

(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2017-502859

(P2017-502859A)

(43) 公表日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 2 D 25/435 (2014.01)</b>	B 4 2 D 15/10 4 3 5	2 C 0 0 5
<b>B 4 1 M 3/14 (2006.01)</b>	B 4 1 M 3/14	2 H 1 1 3
<b>B 4 2 D 25/30 (2014.01)</b>	B 4 2 D 15/10 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-540500 (P2016-540500)	(71) 出願人	591032596
(86) (22) 出願日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月15日 (2016.8.15)		Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/003100		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250
(87) 国際公開番号	W02015/090501		Frankfurter Str. 25 0, D-64293 Darmstadt , Federal Republic o f Germany
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)	(74) 代理人	100102842
(31) 優先権主張番号	13005863.9		弁理士 葛和 清司
(32) 優先日	平成25年12月17日 (2013.12.17)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マークを製造する方法

## (57) 【要約】

本発明は、基材上のコーティング中または成形体の表面上にマークを製造する方法であって、該マークは発光した周囲の場内に負のマークを示し、またレーザービームを使用して生成される、前記方法、当該方法を用いて製造したマークおよびその使用、特に製品の標識化のための使用に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

それぞれ発光粒子を含む成形体の表面または基材上に配置されたコーティングがレーザービームと接触し、レーザービームによって接触された表面またはコーティングの領域部分上の前記粒子がその発光能力が破壊されるように変化する、マークを製造するための方法であって、前記発光粒子が、成形体またはコーティング中に顔料の形態にある非発光性の無機マトリックス中に包含されていることを特徴とする、前記方法。

**【請求項 2】**

無機マトリックスが誘電性金属酸化物および/または酸化金属水和物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

誘電性金属酸化物が  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、二酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム水和物またはこれらの 2 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

無機マトリックスがフレーク形顔料の形態にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

顔料が、500 nm の 1 次粒径を有する 1 以上の発光粒子を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

顔料が、1  $\mu m$  の粒径を有する発光粒子を含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

20

**【請求項 7】**

発光粒子が UV 波長領域で刺激されて発光し、可視光を放出することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

発光粒子が無機材料からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

発光粒子が、ドーブされたもしくはドーブされていない金属酸化物、ドーブされた金属硫化物、金属セレン化物、ランタニドの金属酸硫化物または蛍光混合酸化物、またはこれらの 2 種以上の混合物からなることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

30

**【請求項 10】**

成形体がポリマー材料からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

基材がポリマー材料、セルロース含有材料、ガラス、セラミックまたは金属からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

コーティングが結合剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項 13】**

コーティングが基材に印刷インクの形態で適用され、固化されることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

基材上に配置された成形体またはコーティングの表面上のマークであって、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法によって製造された、発光領域部分内の非発光構造を有する、前記マーク。

**【請求項 15】**

発光領域部分が UV 波長領域における電磁放射の作用下で刺激され発光し、可視波長領

50

域の光を放出することを特徴とする、請求項 14 に記載のマーク。

【請求項 16】

非発光構造が英数字記号または英数字記号の配列、ロゴ、記号、パターン、グラフィック要素、写真、ライン構造、バーコードまたはデータマトリックスコードであることを特徴とする、請求項 14 または 15 に記載のマーク。

【請求項 17】

製品の標識化のための、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の基材上に配置された成形体またはコーティングの表面のマークの使用。

【請求項 18】

製品が消費者製品、工業製品、電子製品、衣料品、包装材料またはセキュリティ製品であることを特徴とする、請求項 17 に記載の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材上のコーティング中または成形体の表面上にマークを製造する方法であって、該マークは発光した周囲の場内に負のマークを示し、またレーザービームを使用して作成される、前記方法、当該方法を用いて製造したマークおよびその使用、特に製品の標識化のための使用に関する。

【0002】

現在、極めて多種多様な製品のレーザーラベリングは、大量製品の個別化のための標準的な方法の一つであり、これは、広い範囲に及び、2、3例を挙げると、動物の耳タグを介した医薬製品および産業建設部材またはハウジングの部材からセキュリティ製品に及ぶ。容易に見ることが可能な淡いマーク、暗いマーク、または着色されたマークさえ、レーザービームを用いて、様々な基材上に作成することができる。

20

【0003】

様々な製品、特にセキュリティ製品において、発光性の、特に蛍光性の、セキュリティまたは標識化特性を採用することも知られており、これは補助なしでは観察者によって認識することができないが、代わりに特定の波長の光に製品を当てた後にのみ見ることができるようになり、最良の場合においては機械可読でもある。かかる特性は、いくつかの場合において、レーザービームを用いて改変することもできる。これらの発光性のセキュリティまたは標識化特性は正の特性（非発光性の周囲の場において好適な条件下でレーザー冷光によって作成された情報）または負の特性（周囲の場とは異なるレーザー冷光によって作成された情報、または発光した周囲の場において全く発光しない）として設計することができる。

30

【0004】

よって、例えば、EP 1 322 478 B1には、発光性の真偽機能の個人化（personalisation）の方法が記載され、ここでデータキャリアに適用された真偽機能は高エネルギービームを使用して個人化されており、ここでは存在する色活性物質が高エネルギービームによって局所的に色あせ、同時に少なくとも部分的に破壊される。個人化された真偽機能は励起で発光せず、負の発光イメージを見ることができるようになる。使用したUVインクは、UV印刷インクとしてデータキャリアに均一に適用するか、またはポリマーマトリックスに組み込むことができると主張されている。対応する（固体）UV染料またはUV顔料の公知の凝集および/または沈降傾向の場合にこれを行う方法は記載されていない。

40

【0005】

WO 02/098671には、光媒体、特にCDに情報を適用する方法が開示され、領域部分の情報は、UV光を使用して改変される。対応する情報は発光するように設計することができ、改変はUVレーザーを用いて行うことができる。ここではUVレーザーの強度は、一般的に、レーザーに接触している領域における発光の改変、通常弱体化に十分なだけであり、UV照射の際、レーザー接触領域および非接触領域の強度の差が観察され得る。特に、レーザーを用いて色があせる有機蛍光染料が使用される。それぞれのコーティング組成物

50

において蛍光染料の均等な分布を達成する方法は記載されていない。

【0006】

WO 2008/017300には、セキュリティ文書および価値ある文書が記載されており、これは放射線改変されない成分を含む部分領域および放射線改変される成分を含む部分領域を含み、これらの違いは単にビーム改変にあり、人間の目によって区別することはできない。放射線改変される成分は、とりわけ、蛍光染料または顔料であることができ、放射線は、電磁放射線であってもよい。言及された放射線改変される成分の例はフタロシアニンおよび希土類のキレート錯体である。改変はレーザーを用いて行うことができる。とりわけ、印刷プロセスは、それぞれの層の適用のために言及されているが、放射線改変可能な成分を対応する印刷インクにどのように均等に組み込むことができるかについては記載されて

10

【0007】

WO 2011/151117には、基材の標識化のための方法が記載され、マーカ層内の発光色素は、局所的に破壊され、負、すなわち非発光構造はマーカ層に導入される。基材上のマーカ層の堆積は、ここではフレームまたはプラズマを使用した化学気相堆積手段によって、ゾルゲル法または電気化学的手段によって行われる。これらの堆積プロセスは複雑な装置の、特に小面積適用のための使用、および不合理に高いコストと関連する。

【0008】

前記従来技術文献に記載の方法または製品は、凝集および/または沈降する傾向を有する微細化された発光色素または顔料を、どのように対応するコーティングに均等に組み込み、その結果コーティング領域全体にわたって均一に強い発光を達成できるかについての解決法を提供していない。また、様々な、特に無機、発光顔料は高い化学的安定性も熱安定性も有さないことが知られており、その結果、かかる発光顔料を含み、太陽光や熱負荷にさらされる層の発光特性は、短期間または長期間で顕著に弱くなる。また、特に、頻繁に発光顔料として採用されるドーブされた硫化亜鉛は、結晶格子内の電子交換によってそれらの発光の光誘起消滅後に元の発光能力を少なくとも部分的に取り戻すことができ、これは負のマークの長期使用の際、認識性および識別性の大幅な低下をもたらすことができる。

20

【0009】

したがって、本発明の目的は、基材上の成形体またはコーティングの表面であり得る、発光性表面内に非発光マークを製造する方法を提供することであり、その領域の発光能力は、発光領域を機械的に損傷することなくマークされる場所でレーザービームを用いて完全に、永続的に消滅され、また、たとえそれぞれの製品が太陽光の影響にさらされても、発光領域の発光強度は、対応する励起を変化することなく安定に維持される。さらに、かなりの程度で生じる凝集体形成または沈降挙動なしで、発光性の構成要素を、適用媒体中に、簡便な方法で、均等に分散させることが可能であるべきである。また、当該方法は、大量製品の小面積のマークを製造するために好適であるべきであり、また安価であるべきである。

30

【0010】

本発明のさらなる目的は、前記方法によって製造されたマークを提供することにある。また、本発明の目的はまた、このようにして製造したマークの使用を提案することにある。

40

【0011】

本発明の目的は、マークを製造するための方法によって達成され、ここでそれぞれ発光粒子を含む成形体の表面または基材上に配置されたコーティングがレーザービームに接触され、レーザービームによって接触される表面またはコーティングの領域部分上の前記粒子がその発光能力が破壊されるように変化し、ここで前記発光粒子は、成形体またはコーティング中に顔料の形態で存在する非発光性の無機マトリックスに包含されている。

【0012】

本発明の意味において、発光粒子を、実質的に球形または他の三次元の規則的または不

50

規則な形状を有し、電磁放射の影響下で可視光を放出する固体粒子であるとみなす。これは、本発明によって採用される粒子は、フォトルミネッセンスが可能なもの、特に蛍光であることを意味する。とくに、これらは紫外線(UV)領域( $< 380\text{ nm}$ )における電磁放射線の作用下で刺激され、可視光を放出する粒子である。これらは、前記条件下で、可視波長領域( $= 380 \sim 780\text{ nm}$ )において冷光を発する。

**【0013】**

この可視光は、次に、白(広い波長スペクトルにわたって放出する刺激)または着色(比較的狭く区切られた波長範囲にわたって放出する刺激)のいずれかとなることができる。

**【0014】**

本発明によって採用される発光粒子に好適な材料は、原則としてすべての公知のUV蛍光顔料、とくに無機組成物を有するものがある。これらは、例えば、ドーブされたもしくはドーブされていない金属酸化物、ドーブされた金属硫化物、金属セレン化物、ランタニドの金属酸硫化物または蛍光混合酸化物、またはこれらの2種以上の混合物であり得る。

**【0015】**

典型的な代表例は、例えば2、3挙げれば、 $\text{ZnS}:\text{Cu}(\text{Au}, \text{Al})$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnO}$ (ナノ粒子)、ナノ結晶 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{Gd}$ 酸硫化物、 $\text{Y}$ 酸硫化物あるいは混合酸化物、例えば $\text{Ba-Mg}$ アルミン酸塩または $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ などである。

**【0016】**

かかる材料の蛍光顔料としての使用は広まっている。したがって、多数の有用な物質が当業者に利用可能である。これらは、必要な粒径にすることができ、問題なくマトリックス中に組み込むことができる限り、それらの材料組成によって制限されることなく、使用することができる。好ましいのは、 $\text{ZnS}:\text{Cu}(\text{Au}, \text{Al})$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ および $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の使用である。

**【0017】**

原理的には、カプセル化された形態でのUV-蛍光物質の使用もまた、本発明において使用可能である。保護シースとして機能するカプセルは、本明細書において、無機材料または有機ポリマーからなってもよく、コア中のUV材料の保護のためまたは液体発光物質をより扱いやすい固体形態に変換するために使用される。かかる材料はまた市販されている。他方溶解した形で実際に存在し、カプセル化された形で使用することができる既知のUV-蛍光色素は、例えば、クマリン、ローダミンなどである。しかしながら、好ましいのは無機組成物を有する前記UV-蛍光顔料の使用である。

**【0018】**

本発明によれば、粒径は、発光粒子の最大横寸法であるとみなされる。個々の粒子の場合においては、これは粒子の形状、それらの直径またはそれらの最大辺に依存し、測定量に依存し、大きな値となり得る。粒子が2から最大で10までの個々の粒子を含む凝集した形態である場合、粒径は凝集体の最大横寸法である。

**【0019】**

本発明によれば、発光粒子の粒径は $< 1\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $500 \sim 900\text{ nm}$ である。発光粒子が凝集した形態である場合、これらの一次粒径、すなわち個々の粒径は $500\text{ nm}$ 未満、特に $50 \sim < 400\text{ nm}$ である。結果的に $< 1\ \mu\text{m}$ の凝集体の粒径を達成することは可能である。

**【0020】**

本発明によれば、発光粒子は成形体またはコーティングにおける顔料の形態にある非発光性無機マトリックスに含まれる。無機マトリックスは、発光粒子が埋め込まれた物質組成物である。このマトリックスは実質的に透明であり、すなわち可視光、およびまた高い割合、すなわち光の入射量の少なくとも90%程度で励起するために必要なUV光、および生成した蛍光放射線を透過する。

**【0021】**

10

20

30

40

50

無機マトリックスに好適な材料は、特に、その流動性前駆体が、マトリックスおよび蛍光粒子からなる顔料の調製中に、均等に分布した粒状材料を取り込むことができ、続く固化の間に、材料の化学的および物理的安定性と同時に、それをこの分布で残すことができる材料である。また、使用される物質それ自身は電磁放射線によるいかなる種類の発光にも刺激されてはならない。

#### 【0022】

本発明によれば、使用される無機材料は、好ましくは誘電性金属酸化物および/または酸化金属水和物を含む。特に、これらは $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、二酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム水和物またはこれらの2種以上の混合物である。マトリックスのための材料は、特に好ましくは、 $SiO_2$ 、二酸化ケイ素水和物またはこの2種の混合物である。前記酸化物材料に加えて、本明細書において、マトリックスはまた、任意に少量の割合のさらなる成分、例えば、表面活性剤、増粘剤、分散助剤またはコーティングプロセスにおいて慣習の他の助剤を含んでもよいが、固化したマトリックスに対して少なくとも90重量%は前記酸化物材料からなる。

10

#### 【0023】

その中に発光粒子が包含されたマトリックスは、成形体中または基材上に配置されたコーティング中において顔料の形態にある。これらの顔料自身は、前記種類の発光粒子の包含を可能にする任意の外形を有することができるが、好ましくはフレーク形を有する。これは、その上側と下側に互いに略平行な2つの面を有する平坦な構造を意味し、その長さおよび幅寸法は、顔料の最大寸法を表す。フレークの厚みを表す前記面の間の分離は、逆に、より小さい寸法を有する

20

#### 【0024】

本明細書において、本発明により採用される顔料の長さおよび幅寸法は、 $1\mu m \sim 250\mu m$ 、好ましくは $2\mu m \sim 100\mu m$ 、特に好ましくは $2\mu m \sim 60\mu m$ である。厚みは $0.1\mu m \sim 12\mu m$ 、好ましくは0.1から $10\mu m$ 未満、特に好ましくは $0.1\mu m \sim 5\mu m$ およびとりわけ好ましくは $0.2 \sim 2\mu m$ である。

#### 【0025】

フレークのアスペクト比、すなわち厚みに対する最大の長さまたは幅寸法の比は、本明細書において、少なくとも2:1であるが、好ましくは少なくとも10:1および極めて特に好ましくは20:1より大きい。

30

フレーク形顔料の最大面積の平面図において、これは規則的または不規則な形状を有することができる。

#### 【0026】

本発明によれば、上記種類の1種以上の発光粒子が顔料に包含される。これらは凝集体としてまたは個々の粒子として $1\mu m$ を超えるべきではない粒径を有する。これはその1次粒径が $500nm$ 、特に $50 \sim 400nm$ の範囲にある発光粒子を選択することによって達成することができる。このオーダーにある大きさを有する発光粒子は、例えばHoneywellからLumilux(登録商標)シリーズで市販されている。これらを個々にまたは様々な発光粒子の混合物に採用することができる。

40

#### 【0027】

粒径が小さい発光粒子は、これらの粒子のマトリックスにおける信頼性のある包含、ならびに、マトリックスおよび得られる顔料における微細かつ均等な分布を可能にする。また、それはすべての側面上にマトリックス材料と共に発光粒子の外壁を保証する。後者は、この外壁が発光粒子の化学的安定性および光安定性を保証するため、特に重要である。

#### 【0028】

発光粒子はマトリックス中に、得られる顔料の総重量に対して、1~80重量%の量で存在する。マトリックス中の粒子の割合は、顔料の総重量に対して、好ましくは1~60重量%および特に好ましくは10~50重量%である。

#### 【0029】

マトリックス、発光粒子および任意の上記助剤からなる、本発明によって採用される顔

50

料は、好ましくは、上に記載の1種以上の発光粒子と、マトリックスの形成に必要な液体または流動性の前駆体との混合物を、均一な膜が形成されるように二次元支持体に適用し、この膜を乾燥によって固化し、支持体から外し、粉碎し、その結果、粒状の発光粒子が包含された固体マトリックスを含むフレーク形顔料が形成される、方法によって調製される。

必要であれば、これらの顔料は、さらに、乾燥および粉碎工程および/または焼成工程に付すことができる。

#### 【0030】

かかるプロセスは、自体公知であり、一般にベルトプラントで行われる。固体マトリックスの形成のためには、安定したマトリックスを得るために、水、酸および/または苛性アルカリ液で固化された前駆体膜を処理する必要がある。粒状物質を前駆体に添加する順序は、一般に重要ではない。前駆体と粒状物質の混合はまた、二次元支持体の上で直接行うこともできる。しかしながら、すべての側面上のマトリックスと発光粒子の濡れのために、事前に前駆体と混合することが好ましい。

10

#### 【0031】

本発明によって、採用される顔料の調製のためのマトリックスのための好適な出発材料(前駆体)は、特に、ナトリウム水ガラスおよびカリウム水ガラスおよび加水分解性アルミニウム化合物である。対応するプロセスは、EP 608 388およびWO 2009/071167に記載されている。したがって、これらの刊行物の記載はこの点で本明細書に組み込まれるべきである。

20

#### 【0032】

発光粒子を含む顔料は、大きな困難なしに、一般的な結合剤系に簡便な方法で組み込まれるか、ポリマー顆粒またはエマルジョンとの混合物中でポリマー成形体に変換され得る。これらは、一般的なポリマーおよび結合剤系と互換性があり、従来の干渉顔料と同様に処理することができ、この加工特性について、ユーザーは適切な専門知識を有する。それらは、低い沈降傾向および/または結合剤系において良好な攪拌アップ挙動を有し、対応するアプリケーションシステムに均等に組み込まれ得る。

#### 【0033】

同時に無機マトリックスは、対応する励起で特に高い輝度を有するように、各顔料中の発光粒子の濃度を保証するが、他方、発光粒子上の化学的および光誘起された周囲の影響に対して対応する保護作用も保証する。同時に、それは好ましくは無機粒子中の電子の再結合を防止し、その結果レーザービームによってそれらの発光能力が永続的にスイッチオフされ、発光能力の復元は不可能である。

30

対照的に、マトリックス中に配置された小さい粒径の発光粒子は、レーザーによって適用されるマークの良好なコントラストおよび正確なエッジシャープネスを保証する。

#### 【0034】

マトリックスに包含された発光粒子を含む顔料を含む成形体の製造のために、一般的に干渉顔料で処理するのに好適なすべてのポリマー材料を使用することが可能である。しかしながら、これらの材料および添加剤、吸収顔料、フィラーおよび/または任意に添加される助剤は、それら自体がレーザー透過性、すなわちレーザー活性なし、であるべきであり、およびレーザービームへの暴露の際に変化すべきではない。本明細書において挙げられる例は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネートまたはいくつかのPMM Aタイプに基づくポリマーおよびコポリマーである。

40

#### 【0035】

しかしながら、本発明の方法は、特に好ましくは、発光コーティングが基材上に配置された製品のために採用される。

本明細書において、好適な可能な基材はポリマー材料、例えば、ポリマーフィルム、セルロース含有材料、例えば被覆または非被覆紙、段ボール、クラフトライナー、紙の複合材料、壁紙または紙幣紙など、ガラス、セラミックまたは金属である。

#### 【0036】

50

マトリックスおよび発光粒子を含む記載した顔料に加えて、一般的に少なくとも1種の結合剤もまた含むコーティングを、これらの基材に適用し、固化する。コーティングに採用されるコーティング組成物は、もちろん溶媒および/または助剤および添加剤もまた含んでもよく、これらはコーティング組成物に通常採用されるものであり、したがって本明細書でより詳細に説明する必要はない。

例として挙げることができる結合剤は、セルロースまたはアクリレートに基づくものである。

【0037】

コーティング組成物は、多様な公知のコーティングプロセスを使用してそれぞれの基材に適用することができる。これらは固体成分の粒径により本質的に制限されないが、または粒状コーティング組成物のコーティングのためにそれ自体が非常に適している。かかるプロセスは、例えば、極めて多様な種類の印刷プロセス、スプレースプロセス、ロールプロセスまたはスピニングプロセスである。ここでの唯一の制限因子は、採用される、発光粒子を含む顔料の粒径である。

10

【0038】

特に好ましいのは、様々な印刷プロセスの使用であり、特にスクリーン印刷プロセス、グラビアおよびフレキソ印刷プロセスおよび紙コーティングプロセスの使用である。したがって、基材上のコーティングは、好ましくは印刷インクの形態でそこへ適用され、続いて固化される。固化がUV硬化によって行われるものの場合、ここで採用する波長範囲は、コーティングに混和させる発光粒子の発光特性に継続的な障害をもたらさないことを保証しなければならない。

20

【0039】

それぞれの適用媒体における発光粒子を含む顔料の濃度は、基材上の成形体の重量またはコーティングの重量に対して1~40重量%である。成形体中の濃度は1~25重量%であることが多く、一方コーティング中の濃度は、通常10~40重量%の範囲である。

【0040】

基材上のコーティングの厚みはそれぞれのコーティング方法に依存し、数ミクロン(約3 $\mu$ mから)~数ミリメートル(約5mmまで)の範囲で変化することができる。5mmより大きい層厚を有するコーティングはまた、本発明の目的に対して、それ自体を成形体と称することができる。

30

【0041】

本発明によるマークは、顔料形態のマトリックス中に発光粒子を含む成形体または対応する基材上のコーティングに、レーザーによって書き込まれる。本明細書において好ましいのは、波長355nm、266nm、224~272nmを有するUVレーザーであるが、波長1064nmを有するIRレーザーもまた好ましい。市場で入手可能な従来の装置を用いることができる。レーザーは好ましくはパルスモード、特に10~50kHzのパルス周波数で作動させる。

【0042】

レーザービームを用いて、顔料に包含され、および成形体またはコーティングの表面にレーザーによって接触される発光粒子を、それらの発光能力が永続的に破壊されるように変化させる。無機粒子の結晶構造は破壊されない。よって、ドーピングされた酸化亜鉛または硫化亜鉛の結晶は依然として、UV顕微鏡でそれ自体認識することができるが、発光特性は、レーザー露光後に完全に消失した。

40

【0043】

これに対する正確な原因は明らかにされていないが、レーザーの影響が対応する化合物のドーピング元素を、それらの伝統的な格子サイトから結晶構造の欠陥に移動させ、その結果結晶構造がそれ自体保持されるが、発光はもはや不可能であると考えられる。それ自体発光することができない無機マトリックス中の発光粒子の包含は、レーザー照射された表面領域における発光能力の回復もまた、もはや可能ではないことを意味する。よって、たとえマーキングされた製品が長時間にわたって日光または加熱にさらされたとしても、

50

対応する励起に際し発光する周囲と、もはや発光しないマークとのコントラストは、永続的に維持することができる。

【0044】

本発明のマークを基材上のコーティング内に適用する場合、ガラスまたは様々なプラスチックフィルムなどのレーザー透過性基材の存在する場合において、背面から、すなわち被覆されていない表面から、対応する基材を介してマーキングを行うことができるのが特に有利である。このことは、ある状況下で、技術または物流面でマーキング操作を簡素化し得る。

【0045】

本発明はまた、成形体の表面または基材上に配置されたコーティングの表面のマークに関し、これは上記の方法により製造された発光領域部分内の非発光構造を有する。

10

【0046】

特に、発光領域部分は、フォトルミネッセンスが可能な領域であり、すなわち電磁放射線による励起に際し電磁放射線を放出する。発光領域部分は、特に好ましくは、UV波長領域における電磁放射線によって励起され、それ自体が可視光線を放出する。放出した光は、ここでは白色または有色であり得る。

【0047】

当該領域部分は成形体の表面または基材上のコーティングの表面である。それぞれの領域部分の大きさは、ここでは下位の役割を果たすにすぎない。そこに適用されるマークは、レーザービームによって生成され、その後電磁放射線による励起で、発光した周囲から区別することができる。それらは通常、数平方ミリメートル～数百平方センチメートルの範囲内の領域部分である。しかしながら、マーキングされる領域部分はまた、必要であれば、数平方メートルであってもよい。

20

【0048】

レーザービームによって生成された負のマークの大きさもまた可変であり、マイクロプリンティングまたはミクロン領域のオーダーの大きさを有するデータマトリックスコードから、平方センチメートルの領域で大面積のマークまで拡張することができる。実際の大きさは使用するレーザーの種類、表面上に焦点したレーザービームの直径およびマーキングのそれぞれの用途に依存する。

【0049】

マトリックスおよび発光粒子からなる顔料内の発光粒子の濃縮した存在によって、成形体またはコーティングにおいて発光粒子を含む発光顔料の濃度が比較的低濃度しかなくても、発光領域部分の光度は高い。したがって、純粋な市販の発光顔料と比較して、同じ光度のための成形体またはコーティング中の発光粒子の割合を大幅に低減することができる。また、本発明により採用される顔料の無機マトリックスは適用媒体におけるこれらの顔料の均一な分布を保証し、その結果光度もまた適用媒体全体にわたって均一に分布する。

30

【0050】

レーザービームを使用して生成したマークは、電磁放射線での励起で全く発光を示さず、レーザービームによる基材の損傷または黒色化なしで、それぞれの発光背景から暗く際立っている。

40

【0051】

変更された発光特性は別として、それぞれのコーティングまたは成形体の表面は、本発明のマーキング方法によって目に見える変化は受けず、特に表面は剥離されておらず、したがって三次元構造体は発生しない。

【0052】

本発明の方法によって生成される非発光構造は、様々な形態を有することができ、これは使用されるそれぞれのレーザー装置および対応する要求の技術的な可能性によってのみ制限される。それは、2、3例を挙げると、英数字記号または様々な大きさの英数字記号の配列（マイクロテキストからマクロインスクリプション（macroinscriptions）まで）または同等のロゴ、記号、パターン、グラフィック要素、写真、ライン構造、バーコード

50

またはいわゆるデータマトリクスコードであり得る。

【0053】

これらは、通常の光条件（太陽光または日光または人工光）下で肉眼では見えず、特定の波長、好ましくはUV領域の電磁放射線で、マークされた領域を励起した後にのみ、発光した周囲の場内に非発光（負の）構造として認識することができる。生成されたマークは、結果として、情報に基づいた観察者にのみアクセス可能であり、および/または機械可読である隠された情報である。生成されたマークは、例えば、対応するUV光源/UV光学系およびCCDカメラからなる対応するUVユニットの手段による機械によって読み出すことができる。

【0054】

したがって、本発明はまた、本発明の方法によって生成されたマークの製品の標識、特に製品の隠れた標識のための使用に関する。実質、全ての製品が標識化可能であり、これらは上に記載した方法の手段によってそれ自体がマーキングされるか、またはラベルまたは他のマーキングされた領域部分で永続的または一時的に提供されるかのいずれかであり得る。標識化することができる製品の範囲は極めて広い。これらは、例えば、消費者製品、工業製品、電子製品、衣料品、包装材料またはまたセキュリティ製品であり得る。

【0055】

本明細書においてセキュリティ製品は、とりわけ、紙幣、小切手、銀行およびクレジットカード、チェックカード、証券、文書、例えばIDカード、証明書、検査証明書、収入印紙および切手など、IDカード、鉄道および航空券、入場券、テレホンカード、ラベルまたは検査用マークを意味すると解釈される。

本発明を以下に例を示して説明するが、これらに限らない。

【0056】

例1

a)

ZnS:Cuを含む発光粒子が包含されたSiO<sub>2</sub>マトリックスを有する顔料を、WO 2009/071167の例1に記載されたプロセスによって調製する。しかしながら、WO 2009/071167からの例1とは対照的に、1次粒径が400nm未満のZnS:Cu粒子（HoneywellからのLumilux Green CD 179 FSI）を使用する。得られたUV-発光顔料は2~60μmの範囲の粒径および緑色のUV発光（蛍光）を有する。

【0057】

b)

1次粒径が400nm未満のZnS:Mn粒子（HoneywellからのLumilux Orange CD 181 FSI）がSiO<sub>2</sub>マトリックスに組み込まれた点で異なる、a)のような手順を続ける。2~60μmの範囲の粒径を有する橙赤色-発光顔料が得られる。

【0058】

グラビア印刷インクを、90重量%のNC（ニトロセルロース）ワニス（NCワニス2001 Siegwark）および例1）aからの10重量%の緑色-蛍光顔料から調製し、光学的に透明な、レーザー透過プラスチックフィルム（ポリエステルまたはOPP（延伸ポリプロピレン）フィルム）に、グラビア印刷プロセスにおいて適用する。

【0059】

印刷されたプラスチックフィルムは波長1064nmまたは355nmのレーザーを使用してレーザーマーキングされる。英数字記号およびデータマトリクスコードの両方が書き込まれる。いずれの場合にも、レーザー構造化がプラスチックフィルムの被覆側からまたは非被覆側から行われるかにかかわらず、蛍光特性のないエッジシャープラベルが得られる。UV光による励起下における緑色-蛍光膜上の暗く、鋭いマークとは別に、マークされた領域は通常の状態下（日光）で全く変化または損傷がない。

【0060】

以下の条件が好ましい：

IRレーザー（ネオジウム-イットリウムバナダート固体レーザー、12W）

10

20

30

40

50

波長： 1064 nm  
 レーザーモード： パルス(Q switch)  
 出力： 80-95%  
 パルス周波数： 10-30 kHz  
 速度： 300-600 mm/s

【 0 0 6 1 】

UVレーザー(三倍周波数ネオジウム - イットリウムバナダート固体レーザー)

波長： 355 nm  
 レーザーモード： パルス(Q switch)  
 出力： 80-95%  
 パルス周波数： 10-30 kHz  
 速度： 1000-3000 mm/s

10

【 0 0 6 2 】

使用されるプラスチック材料およびコーティングの層厚に応じて、コーティングのレーザーアブレーションを確実に防止するためにレーザーマーキングをレーザー焦点の両側7 mmまでで行うこともできる。

【 0 0 6 3 】

例 2

スクリーン印刷インクを、例 1 ) a による 1 0 重量 % の緑色 - 蛍光顔料および 9 0 重量 % のスクリーン印刷ワニス (Proell からの FGLM) から調製する。同様に、スクリーン印刷インクを、例 1 ) b による 1 0 重量 % の橙赤色 - 蛍光顔料および 8 5 重量 % のスクリーン印刷ワニス (Proell からの Noripet 093) および 5 重量 % の希釈剤 (Proell からの Noripet 090) から調製する。両方のスクリーン印刷インクを、各場合において、スクリーン印刷プロセスにおいて金属の携帯電話のシェルに適用し、印刷層が固化した後、続いて、レーザーによるマーキングが提供される。

20

【 0 0 6 4 】

以下のレーザー条件が好ましいことが証明された：

UVレーザー(三倍周波数ネオジウム - イットリウムバナダート固体レーザー)

波長： 355 nm  
 レーザーモード： パルス(Q switch)  
 出力： 80-95%  
 パルス周波数： 10-30 kHz  
 速度： 1000-3000 mm/s

30

【 0 0 6 5 】

ここでも、レーザーマーキングは、コーティングのレーザーアブレーションを確実に回避するために、レーザー焦点からわずかに離れて行うことができる。エッジシャープ、永続的なマーキングは、通常光条件 (日光) の下では見えず、UV光の下で緑色または橙赤色 - 蛍光の周囲内に容易に見ることができる非蛍光マークを示す。

マーキング領域は日光の下では見ることのできる変化は全くない。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/003100
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B41M5/26 B42D25/41 ADD. B41M3/14 B41M5/28 G09F3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M B42D G09F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/151117 A1 (INNOVENT EV [DE]; GRUENLER BERND [DE]; SCHIMANSKI ARND [DE]; PFUCH AND) 8 December 2011 (2011-12-08) cited in the application	1-3,7, 10,11, 14-18
Y	page 1 - page 10	4-6,8,9, 12,13
Y	----- WO 2009/071167 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PETRY RALF [DE]; WEIDEN MICHAEL [DE]; KLEIN SY) 11 June 2009 (2009-06-11) cited in the application page 7, line 30 - page 28, line 26; example 1 -----	4-6,8,9, 12,13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
20 February 2015	03/03/2015	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Patosuo, Susanna	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/003100

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011151117 A1	08-12-2011	DE 102010022701 A1	08-12-2011
		EP 2576230 A1	10-04-2013
		US 2013074449 A1	28-03-2013
		WO 2011151117 A1	08-12-2011
-----			
WO 2009071167 A2	11-06-2009	AU 2008333642 A1	11-06-2009
		CN 101883826 A	10-11-2010
		DE 102007058601 A1	10-06-2009
		EP 2217666 A2	18-08-2010
		ES 2455019 T3	14-04-2014
		JP 2011507982 A	10-03-2011
		KR 20100114020 A	22-10-2010
		RU 2010126908 A	10-01-2012
		US 2011018252 A1	27-01-2011
		WO 2009071167 A2	11-06-2009
		-----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003100

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV.	B41M5/26	B42D25/41
ADD.	B41M3/14	B41M5/28
		G09F3/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B41M B42D G09F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/151117 A1 (INNOVENT EV [DE]; GRUENLER BERND [DE]; SCHIMANSKI ARND [DE]; PFUCH AND) 8. Dezember 2011 (2011-12-08) in der Anmeldung erwähnt	1-3,7, 10,11, 14-18
Y	Seite 1 - Seite 10	4-6,8,9, 12,13
Y	----- WO 2009/071167 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PETRY RALF [DE]; WEIDEN MICHAEL [DE]; KLEIN SY) 11. Juni 2009 (2009-06-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 30 - Seite 28, Zeile 26; Beispiel 1 -----	4-6,8,9, 12,13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
20. Februar 2015	03/03/2015	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Patosuo, Susanna	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003100

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011151117 A1	08-12-2011	DE 102010022701 A1	08-12-2011
		EP 2576230 A1	10-04-2013
		US 2013074449 A1	28-03-2013
		WO 2011151117 A1	08-12-2011
-----			
WO 2009071167 A2	11-06-2009	AU 2008333642 A1	11-06-2009
		CN 101883826 A	10-11-2010
		DE 102007058601 A1	10-06-2009
		EP 2217666 A2	18-08-2010
		ES 2455019 T3	14-04-2014
		JP 2011507982 A	10-03-2011
		KR 20100114020 A	22-10-2010
		RU 2010126908 A	10-01-2012
		US 2011018252 A1	27-01-2011
		WO 2009071167 A2	11-06-2009
		-----	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 クライン, シルケ

ドイツ連邦共和国 6 4 3 8 0 ロスドルフ、アム ヒューネルブッシュ 1 7

Fターム(参考) 2C005 JA11 JA15 JB02 KA01 KA05 KA31 LA16

2H113 AA04 BA03 BA10 BB02 BB05 BB08 BB09 BB10 BB22 BC09

CA15 CA32 CA35 CA36 CA39 CA42 DA07 DA10 DA43 EA08

FA43