몬, 안티몬산나트륨 및 타르타르산안티몬 등의 안티몬 화합물 또는 봉산아연, 메타봉산바륨, 수화알루미나, 산화지르코늄, 폴리인산암모늄 및 산화주석 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0238] 대전 방지제로서는 저분자형 대전 방지제 및 고분자형 대전 방지제 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한 이들은 이온 전도형일 수 있고, 전자 전도형일 수 있다.

[0239] 저분자형 대전 방지제로서는 음이온계 대전 방지제; 양이온계 대전 방지제; 비이온계 대전 방지제; 양성계 대전 방지제; 착화합물; 알콕시실란, 알콕시티탄 및 알콕시지르코늄 등의 금속 알콕시드 및 그의 유도체; 코팅된 실리카, 인산염 및 인산에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0240] 또한, 고분자형 대전 방지제로서는 분자 내에 술폰산 금속염을 갖는 비닐 공중합체, 알킬술폰산 금속염, 알킬벤젠술폰산 금속염 및 베타인 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아미드 엘라스토머 및 폴리에스테르 엘라스토머 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0241] 상기 대전 방지제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.5 내지 30 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 질량부이다.

[0242] 항균제로서는 무기계 항균제, 유기계 항균제, 무기·유기 하이브리드 항균제 및 천연 항균제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0243] 무기계 항균제로서는 은계 제올라이트 및 은·아연계 제올라이트 등의 제올라이트계 항균제; 착체화 은·실리카겔 등의 실리카겔계 항균제; 유리계 항균제; 인산칼슘계 항균제; 인산지르코늄계 항균제; 은·규산알루민산마그네슘 등의 규산염계 항균제; 티탄 함유 항균제; 세라믹계 항균제; 위스커계 항균제 등을 들 수 있다.

[0244] 또한, 유기계 항균제로서는 포름알데히드 방출제, 할로겐화 방향족 화합물, 로도프로파길 유도체, 티오시아네이트 화합물, 이소티아졸리논 유도체, 트리할로메틸티오 화합물, 제4 암모늄염, 비구아니드 화합물, 알데히드류, 폐놀류, 벤즈이미다졸 유도체, 피리딘옥시드, 카르바닐리드, 디페닐에테르, 카르복실산 및 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0245] 상기 항균제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.01 내지 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.

[0246] 충전재로서는 유리 섬유, 탄소 섬유, 실리카 섬유, 실리카·알루미나 섬유, 지르코니아 섬유, 질화붕소섬유, 질화규소 섬유, 봉소 섬유 및 티탄산칼륨 위스커 등의 섬유; 규화석 또는 스테인레스, 알루미늄, 티탄, 구리 및 놋쇠 등의 금속의 무기계 섬유상 충전재; 유기계 섬유상 충전재; 실리카, 석영 분말, 유리 비드, 유리 분말, 규산칼슘, 규산알루미늄, 카올린, 클레이 및 규조토 등의 규산염, 알루미나 등의 금속 산화물, 탄산칼슘 및 탄산마그네슘 등의 탄산염, 황산칼슘 등의 황산염, 탄화규소, 질화규소 및 질화붕소 등을 포함하는 입자상 충전재; 탈크, 마이커, 유리 박편 및 금속박 등의 판상 충전재 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들의 충전재는 보강재로서 사용할 수 있다.

[0247] 상기 충전재의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 1 내지 30 질량부, 보다 바람직하게는 1 내지 25 질량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 질량부이다.

[0248] 장식제로서는 성형품으로 한 경우, 그의 표면에 금속 형태, 금속 광택 등의 금속 모양을 형성할 수 있는 것을 사용할 수 있다.

[0249] 금속 형태의 모양을 형성하기 위해서는, 금속성 안료 등을 사용할 수 있다. 금속성 안료로서는, 평균 입경이 소정의 범위에 있으며, 금속성 광택을 갖는 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이 입자의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구형, 대략 구형, 각형(입방체, 직방체 및 다면체 등), 박편상, 성형(星形) 및 막대 형상 등을 들 수 있지만, 이를 중에서 다면체가 금속성 광택이 우수하기 때문에 바람직하다. 상기 금속성 안료의 바람직한 평균 입경은 1 내지 500 μm 이고, 보다 바람직하게는 2 내지 300 μm 이다. 이 범위로 함으로써, 성형품 표면의 모양이 선명해지기 쉽다. 또한, 금속성 안료가 구형 이외인 경우, 상기 "평균 입경"은 최대 길이를 의미하는 것으로 한다.

- [0250] 금속성 광택을 갖는 입자로서는 니켈, 알루미늄, 은, 구리, 주석, 크롬, 아연, 코발트, 철, 몰리브덴, 망간, 텅스텐, 금, 티탄, 안티몬, 규소, 백금 및 마그네슘 등의 금속을 포함하는 것, 상기 금속의 합금을 포함하는 것, 금속성 광택이 있는 금속 화합물(산화물, 질화물 및 황화물 등)을 포함하는 것, 탄산칼슘 유리를 포함하는 것 및 운모 등의 광물 등을 들 수 있다. 또한, 금속성 광택이 없는 입자상 재료의 표면에 도금 및 증착 등에 의해 상기 금속, 합금 및 금속 화합물 등을 포함하는 막 또는 유리 등의 막을 형성시켜 금속성 안료로서 사용할 수 있다. 이들의 각 입자는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0251] 상기 장식제의 함유량은 목적 및 용도 등에 따라서도 다르지만, 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 질량부이다.
- [0252] 자외선 흡수제로서는 벤조페논류, 벤조트리아졸류, 살리실산에스테르류 및 금속 착염류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0253] 상기 자외선 흡수제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.05 내지 5 질량부이다.
- [0254] 산화 방지제로서는 헌더드아민류, 히드로퀴논류, 헌더드페놀류 및 황 함유 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0255] 상기 산화 방지제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.
- [0256] 노화 방지제로서는 나프틸아민계 화합물, 디페닐아민계 화합물, p-페닐렌디아민계 화합물, 퀴놀린계 화합물, 히드로퀴논 유도체, 모노페놀계 화합물, 비스페놀계 화합물, 트리스페놀계 화합물, 폴리페놀계 화합물, 티오비스페놀계 화합물, 헌더드페놀계 화합물 및 아인산에스테르계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0257] 상기 노화 방지제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.
- [0258] 내후제로서는 유기 인계 화합물, 유기 황계 화합물 및 히드록실기를 함유하는 유기 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0259] 상기 내후제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.
- [0260] 윤활제로서는 지방산 에스테르, 탄화수소 수지, 파라핀, 고급 지방산, 옥시 지방산, 지방산 아미드, 알킬렌비스 지방산 아미드, 지방족 케톤, 지방산 저급 알코올에스테르, 지방산 다가 알코올에스테르, 지방산 폴리글리콜에스테르, 지방족 알코올, 다가 알코올, 폴리글리콜, 폴리글리세롤, 금속 비누, 실리콘 및 변성 실리콘 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0261] 상기 윤활제의 함유량은 상기 레이저 마킹용 중합체를 100 질량부로 한 경우, 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.
- [0262] 담색계 착색제로서는 담홍색, 담황색, 담청색 및 담록색 등의 색의 착색제를 사용할 수 있다. 또한, 형광 증백제 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 유채색 착색제에서 유래하는 색과 유사한 색의 담색계 착색제를 사용하면, 예를 들면 저에너지의 레이저광이 조사되었을 때, 그의 조사부는 본 발명의 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹이 보다 선명해진다.
- [0263] 본 발명의 조성물은, 레이저 마킹용 중합체로서 열 가소성 중합체를 주로 사용하는 경우, 예를 들면 상술한 원료 성분을 각종 압출기, 벤버리 믹서, 혼련기 및 롤 등에 투입하여 혼련함으로써 얻을 수 있다. 혼련 방법으로서는 각 성분을 일괄 첨가할 수 있고, 다만 첨가 방식으로 혼련할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 조성물은 그 자체를, 또는 다른 중합체와 추가로 혼합한 후 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 압축 성형, 시트 압출, 진공 성형, 발포 성형 및 블로우 성형 등의 성형 방법 등에 의해 소정 형상을 갖는 성형품(본 발명의 성형품)으로 만들 수 있다.
- [0264] 또한, 본 발명의 조성물(성형품)은 레이저 마킹용 중합체로서 경화성 중합체를 주로 사용하는 경우, 상술한 원료 성분을 필요에 따라 경화제 등과 함께 소정 형상의 형에 주입하고, 공지된 방법으로, 예를 들면 열 처리

및 광 조사함으로써 얻을 수 있다.

[0265] 본 발명의 성형품은 중합체, 유채색 착색제 및 흑색 물질을 적어도 포함하며, 그의 바탕색이 통상적으로 흑색 또는 암색계의 색이다. 중합체의 구성예로서는 (1) 열 가소성 중합체만을 포함하는 경우, (2) 열 가소성 중합체 및 (열)경화성 중합체 모두를 포함하는 경우, (3) 열 가소성 중합체 및 경화 중합체 모두를 포함하는 경우 및 (4) 경화 중합체만을 포함하는 경우 등을 들 수 있다. 상기한 경우들 중 어떠한 경우도, 본 발명의 조성물에 함유되는 "레이저 마킹용 중합체"에 의해 형성할 수 있다.

[0266] 본 발명의 성형품의 형상은 목적 및 용도 등에 따라 다양한 형상인 것을 선택할 수 있으며, 레이저광이 조사 가능하면 마킹되는 부분은 평면, 곡면 및 각부를 갖는 요철면 등일 수 있다.

5. 다색 발색 레이저 마킹 방법

[0268] 본 발명의 레이저 마킹 방법은 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품에 대하여, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사함으로써, 2가지 이상의 다른 색조의 마킹을 형성하는 것이다.

[0269] 일반적으로 레이저광의 "에너지"는, 레이저광의 조사 조건에 의존한다. 따라서, 조사하는 레이저광의 종류, 파장, 펄스폭, 주파수, 출력 이외에 조사 시간, 조사 면적, 광원으로부터 성형품까지의 거리 및 각도, 조사 방법 등을 변경함으로써, 2가지 이상의 레이저광을 조사할 때의 "다른 에너지를 갖는" 레이저광으로 할 수 있다. 구체적으로는, 파장이 다른 레이저광을 사용하는 경우 뿐만 아니라, 동일한 파장의 레이저광을 사용하고, 조사 시간 등의 그 밖의 조사 조건이 다른 경우에도 다른 에너지로 할 수 있다. 또한, 조사 조건을 동일하게 하여 1회 조사한 경우 및 2회 이상 조사한 경우, 피조사물에 부여되는 에너지는 다르며, 이 경우 조사 시간이 긴 후자가 "높은 에너지"가 된다.

[0270] 또한, 본 발명에 따른 "다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광"이란, 피조사물에 부여하는 손상의 정도가 다른 2가지 이상의 레이저광을 말한다. 상기 조사 조건이 전부 동일할 때, 이것을 1회 조사한 경우와 복수회로 나누어 조사한 경우는 피조사물에 부여하는 손상이 다르지만, 이 경우에도 본 발명에 따른 "다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광"에 포함시키도록 한다. 즉, 부여하는 총 에너지가 동일하여도, 1회 조사한 것이 2회 조사한 것보다 피조사물이 받는 손상이 큰 경우에는, 전자를 "높은 에너지"로 한다.

[0271] 본 발명의 레이저 마킹 방법에서, 조성물 및 성형품에 조사하는 레이저광의 조사 조건은 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹의 우수한 성능을 손상시키지 않으면, 특별히 한정되지 않는다. 조사 방법도 스캔 방식 및 마스크 방식 등으로 할 수 있으며, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 동시에 조사할 수 있고, 1개씩 조사할 수 있다. 또한, 레이저광의 조사 장치로서는, 일반적인 레이저 마킹용 장치 등을 사용할 수 있다. 이 장치는 통상적으로 레이저 발진기, 레이저 변조기, 핸드링 유닛 및 컨트롤러 등을 구비하고 있으며, 레이저 발진기로부터 발진된 레이저광을 레이저 변조기에 의해 펄스 변조하여, 성형품의 표면에 조사함으로써 마킹을 형성시킨다. 또한, 레이저 마킹을 행할 때는, 1대의 장치로 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 조사할 수 있고, 복수의 장치를 사용할 수 있다. 2 파장의 레이저 마킹이 가능한 장치로서는, 예를 들면 로핀·바젤사제 레이저 마킹 시스템 "RSM50D형" 및 "RSM30D형" 등을 사용할 수 있다.

[0272] 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹에서 사용하는 레이저광은 기체 레이저, 고체 레이저, 반도체 레이저, 색소 레이저, 엑시머 레이저 및 자유 전자 레이저 중 어느 하나일 수 있다.

[0273] 기체 레이저로서는 헬륨·네온 레이저, 희가스 이온 레이저, 헬륨·카드뮴 레이저, 금속 증기 레이저 및 탄산 가스 레이저 등을 들 수 있다. 고체 레이저로서는 류비 레이저, 네오듐 레이저 및 파장 가변 고체 레이저 등을 들 수 있다. 반도체 레이저는 무기일 수 있고, 유기일 수 있으며, 무기의 반도체 레이저로서는 GaAs/GaAlAs계 레이저, InGaAs계 레이저 및 InP계 레이저 등을 들 수 있다. 또한, Nd:YAG, Nd:YVO₄ 및 Nd:YLF 등의 반도체 레이저 여기 고체 레이저를 사용할 수 있다. 상기 예시한 레이저광은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0274] 본 발명에서는, 100 nm 내지 2,000 nm 범위의 파장의 레이저광을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서, 예를 들면 1,064 nm, 532 nm와 같이 레이저광의 "파장"을 나타내는 숫자는 모두 중심 파장을 의미하며, 통상적으로 ±3 %의 오차를 포함하는 것으로 한다.

[0275] 본 발명의 레이저 마킹 방법에 따르면, 본 발명의 성형품에 레이저광을 조사했을 때, 흑색 물질의 변화(소멸 및 변색 등)가 생긴 부분은 흑색 물질 이외의 물질의 색이 강하게 나타나기 때문에, 유채색 착색제의 변화(분해 및 비산 등)가 생긴 부분은 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색, 또는 백색이 된다. 레이

저광의 에너지가 낮은 경우는, 흑색 물질의 기화, 휘산 및 완전 분해 등에 의한 소멸, 또는 흑색 물질의 적어도 일부 또는 전부가 그대로 유지되어, 분해 등에 의해 원래의 흑색과 다른 색이 되는 변색이 발생하기 때문에, 레이저광 조사부는 유채색 착색제에서 유래하는 색으로 발색한다. 레이저광의 에너지가 더욱 높아지면, 본 발명의 성형품에 포함되는 유채색 착색제의 변화가 통상적으로, 흑색 물질이 상기한 바와 같이 변화되는 에너지보다 높은 에너지로 발생하기 때문에, 고에너지의 레이저광 조사부는 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색으로 발색한다.

[0276] 레이저광 조사에 의한 발색 방법의 예를 도면에 의해 간단히 설명하지만, 본 발명의 레이저 마킹 방법은 이것으로 한정되지 않는다.

[0277] 본 발명의 성형품 (1)에 대하여, 2개의 다른 에너지를 갖는 레이저광을 다른 위치에 조사한다(도 1의 [I]). 이때, 레이저광의 조사는 동시에 행할 수 있고, 각각 행할 수 있다. 저에너지의 레이저광의 조사부는, 유채색 착색제에서 유래하는 색으로 마킹(도 1의 (3a))되며, 한편 고에너지의 레이저광의 조사부는, 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색으로 마킹(도 1의 (3b))된다(도 1의 [II]). 이상의 요령으로, 2개의 다른 색조로 마킹된 성형품(다색 마킹 부착 성형품) (2)를 얻을 수 있다.

[0278] 또한, 본 발명의 성형품 (1)에 대하여, 저에너지의 레이저광을 조사함으로써, 넓은 면적의 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹부를 형성하고, 그 후, 상기 마킹부 중에 추가로 레이저광을 조사함으로써, 그의 조사부를 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색으로 마킹할 수 있다(도 2 참조). 즉 도 2는, 저에너지의 레이저광의 조사에 의해 형성된, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹부 (3a)의 내부에 추가로 레이저광이 조사되어 형성된, 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색의 마킹부 (3b)를 갖는, 2개의 다른 색조로 마킹된 성형품(다색 마킹 부착 성형품) (2a)를 나타낸다. 이 방법에 따르면, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹부 (3a)와, 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색의 마킹부 (3b)가 인접된 레이저 마킹을 실현할 수 있다. 또한, 이 2회째에 조사하는 레이저광의 에너지는, 1회째와 동일할 수 있고, 상이할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

[0279] 본 발명의 레이저 마킹 방법에 의해 2색의 설명한 마킹을 얻는 경우, 통상적으로 저에너지의 레이저광은 흑색 물질에서 유래하는 색의 소실을 현저히 일으키는 것이, 유채색 착색제에서 유래하는 색이 설명해지기 쉽기 때문에 바람직하다. 또한, 고에너지의 레이저광은 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도를 현저히 저하시킬수록 바람직하다.

[0280] 본 발명의 레이저 마킹 방법에 의해 3색 이상의 설명한 마킹을 얻는 경우는, 유채색 착색제를 1종만 포함하는 성형품에 대하여 행할 수 있고, 유채색 착색제를 2종 이상 포함하는 성형품에 대하여 행할 수 있지만, 보다 설명한 마킹을 형성하기 쉬운 면에서 후자가 바람직하다.

[0281] 유채색 착색제를 1종만 포함하는 성형품에서 다색 발색시키는 경우는, 상술한 바와 같이, 조사하는 레이저광의 에너지에 의존하여 마킹의 색을 변경할 수 있는 것을 사용하여, 다른 에너지를 갖는 3가지 이상의 레이저광 조사에 의해, 3색 이상의 마킹을 얻는 방법 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 흑색 물질의 변화의 정도가 다른 2종의 에너지와, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하되는 에너지의 합계 3종의 레이저광을 조사하는 방법; 흑색 물질이 변화하는 에너지와, 유채색 착색제의 변화의 정도가 다른 2종의 에너지의 합계 3종의 레이저광을 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 적색 착색제를 사용하는 일례를 설명하면, 저에너지의 레이저광 조사에 의해, 흑색 물질의 일부를 소멸 또는 변색시켜 흑색 물질에서 유래하는 색이 열어진 "암적색"으로, 이것보다 고에너지의 레이저광 조사에 의해 "적색"으로, 더욱 고에너지의 레이저광 조사에 의해 "백색" 또는 "옅은 적색"으로 하는 것 등이 가능하다. 즉, 적색에 대하여 농담(濃淡)을 형성할 수 있다.

[0282] 또한, 유채색 착색제를 2종 포함하는 성형품에 대하여 3색으로 발색시키는 경우, 적색 착색제와 청색 착색제를 사용한 일례를 예를 들어 설명하면, 저에너지의 레이저광 조사에 의해, 흑색 물질을 소멸 또는 변색시켜 흑색 물질에서 유래하는 색이 열어진 "적색과 청색의 혼합색인 보라색"으로, 이것보다 고에너지의 레이저광 조사에 의해 적색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하되어 "청색"으로, 더욱 고에너지의 레이저광 조사에 의해 청색 착색제에서 유래하는 색의 농도도 저하되어 "백색" 또는 "옅은 청색"으로 하는 것 등이 가능하다.

[0283] 이상과 같이, 레이저광의 조사 조건 및 유채색 착색제 등을 적절히 선택함으로써, 원하는 색의 레이저 마킹을 얻을 수 있다.

[0284] 다른 에너지를 갖는 레이저광을 얻는 간편한 방법은, 다른 과장의 레이저광을 사용하는 것이다. 예를 들면, 과장만이 다른 레이저광 조사에 의해, 본 발명에 따른 다색 발색 레이저 마킹을 설명하게 행하는 경우, 각 레

이저광의 파장의 차는 바람직하게는 100 nm 이상, 더욱 바람직하게는 200 nm 이상, 특히 바람직하게는 500 nm 이상이다. 또한, 상한은 통상적으로 1,500 nm이다. 본 발명의 유채색 착색제로서, 360 °C 이상 590 °C 이하의 온도 범위로 시차 열 분석에 의한 발열 퍼크를 갖는 유채색 착색제를 사용하는 경우, 파장만이 다른 2개의 레이저광 조사에 의해, 유채색 착색제에서 유래하는 색의 마킹과, 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색의 마킹을 설명하게 형성하기 위해서는, 파장 1,064 nm의 레이저광 및 파장 532 nm의 레이저광을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 파장 1,064 nm의 레이저광 조사에 의해 유채색 착색제에서 유래하는 색으로, 파장 532 nm의 레이저광 조사에 의해 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색으로 발색된 설명한 마킹을 형성하는 데에 있어서 적합하다.

[0285] 본 발명의 레이저 마킹 방법에 의해 얻어지는 "유채색 착색제에서 유래하는 색"은 주로, 레이저광 조사에 의해 흑색 물질이 소멸 및 변색되는 등의 결과 얻어지는 색을 말한다. 구체적으로는, 흑색 물질의 소멸 및 변색 등에 의해 흑색 물질의 색의 영향이 작아짐으로써 나타나는, (a) 본 발명의 유채색 착색제 그 자체의 색(이하, 간단히 "유채색 착색제의 색"이라고도 함), (b) 유채색 착색제의 색에 흑색을 띤 색(유채색 착색제의 색+흑색 물질의 색, 또는 유채색 착색제의 색+흑색 물질이 변색된 색), (c) 유채색 착색제가 변색되어 색조가 변화된 색 및 (d) 상술한 색 (c)에 흑색을 띤 색 등이 포함된다.

[0286] 또한, 본 발명의 레이저 마킹 방법에 의해 얻어지는 "유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색"은 상술한 "『유채색 착색제에서 유래하는 색』의 농도가 저하된 색"을 말한다. 이 색은 주로, 레이저광 조사에 의해 유채색 착색제가 변화된 결과 얻어지는 색이며, 구체적으로는 유채색 착색제의 분해 및 비산 등에 의해 유채색 착색제의 색의 영향이 작아짐으로써 나타나는 색 이외에, 본 발명의 유채색 착색제가 변색되어 색조가 변화된 색 등도 포함된다. 본 발명에서, "유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색"은 백색에 가까운 색일수록, 상기 "유채색 착색제에서 유래하는 색"으로 구별하기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0287] 본 발명의 레이저 마킹 방법에 의해 얻어지는 상기 "백색"은 주로 본 발명의 성형품에 포함되는 중합체 그 자체의 색이며, 순백색 뿐만 아니라 다른 색이 섞인 백색계의 색도 포함된다. 또한, 이 색 이외에, 성형품에 티탄 블랙이 흑색 물질로서 포함되는 경우에는, 레이저광의 조사에 의해 이산화티탄으로 변화된 후, 이산화티탄에서 유래하는 색, 또는 이 이산화티탄에서 유래하는 색과 상기 중합체 색의 혼합색, 또는 필요에 따라 배합되는 백색계 물질 등에서 유래하는 색, 또는 백색계 물질 등에서 유래하는 색과 상기 중합체 색의 혼합색 등이다. 본 발명의 성형품이 레이저광의 수광에 의해 발포되기 쉬운 중합체를 포함하는 경우, 고에너지의 레이저광 조사부에서의 발색은 백색도가 보다 높아진다.

[0288] 또한, 상기 "백색"의 백색도는 JIS K7105 등에 의해 평가할 수 있다. 이 백색도는 색이 흰 정도를 의미하며, 어떤 일정 광량의 빛을 대상물에 조사했을 때의 반사율에 의해 평가된다. 이 반사율은 헌터 백색도계 등에 의해 측정할 수 있다. 여기서, 반사율은 조사하는 빛의 종류(파장 등)에 따라 다르며, 헌터 백색도계의 경우 빛의 3 원색인 청색광으로 측정을 행한다. 본 발명의 조성물 및 이것을 포함하는 성형품에서 얻어진 백색 마킹의 백색도(%)는, 산화마그네슘의 반사광에 대한 강도의 비율로 표시할 수 있다. 인간의 시각에 의한 흰 정도와 백색도계에 의한 백색도는 반드시 일치하지 않는 경우도 있지만, 본 발명의 조성물 및 이것을 포함하는 성형품에서 얻어진 백색 마킹은 백색도가 낮아도 인간의 눈에 희게 보일 수 있다. 그러나, 백색도의 기준은 바람직하게는 55 내지 100 %, 보다 바람직하게는 60 내지 100 %, 더욱 바람직하게는 70 내지 100 %, 특히 바람직하게는 80 내지 100 %이다.

[0289] 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 (S1)을 포함하는 성형품에 고에너지의 레이저광, 예를 들면 파장 532 nm의 레이저광을 조사한 부분의 Lab값(L_1 ; 명도, a_1 ; 적색도, b_1 ; 황색도)과, 본 발명의 유채색 착색제를 함유하지 않는 것 이외에는 조성물 (S1)과 동일한 조성물 (S2)를 포함하는 성형품에 저에너지의 레이저광, 예를 들면 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사한 부분의 Lab값(L_2 ; 명도, a_2 ; 적색도, b_2 ; 황색도)으로부터, 하기 수학식에 의해 산출되는 $\Delta E1$ 은, 흑색 또는 암색계의 바탕색에 대하여 백색도가 높은 마킹을 형성할 수 있다. 면에서, 상한이 바람직하게는 3, 더욱 바람직하게는 2.5, 특히 바람직하게는 2이고, 하한은 통상적으로 0이다. 또한, $\Delta E1$ 은 작을수록 백색도가 높은 것을 나타낸다.

수학식 I

$$\Delta E1 = \sqrt{ \{ (L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \} }$$

[0291] 또한, 본 발명의 다색 발색 레이저 마킹용 조성물 (S1)을 포함하는 성형품에 고에너지의 레이저광, 예를 들면

파장 532 nm의 레이저광을 조사한 부분의 Lab값(L_1 ; 명도, a_1 ; 적색도, b_1 ; 황색도)과, 동일한 성형품에 저에너지의 레이저광, 예를 들면 파장 1,064 nm의 레이저광을 조사한 부분의 Lab값(L_3 ; 명도, a_3 ; 적색도, b_3 ; 황색도)으로부터 하기 수학식에 의해 산출되는 $\Delta E2$ 는, 각 마킹의 색조의 차이가 명료한 다색 마킹을 형성할 수 있다는 면에서, 하한이 바람직하게는 3, 더욱 바람직하게는 3.5, 특히 바람직하게는 4이고, 상한은 통상적으로 50이다. 또한, $\Delta E2$ 는 실시예에 기재된 방법으로 구할 수 있다. 또한, $\Delta E2$ 는 클수록 색조차가 명료한 것을 나타낸다.

수학식 II

$$\Delta E2 = \sqrt{((L_1 - L_3)^2 + (a_1 - a_3)^2 + (b_1 - b_3)^2)}$$

[0293] 또한 Lab값이란, 색의 수치 표현으로서 알려진, Richard S. Hunter에 의한 "L.a.b" 표색계의 값을 나타낸다. 상세하게는, 색차계에 의해 대상으로 하는 색조를 측정하고, 레이저광 조사부의 색을 명도 (L), 색상 (a , b)로서 수치화하여, 도 4에 도시한 바와 같은 그래프상에 작성함으로써, 시감각에 의한 차를 없앨 수 있는 것이다. 색차계는 색을 표시하는 다양한 양을 측정하는 계기이며, 빛의 분광 분포 또는 물체의 분광 반사(투과)율을 측정하는 것이다. 도 4의 색입체를 도시한 그래프에서, 명도 (L)은 좌측에 나타낸 종축에서 0 내지 100의 범위의 수치로 규정되는 것이며, L 의 값이 클수록 밝다. a 는 그래프에서의 좌우의 척도이며, (+)측에서는 적색의 정도가 강한 것, (-)측에서는 녹색의 정도가 강한 것을 나타낸다. 한편, b 는 그래프에서의 상하의 척도이고, (+)측에서는 황색의 정도가 강한 것, (-)측에서는 청색의 정도가 강한 것을 나타낸다. 각 파장의 레이저광을 각 성형품에 조사했을 때에 측정된 L 값, a 값 및 b 값이 도 4에 작성되어, Lab값으로서 수치화된다. 그리고, 상술한 $\Delta E1$ 및 $\Delta E2$ 는 상기 수학식에 의해 얻어지며, 각각 상술한 바람직한 범위를 설정하는 것이다.

6. 다색 발색 레이저 마킹 부착 성형품

[0295] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품은 2가지 이상의 다른 색조로 마킹된 성형품이며, 다른 에너지를 갖는 2가지 이상의 레이저광을 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품에 조사함으로써 얻어진 것이다.

[0296] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품에서 마킹되지 않은 부분(레이저광미수광부)은, 중합체, 유채색 착색제 및 흑색 물질 등으로 구성된다. 또한, 저에너지의 레이저광(예를 들면, 파장 1,064 nm의 레이저광)의 수광부는, 흑색 물질이 소멸 또는 변색(백색화 등)되어, 유채색 착색제가 그대로 남아 있기 때문에, 유채색 착색제에서 유래하는 색을 나타낸다. 또한, 보다 고에너지의 레이저광(예를 들면, 파장 532 nm의 레이저광)의 수광부는, 백색 또는 그의 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색을 나타내며, 이 부분에서 흑색 물질은 기화 또는 백색화되고, 그의 유채색 착색제는 일부 잔존할 수도 있지만, 거의 존재하지 않는다. 유채색 착색제가 레이저광에 의해 분해 및 비산되었기 때문이다.

[0297] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품으로는 백색 및 유채색을 포함하는 다색으로 레이저 마킹된 것이 바람직하다.

[0298] 또한, 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품에서, 다색 마킹은 상기한 바와 같이, 성형품 표면이 다른 위치에 레이저광을 조사하여 발색된 부분(도 1의 [II]의 양태), 및 유채색 착색제에서 유래하는 색과, 백색 또는 유채색 착색제에서 유래하는 색의 농도가 저하된 색이 인접하여 발색된 부분(도 2의 양태)을 가질 수 있다.

[0299] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품에서, 레이저광에 의한 마킹부(레이저광 수광부)는 중합체의 종류에 따라 마킹부가 발포될 수 있다. 특히, 폴리아세탈 수지, 단량체 성분으로서 메타크릴산메틸을 사용한 스티렌계 수지 및 단량체 성분으로서 메타크릴산메틸을 사용한 고무 강화 열 가소성 수지 등을 사용한 경우에는 발포된 마킹부가 형성될 수 있으며, 상술한 바와 같이, 발포된 마킹부(레이저광 수광부)와 그 주변의 미수광부의 굴절률 차가 커져 마킹이 보다 선명해지기 때문에, 마킹부의 적어도 1개소가 발포되는 것이 바람직하다.

[0300] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품에서, 레이저광에 의한 마킹부(레이저광 수광부)는 중합체의 종류 및 흑색 물질의 종류 등에 따라 변형될 수 있다. 즉, 레이저광의 조사에 의해, 수광부에 발포 및 팽창 등이 발생함으로써 볼록부가 되거나, 수축 등이 발생함으로써 오목부가 되는 경우가 있다.

[0301] 레이저광 조사 전의 성형품이 레이저광의 수광에 의해 발포되기 쉬운 중합체를 포함하는 경우에는, 수광부가 발포에 의해 볼록부가 되기 쉽다.

[0302] 또한, 레이저광 조사 전의 성형품이 티탄 블랙과 같이, 레이저광의 열에 의한 변색과 동시에 축열이 중합체의

팽창을 유발하는 흑색 물질 등을 포함하는 경우에도, 마킹부가 볼록부가 될 수 있다.

[0303] 마킹부가 볼록부인 경우의 높이는 통상적으로 1 내지 200 μm 이고, 바람직하게는 1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 80 μm 이다. 또한, 마킹부가 오목부인 경우의 깊이는 통상적으로 1 내지 200 μm 이고, 바람직하게는 1 내지 100 μm 이다. 볼록부의 높이가 너무 높으면 마킹의 시인성이 향상되는 한편, 마킹부가 접촉되는 용도(키보드 및 점자 등)에서는 접촉압이 높은 경우, 또는 접촉압이 낮아도 접촉이 반복되는 경우에는, 문자가 깨지는 현상이 발생하기 쉬워진다. 또한, 이들의 요철의 정도는, 레이저광의 조사 조건 등에 의해 조절할 수 있다.

[0304] 또한, 레이저광 조사 전의 성형품이 열 가소성 중합체 및 (열 경화되는) 열 경화성 중합체를 포함하는 경우에는, 레이저광의 조사에 의해 열 경화성 중합체가 순간적으로 경화되기 때문에, 마킹부에서의 변형의 유무에 상관없이, 열 경화된 중합체(열 경화 중합체)에 의해 마킹부의 강도가 향상된다. 특히, 마킹부가 볼록부인 경우에는, 마킹부의 변형 및 마모 등이 발생하기 어려우며, 마킹의 높은 시인성을 장시간 유지할 수 있다. 즉, 마킹의 내구성이 향상된다.

[0305] 따라서, 레이저광의 수광에 의해 발포되기 쉬운 중합체 및 (열 경화되는) 열 경화성 중합체를 포함하는 성형품에 대하여 레이저광을 조사한 경우에도, 발포부의 주변부(벽 등)에 존재하는 열 경화 중합체가 보강재로서 기능하여, 마킹부 전체적으로 충분한 강도(내충격성)와 내구성이 유지된다. 또한, 열 경화성 중합체의 종류 및 함유 비율 등에 따라, 발포에 의해 형성된 공극에 열 경화 중합체가 존재하는 경우도 있다. 이 경우, 레이저광의 조사 조건의 조절에 의해 마킹부에서의 발포를 가능한 한 작게 하여, 이 공극에 열 경화 중합체가 들어가도록 하면, 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품은 선명한 발색, 강도 및 내구성을 구비하게 된다. 이들의 효과는 열 경화 중합체가 공극에 채워진 경우에 특히 현저하다. 또한, 이러한 효과를 나타내는 열 경화 중합체는, 상술한 바와 같이 마킹부에서 연결 상태일 수 있고, 입자상 등의 형태일 수 있으며, 그 이외의 형상으로 존재할 수 있다.

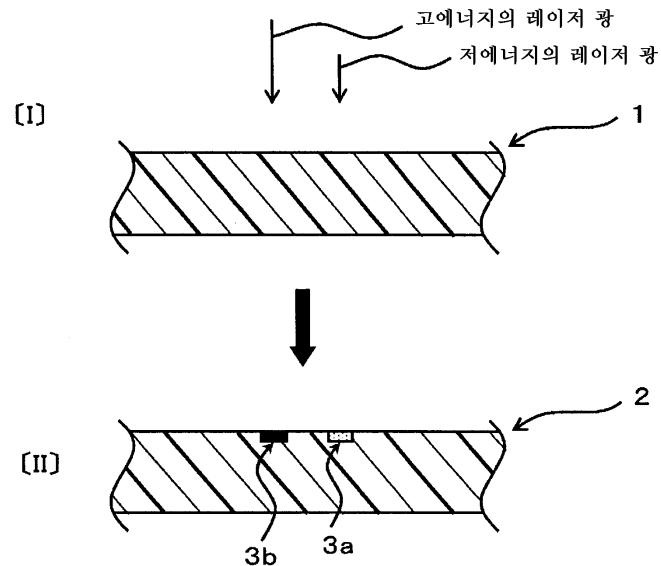
[0306] 본 발명의 다색 마킹 부착 성형품은 마킹부를 갖는 면에 보호층을 구비할 수 있다. 이 보호층을 구성하는 재료는 목적 및 용도에 따라 선택할 수 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 마킹부의 보호 또는 마킹의 시인성 유지 등을 위해, 투명성을 갖는 재료인 것이 바람직하다. 상술한 보호층은 적어도 마킹부의 전체면에 배치하는 것이 바람직하며, 성형품의 표면 전체에 배치할 수 있다.

[0307] 상술한 보호층을 구비함으로써 마킹부를 보호할 뿐만 아니라, 성형품의 표면의 평활성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상술한 보호층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다.

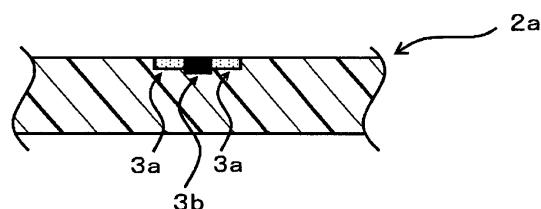
[0308] 도 3은 다색의 마킹부 (3a) 및 (3b)를 갖는 면에 보호층 (4)를 구비하는 다색 마킹부 성형품 (2b)의概략 단면도이다.

도면

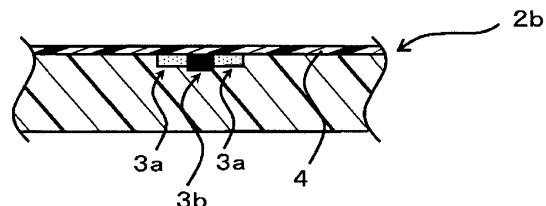
도면1



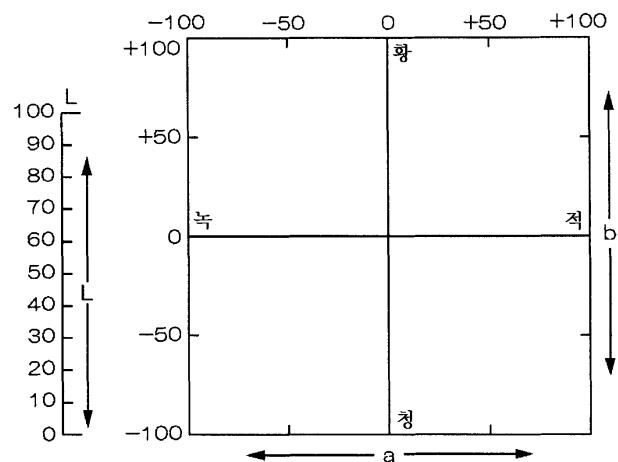
도면2



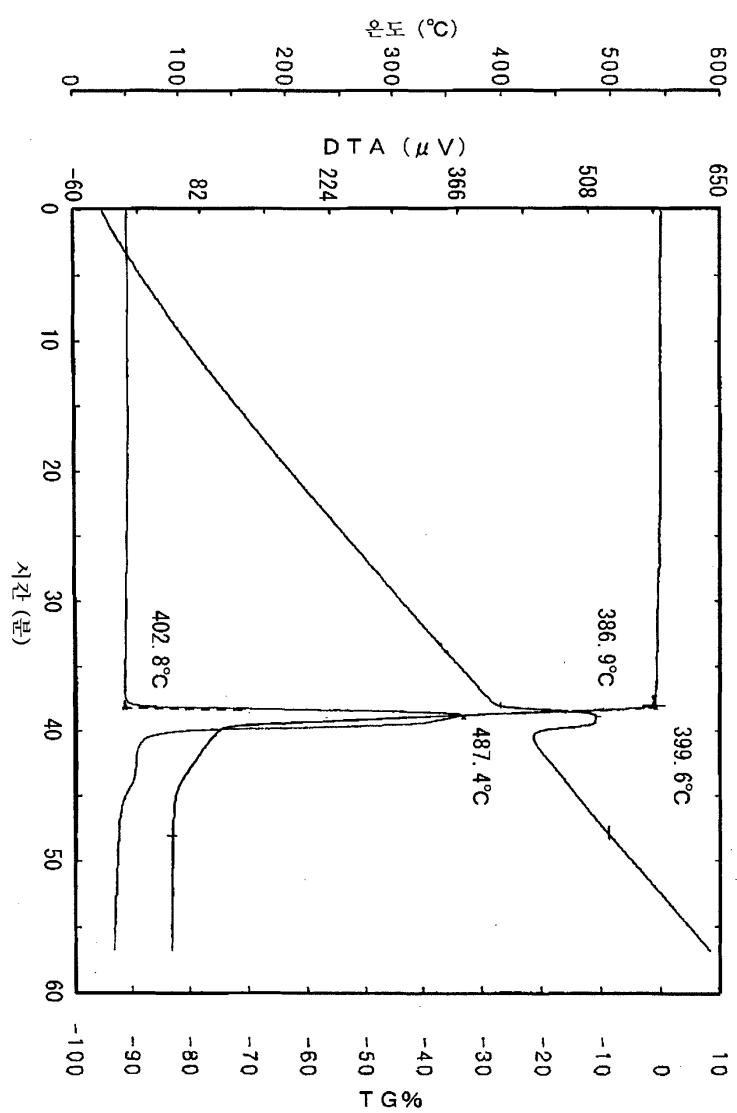
도면3



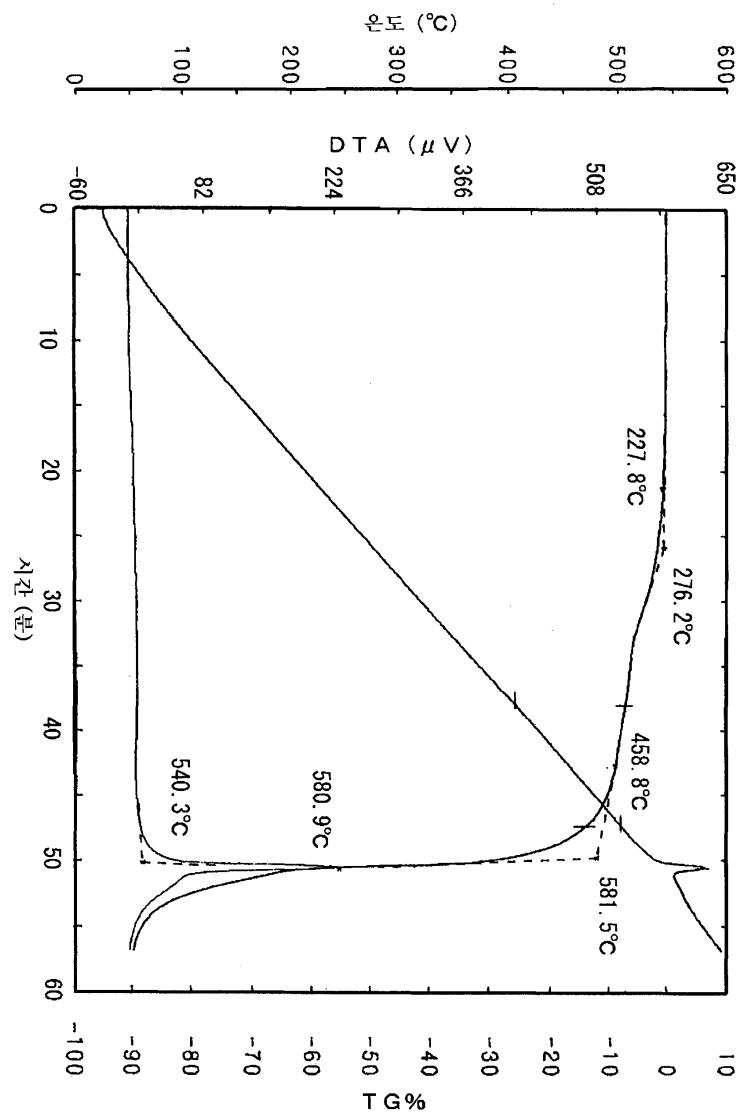
도면4



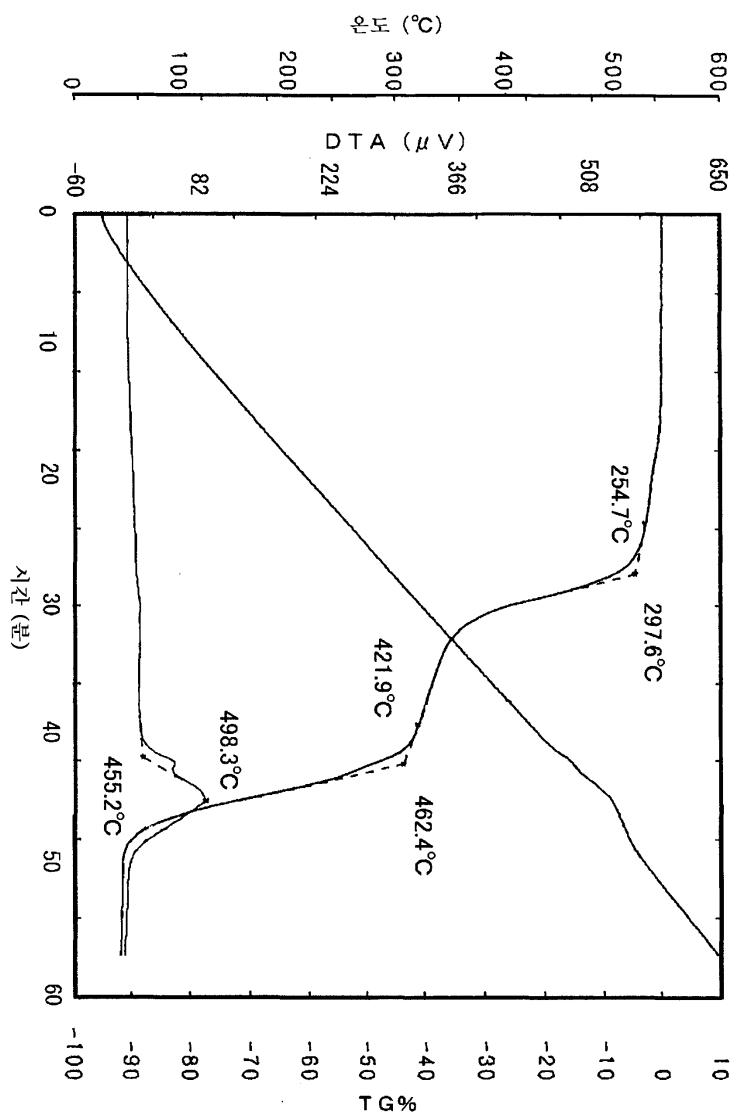
도면5



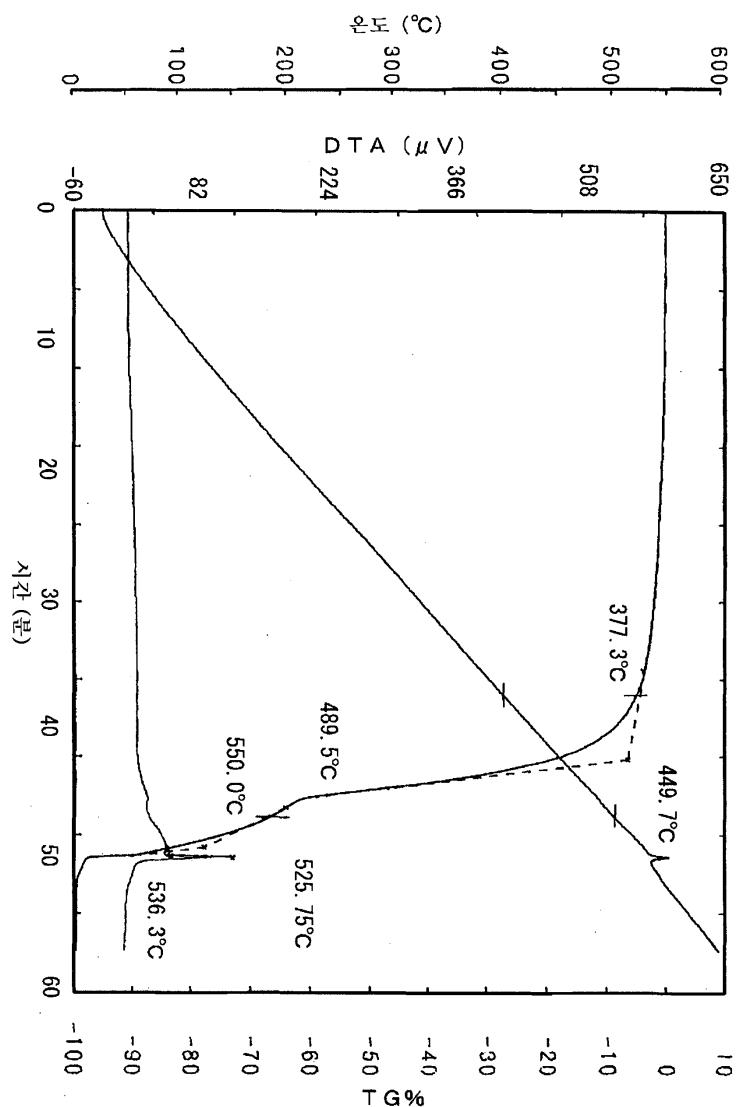
도면6



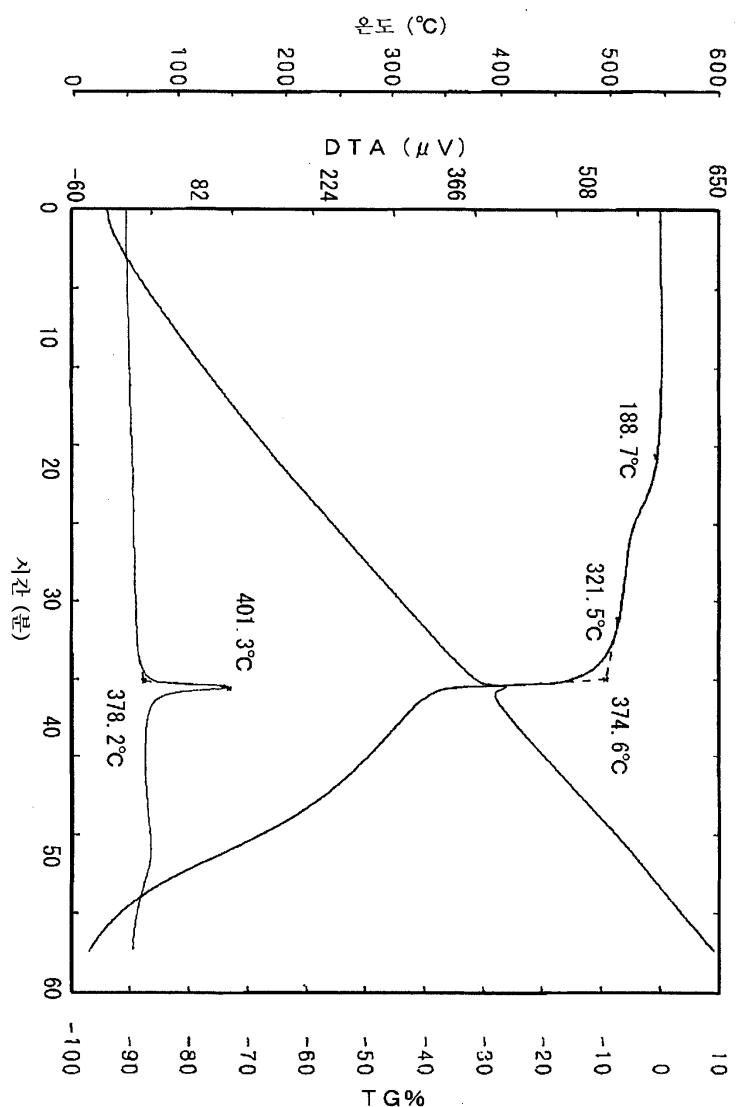
도면7



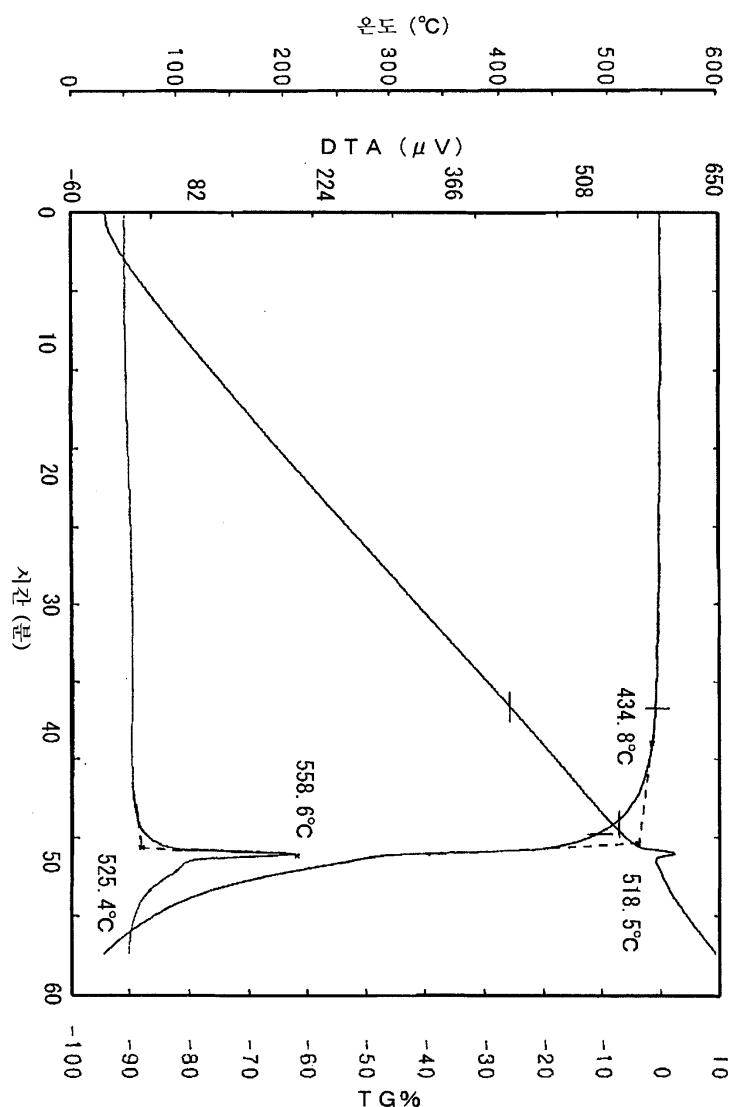
도면8



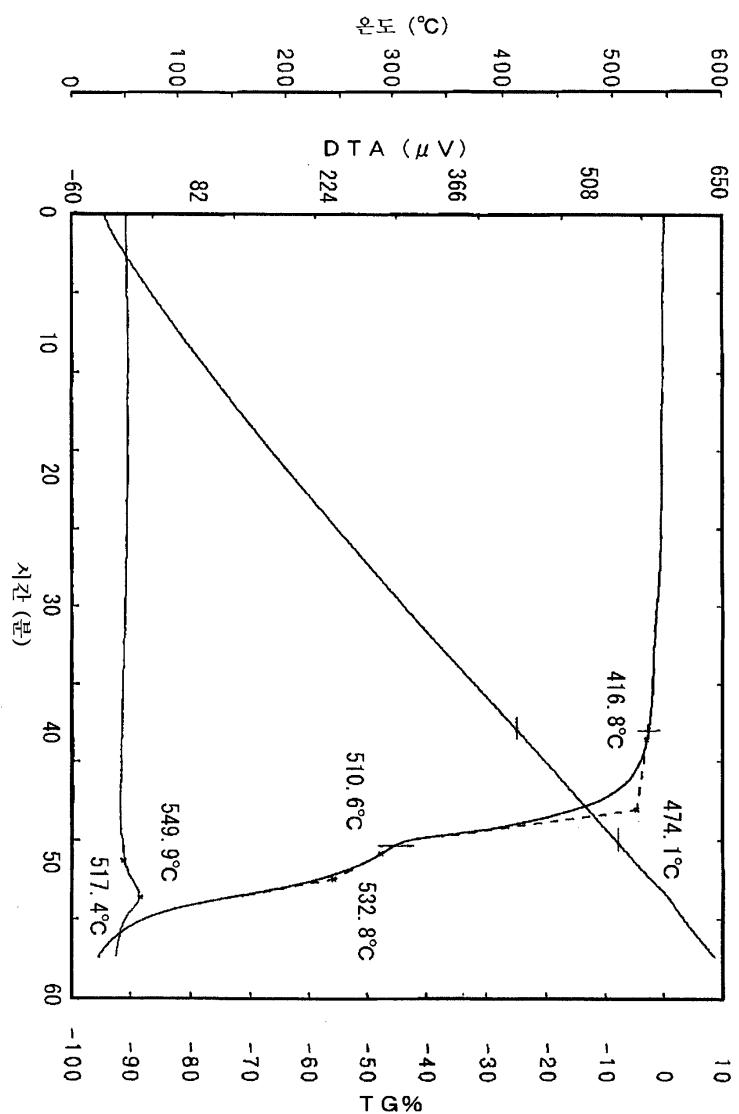
도면9



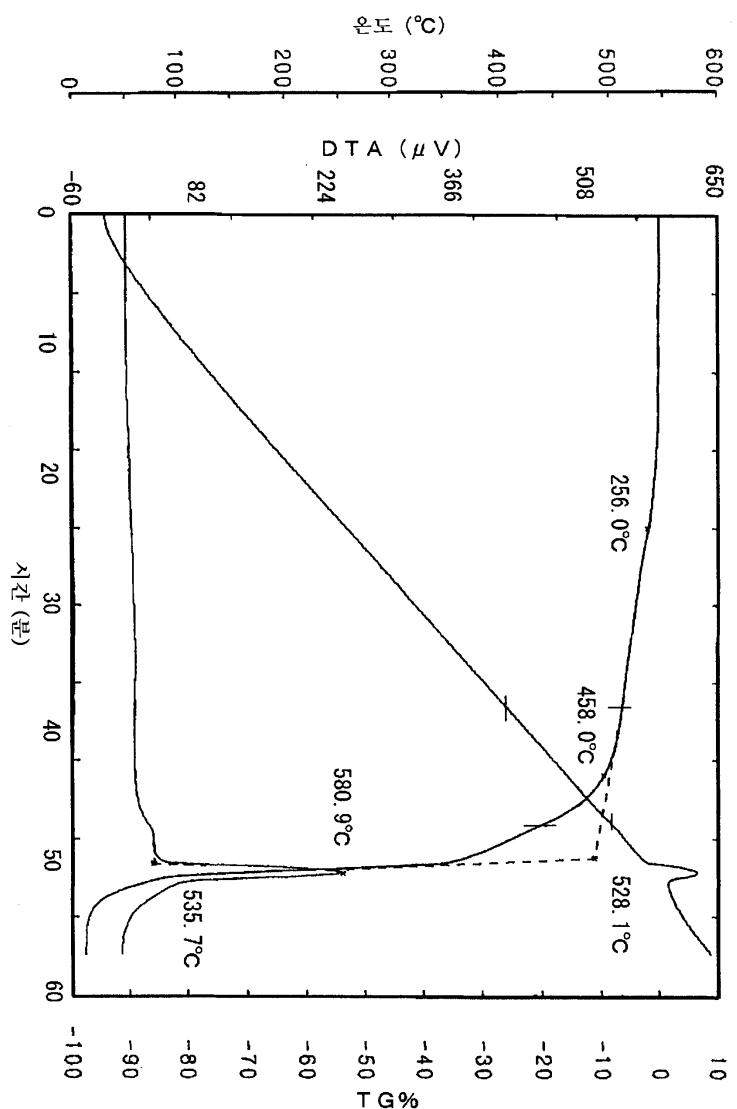
도면10



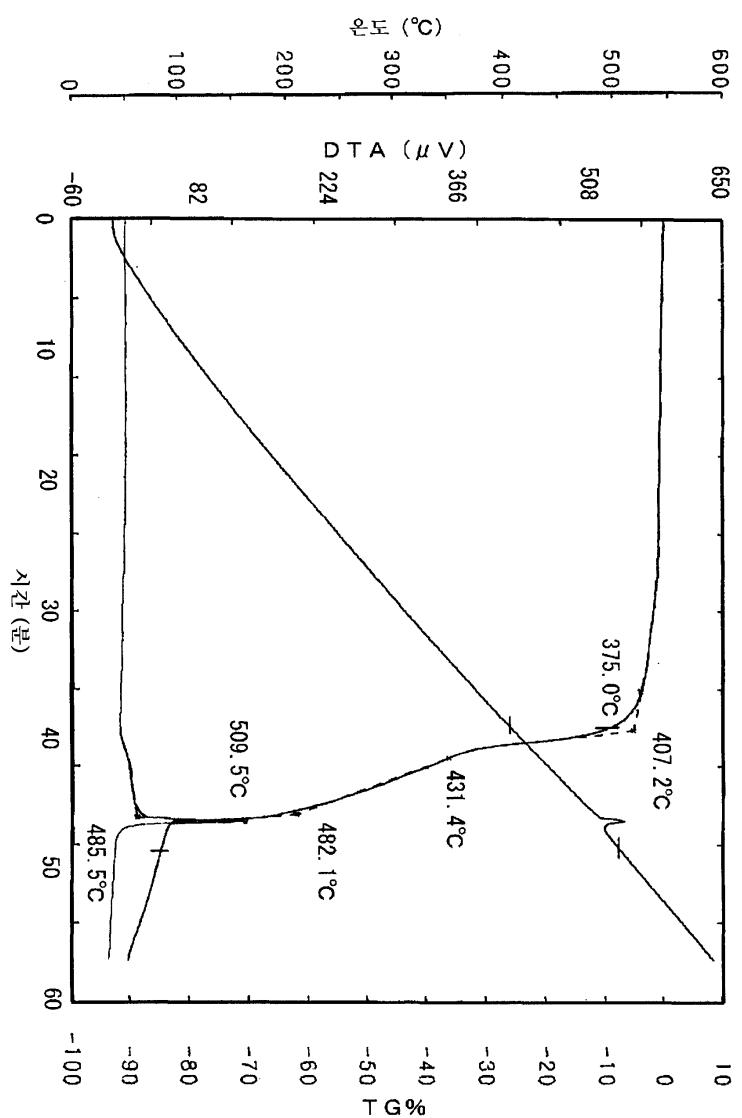
도면11



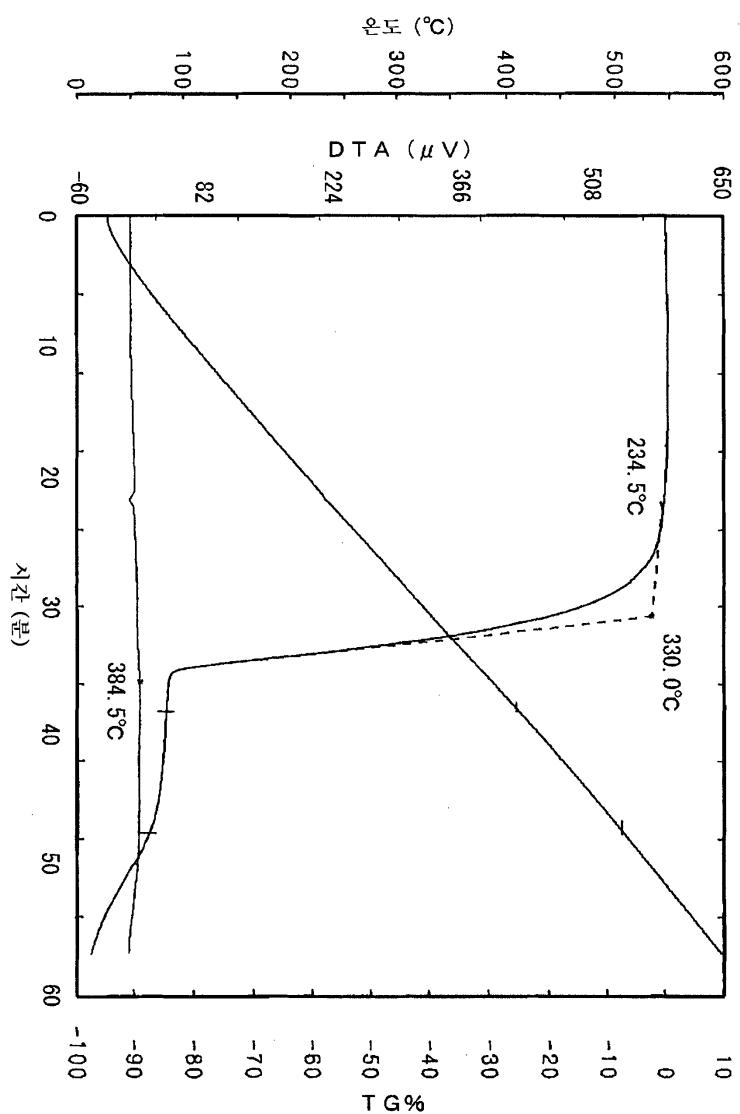
도면12



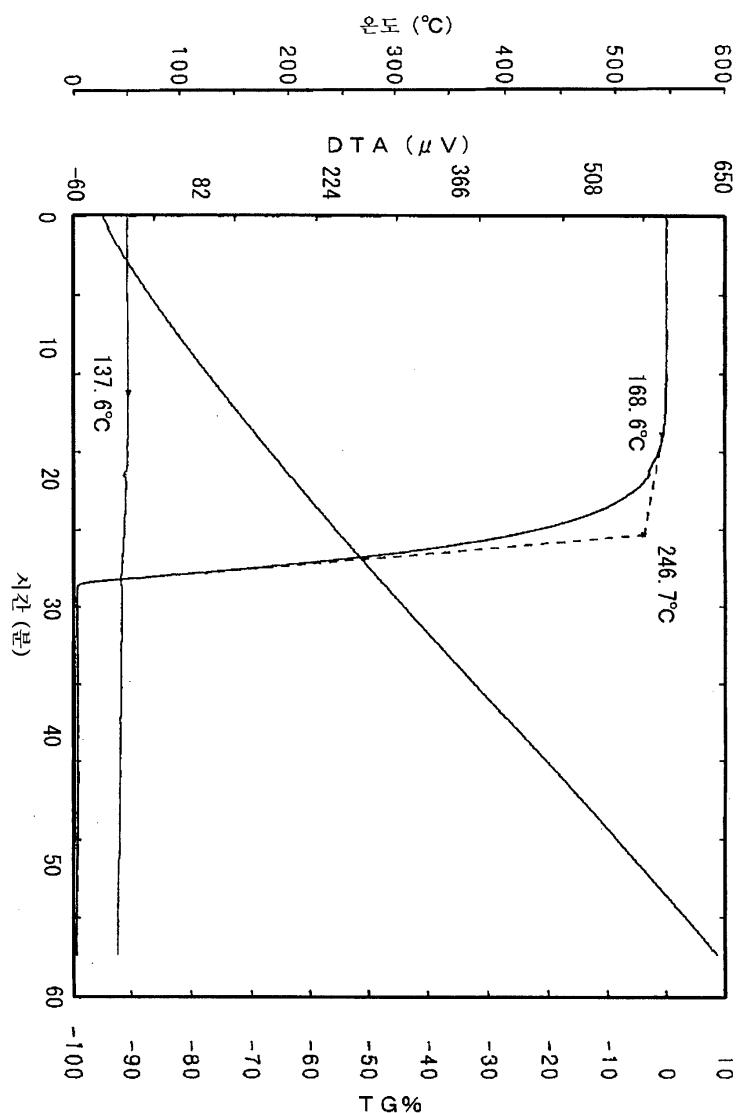
도면13



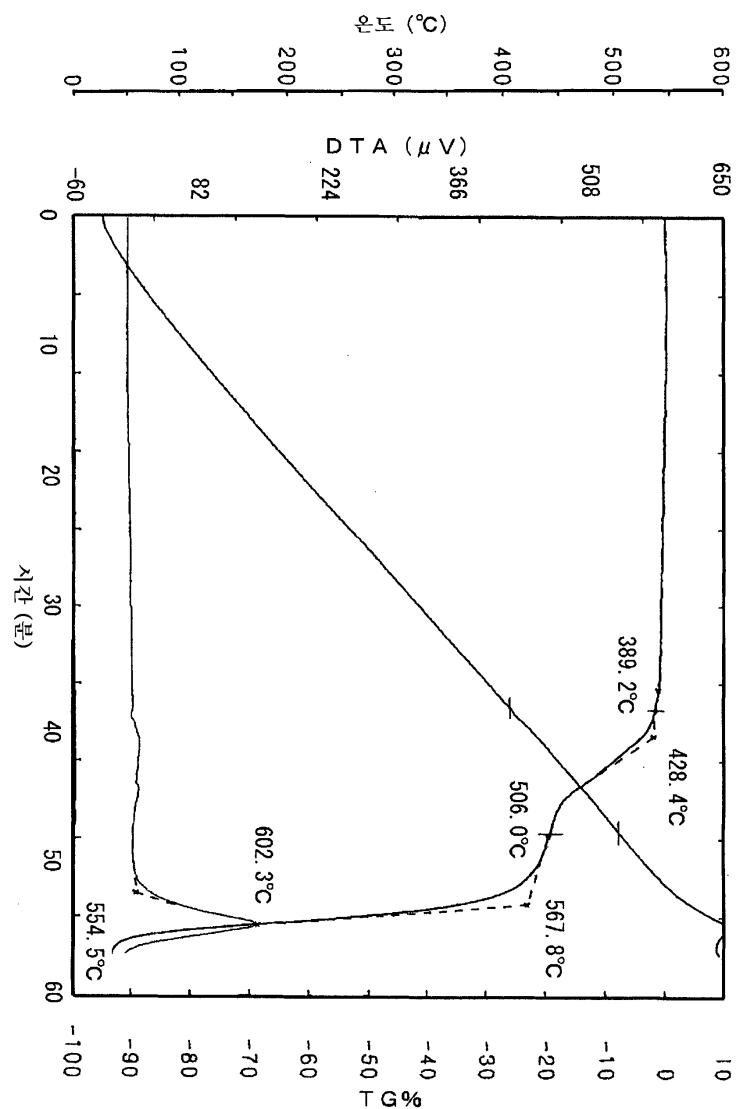
도면14



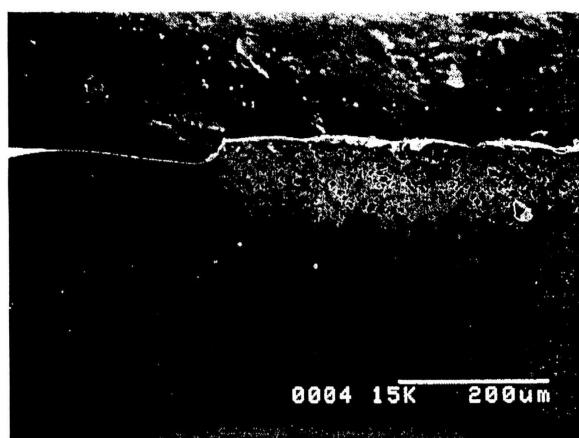
도면15



도면16



도면17



도면18

