

申請日期	90 年 7 月 25 日
案 號	90118229
類 別	B41M 1/42

A4
C4

522100

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	藉助於雷射輻射而將肉眼看 不見的標記以不可逆方式施 加於聚合體模製品上之方法
	英 文	Process for the irreversible application of a marking invisible to the naked eye to a polymer moulding with the aid of laser radiation
二、發明 人 創作	姓 名	(1) 衛海爾馬斯·凡丹伊 van den Elshout, Wilhelmus H.H.A. (2) 沙斯奇亞·狄克 Van Dijk, Saskia Ingeborg (3) 艾塞·威索斯 Wessels, Esther
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 荷蘭史塔德瑞特菲爾德街十三號 Rietveldstraat 13, 6132 SB Sittard, the Netherlands (2) 荷蘭曼斯奇特菲爾德威索特街二十二號 Veldwezelstraat 22, 6215 JC Maastricht, the Netherlands (3) 荷蘭恩曼朗柏克五七六號 Laan van de Bork 576, 7823 RN Emmen, The Netherlands
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) DSM 股份有限公司 DSM N.V.
	國 籍	(1) 荷蘭
	住、居所 (事務所)	(1) 荷蘭堤席稜六四一一·黑特歐佛倫一號 Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, the Netherlands
	代 表 人 姓 名	(1) 彼德·布立浦 Breepoel, Peter

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

荷蘭 2000年 7月 12日 1015686 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種藉助於雷射輻射而將肉眼看不見的標記以不可逆方式施加於聚合體模製品上之方法。本發明亦係關於適合該目的之聚合體組成物及全部或部分由該聚合體組成物所做之可加看不見之標記的及已標記的模製品。看不見的標記可用於譬如保全目的，譬如防止未經授權的複製。

由 F R 2 7 5 5 9 0 2 A 1 一文獲知一類似方法，此刊物敘述著眼睛看不見的標記藉由雷射可施加於聚丙烯膜，藉由選用特定的雷射參數（尤其是功率），則聚合體物質的外側原子層會發生結構的改變而導致標記無法被肉眼看見，但經由適當選用的電磁輻射予以照射後變成可見的。

在本文中肉眼看不見的標記是與背景對比低的標記，在日光或類似光源的照明條件下一即波長主要在 4 0 0 至 7 0 0 n m 可見範圍內之電磁輻射，若無特殊方法平常人是無法看見的。

前述方法之缺點在於它並非對所有聚合體組成物都有效。F R 2 7 5 5 9 0 2 A 1 一文僅提及聚丙烯一例。即使有效，此方法也是很費力的，因為針對每種聚合體組成物必須找出會產生看不見的標記之雷射設定值，更因為必須找到合適的電磁輻射才能係標記頭露出來，所需要的雷射一其中為數眾多的設定值，諸如能量和波長可能有所不同一是很專業又很昂貴的。

本發明之目的旨在提供不具或只有極少程度上述缺點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

之方法。

此目的透過下述模製品達成，此模製品係全部或部分由含有聚合體及化合物(I)之聚合體組成物所做成的，該化合物經由雷射輻射可被不可逆地轉變成化合物(II)，此化合物(II)只有在藉由可見範圍400至700nm之外的波長之電磁輻射加以照射時會在聚合體組成物中產生可見的對比。

研究發現本發明之方法，不論所選用聚合體材質的類型為何，可使看不見的標記按可預測及可重現的方式予以施加。另一優點是選用適當的化合物(I)，不管是否與輻助材料合併使用，藉助於常用便宜的雷射，譬如藉助於1064或532Nd/YAg雷射，即可施加標記。另一優點是聚合體本身不會改變，意即使標記看不見是較容易的。再者，聚合體局部變質之潛在負面效應，諸如(極微細的)起泡或耐化學品性的改變是可以避免的。習知技術會有的局部變質間接效應是模製品的標記在使用期間可能變成可見的；經由本發明之方法，此問題變小了，而且標記也較具耐磨性。本發明方法另一優點是(將詳述如下)藉由化合物(I)的選用，不管是否與其他的添加物諸如著色劑合併使用，容許有大量不同的實施態樣。

WO 9831018 A1一文述及一種藉助於雷射輻射而將螢光標記施加於模製品(特別是可逆方式可寫光學記憶體)之方法。此法係將可標記的聚合體組成物組成之塗層從溶液施加於模製品，之後再藉助於雷射標記模

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

製品。此聚合體組成物含有特定的聚酯併用特定的添加物，藉助於雷射能將螢光標記施加上去。此標記是可逆的，意即暴露於日光它們會逐漸消失，而且經加熱高溫聚酯之玻璃轉化溫度後它們會完全消除。

U S 4 8 7 1 7 1 4 A 一文公開一種爲了保全目的，將不可逆且肉眼看不見的標記施加於模製品上之方法。此方法是將看不見的 U V 螢光塗層藉由熱轉移技術附加到模製品上當做保全標記。

上述習知方法之主要缺點在於施加塗層至預成形之模製品上非常費力且費用昂貴。塗層不是耐磨的，意即施加上去之塗層及標記，在無起碼的進一步措施下，在使用期間容易被破壞掉。另一主要缺點是模製品的表面特性和機械特性會受到塗層的影響。另一缺點是容易施加塗層的地方才是容易施加標記之所在，較佳是在平坦的表面上。因爲有這些缺點，所以這些方法事實上只用在數據儲存裝置。此習知方法不適用於複雜形狀的實用性物品，諸如以各種模製技術如射出成型，壓縮模製法，擠壓成型，吹模成型，等等所得到的三維成形品。在本發明方法中，模製品至少部分是由可標記的聚合體組成物所形成的，之後藉助於雷射，而無需任何前或後處理即可將標記立刻施加於模製品上之任何位置。此標記係施加在模製品材質裡而非在表面上方，意即它是耐磨的且模製品的表面特性和機械特性並未改變。

本發明方法之一實施態樣中化合物 I 和 I I 兩者對肉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

眼都是看不見的。本方法之優點是它能施加於任何聚合體，及特別在透明的應用方面，諸如膜，瓶子，合成玻璃，等等。

本發明之另一實施態樣中化合物 I 及 / 或 I I 對肉眼是可見的，但兩者之間無法區別。例子之一是一種有色的化合物 I 經由雷射輻射轉變成化合物 I I，此化合物 I I 在可見光裡是相同的顏色或幾無差異的顏色；因此無法與化合物 I 區別，但當以不可見光照射時就有與化合物 I 不同的顏色而因此產生對比（譬如因為位變異構現象或發光的結果）。

又另一實施態樣中，化合物 I 及 I I 對肉眼本身是可以區別的，但在聚合體組成物對肉眼就不可區別了。這是可能的譬如因為聚合體組成物含有顏料或著色劑以致於在可見光下會遮蓋其於聚合體組成物中的差異。

肉眼看不見的標記可藉由可見範圍從 400 至 700 nm 之外的波長之電磁輻射（此後亦稱為：檢測光）加以照射而變成可見的。化合物 I 及 I I 由於在 UV 或 IR 光裡它們有發光程度的差異而顯示出可見的對比。

在本發明方法之另一實施態樣中，化合物 I 會發光而化合物 I I 不會發光，或只是較小程度的發光。在本方法中發光的化合物 I 被雷射光破壞，並導致不再發光而在光亮的發光背景上檢測出暗的標記。本實施態樣之優點是有較多的化合物 I 可用於本方法。

在本發明之較佳實施態樣裡，化合物 I I 會發光而化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

合物 I 不會發光，或只是較小程度的發光。在此實施態樣中，檢測光會在暗的背景上顯現出發光的光亮標記。此優點是標記有較好的對比，另一優點是在隨意的或無意的檢測光裡物品不會完全發光，因別的理由發生檢測光的情況下此一優點尤為突出。用在保全暗碼上這也可能有特別的好處因為不管物品是否因看不見的暗碼而得以保全，暗碼總是比較難做的。

本發明亦係關於適用於上述方法之聚合體組成物，本組成物包含聚合體及化合物 (I)，該化合物經由雷射輻射可被不可逆地轉變成化合物 (I I)，此化合物 (I I) 只有在藉由電磁輻射，以在可見範圍 400 至 700 m m 之外的波長加以照射時會在聚合體組成物中產生可見的對比。

本發明之聚合體組成物中化合物 (I) 具有 1, 2 - 取代的烷類鍵，藉助於雷射輻射於 1, 2 消除反應中轉變成發光的烯類化合物 (I I)。如上所述，此優點是只有在檢測光下此標記才會發光，另一主要優點是此一化合物是熱安定的，不過藉助於雷射光仍會轉變，致使其很適用於在高溫加以模製 (譬如藉由射出成型) 之聚合體組成物。

在另一較佳實施態樣，本發明之聚合體組成物中之化合物 (I) 是多環的芳香族化合物。此化合物當以 UV 光照射時會發光而藉助於雷射光時能轉變成不發光的化合物 (I I)。化合物 I 較佳是衍生自選自下列種類之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

：蔥、菲、蒾、芘、螢蔥，芘、苯并蔥或聯苯多烯，‘衍生’習知乃指這些分子可被取代的。

在聚合體模製品的生產上聚合體組成物特別是要用作一組份 (builder)，模製品可由各種不同的方式加以生產，通常都在高溫下，譬如藉由擠壓，吹模成型，壓縮模製法，射出成型，等等。因此化合物 I 在至少高達約聚合體組成物之加工溫度下宜具熱安定性。模製品宜由聚合體組成物之熔融體所形成，較佳乃藉由射出成型，而聚合體組成物中之聚合體是熱塑性的，而化合物 I 在至少高達的聚合體組成物之熔化溫度下是熱安定的。更好者，化合物 I 在至少高達聚合體組成物之熔融體加工溫度下是熱安定的，該溫度通常高於聚合體之熔化溫度約 20 至 40 °C。

本發明亦係關於本發明聚合體組成物在射出成型生產之應用及可標記之模製品 (全部或部分由本發明之聚合體組成物所做成的)

看不見的標記可藉助於雷射施加於可標記的模製品。雷射設定值乃配合化合物 I 之特性，而不管是否併用可加速化合物 I 轉化成化合物 I I 之添加物，諸如無色染料 (leucodyes)，(雷射) 光吸收劑等等，本發明方法之一大優點在於可使用商業上有的且相對便宜的雷射，諸如 10234 nm Nd / Y Ag 雷射，而多少與聚合體組成物中所用之聚合體類型無關。已標記的模製品含有如上所述之聚合體組成物及包含化合物 I I 之標記。

本發明之聚合體組成物在保全之應用上特別有其優點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

，譬如防止未經授權之複製或竊盜。另一有用的應用是施加了含有產品及／或製造者資料的看不見標記之本發明模製品。此資料可按不同方式使用，諸如用於品質保證，產品責任或再循環。譬如廢物流可藉由找出本發明之已標記之模製品而加以淨化，此乃基於先將暗碼施加於其上，然後從廢物流中排選移出。

本發明之可標記模製品之另一有用的應用是模製品含有方法說明，譬如有關進一步安裝，組合及／或分配。方法說明的例子有電子組件之連接圖，邏輯說明，特定的消費者說明等等。

本發明亦係關於一種生產方法，其中產品需求被輸入到電腦裡，接著雷射據此將方法說明寫在模製品上，之後根據這些方法說明模製品得以被進一步處理，譬如在一種配置有能自動讀取與闡釋此標記及執行此方法說明之設備的裝置。若是在物品的最後使用期間不想被看到方法說明，則最好採用本發明之看不見已標記的模製品。這樣一來生產方法不再是中央控制的，而是由生產方法所要製成之產品的一個或幾個組件上之方法說明所控制的。這使得生產方法變成很有彈性，這樣一來，較易符合消費者的個別偏愛，消費者於是可將他們的個別偏愛，譬如透過網路溝通，而使其偏愛得以被電腦轉譯成方法說明且以看不見的方式雷射標記在聚合體模製品上，其後之進一步生產就能根據消費者在使用者說明所加以指定的意願執行了。

本發明將由下列實例進一步闡明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

實例 1

將藍色顏色 Ultramarijnblauw 26(Reckitt)及反式，莖 (transstilbene) 加入 P B T (聚對苯二甲酸丁二烯) Arnite® T06 200。將此組成物熔融混合成均勻的聚合體組成物，接著壓縮模製成一塊試板。然後以 355 nm 二極體雷射的 Nd / Y a G 雷射 (功率 50 W，3 K H z，100% 安培數，對準焦點，書寫速率 182 mm / s e c，約 300 d p i) 將標記施加於試板上。肉眼看不到試板上之標記，在 366 nm 之 U V 光裡此標記在發光的背景上變成不發光的可見形狀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：藉助於雷射輻射而將肉眼看不見的標記以不可逆方式施加於聚合體模製品上之方法)

本發明係關於一種藉助於雷射輻射而將肉眼看不見的標記以不可逆方式施加於聚合體模製品上之方法，本發明亦係關於適合該目的之聚合體組成物及全部或部分由該聚合體組成物所做之可加看不見之標記的及已標記的模製品。看不見的標記可用於譬如保全目的，譬如防止未經授權的複製。

本模製品係全部或部分由含有聚合體及化合物(I)之聚合體組成物所做成的，該化合物經由雷射輻射可被不可逆地轉變成化合物(II)，此化合物(II)只有在藉由可見範圍400至700nm之外的波長之電磁輻射加以照射時會在聚合體組成物中產生可見的對比。

英文發明摘要(發明之名稱：)

PROCESS FOR THE IRREVERSIBLE APPLICATION OF A MARKING
INVISIBLE TO THE NAKED EYE TO A POLYMER MOULDING WITH THE AID
OF LASER RADIATION

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

The moulding is entirely or partly made of a polymer composition containing a polymer and a compound (I), which compound through laser radiation can be irreversibly converted into a compound (II) that yields a visible contrast in the polymer composition only when irradiated with electromagnetic radiation at a wavelength outside the visible range of 400 to 700 nm.

六、申請專利範圍

1 . 一種藉助於雷射輻射而將肉眼看不見的標記以不可逆方式施加於聚合體模製品上之方法，其特徵為該模製品係全部或部分由含有聚合體及化合物（I）之聚合體組成物所做成的，該化合物經由雷射輻射可被不可逆地轉變成化合物（I I），此化合物（I I）只有在藉由可見範圍400至700nm之外的波長之電磁輻射加以照射時會在聚合體組成物中產生可見的對比。

2 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物I及I I都是肉眼看不見的。

3 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物I及／或I I是肉眼看得見但無法將兩者區別。

4 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物I及I I對肉眼本身是難以區別的，但聚合體組成物含有顏料或著色劑使得聚合體組成物中的差異看不出來。

5 . 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中化合物I及I I因為它們在UV或IR光裡的發光度之差異而顯示可見的對比。

6 . 如申請專利範圍第5項之方法，其中化合物I會發光而化合物I I不會，或程度較小。

7 . 如申請專利範圍第5項之方法，其中化合物I I會發光而化合物I不會，或程度較小。

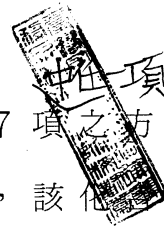
8 . 一種適用於如申請專利範圍第1至7項之方法的聚合體組成物，含有聚合體及化合物（I），該化合物（I）經由雷射輻射可被不可逆地轉變成化合物（I I），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



六、申請專利範圍

此化合物（I I）只有在藉由可見範圍400至700 nm 之外的波長之電磁輻射加以照射時會在聚合體組成物中產生可見的對比。

9. 如申請專利範圍第8項之聚合體組成物，其中化合物（I）具有1, 2-取代的烷類鏈，其藉助於雷射輻射於1, 2消除反應中轉變成發光的烯類化合物（I I）。

10. 如申請專利範圍第8項之聚合體組成物，其中化合物I是多環的芳香族化合物。

11. 如申請專利範圍第10項之聚合體組成物，其中化合物I是衍生自選自下列之化合物：蔥、菲、蒽、芘、螢蔥、芘、苯并蔥或聯苯多烯。

12. 如申請專利範圍第8至11項中任一項之聚合體組成物，其中化合物I在至少高達約聚合體組成物之加工溫度係熱安定的。

13. 如申請專利範圍第12項之聚合體組成物，其中聚合體組成物中之聚合體是熱塑性的而化合物I在至少高達約聚合體組成物之熔化溫度係熱安定的。

14. 如申請專利範圍第8至11項中任一項之聚合體組成物，係用於射出模製品之生產。

15. 一種可標記之模製品，係全部或部分由如申請專利範圍第8至13項中任一項之聚合體組成物所製成的。

16. 一種已標記之模製品，係含有如申請專利範圍

六、申請專利範圍

第 8 至 1 3 項中任一項之聚合體組成物及含有化合物 I I 之標記。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之已標記模製品，其中該標記包含有關模製品之資料。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 7 項之已標記模製品，其中資料包含方法說明。

1 9 . 一種用於處理如申請專利範圍第 1 7 或 1 8 項已標記模製品之裝置，其特徵為它配置了能自助讀取與闡釋方法說明並根據這些說明處理已標記模製品的設備。

2 0 . 一種以多步驟方法生產物品之方法，其中方法說明以雷射書寫在該物品的一個或數個組件上，然後在接續的方法步驟中自動讀取說明並根據這些說明執行方法步驟。

2 1 . 如申請專利範圍第 2 0 項之方法，其中方法說明係為回應消費者之各人偏好而製作的。

2 2 . 一種用於淨化廢物流的方法，其中如申請專利範圍第 1 6 至 1 8 項中任一項之已標記模製品係根據其上方所施加的資料被鑑定出來並選擇性使其與廢物流分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線