

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680005241.9

[51] Int. Cl.

B41M 5/26 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100567016C

[22] 申请日 2006. 2. 10

[21] 申请号 200680005241. 9

[30] 优先权

[32] 2005. 2. 21 [33] JP [31] 043416/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/302317 2006. 2. 10

[87] 国际公布 WO2006/087967 日 2006. 8. 24

[85] 进入国家阶段日期 2007. 8. 17

[73] 专利权人 大科能树脂有限公司

地址 日本国东京都

[72] 发明人 川上和美 栗本英幸 石田美织

小谷智行 高平和典

[56] 参考文献

JP2002 - 273832A 2002. 9. 25

JP9 - 164625A 1997. 6. 24

JP8 - 127175A 1996. 5. 21

JP3 - 270980A 1991. 12. 3

JP200111326A 2001. 1. 16

JP6 - 8633A 1994. 1. 18

审查员 梁 鹏

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 邸万杰

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图 2 页

[54] 发明名称

激光标记用叠层体

[57] 摘要

本发明提供一种激光标记用叠层体，其巧妙地利用了激光标记用热塑性聚合物组合物，可以用作在例如热塑性树脂的片状成形品的 S 表面上施加表示的手段。该激光标记用叠层体在 A 层的至少一面上叠层有 B 层，其中，A 层是由通过照射具有不同能量的 2 种以上的激光能够标记出 2 种以上的不同色调，且满足以下(1)和(2)的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物形成的层，B 层是由透明热塑性树脂形成，且单层的光线透射率为 70% 以上。其中，(1)含有以下比例的彩色着色剂、通过接受激光使其自身消失或者变色的黑色物质和热塑性聚合物；(2)当以上述热塑性聚合物为 100 重量份时，上述彩色着色剂的含量为 0.001 ~ 3 重量份，上述黑色物质的含量为 0.01 ~ 2 重量份。

1. 一种激光标记用叠层体，在 A 层的至少一面上叠层有 B 层，其特征在于：

A 层是由通过照射具有不同能量的 2 种以上的激光，能够标记出 2 种以上的不同色调，且满足以下 (1) 和 (2) 的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物形成的层，B 层是由透明热塑性树脂形成，且单层的以波长 200~1100nm 的任意至少一种波长的光线测定得到的光线透射率为 70% 以上的层，其中，

(1) 含有以下比例的彩色着色剂、通过接受激光使其自身消失或者变色的黑色物质和热塑性聚合物；

(2) 当以所述热塑性聚合物为 100 重量份时，所述彩色着色剂的含量为 0.001~3 重量份，所述黑色物质的含量为 0.01~2 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的叠层体，其特征在于：

构成 A 层的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物的热塑性聚合物为 (甲基) 丙烯酸酯共聚得到的共聚物。

3. 如权利要求 2 所述的叠层体，其特征在于：

共聚物为橡胶补强接枝共聚物。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的叠层体，其特征在于：

B 层的透明热塑性树脂为聚酯树脂。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的叠层体，其特征在于：

B 层的透明热塑性树脂经过防粘连处理。

6. 如权利要求 5 所述的叠层体，其特征在于：

聚酯树脂是全部二元醇成分中的 1,4-环己基二甲醇相对于全部二元醇成分的比例为 15~50 摩尔% 的聚酯树脂。

7. 如权利要求 1~3 中任一项所述的叠层体, 其特征在于:
所述叠层体为膜状或片状。

8. 如权利要求 1~3 中任一项所述的叠层体, 其特征在于:
通过激光照射而施加多色的表示。

激光标记用叠层体

技术领域

本发明涉及激光标记用叠层体。

背景技术

过去，当在例如储值卡之类的热塑性树脂片状成形品的表面上施加表示（文字、图形、记号或其组合等）时，采用绢网印刷等印刷方法。但是，当使用印刷方法时，由于必须制作表示的每个版面，所以成本高且需要长期的制作天数，不仅如此，因印刷时版面的偏离或印刷油墨的洇渗所产生的次品很难回收利用，而不得不废弃，因而存在有重大的缺点。

另一方面，最近提出了能够通过激光照射而在树脂表面上进行多色标记的激光标记用热塑性聚合物组合物。特别是近年来，还开发了使标记颜色多样化的技术，例如，提出了对含有通过吸收激光而变色或脱色的物质和很难受激光影响的色素物质的成形品进行激光照射的方法（参照专利文献 1 和 2）。这样，由该激光标记用热塑性聚合物组合物制成家庭用品、电气用品、办公自动化机械等所谓厚壁制品，通过激光标记装置刻印表示。

专利文献 1：日本专利特开平 6-297828 号公报

专利文献 2：日本专利特开平 8-127175 号公报

发明内容

本发明的目的在于提供一种巧妙地利用激光标记用热塑性聚合物组合物，作为在例如热塑性树脂片状成形品的表面上施加表示的方法而有用的激光标记用叠层体。

本发明的发明人进行了反复研究，结果设想，如果将激光标记用热塑性聚合物组合物和透明热塑性树脂进行叠层而制成激光标记用叠层体，则能够将透明热塑性树脂有效地用作熔敷手段，因此能够很容

易地施加标记的上述叠层体贴附在热塑性树脂片状成形品的表面上。

本发明就是基于上述设想而完成的，其主旨在于一种激光标记用叠层体，其特征在于，该叠层体是在 A 层的至少一面上叠层有 B 层的激光标记用叠层体，A 层是由通过照射具有不同能量的 2 种以上的激光，能够标记出 2 种以上的不同色调，且满足以下 (1) 和 (2) 的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物形成的层，B 层是由透明热塑性树脂形成，且单层的光线透射率为 70% 以上的层。

(1) 含有以下比例的彩色着色剂、通过接受激光使其自身消失或者变色的黑色物质和热塑性聚合物。

(2) 当以上述热塑性聚合物为 100 重量份时，上述彩色着色剂的含量为 0.001~3 重量份，上述黑色物质的含量为 0.01~2 重量份。

发明的效果

根据本发明，能够提供可用作在例如热塑性树脂的片状成形品的表面上施加表示的手段的激光标记用叠层体。

附图说明

图 1 是表示本发明中的激光标记方法的说明图。

图 2 是本发明的多色标记用叠层体一个例子的说明图。

图 3 是酞菁铜颜料发热峰温度的说明图。

符号说明

1: 叠层体

2: 由多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物形成的 A 层

3a: 彩色标记部

3b: 白色标记部

4: 由透明热塑性树脂形成的 B 层

具体实施方式

下面，对本发明进行详细说明。本发明的激光标记用叠层体（以下简记作叠层体），在 A 层的至少一个面上叠层 B 层，A 层由通过具有不同能量的 2 种以上激光照射标记出 2 种以上不同色调的特定的多色

显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)形成, B层由单层的光线透射率为70%以上的透明热塑性树脂(b)形成。

<多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)>

在本发明中, 多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a), 指的是通过具有不同能量的2种以上激光照射会标记出2种以上不同色调的热塑性聚合物组合物。

在本发明中, 作为上述热塑性聚合物组合物(a), 使用含有彩色着色剂、通过接受激光使自身消失或变色的黑色物质和热塑性聚合物的热塑性聚合物组合物, 其中, 当以上述热塑性聚合物为100重量份的时, 上述彩色着色剂的含量为0.001~3重量份, 当以上述热塑性聚合物为100重量份的时, 上述黑色物质的含量为0.01~2重量份。

通过上述热塑性聚合物组合物(a)进行多色显色标记的显色机理尚未明确, 但大致推测为基于如下的现象。而本发明涉及的多色显色激光标记的显色机理并不限定于以下的机理。

如果向进一步含有上述热塑性聚合物组合物(a)的本发明的叠层体照射激光, 则根据激光的能量不同, 发生黑色物质消失、变色等、彩色着色剂分解、飞散等现象。此时, 发生黑色物质气化、变色的部分, 与没有发生这些现象的部分相比, 黑色物质以外物质的颜色相对增强。而发生彩色着色剂分解、飞散的部分, 与没有发生这些现象的部分相比, 来源于彩色着色剂的颜色浓度相对比较低, 或者变为白色。发生该颜色变化的程度, 因照射激光的能量不同而异, 因此, 据信通过具有不同能量的2种以上激光照射, 会标记出2种以上的不同色调。在本发明中的彩色着色剂, 使其分解、飞散等的能量, 通常要高于使黑色物质气化、变色等的能量, 所以当对呈现出例如黑色或暗色系底色的成形品照射低能的激光时, 该照射部分显色为来源于彩色着色剂物质的影响比较强的颜色(以下也简称为“来源于彩色着色剂的颜色”), 而当照射高能的激光时, 此照射部分显色为来源于彩色着色剂的颜色浓度低的颜色, 这就能够分别得到各种标记。如上所述, 可以认为能够标记出作为激光未照射部分的颜色(底色)的黑色或暗色系以外的2种以上的不同色调。

1.多色显色激光标记用彩色着色剂:

本发明中的彩色着色剂，只要不会妨碍本发明中的多色显色激光标记的优异性能，可以是任意的着色剂，但该着色剂是在差热分析时在 360℃以上、590℃以下的范围内具有发热峰的着色剂。该发热峰范围的下限温度更优选为 380℃，特别优选为 400℃，该发热峰范围的上限温度更优选为 585℃。如果温度过低，则在照射低能激光时，来源于彩色着色剂的颜色标记有不鲜明的倾向。另一方面，如果温度过高，则在照射高能激光时，来源于彩色着色剂的颜色浓度降低的颜色标记有不鲜明的倾向。此外，差热分析的测定条件如参考例中所述。

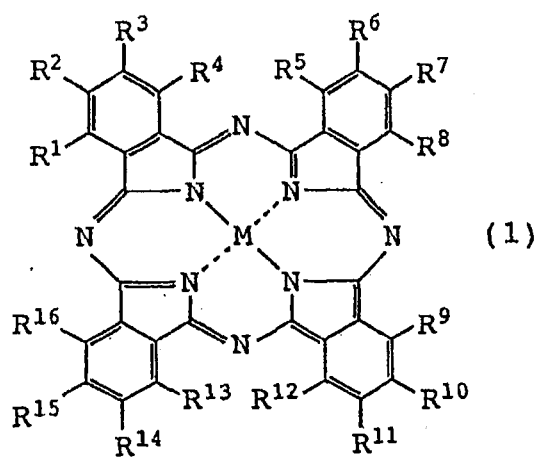
在本发明中的彩色着色剂，只要其差热分析的发热峰在上述的温度范围内，通过激光照射能够在本发明的叠层体上进行 2 种以上的不同色调的激光标记，可以是任何物质。此外，只要发热峰的范围在上述范围内，也可以组合使用 2 种以上的彩色着色剂。在本发明中的彩色着色剂的颜色，如果在黑色和白色以外，也可以是红色系、黄色系、蓝色系、紫色系、绿色系等任何颜色。此外，既可以是颜料，也可以是染料。

以下表示差热分析的发热峰在上述温度范围内的彩色着色剂的例子。在括弧内表示各着色剂颜色的一个例子。有具有酞菁骨架的颜料或染料（蓝～绿色）、具有二酮基吡咯并吡咯骨架的颜料或染料（橙～红色）、具有二噁嗪骨架的颜料或染料（紫色）、具有喹吡啶酮骨架的颜料或染料（橙～紫色）、具有喹啉酮骨架的颜料或染料（黄～红色）、具有蒽醌骨架的颜料或染料（黄～蓝色）、具有花骨架的颜料或染料（红～紫色）、具有紫环酮骨架的颜料或染料（橙～红色）、具有金属络合物骨架的颜料或染料（黄～紫色）、标准还原蓝系颜料（蓝～绿色）、三烯丙基碳鎓系颜料（蓝色）、单偶氮颜料（黄～绿色）、双偶氮颜料（黄～绿色）、异吲哚啉酮系颜料（黄～紫色）、硫靛系颜料（红～紫色）、蒽吡啶酮系染料（黄色）等。其中，当组合物（成形品）含有具有选自酞菁骨架、二酮基吡咯并吡咯骨架、二噁嗪骨架、喹吡啶酮骨架、喹啉酮骨架、蒽醌骨架、花骨架、金属络合物骨架等中的至少一种骨架的彩色着色剂时，在呈现黑色或暗色底色系组合物（成形品）的表面上，能够鲜明地形成包括来源于彩色着色剂的颜色 2 种以上不同色调的标记，因而优选。其中，更优选具有选自酞菁骨架、二酮

基吡咯并吡咯骨架、二噁嗪骨架、喹吡啉酮骨架、喹啉酮骨架、茈骨架中的至少一种骨架的彩色着色剂，特别优选具有选自酞菁骨架、二酮基吡咯并吡咯骨架和二噁嗪骨架中的至少一种骨架的彩色着色剂。以下进行具体地例示。

1-1. 具有酞菁骨架的彩色着色剂：

作为具有上述酞菁骨架的彩色着色剂，可以举出由下述通式（1）表示的化合物。



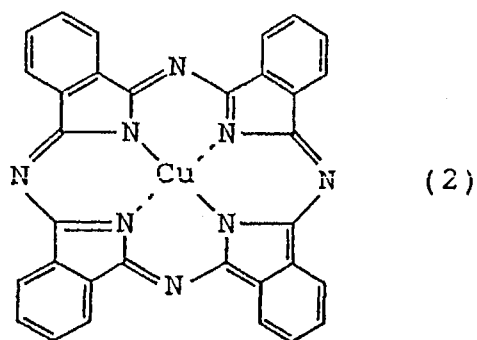
[式中，M 是配位金属原子或两个氢原子， $R^1 \sim R^{16}$ 各自独立，为任意的官能基]

上述具有酞菁骨架的彩色着色剂是颜料或者染料。在上述通式（1）中，M 优选为铜（Cu）、铝（Al）、锌（Zn）、锡（Sn）或两个氢原子，更优选为铜（Cu）、铝（Al）或锌（Zn），特别优选为铜（Cu）或铝（Al）。此外，当 M 为金属时，可以有卤素原子、OH 等配位体。

此外，在上述通式（1）中， $R^1 \sim R^{16}$ 优选为氢原子；氟、氯、溴子、碘等卤素原子；磺酰胺基（ $-\text{SO}_2\text{NHR}$ ）、 $-\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3\text{R}^+$ 等取代基（式中，R 为碳原子数为 1~20 的烷基）。还优选为 $R^1 \sim R^{16}$ 中的多个相邻的 R 相互连接形成芳香环的基。特别优选为氢原子或磺酰胺基。

作为具有上述酞菁骨架的彩色着色剂，在下面的（1）~（6）中列举出优选的具体结构。其中，特别优选（1）、（3）和（4）。

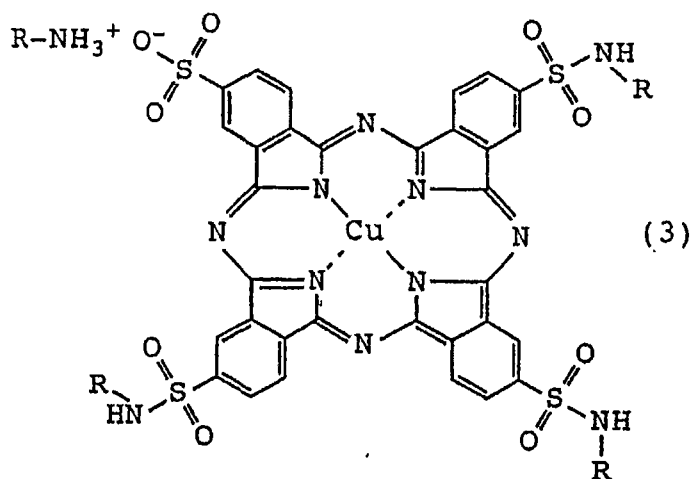
（1）在上述通式（1）中，M 为铜，且 $R^1 \sim R^{16}$ 均为氢原子的酞菁铜颜料（下述式（2））。



上述酞菁铜颜料的结晶既可以是 α 型,也可以是 β 型。 β 型酞菁铜颜料的平均二次颗粒直径一般大于 $20\mu\text{m}$,而在 $30\mu\text{m}$ 以下,但在本发明中,其上限优选为 $20\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}$,其下限为 $1\mu\text{m}$ 。此外,平均二次颗粒直径能够通过激光散射法粒径分布测定装置等来确认。

(2) 在上述通式(1)中, M 为 Cu, $R^1\sim R^{16}$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子的含有卤素的酞菁铜颜料。此外, 卤素原子优选为氯原子、溴原子。

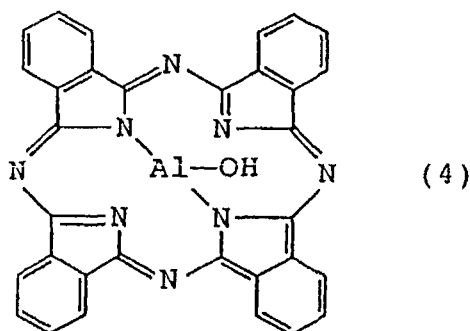
(3) 在上述通式(1)中, M 为 Cu, $R^1\sim R^{16}$ 中的 4~8 个, 优选 4 个为上述磺酰胺基或 $-\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3\text{R}^+$, 优选为磺酰胺基的溶剂可溶型的酞菁铜染料。下述通式(3)表示特别优选的溶剂可溶型酞菁铜染料的结构。



[式中, 各 R 各自独立, 为碳原子数为 1~20 的烷基]

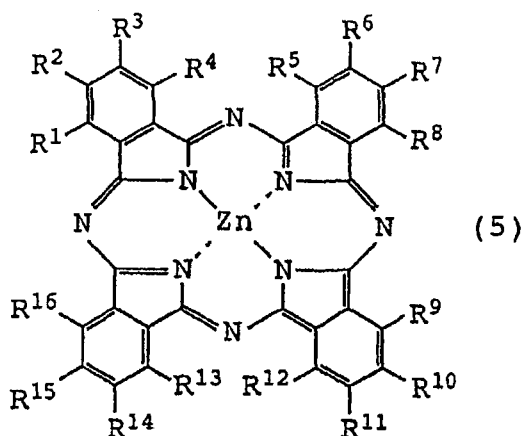
在上述通式(3)中, 特别优选为各 R 各自独立, 为碳原子数为 4~8 的烷基。

(4) 在上述通式(1)中, M 为 Al, 且 $R^1\sim R^{16}$ 均为氢原子的酞菁铝颜料。Al 优选具有作为配位体的 $-\text{OH}$ 或 $-\text{Cl}$, 更优选具有 $-\text{OH}$ 。在下面的式(4)中表示特别优选的酞菁铝颜料的结构。



(5) 在上述通式 (1) 中, M 为 Sn, 且 $R^1 \sim R^{16}$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子的酞菁锡颜料。

(6) 在上述通式 (1) 中, M 为 Zn, 且 $R^1 \sim R^{16}$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子的酞菁锌颜料。在下述的通式 (5) 中表示该酞菁锌颜料的结构。

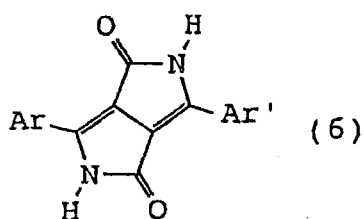


[式中 $R^1 \sim R^{16}$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子。]

作为上述酞菁锌颜料, 特别优选在上述通式 (5) 中的 $R^1 \sim R^{16}$ 均为氢原子的酞菁锌颜料。

1-2. 具有二酮基吡咯并吡咯骨架的彩色着色剂:

作为具有二酮基吡咯并吡咯骨架的彩色着色剂, 可以举出由下述通式 (6) 表示的化合物, 该着色剂通常为颜料。



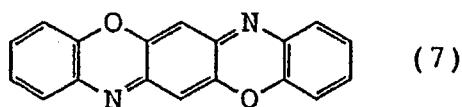
[式中, Ar 和 Ar' 各自独立, 为可以具有取代基的芳香族环。]

构成 Ar 和 Ar' 的芳香族环, 只要具有芳香性, 可以是任何环, 但通常是由单环或 2~6 个稠环构成的 5 元或 6 元环的芳香环, 也可以含有 O、S、N 等杂原子。具体而言, 可以举出苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、吡啶环、噻吩环、吡咯环、呋喃环、苯并噻吩环、苯并呋喃环、苯并吡咯环、咪唑环、喹啉环、异喹啉环、咪唑环、噻唑环、二苯并噻吩环等, 其中, 优选 6 元环, 更优选 6 元单环, 特别优选苯环。

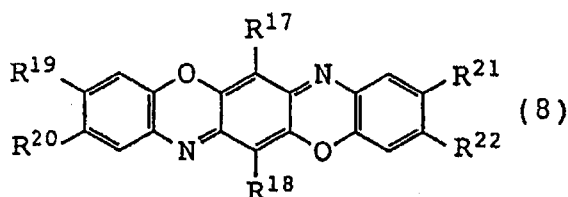
芳香族环优选具有取代基, 作为优选的取代基, 可以举出卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基、氨基、-NHCOR¹、-COR¹ 和 -COOR¹ (其中, R¹ 为碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基), 其中, 优选卤素原子, 特别优选氯原子。

1-3. 具有二噁嗪骨架的彩色着色剂:

作为具有二噁嗪骨架的彩色着色剂, 可以举出含有由下述通式 (7) 表示的骨架的化合物, 该着色剂通常为颜料。



含有此骨架的着色剂, 既可以是具有取代基的化合物, 也可以是没有取代基的化合物, 但优选为具有取代基的化合物。具有取代基的化合物的结构由例如下述通式 (8) 表示。

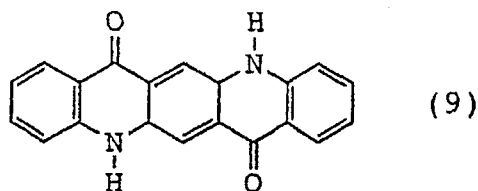


[式中, R¹⁷~R²² 各自独立, 为卤素原子、-NHCOR¹ (其中, R¹ 为碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基)、碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 1~12 的烷氧基]。

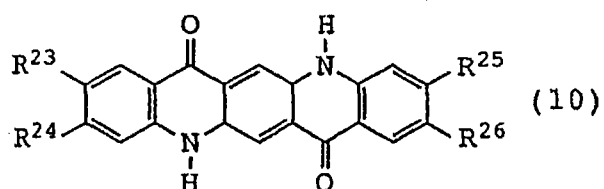
作为具有上述二噁嗪骨架的彩色着色剂, 特别优选为在上述通式 (8) 中具有取代基 R¹⁷ 和 R¹⁸。R¹⁷ 和 R¹⁸ 优选为卤素原子或 -NHCOR¹, 更优选为 -NHCOR¹。此外, R¹⁹~R²² 优选为卤素原子、-NHCOR¹、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基, 更优选为碳原子数为 1~12 的烷氧基或 -NHCOR¹。

1-4.具有喹吡啉酮骨架的着色剂:

作为具有喹吡啉酮骨架的着色剂,可以举出含有由下述通式(9)表示的骨架的化合物,该着色剂通常为颜料。



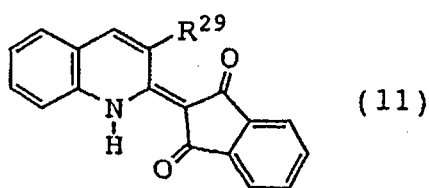
含有此骨架的着色剂,既可以是具有取代基的化合物,也可以是没有取代基的化合物,由例如下述通式(10)表示具有取代基的化合物的结构。



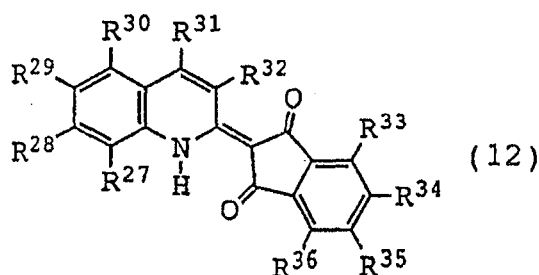
在上述通式(10)中,取代基优选结合在 $R^{23} \sim R^{26}$ 的位置。作为优选的取代基,可以举出卤素原子或碳原子数为1~12的烷基。

1-5.具有喹酞酮骨架的彩色着色剂:

作为具有喹酞酮骨架的彩色着色剂,可以举出含有由下述通式(11)表示的骨架的化合物,该着色剂为颜料或者染料。

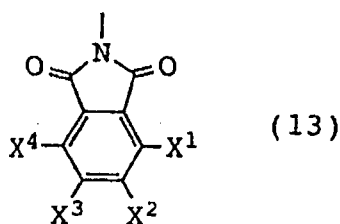


含有该骨架的着色剂,既可以是具有取代基的化合物,也可以是没有取代基的化合物,由例如下述通式(12)表示具有取代基的化合物的结构。



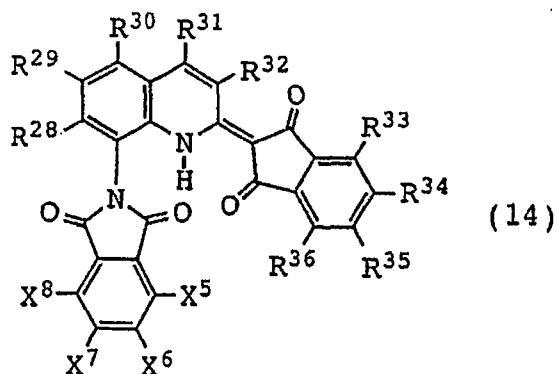
[式中, $R^{27} \sim R^{30}$ 各自独立, 为氢原子、卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基或含有环结构的基团, R^{31} 为氢原子、卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷氧基、碳原子数为 5~12 的芳氧基、碳原子数为 1~12 的杂芳氧基、碳原子数为 1~12 的烷硫基、碳原子数为 5~12 的芳硫基或碳原子数为 1~12 的杂芳硫基, R^{32} 为氢原子或羟基, $R^{33} \sim R^{36}$ 各自独立, 为氢原子、卤素原子、羧基、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基、 $-\text{COOR}^1$ 或 $-\text{CONR}^{12}$ (其中, R^1 为碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基。)。此外, R^{28} 和 R^{29} 、 R^{31} 和 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 、 R^{34} 和 R^{35} 以及 R^{35} 和 R^{36} 可以互相连接形成环。

在上述通式 (12) 中, 当 $R^{27} \sim R^{30}$ 为含有环结构的基时, 作为该基, 可以举出由下述通式 (13) 表示的取代基。



[式中, $X^1 \sim X^4$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子。]

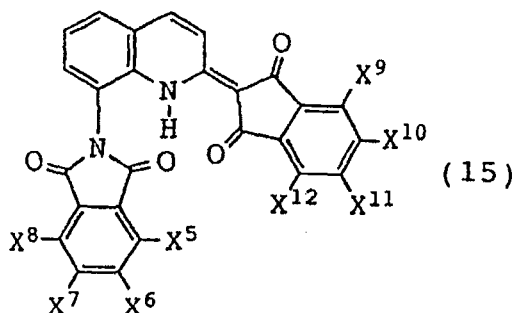
在上述通式 (12) 中, 当 R^{27} 为由上述通式 (13) 表示的取代基时, 该着色剂的结构由下述通式 (14) 表示。



[式中, $R^{28} \sim R^{36}$ 与上述相同, $X^5 \sim X^8$ 各自独立, 为氢原子或卤素原子。]

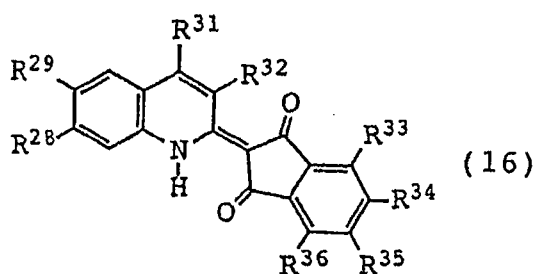
作为由上述通式 (14) 表示的具有喹啉酮骨架的彩色着色剂, 优选为 $R^{28} \sim R^{30}$ 为氢原子、卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷基或碳原

子数为 1~12 的烷氧基, R^{31} 和 R^{32} 为氢原子, 且 $R^{33} \sim R^{36}$ 为卤素原子的化合物。更优选的着色剂为, R^{28} 和 R^{29} 为氢原子或卤素原子, $R^{30} \sim R^{32}$ 为氢原子, $R^{33} \sim R^{36}$ 为卤素原子, 且 $X^5 \sim X^8$ 为卤素原子的化合物。该着色剂通常为颜料。特别优选的着色剂为, R^{28} 和 R^{29} 为氢原子, $R^{30} \sim R^{32}$ 为氢原子, $R^{33} \sim R^{36}$ 为卤素原子 ($X^9 \sim X^{12}$), 且 $X^5 \sim X^8$ 为卤素原子的化合物 (参照下述通式 (15))。



[式中, $X^5 \sim X^{12}$ 各自独立, 为卤素原子。]

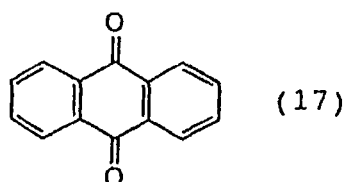
此外, 在上述通式 (12) 中, R^{27} 和 R^{30} 为氢原子, R^{28} 和 R^{29} 为卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 1~12 的烷氧基的化合物 (参照下述通式 (16)), 通常为染料。



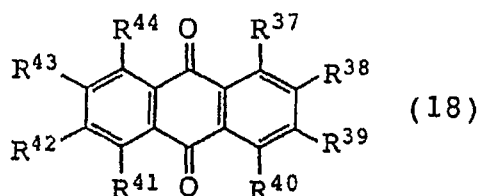
[式中, R^{28} 和 R^{29} 各自独立, 为卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 1~12 的烷氧基, R^{31} 为氢原子、卤素原子、碳原子数为 1~12 的烷氧基、碳原子数为 5~12 的芳氧基、碳原子数为 1~12 的杂芳氧基、碳原子数为 1~12 的烷硫基、碳原子数为 5~12 的芳硫基或碳原子数为 1~12 的杂芳硫基, R^{32} 为氢原子或羟基, $R^{33} \sim R^{36}$ 各自独立, 为氢原子、卤素原子、羧基、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{CONR}^{12}$ (其中, R^1 为碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基。)。此外, R^{28} 和 R^{29} 、 R^{31} 和 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 、 R^{34} 和 R^{35} 以及 R^{35} 和 R^{36} 可以各自互相连接形成环。]

1-6. 具有蒽醌骨架的彩色着色剂:

作为具有蒽醌骨架的彩色着色剂, 可以举出含有由下述通式 (17) 表示的骨架的化合物。该着色剂既可以为仅含一个下述骨架的化合物, 也可以为含有两个以上下述骨架的化合物。

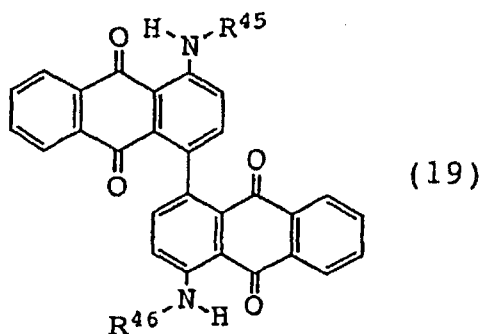


作为上述着色剂, 优选为由下述通式 (18) 表示的化合物、含有多个上述骨架的化合物和具有氨基的化合物, 特别优选为具有两个蒽醌骨架和两个氨基的化合物。由下述通式 (18) 表示的化合物通常为黄~蓝色的染料。



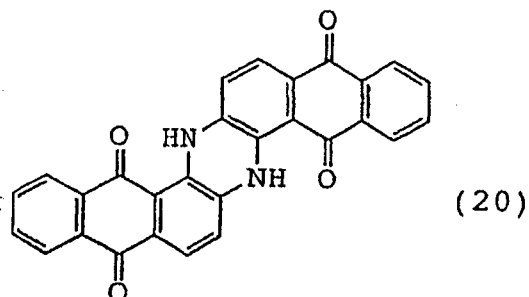
[式中, $R^{37} \sim R^{44}$ 各自独立, 为氢原子、卤素原子、氨基、羟基、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 1~12 的烷氧基、碳原子数为 5~12 的芳基、碳原子数为 1~12 的杂芳基、 $-NHR^1$ 、 $-NR^{12}$ 、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-COOR^1$ 或 $-NHCOR^1$ (其中, R^1 为碳原子数为 1~12 的烷基或碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基。)]

此外, 作为具有两个蒽醌骨架和两个氨基的化合物, 可以举出由下述通式 (19) 和结构式 (20) 表示的化合物。这些化合物通常为蓝色的染料。



[式中, R^{45} 和 R^{46} 各自独立, 为氢原子、碳原子数为 1~12 的烷基、

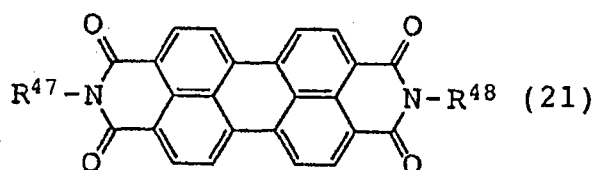
碳原子数为 5~12 的芳基、碳原子数为 1~12 的杂芳基、碳原子数为 2~13 的烷基羰基、碳原子数为 6~13 的芳基羰基或碳原子数为 2~13 的杂芳基羰基。]



此外，由结构式 (20) 表示的化合物，与芳香族环结合的氢原子也可以被卤素原子等取代。

1-7. 具有茈骨架的彩色着色剂：

作为具有上述茈骨架的彩色着色剂，可以举出例如由下述通式 (21) 表示的化合物，该着色剂通常为颜料。



[式中， R^{47} 和 R^{48} 各自独立，为氢原子、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 5~12 的芳基、碳原子数为 1~12 的杂芳基、 $-COR^1$ 或 $-COOR^1$ (其中， R^1 为碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 12 以下的 (杂) 芳基。)]

作为由上述通式 (21) 表示的具有茈骨架的彩色着色剂，优选为 R^{47} 和 R^{48} 是碳原子数为 1~12 的烷基的着色剂，更优选为其是碳原子数为 1~3 的烷基的着色剂。

1-8. 具有金属络合物骨架的彩色着色剂：

作为具有金属络合物骨架的彩色着色剂，可以举出在有机色素的骨架上配位有金属离子的化合物。作为该有机色素骨架，是具有偶氮基的骨架、具有偶氮甲碱基的骨架等，在偶氮基或偶氮甲碱基的邻位或迫位可以具有羟基、氨基、亚氨基等。作为金属离子，可以举出铜、镍、钴、锌等离子。

2.多色显色激光标记用黑色物质:

该黑色物质只要为能够通过接受激光而消失或者变色,就没有特别的限定。即,只要是通过激光的能量使其自身消失、变色等,在本发明的叠层体中的激光照射部分的颜色变为该黑色物质以外物质颜色的影响明显表现出来的颜色,则任何黑色物质均可。此外,上述黑色物质的“消失”,意味着气化、挥发或分解,使黑色物质不再存在,“变色”意味着该物质的至少一部分或者全部,因分解等而变为不同于受光之前的颜色(优选为白色)(例如黑色→淡蓝色或白色)。此外,黑色物质的“黑色”是包括黑色的暗色系的颜色,包括例如红色-黑色系(茶色-黑色系)、绿色-黑色系、蓝色-黑色系、紫色-黑色系、灰色-黑色系等黑色系的颜色。

作为上述黑色物质,优选为,例如,当对仅由100重量份的聚甲基丙烯酸甲酯和0.1重量份的黑色物质构成的黑色试片,使用ROFIN-BAASEL社生产的“RSM30D型”,照射输出为31A、频率为5.5kHz,波长为1,064nm的激光时,该照射部分变色为白色或黑色以外颜色的物质。

上述黑色物质既可以是无机物,也可以是有机物,既可以是颜料,也可以是染料,而且,只要无损本发明的优异效果,还可以含有其不含的化合物或矿物质。上述黑色物质可以单独使用,也可以组合2种以上使用。作为上述黑色物质,可以举出碳黑、钛黑、黑色氧化铁等无机颜料、石墨、活性炭等。其中,优选以碳黑、钛黑和黑色氧化铁这种通过后述的激光照射容易引起发泡的物质为主要成分,特别优选以碳黑为主要成分。

作为碳黑,可以举出乙炔黑、槽法碳黑、炉黑等。上述碳黑的平均粒径的下限优选为0.1nm,更优选为1nm,特别优选为5nm,最优选为10nm,上限优选为1,000nm,更优选为500nm,特别优选为100nm,最优选为80nm。此外,上述碳黑的氮吸附法比表面积的下限优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$,最优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$,上限优选为 $10,000\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $5,000\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $2,000\text{m}^2/\text{g}$,最优选为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 。

已知当本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物

(a) 含有碳黑时, 当照射激光时会吸收激光而气化。当碳黑气化而消失时, 激光照射部分的颜色, 来源于碳黑的颜色(黑色或暗色)的影响减小或消失, 来源于多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)中所含的碳黑以外成分的颜色影响增强, 即显色为来源于彩色着色剂的颜色。

钛黑一般是将二氧化钛还原而得到的物质。上述钛黑的平均粒径的下限优选为 $0.01\mu\text{m}$, 更优选为 $0.05\mu\text{m}$, 特别优选为 $0.1\mu\text{m}$, 上限优选为 $2\mu\text{m}$, 更优选为 $1.5\mu\text{m}$, 特别优选为 $1.0\mu\text{m}$, 最优选为 $0.8\mu\text{m}$ 。

已知上述钛黑当照射激光时会变成白色的二氧化钛。因此, 与向含有碳黑的组合物照射激光的情况一样, 照射部分的颜色黑色程度减小或消失, 从而显色为来源于彩色着色剂的颜色。

此外, 黑色氧化铁是一般为以 Fe_3O_4 或 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示的铁氧化物。上述黑色氧化铁的平均粒径的下限优选为 $0.01\mu\text{m}$, 更优选为 $0.05\mu\text{m}$, 特别优选为 $0.1\mu\text{m}$, 最优选为 $0.3\mu\text{m}$, 上限优选为 $2\mu\text{m}$, 更优选为 $1.5\mu\text{m}$, 特别优选为 $1.0\mu\text{m}$, 最优选为 $0.8\mu\text{m}$ 。

已知上述黑色氧化铁当照射激光时会变成稍带红色的白色。因此, 与向含有碳黑或钛黑的组合物照射激光的情况一样, 照射部分的颜色黑色的程度减小或消失, 从而显色为来源于彩色着色剂的颜色。

3. 多色显色激光标记用聚合物:

该聚合物, 只要不妨碍通过激光照射而多色显色, 可以是任何种类的聚合物。因此, 优选包括热塑性、热固化性、光(除可见光~紫外线以外, 还包括电子射线)固化性、室温固化性等聚合物。其可以是树脂、弹性体、聚合物合金、橡胶等的任何一种。此外, 可以使用上述当中一种, 也可以与包括不属于其中的其他聚合物并用在内的 2 种以上组合使用。此外, 上述“固化性”聚合物包括在硬化之后成为聚合物的低聚物等。

此外, 上述固化性聚合物等的硬化时期没有特别的限定, 当使用本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)制造膜或片材(以下, 两者一起称为成形品)时, 在对该成形品照射激光时等就能够制成。此外, 上述固化性聚合物等, 在混炼本发明中的彩色着色剂、黑色物质等的时候、制成多色显色激光标记用热塑性聚合物

组合物(a)的时候以及在制造成形品的时候也可以不发生硬化。此时,使其表现为未硬化的聚合物、低聚物等。

作为热塑性树脂,可以举出聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、(甲基)丙烯酸酯-苯乙烯共聚物、ABS树脂等苯乙烯系树脂;橡胶补强热塑性树脂;聚乙烯、聚丙烯、离子交联聚合物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、环状烯烃共聚物、氯化聚乙烯等烯烃系树脂;聚氯乙烯、乙烯-氯乙烯共聚物、聚偏氯乙烯等氯乙烯系树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等使用一种以上(甲基)丙烯酸酯的(共)聚合物等丙烯酸系树脂;聚酰胺6、聚酰胺6,6、聚酰胺6,12等聚酰胺系树脂(PA);聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二酸乙二醇酯等聚酯树脂;聚缩醛树脂(POM);聚碳酸酯树脂(PC);聚芳酯树脂;聚苯醚;聚苯硫醚;聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟树脂;液晶聚合物;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等酰亚胺系树脂;聚醚酮、聚醚醚酮等酮系树脂;聚砒、聚醚砒等砒系树脂;聚氨酯系树脂;聚醋酸乙烯;聚氧化乙烯;聚乙烯醇;聚乙烯醚;聚乙烯醇缩丁醛;酚氧树脂;感光性树脂;生物降解性塑料等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。其中,优选橡胶补强热塑性树脂、丙烯酸系树脂、聚酰胺系树脂(PA)、聚缩醛树脂(POM)和聚氨酯树脂。此外,上述“橡胶补强热塑性树脂”,是在橡胶质聚合物的存在下聚合乙烯系单体得到的橡胶补强共聚树脂,或者是由该橡胶补强共聚树脂和乙烯系单体(共)聚合物的混合物构成的树脂。

作为热塑性弹性体,可以举出烯烃系弹性体;二烯系弹性体;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物等苯乙烯系弹性体;聚酯系弹性体;聚氨酯系弹性体;氯乙烯系弹性体;聚酰胺系弹性体;氟橡胶系弹性体等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

作为聚合物合金,可以举出PA/橡胶补强热塑性树脂、PC/橡胶补强热塑性树脂、PBT/橡胶补强热塑性树脂、PC/PMMA等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

作为橡胶,可以举出天然橡胶、异戊橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、丙烯酸橡胶、聚氨

酯橡胶、氯化聚乙烯、硅橡胶、环氧氯丙烷橡胶、氟橡胶、聚硫橡胶等。这些可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

作为热固化性、光固化性、室温固化性等固化性聚合物，可以举出丙烯酸系树脂（包括具有环氧基的丙烯酸系聚合物）、环氧树脂、酚醛系树脂、不饱和聚酯系树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯系树脂、尿素树脂、硅树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、咪喃树脂、二甲苯树脂、三聚氰二胺树脂、二环戊二烯树脂等。这些可以单独使用，也可以组合2种以上使用。此外，这些树脂可以是含有固化剂等的树脂，也可以是仅由自交联性聚合物构成的树脂，其中，优选具有环氧基的丙烯酸系聚合物。

此外，作为上述聚合物，当含有通过接受激光而容易发泡的聚合物时，通过激光照射使多色显色更加鲜明。因此优选在上述聚合物中，对仅由该聚合物构成的试片，使用上述的“RSM30D型”，在照射输出为31A、频率为5.5kHz、波长为1,064nm的激光时，照射部分截面上的发泡状态可被电子显微镜观察到的聚合物。

如果向本发明的叠层体照射激光，使其照射部分成为发泡部分，则通过激光照射时的彩色着色剂的举动，激光照射部分（发泡部分）与其周边的未照射部分的折光率的差增大，标记更加鲜明。例如，通过高能激光使彩色着色剂分解、飞散等，使其变为白色或来源于其着色剂的颜色浓度降低的颜色时，由于激光照射部分（发泡部分）和其周边的未照射部分的折光率之差增大，就形成更加鲜明的标记。

在上述聚合物中，（1）使用甲基丙烯酸甲酯作为单体成分的橡胶补强热塑性树脂；（2）聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、含有甲基丙烯酸甲酯单体30重量%以上的共聚物等丙烯酸系树脂；（3）聚缩醛树脂；和（4）聚酰胺系树脂等热塑性树脂容易发泡，因而优选。

在本发明中优选的橡胶补强热塑性树脂，是在橡胶质聚合物（a）的存在下，聚合乙烯系单体（b1）而得到的橡胶补强共聚树脂（A1），或者在该橡胶补强共聚树脂（A1）和乙烯系单体（b2）的（共）聚合物（A2）的混合物等中，橡胶补强共聚树脂（A1）或混合物中的（甲基）丙烯酸酯单体，相对橡胶质聚合物（a）以外的成分优选为30重量%以上，更优选为40重量%以上，进一步优选为50重量%以上的

聚合物。若超出此范围，则往往不能容易地得到鲜明的标记。

如上所述，由于为了形成橡胶补强共聚树脂（A1）和乙烯系单体（b2）的（共）聚合物（A2），优选使用（甲基）丙烯酸酯，所以特别优选在橡胶质聚合物（a）的存在下，聚合含有（甲基）丙烯酸酯的乙烯系单体（b1）而得到的橡胶补强共聚树脂（A1），或由该橡胶补强共聚树脂（A1）和乙烯系单体（b2）的（共）聚合物（A2）的混合物构成的橡胶补强共聚树脂。此外，当在橡胶质聚合物（a）的存在下聚合乙烯系单体（b1）时，通常得到乙烯系单体（b1）在橡胶质聚合物发生接枝聚合的接枝聚合物成分和没有接枝的乙烯系单体（b1）的（共）聚合物成分的混合物等。

作为上述（甲基）丙烯酸酯，可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸酯等。这些化合物也可以组合 2 种以上使用。在这些化合物中，特别优选甲基丙烯酸甲酯。

作为上述橡胶质聚合物（a），可以举出聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、异丁烯-异戊二烯共聚物等聚合物；这些聚合物的氢化物；丁基橡胶；乙烯- α -烯炔共聚物；乙烯- α -烯炔-非共轭二烯共聚物；硅系橡胶；丙烯酸系橡胶等。这些聚合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

用于形成上述橡胶补强共聚树脂（A1）的乙烯系单体（b1），除了（甲基）丙烯酸酯以外，也可以包括芳香族乙烯化合物、氰化乙烯化合物、马来酰亚胺系化合物等。根据需要也可以使用具有环氧基、羟

基、羧基、氨基、噁唑啉基等官能基的乙烯化合物。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

此外，作为用于形成上述（共）聚合物（A2）的乙烯系单体（b2），可以举出上述（甲基）内烯酸酯；芳香族乙烯化合物；氰化乙烯化合物；马来酰亚胺系化合物；具有环氧基、羟基、羧基、氨基、噁唑啉基等官能基的乙烯系化合物。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。此外，上述的乙烯系单体（b1）和乙烯系单体（b2），可以以相同的量或不同的量使用同样的单体，也可以使用不同种类的单体。

作为芳香族乙烯化合物，可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、甲基- α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基甲基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯等氯化苯乙烯、一溴苯乙烯、二溴苯乙烯等溴化苯乙烯、一氟苯乙烯等。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。其中，优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。

作为氰化乙烯化合物，可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。其中，优选丙烯腈和甲基丙烯腈。

作为马来酰亚胺系化合物，可以举出马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、 α , β -不饱和二羧酸的酰亚胺化合物等。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。此外，向上述聚合物导入马来酰亚胺系化合物单位，可以通过将马来酸酐进行共聚而酰亚胺化等。

作为具有上述官能基的乙烯化合物，可以举出甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲酯、丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酰胺、乙烯基噁唑啉等。这些化合物可以单独

使用，也可以组合 2 种以上使用。

用于形成上述橡胶补强共聚树脂 (A1) 的乙烯系单体 (b1) 或用于形成上述 (共) 聚合物 (A2) 的乙烯系单体 (b2) 的使用量 (单位均为重量%) 均如下所述。

(1) 当使用芳香族乙烯化合物时，相对于乙烯系单体的总量，其使用量的下限优选为 5，更优选为 10，特别优选为 20，而其上限优选为 100，更优选为 80。

(2) 当使用氰化乙烯化合物时，相对于乙烯系单体的总量，其使用量的下限优选为 1，更优选为 3，特别优选为 5，其上限优选为 50，更优选为 40，特别优选为 35。

(3) 当使用 (甲基) 丙烯酸酯时，相对于乙烯系单体的总量，其使用量的下限优选为 1，更优选为 5，其上限优选为 100，更优选为 95，特别优选为 90。

(4) 当使用马来酰亚胺系化合物时，相对于乙烯系单体的总量，其使用量的下限优选为 1，更优选为 5，其上限优选为 70，更优选为 60，特别优选为 55。

(5) 当使用具有官能基的乙烯系化合物时，相对于乙烯系单体的总量，其使用量的下限优选为 0.1，更优选为 0.5，特别优选为 1，其上限优选为 30，更优选为 25。若乙烯系单体的使用量在上述范围内，则能够充分发挥所使用单体的效果，因而优选。

上述橡胶补强共聚树脂 (A1)，能够通过橡胶质聚合物 (a) 的存在下，将乙烯系单体 (b1) 进行乳液聚合、溶液聚合、本体聚合等方法进行制造。其中，优选乳液聚合。当通过乳液聚合进行制造时，使用聚合引发剂、链转移剂 (分子量调节剂)、乳化剂、水等。

在上述的橡胶质聚合物 (a) 的存在下，使乙烯系单体 (b1) 进行乳液聚合时使用乙烯系单体 (b1) 的方法，通常如下进行，但在本发明中，在橡胶质聚合物 (a) 存在下使乙烯系单体 (b1) 进行聚合时使用乙烯系单体 (b1) 的方法，并不限于该使用方法。此外，在反应系统中，在全部橡胶质聚合物 (a) 的存在下，既可以一次加入全部乙烯系单体 (b1)，也可以分批或连续添加。还可以将全部或部分橡胶质聚合物 (a) 在聚合的中途添加。

作为上述的聚合引发剂，可以举出以过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、萘烷过氧化氢等代表的有机过氧化氢类和以含糖焦磷酸配方、次硫酸盐配方为代表的组合还原剂而成的氧化还原体系，或者过硫酸钾等过硫酸盐、过氧化苯甲酰（BPO）、过氧化月桂酰、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化单碳酸叔丁酯等过氧化物等，它们可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。此外，既可以一次加入反应体系，也可以连续加入反应体系。相对于上述乙烯系单体（b1）的总量，该聚合引发剂的用量通常为 0.1~1.5 重量%，优选为 0.2~0.7 重量%。

作为上述链转移剂，可以举出辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正己硫醇、正十六烷基硫醇、正十四烷基硫醇、叔十四烷基硫醇等硫醇类；萘品油烯、 α -甲基苯乙烯的二聚物等，它们可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。相对于上述乙烯系单体（b1）的总量，该链转移剂的用量通常为 0.05~2.0 重量%。

作为上述乳化剂，可以举出高级醇的硫酸酯、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐；月桂基硫酸钠等脂肪族磺酸盐；高级脂肪族羧酸盐；松香酸盐等阴离子表面活性剂；聚乙二醇的烷基酯型；烷基醚型等非离子系表面活性剂等。它们可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。相对于上述乙烯系单体（b1）的总量，该乳化剂的使用量通常为 0.3~5.0 重量%。

通过乳液聚合得到的胶乳，通常使用凝聚剂使其凝聚，使聚合物成分为粉末状，然后将其水洗、干燥，由此进行精制。作为该凝聚剂，可以使用氯化钙、硫酸镁、氯化镁、氯化钠等无机盐；硫酸、盐酸等无机酸；醋酸、乳酸等有机酸等。对于通过溶液聚合、本体聚合进行的制造方法，能够适用公知的方法。

在上述橡胶补强共聚物树脂（A1）中所含的接枝聚合物，其接枝率（在橡胶质聚合物（a）上接枝的乙烯系单体（b1）所占的重量比）优选为 10~200%，更优选为 15~150%，特别优选为 20~100%。如果接枝聚合物的接枝率过低，则会导致冲击强度降低。而如果过高，则加工性恶化。

这里，所谓接枝率，是以 1g 橡胶补强共聚树脂（A1）中的橡胶成分为 xg，以将 1g 橡胶补强共聚树脂（A1）溶解于丙酮（但当使用丙

烯酸系橡胶作为橡胶质聚合物 (a) 时, 使用乙腈) 时的不溶物为 y g 时, 通过下式求出的值。

$$\text{接枝率}(\%) = [(y-x)/x] \times 100$$

此外, 该接枝率 (%) 通过改变在制造橡胶补强共聚树脂 (A1) 时的聚合引发剂、链转移剂、乳化剂、溶剂等的种类或用量, 以及聚合时间、聚合温度等, 能够很容易地进行控制。

上述 (共) 聚合物 (A2) 能够通过例如本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等得到。

上述 (共) 聚合物 (A2) 在丙酮中的可溶成分的极限粘数 $[\eta]$ (在 30°C 的甲乙酮中测定), 从成形加工性和耐冲击性等物性平衡的观点出发, 优选为 0.1~1.0dl/g, 更优选为 0.15~0.7dl/g。该极限粘数 $[\eta]$ 与上述橡胶补强共聚树脂 (A1) 一样, 能够通过调节制造方法加以控制。此外, 上述橡胶补强热塑性树脂在丙酮中的可溶成分的极限粘数 $[\eta]$ (在甲乙酮中, 在 30°C 测定), 从成形加工性和耐冲击性等物性平衡的观点出发, 优选为 0.1~0.8dl/g, 更优选为 0.15~0.7dl/g。

上述橡胶补强热塑性树脂可以单独使用, 也可以组合 2 种以上使用, 在以下 (1) ~ (4) 中表示上述橡胶补强热塑性树脂的优选方式的例子。

(1) 在橡胶质聚合物的存在下, 使含有甲基丙烯酸甲酯的单体发生聚合得到的橡胶补强共聚树脂。

(2) 上述 (1) 和使含有甲基丙烯酸甲酯的单体发生聚合得到的 (共) 聚合物进行组合的橡胶补强热塑性树脂。

(3) 使上述 (1) 和由含有芳香族乙烯化合物以及氰化乙烯化合物的单体发生聚合得到的 (共) 聚合物进行组合的橡胶补强热塑性树脂。

(4) 将在橡胶质聚合物的存在下, 不使用甲基丙烯酸甲酯, 使含有芳香族乙烯化合物和氰化乙烯化合物的单体发生聚合得到的橡胶补强共聚树脂, 和使含有甲基丙烯酸甲酯的单体发生聚合得到的 (共) 聚合物进行组合的热塑性树脂。

本发明中的聚合物主要含有上述橡胶补强热塑性树脂, 因此能够制成赋予成形品优异耐冲击性的组合物。本发明中的聚合物当含有上

述橡胶补强热塑性树脂时，该聚合物中的橡胶质聚合物(a)的含量(单位均为重量%)的下限优选为0.5，更优选为1，特别优选为3，最优选为5，其上限，优选为60，更优选为40，特别优选为35。如果橡胶质聚合物(a)的含量过少，则成形品的耐冲击性有劣化的倾向，而如果过多，则硬度和刚性有劣化的倾向。

作为本发明中的聚合物，上述橡胶补强热塑性树脂可以单独使用，也可以与其他聚合物组合使用。作为其他的聚合物，可以举出聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等热塑性树脂；丙烯酸系树脂(包括具有环氧基的丙烯酸系聚合物)、环氧树脂、酚醛系树脂、不饱和聚酯系树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、尿素树脂等热固性树脂等。这些其他聚合物可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

作为在本发明中优选的丙烯酸系树脂，是由含有(甲基)丙烯酸酯的单体形成的(共)聚合物，作为该(甲基)丙烯酸酯，优选含有用于形成上述橡胶补强热塑性树脂的(甲基)丙烯酸酯。作为其他单体，可以举出芳香族乙烯化合物；氰化乙烯化合物；马来酰亚胺系化合物；具有环氧基、羟基、羧基、氨基、噁唑啉基等官能基的乙烯系化合物等。因此，作为上述丙烯酸系树脂，特别优选使用含有甲基丙烯酸甲酯的单体得到的树脂，优选含有30重量%以上的甲基丙烯酸甲酯单体的(共)聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。

此外，也优选由30~80重量%的甲基丙烯酸甲酯、20~50重量%的甲基丙烯酸甲酯以外的(甲基)丙烯酸酯、和0~50重量%的其他乙烯系单体构成的共聚物。作为甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/苯乙烯系的软质共聚物的市售品，有可乐丽株式会社生产的“パラペレット SA-N”(商品名)。

上述丙烯酸系树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)的聚苯乙烯换算的重均分子量没有特别的限制，但优选为50,000~500,000，更优选为70,000~400,000，特别优选为80,000~300,000。

作为在本发明中优选的聚缩醛树脂，只要是以氧亚甲基(-CH₂O-)作为主要结构单元的高分子化合物，就没有特别的限制。该聚缩醛树脂可以是聚氧亚甲基的均聚物、含有氧亚甲基以外的其他结构单元的共聚物(包括嵌段共聚物)以及三元共聚物中的任何一种，其分子结

构不仅是线状的，也可以是具有支链、交联结构的。此外，该聚缩醛树脂也可以具有羧基、羟基等官能基。并且，该聚缩醛树脂可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

在本发明中优选的聚酰胺树脂，只要是在主链上具有酰胺键(-CO-NH-)的高分子化合物，就没有特别的限制。

作为上述聚酰胺树脂，可以举出尼龙4、6、7、8、11、12、6.6、6.9、6.10、6.11、6.12、6T、6/6.6、6/12、6/6T、6T/6I等。而且，聚酰胺树脂的末端可以由羧酸、胺等封端。上述聚酰胺树脂可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

在本发明中优选的聚氨酯树脂，只要是在主链上具有尿烷键(-NH-COO-)的高分子化合物，就没有特别的限制。该聚氨酯树脂通常是通过使二元醇和二异氰酸酯发生反应等而得到的。

此外，如上所述，作为本发明中的激光标记用聚合物，能够同时使用热塑性聚合物和热固性聚合物，此时，相对于100重量份的热塑性聚合物和含量，热固性聚合物的含量的下限优选为0.01重量份，更优选为0.05重量份，特别优选为0.1重量份，其上限优选为20重量份，更优选为10重量份，特别优选为5重量份。通过使热固性聚合物的含量如上所述，很容易使标记部分不变色（包括不褪色），长时间维持鲜明的显色，并使标记部分的形状更加稳定。此外，当同时使用热塑性聚合物和热固性聚合物时，在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)中，该热固性聚合物可以是连续的状态，也可以作为颗粒状等的小片以分散状态含有。

4.多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物:

在本发明中使用的多色显色激光标记用树脂组合物(a)，分别含有一定量的上述彩色着色剂、黑色物质和聚合物，通过向该组合物照射具有2种以上不同能量的激光，就标记出2种以上的不同色调。

为了得到鲜明的标记，在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)，上述各成分的组成取以下的范围。即，当取聚合物100重量份时，彩色着色剂的含量为0.001~3重量份，黑色物质的含量为0.01~2重量份。彩色着色剂含量的下限优选为0.002重量份，特别优选为0.005重量份，其上限优选为1重量份，特别优选为

0.8 重量份。如果上述彩色着色剂的含量过多，则难以得到白色的标记等，通过高能激光的照射，高能激光照射部分与低能激光照射部分难以识别。而如果过少，则难以得到来源于彩色着色剂颜色的标记等，低能激光照射和未照射的部分难以识别。

此外，黑色物质含量的下限优选为 0.03 重量份，特别优选为 0.05 重量份，其上限优选为 1 重量份，特别优选为 0.8 重量份。如果上述黑色物质的含量过多，则激光照射的部分过黑，难以识别由激光照射得到的标记。此外，当使用固化性聚合物作为上述聚合物时，要将原料成分调整为“固化后的聚合物为 100 重量份”。

在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物 (a)，由于在上述聚合物中分散了彩色着色剂和黑色物质等，所以其底色呈黑色或暗色。在本发明中，由于还含有白色物质等白色系物质，所以能够调节此底色的明亮度以及提高激光标记时显色颜色的白度。在后者的情况下，例如，能够提高通过激光照射而显色的白色或者来源于本发明中使用的着色剂的颜色浓度降低的颜色的白度。

作为上述白色物质，只要不会使得本发明涉及的标记非常难以识别，不会大幅度地妨碍本发明涉及的多色显色标记的优异性能，可以使用任何白色物质，例如，可以举出二氧化钛、氧化锌、硫化锌、硫酸钡等。它们可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

上述白色物质的平均粒径没有特别的限制，通常为 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ ，优选为 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 。相对于 100 重量份的上述聚合物，上述白色物质的含量优选为 0.001~1 重量份，更优选为 0.001~0.5 重量份，进一步优选为 0.001~0.1 重量份。如果含量过多，则往往不能得到对比度良好的标记，而如果过少，则往往限制成形后的底色的自由度。

在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物 (a)，根据其目的或用途的不同，还可以含有紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗老化剂、抗静电剂、阻燃剂、耐候剂、增塑剂、填料、润滑剂、抗菌剂、亲水性赋予剂、装饰剂、淡色系着色剂等添加剂。特别是当分别含有一定量的抗静电剂、阻燃剂、填料、抗菌剂和装饰剂等时，不仅能够得到显色鲜明的标记，而且能够得到高水平发挥、维持所期望的

机能的成形品。

在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物(a)，例如，能够通过将上述成分放入各种挤出机、密炼机、捏合机、辊等中进行混炼等而得到。作为混炼的方法，可以将各成分一并加入，也可以以多级添加的方式进行混炼。

此外，当上述(橡胶补强)丙烯酸系热塑性聚合物组合物中含有聚碳酸酯树脂时，由于丙烯酸系树脂和聚碳酸酯树脂在折光率上的差异，必然会产生特异的珍珠光泽。这样的珍珠光泽，在黑色基质的颜色上显现白色时是不优选的。因此，在本发明中，为了防止上述这样的珍珠光泽，推荐使用在特愿 2004-267602 中记载的磷酸酯系化合物(C)作为聚碳酸酯树脂(A)和丙烯酸系树脂(B)的互溶剂。

上述“磷酸酯系化合物(C)”是下述(C-1)和/或下述(C-2)。

[表 1]

(C-1): 具有芳香族基和含酯键基的化合物

(C-2): 具有芳香族基的化合物(C-2a)和具有含酯键基的化合物(C-2a)的2种化合物的组合

<透明热塑性树脂>

作为在透明热塑性树脂(b)中使用的树脂，只要是作为叠层体使用的单层厚度的光线透射率为70%以上的透明热塑性树脂，就没有特别的限制，可以举出聚酯树脂、甲基丙烯酸(甲酯)树脂、聚碳酸酯树脂、聚烯烃树脂等。其中，优选聚酯树脂。

光线透射率的测定是使用日本分光株式会社制造的分光光度计“V-570”，使用波长在200~1,100nm的范围内的光线进行的。在本发明中，所谓光线透射率为70%以上，意味着在以上述范围内的任何至少一种波长的光线进行测定时，光线透射率为70%以上。光线透射率优选为80%以上，更优选为90%以上。当光线透射率不足70%时，激光标记的显色性差。

作为聚酯树脂，全部二羧酸成分中的50摩尔%以上由对苯二甲酸成分构成，全部二元醇成分中的50摩尔%以上由乙二醇成分构成的聚酯树脂是合适的。

作为对苯二甲酸以外的二羧酸成分，可以举出例如邻苯二甲酸、

间苯二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯磺基二羧酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二元酸、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸等脂环式二羧酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二甘醇酸等脂肪族二羧酸中的1种或2种以上。

作为乙二醇以外的二元醇成分，可以举出例如丙二醇、三亚甲基二醇、四亚甲基二醇、五亚甲基二醇、六亚甲基二醇、十亚甲基二醇、新戊二醇、二乙二醇等脂肪族二元醇、1,2-环己烷二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环式二元醇、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4'-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4'- β -羟基乙氧基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)砜、双(4- β -羟基乙氧基苯基)砜等芳香族二元醇中的1种或2种以上。

进而，可以使用例如乙醇酸、对羟基苯甲酸、对- β -羟基乙氧基苯甲酸等羟基羧酸或烷氧基羧酸，以及硬脂酸、硬脂醇、苜醇、苯甲酸、叔丁基苯甲酸、苯甲酰苯甲酸等单官能成分、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等三官能以上的多官能成分等中的1种或2种以上作为共聚成分使用。

在上述当中，作为对苯二甲酸以外的二羧酸成分，优选间苯二甲酸，作为乙二醇以外的二元醇成分，优选1,4-环己烷二甲醇（下面简称为1,4-CHDM），另外，特别优选以对苯二甲酸为主要成分作为二羧酸成分，以乙二醇和1,4-CHDM为主要成分作为二元醇成分，而且在全部二元醇成分中的1,4-CHDM的比例占全部二元醇15~50摩尔%的聚酯树脂，作为这样的聚酯树脂，可以举出Eastman Chemical公司的“EASTAR PETG Copolyester6763”（商品名）。此外，这里所谓的“主要成分”表示在各成分中为85mol%以上，优选为90mol%以上。

优选对透明热塑性树脂(b)实施防粘连处理。防粘连处理是利用惰性颗粒粗糙化而实现的。利用惰性颗粒进行粗糙化，可以是在叠层体的制造工序中，在透明热塑性树脂(b)中配合惰性颗粒的方法，或者在叠层体上涂布含有惰性颗粒的涂布液然后使之干燥的方法的任意一种方法。但是，使用前一种方法时，在叠层体制造工序中对滑动性能改善的效果显著。

作为上述惰性颗粒，可以举出例如氧化硅、氧化钛、沸石、氮化硅、氮化硼、钙铁石（セライト）、氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、钛酸钡、硫酸钙、硫酸钡、磷酸钙、磷酸锂、磷酸镁、氟化锂、高岭土、滑石、日本专利特公昭 59-5216 号公报中叙述的各种交联高分子微粒体。

上述惰性颗粒的平均粒径通常为 $1.0\sim 10\mu\text{m}$ ，优选为 $2.0\sim 6.0\mu\text{m}$ 。当平均粒径不到 $1.0\mu\text{m}$ 时，滑动改善效果不充分，而当超过 $10\mu\text{m}$ 时，有损透明热塑性树脂层的透明性。此外，惰性颗粒的含量通常为 $0.05\sim 2.0$ 重量%，优选为 $0.1\sim 1.5$ 重量%，更优选为 $0.2\sim 1.0$ 重量%。当含量不到 0.05 重量%时，滑动改善效果不充分，而当超过 2.0 重量%时，则有损透明热塑性树脂层的透明性。

作为在透明热塑性树脂层中配合惰性颗粒的方法，可以采用现在公知的任何方法。例如，能够在聚合时添加，使用混合机混合到聚合后的透明热塑性树脂中，制成惰性颗粒高浓度的母粒料，稀释混入透明热塑性树脂中等。

在透明热塑性树脂层中，除了上述惰性颗粒之外，在无损滑动性和透明性的范围内，可以添加抗静电剂、稳定剂、润滑剂、紫外线吸收剂、各种添加剂。在透明热塑性树脂层的表面上，还可以涂布抗静电剂、硅酮、蜡等润滑剂。通过涂布润滑剂，与上述利用惰性颗粒粗糙化相结合，赋予高度的防粘连性。即，这就一举解决了单片式储存时的粘连问题。

作为上述润滑剂的一个适当例子，可以举出二甲基硅氧烷。二甲基硅氧烷通常作为乳液使用，以 $1\sim 5\text{ml}/\text{m}^2$ 的比率使用固态成分浓度为 $1\sim 5$ 重量%的溶液。

<叠层体>

本发明的叠层体，具有在 A 层的至少一面上叠层上 B 层，由 A 层/B 层构成的基本层结构。作为其他的层结构，可以举出 B 层/A 层/B 层的结构。在此 3 层结构中，两个 B 层可以由不同种类的透明热塑性树脂 (b) 形成。此外，作为其他的层结构，可以举出 B 层/A 层/C 层或 B 层/A 层/C 层/B 层。C 层可以由例如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等耐光性优异的树脂形成。本发明优选的其他方式的叠层体，有由 B 层/A 层/C 层构成的层结构。

本发明叠层体的制造方法，没有特别的限定，通常采用共挤出的方法。例如，将各树脂用通常的方法干燥之后，分别供给挤出机，在规定温度下，通过复式分歧管模具（multi-manifold die）或供料块模具（feed block die）进行挤出，在通常调节到 0~80℃，优选 10~50℃ 的铸造鼓上冷却固化形成叠层片材。此时，在铸造鼓的附近装备一个以上的接触辊，在制成片材时时，将共接触辊作为按压辊使用，就能够得到厚度均匀的叠层体，因而优选。通过在挤出机上安装排风口，就省去了干燥工序，能够缩短干燥时间。

多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物（a）的熔融温度通常为 200~260℃。透明热塑性树脂（b）的熔融温度因树脂的种类而异。当为聚酯树脂时，通常为 240~310℃。当为聚碳酸酯时，通常为 280~320，当为聚乙烯树脂时，通常为 180~220℃，当为 PMMA 时，通常为 260~320℃。

此外，各层的厚度，通常通过调节从各个挤出机中排出的熔融树脂量加以控制。在上述层结构中的各层的厚度，因叠层体的使用状态（使用膜或使用片材）而异，A 层的厚度通常为 40μm~50mm，B 层和 C 层的厚度为 5μm~5mm，A 层厚度相对于整个叠层体厚度的比率通常为 90~95%。

在如上所述得到的叠层体的表面上涂布抗静电剂或硅酮、蜡等润滑剂时，在铸造鼓的下游设置的防粘连剂涂布装置上进行处理之后，在保持在例如 20~70℃ 的干燥器内以 5~30sec 的滞留时间进行处理、干燥之后，不经卷起就在引导辊上维持水平供给切断装置，切断为预定的尺寸而叠放在一起。这样操作得到的片状叠层体经包装后出售。

本发明的叠层体，除了用上述共挤塑法以外，还可以用干层压法或涂布法来制造。例如，当使用涂布法时，制造出与 A 层相对应的膜或片材，在其表面上形成与 B 层或 C 层相对应的涂布层。在干层压法或涂布法中，与 A 层相对应的部分也能够取膜或片材以外的成形品。

即，将在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物（a）其自身或者与其他聚合物混合，然后通过注射成形、挤出成形、中空成形、压缩成形、片材挤出、真空成形、发泡成形、吹塑成形等成形方法能够制成具有规定形状的成形品。该成形品的形状，根据目

的、用途等能够选择成各式各样的形状，只要能够照射激光，被标记的部分可以是平面、曲面、具有棱角的凹凸面等。上述成形品至少含有聚合物、彩色着色剂和黑色物质，其底色通常是黑色或暗色系的颜色。

<多色显色激光标记的方法>

通过向本发明的叠层体照射具有不同能量的 2 种以上的激光，就能够形成 2 种以上不同色调的标记。一般说来，激光的“能量”取决于激光的照射条件。具体而言，除了照射激光的种类、波长、脉冲宽度、频率、输出以外，通过改变照射时间、照射面积、从光源到叠层体的距离和角度、照射方法等，都能够使激光成为照射 2 种以上激光时的“具有不同能量的”激光。具体而言，不仅在使用不同波长激光的情况下，即使使用同样波长，而是在照射时间等其他照射条件不同的情况下也能够得到不同的能量。此外，照射条件相同，在一次照射和两次以上照射的情况下，到达被照射物上的能量也是不同的，此时，照射时间长的后者将成为“高能的”。

此外，在本发明中的所谓“具有不同能量的 2 种以上的激光”，是指给予被照射物损伤程度不同的 2 种以上的激光。当上述照射条件完全相同时，对其进行一次照射和分成多次照射时，给予被照射物的损伤是不同的，此时，也被包括在本发明涉及的“具有不同能量的 2 种以上的激光”范围内。即，即使给予的总能量相同，一次照射比两次照射对被照射物的损伤更大，所以前者为“高能的”。

在本发明涉及的激光标记方法中，照射叠层体的激光，只要不会大幅损害本发明涉及的多色显色激光标记的优异性能，可以在任何照射条件下进行。照射方法的扫描方式和遮盖方式也是任何方式均可，可以将具有不同能量的 2 种以上激光同时照射，也可以一个一个分别照射。此外，作为激光的照射装置，能够使用一般的激光标记用装置等。该装置通常包括激光振荡器、激光变频器、操作单元和控制器等，从激光振荡器中产生的激光，通过激光变频器进行脉冲变频，然后照射到叠层体的表面上，由此形成标记。此外，在进行激光标记时，可以用一台装置照射具有不同能量的 2 种以上激光，也可以使用多台装置。作为能够进行双波长激光标记的装置，能够使用例如 Rofin-Baasel

公司生产的激光标记系统“RSM50D”、“RSM30D”等。

在本发明中使用的激光，可以是气体激光、固体激光、半导体激光、色素激光、激光和自由电子激光中的任何一种，其波长优选在 100~2,000nm 的范围内。

在本发明中，例如 1,064nm、532nm 这种表示激光“波长”的数字，都意味着其中心波长，通常包括±3%的误差。

作为气体激光，可以举出锂-氟激光、稀有气体离子激光、锂-镉激光、金属蒸汽激光、二氧化碳激光等。作为固体激光，可以举出红宝石激光、钕激光、波长可变固体激光等。半导体激光可以是无机或有机的，作为无机半导体激光，可以举出 GaAs/GaAlAs 系、InGaAs 系、InP 系等。此外，也能够使用 Nd:YAG、Nd:YVO₄、Nd:YLF 等半导体激光激发固体激光。上述例示的激光可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

当按照本发明涉及的多色显色激光标记方法，向本发明的叠层体照射激光时，黑色物质发生变化（消失、变色）的部分明显出现黑色物质以外的物质的颜色，而彩色着色剂发生变化（分解、飞散）的部分变为来源于彩色着色剂的颜色浓度下降的颜色，或变成白色。当激光的能量比较低时，黑色物质因气化、挥发、完全分解而消失；或者该黑色物质的至少一部分或者全部保留，通过分解等使原来的黑色变成不同的颜色，激光照射部分就显色为来源于彩色着色剂的颜色。如果进一步提高激光的能量，则在本发明中所提到多色显色标记用热塑性树脂聚合物组合物（a）中所含的彩色着色剂发生的变化，通常由比黑色物质发生如上所述变化的能量更高的能量引起的，因此高能激光照射的部分显色为白色或者来源于彩色着色剂的颜色浓度降低的颜色。

通过附图简单说明通过激光照射的显色方法的例子，但本发明涉及的多色显色激光标记方法并不限于此。

向本发明的叠层体（1）的不同位置照射具有 2 种不同能量的激光（图 1 的[I]）。此时，可以同时激光照射，也可以分别进行照射。被低能激光照射的部分，标记上来源于彩色着色剂的颜色（图 1 的（3a）），而被高能激光照射的部分，标记上白色或来源于彩色着色剂

的颜色浓度降低以后颜色(图1的(3b))(图1的[II])。按照以上的要领,就能够得到标记了2种不同色调的叠层体(1)(带有多色标记的叠层体)。

此外,通过向本发明的叠层体(1)照射低能激光,形成大面积的来源于彩色着色剂的颜色标记的部分,然后通过向该标记部分中再次照射激光,能够将该照射部分标记上白色或来源于彩色着色剂的颜色浓度降低而产生颜色(参照图2)。即,图2表示,通过低能激光的照射形成的来源于彩色着色剂颜色的标记部分(3a),向其内部再用激光照射,就形成白色或来源于彩色着色剂的颜色降低了浓度的颜色的标记部分(3b),从而形成用两中不同色调标记的叠层体(1)(带有多色标记的叠层体)。按照此方法,能够实现来源于彩色着色剂的颜色标记部分(3a)和白色或来源于彩色着色剂的颜色浓度下降以后颜色的标记部分(3b)相邻的激光标记。此外,该第二次照射的激光能量既可以与第一次相同,也可以不同,没有特别的限制。

当通过本发明涉及的多色显色激光标记方法得到双色鲜明的标记时,通常,低能激光使来源于黑色物质的颜色明显消失,而使来源于彩色着色剂的颜色更容易变得鲜明。而高能激光可使来源于彩色着色剂颜色的浓度明显降低。

当通过本发明涉及的多色显色激光标记方法得到三色以上的鲜明标记时,可以对A层只含有一种彩色着色剂的叠层体进行,也可以对A层含有2种以上彩色着色剂的叠层体进行,但从更容易形成鲜明标记的观点出发,后者是优选的。

得到具有不同能量激光的最简便的方法是使用不同波长的激光。例如,当通过仅波长不同的激光照射,使本发明涉及的多色显色激光标记鲜明地进行时,各激光的波长之差优选为100nm以上,更优选为200nm以上,特别优选为500nm以上。其上限通常为1,500nm。

当使用在本发明中使用的彩色着色剂,即,具有差热分析的温度范围在360°C以上、590°C以下的发热峰的彩色着色剂时,为了通过照射仅仅波长不同的2种激光而鲜明地形成来源于彩色着色剂颜色的标记和白色,或来源于彩色着色剂颜色的浓度降低的颜色的标记,优选使用波长1,064nm的激光和波长532nm的激光。即,在波长1,064nm

的激光照射下，适合于形成显色为来源于彩色着色剂颜色的鲜明的标记，在波长 532nm 的激光照射下，适合于形成显色为白色或来源于彩色着色剂的颜色浓度降低的颜色的鲜明的标记。

通过本发明涉及的激光标记方法得到的“来源于彩色着色剂的颜色”，指的是主要是由于通过激光照射使黑色物质消失、变色等，结果得到的颜色。具体而言，包括通过黑色物质消失、变色等使黑色物质的颜色的影响减小而显示出的 (a) 在本发明中使用的彩色着色剂本身的颜色（下面简记做“本发明着色剂的颜色”）、(b) 本发明着色剂颜色加上黑色的颜色（本发明着色剂的颜色+黑色物质的颜色，本发明着色剂的颜色+黑色物质变色后的颜色）、(c) 在本发明中使用的彩色着色剂发生变色而使色调改变的颜色和 (d) 上述 (c) 的颜色加上黑色的颜色等。

此外，通过本发明涉及的激光标记方法得到的“来源于彩色着色剂的颜色浓度降低的颜色”，指的是上述“来源于彩色着色剂的颜色”浓度降低后的颜色。该颜色主要是通过激光照射使彩色着色剂发生变化，结果得到的颜色，具体而言，除了通过彩色着色剂分解、飞散等使彩色着色剂颜色的影响减小而显示出的颜色以外，还包括在本发明中使用的彩色着色剂发生变色而改变色调的颜色等。“来源于彩色着色剂的颜色浓度降低的颜色”是接近于白色的颜色，容易与上述“来源于彩色着色剂的颜色”区别，所以是优选的。

通过本发明涉及的激光标记方法得到的上述“白色”，通常主要是在本发明中使用的多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物 (a) 中所含的聚合物本身的颜色，并不限于纯白色，也包括混合了其他颜色的白色系颜色。而且，除了此颜色以外，当在该组合物 (a) 中含有作为黑色物质的钛黑时，通过激光照射变成二氧化钛之后，来源于该二氧化钛的颜色或者该颜色与上述聚合物颜色的混合色，再有，来源于根据需要配合的白色系物质的颜色或该颜色与上述聚合物颜色的混合色等。当多色显色激光标记用热塑性聚合物组合物 (a) 中所含的聚合物，通过激光照射容易发泡时，在激光照射部分的显色的白色度变得更高。

上述“白色”的白色度能够通过 JIS K7105 进行评价。该白色度意

味着颜色呈白色的程度，通过一定量的光线照射到对象物时的反射率来评价。该反射率能够用 Hunter 白度计进行测定。这里，该反射率因照射的光线种类（波长等）而异，当使用 Hunter 白度计时，使用作为光线三元色的蓝色光进行测定。在本发明的叠层体（1）上得到的白色标记的白色度（%），可以用相对于氧化镁反射光的强度的比率来表示。由人的视觉看到的白色程度和由白度计得到的白色度未必一致，在本发明的叠层体（1）中得到的白色标记，即使白色度降低，但只要人眼看是白色就可以。但是，作为白色度的目标，优选为 55~100%，更优选为 60~100%，进一步优选为 70~100%，特别优选为 80~100%。

<带有多色显色激光标记的叠层体>

本发明的 2 种以上不同色调标记的叠层体（以下也简称为“本发明的带有多色标记的叠层体”），是通过向上述叠层体上照射具有不同能量的 2 种以上激光而得到的。

在本发明的带有多色标记的叠层体中的 A 层上，没有标记的部分（未经激光照射的部分）由聚合物、彩色着色剂、黑色物质等构成。接受了低能激光（例如波长为 1,064nm 的激光）的部分，黑色物质消失或变色（变成白色等），只剩下彩色着色剂。而接受了更高能激光（例如波长为 532nm 的激光）的部分，呈现出白色或来源于彩色着色剂的颜色浓度降低得到的颜色，在该部分中，黑色物质汽化或变成白色，其彩色着色剂可能残存一部分，甚至于几乎不存在。这是由于彩色着色剂被激光分解、飞散等。

此外，根据构成本发明的带有多色标记叠层体中的 A 层的聚合物种类不同，有时标记部分发生发泡。特别是当使用聚缩醛树脂、使用甲基丙烯酸甲酯作为单体成分的苯乙烯系树脂、使用甲基丙烯酸甲酯作为单体成分的橡胶补强热塑性树脂时，能够制成发泡的标记部分。

在本发明的带有多色标记的叠层体中，由激光进行标记的部分（接受激光的部分），根据 A 层聚合物的种类、黑色物质的种类不同，有时发生变形。即，有时因激光照射使受光的部分发生发泡、膨胀等，成为凸出的部分，而由于发生收缩等而成为凹入的部分。

带有本发明的多色标记叠层体能够用于多种用途。特别是在叠层体中的 B 层与其他物品贴合时，能够用作具有层合层功能的粘结剂涂

布层或熔着层使用。因此，本发明的叠层体，除了作为储值卡以外，还能够作为贴在出租汽车司机座位后面的宣传板使用。

实施例

下面通过实施例更详细地说明本发明，但本发明只要不超过这些要旨就不受以下实施例的限制。在下面各实施例中使用的物理性能的测试方法可按照下面进行。实施例中的“%”和“份”如无特别的限制都是以重量为基准。

<1.试验方法>

(1) 彩色着色剂的发热峰温度

对后述的着色剂，通过差热分析测定发热峰温度。测定的装置是精工电子社生产的“TG-DTA320型（卧式炉）”。将3mg的试样均匀而密实地填充到铝制的直径5mm×高度2.5mm的皿形容器中，升温速度为10°C/min，在空气中以200ml/分钟的流速进行测定。此外，测定装置中温度的校正，使用铟和锡进行。重量的校正，在室温下用砝码进行，再用草酸钙进行。发热峰温度由升温曲线中的峰顶决定。对于以下的着色剂C-1，着色剂的升温曲线表示在图3中。各着色剂的发热峰温度的结果表示在表7中。

(2) 叠层体片材的评价方法：

(i) 表层的光线透射率：

制成与表层同样厚度的薄膜，使用日本分光株式会社的分光光度计“V-570”，用波长600nm的光线进行测定。

(ii) 片材外观评价

以目视对用挤出机得到的宽1000mm，长5m的片进行外观观察，按下面的基准进行评价。

[表2]

○：无波纹等，判断为没有问题

△：有波纹，判断为没有问题

X：产生波纹，作为商品判断为有问题。

(iii) 彩色显色评价

使用Rofin-Baasel社的“Power Line-E”（1064nm型）作为激光标记装置，在输出24.0~30.0A，频率4.0~13.0kHz，扫描速度400mm/s

的条件下使片材显色，进行目视观察，用下面的基准进行评价。

[表 3]

○：能够识别出彩色

X：彩色显色性能差，成为制品时存在问题，或者不显色

(iv) 白色的显色评价

使用 Rofin-Baasel 社的“Power Line-E”（1064nm 型）作为激光标记装置，在输出 24.0~30.0A，频率 4.0~13.0kHz，扫描速度 400mm/s 的条件下使片材显色，进行目视观察，用下面的基准进行评价。

[表 4]

○：能够识别出白色

X：白色不充分，或者不显色

(v) 表面平滑性评价：

对用挤出机得到的宽 1000mm，长 5m 的片材进行触感评价，按下面的基准进行评价。

[表 5]

○：片材表面平滑，判断为没有问题

X：片材表面被激光照射的部分有凹凸，判断为有问题。

(vi) 耐药品性评价

用纱布沾上 1mL 的乙醇（1 级），在 1kg 的负荷下在具有白色显色或黑色显色的标记部分上往复 200 次后，对表层的外观进行目视观察，按以下的基准进行评价。一次往复所需的时间设定为 10sec。

[表 6]

○：试验前后的外观没有差别，判断为没有问题

△：虽然试验前后的外观稍有差别，但判断为没有问题

X：产生裂纹，判断为有问题。

(vi) 动摩擦系数（ μd ）的测定方法：

在平滑的玻璃板上，重叠上两片切成宽 15mm，长 150mm 的后述叠层体，在其上面放上橡胶板，再在上面加上负荷，使两片叠层体的接触压力为 $2g/cm^2$ ，以 20mm/min 的速度测定叠层体互相滑动的摩擦力。以滑动 5mm 时的摩擦系数作为动摩擦系数（ μd ）。测定的仪器使用的是东洋精机社生产的摩擦测量器“TR-2”。

(vii) 热密封性能:

将后述的两片叠层体彼此重叠,在两者的外边夹上厚度 100 μ m 的保护用 teflon (注册商标)制的片材,在 140 $^{\circ}$ C 的温度和 5kg/cm² 的压力、时间为 10 秒的条件下,使用杆密封器进行热密封。然后取下 teflon (注册商标)制的片材,切成细长条的 T 字形剥离强度测定用的试样,使得热密封部分的宽度为 15mm。使用拉伸测试机,在 30 $^{\circ}$ C 的温度、50% 的相对湿度的环境下,在夹具间距 100mm 和拉伸速度 300mm/min 的条件下测定 T 字形剥离强度。重复进行 5 次测定,取其平均值作为剥离强度。

(viii) 激光标记处理面的耐久试验评价:

对后述的叠层体进行激光标记处理,对处理面(长 30mm,宽 30mm)以 2kg 的负荷进行反复百万次的击键试验,对试验后的外观进行目视观察,按照以下的基准进行评价。

[表 7]

○: 良好

△: 良好(实用上没有问题)

X: 差(鲜明度和识别性差,判断为有问题)

<3.使用的材料>

(A) 在中间层中使用的材料:

(A-1) 橡胶补强丙烯酸系接枝共聚物:

聚丁二烯橡胶的含量为 30 重量%,苯乙烯含量为 16 重量%,甲基丙烯酸甲酯含量为 49 重量%,丙烯腈含量为 5 重量%,接枝率 65%,丙酮可溶分的 $[\eta]$ (使用甲乙酮为溶剂,在 30 $^{\circ}$ C 下测定的值)为 0.48dl/g 的橡胶补强丙烯酸系接枝共聚物。

(A-2) 丙烯酸系共聚物

苯乙烯含量为 21 重量%,甲基丙烯酸甲酯含量为 72 重量%,丙烯腈含量为 7 重量%, $[\eta]$ (使用甲乙酮为溶剂,在 30 $^{\circ}$ C 下测定的值)为 0.49dl/g 的丙烯酸系共聚物。

(A-3) 苯乙烯系共聚物

苯乙烯含量为 60 重量%,丙烯腈含量为 40 重量%, $[\eta]$ (使用甲乙酮为溶剂,在 30 $^{\circ}$ C 下测定的值)为 0.52dl/g 的苯乙烯系共聚物

(A-4) 黑色物质 (碳黑)

三菱化学社生产的“三菱 CARBON # 45”

(B) 在表层上使用的材料

(B-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂:

Eastman Chemical 公司生产的“EASTAR PETG 共聚物 6763”

(B-2) 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂:

日本 UNIPET 社生产的“UNIPET RT523”

(B-3) 聚碳酸酯树脂:

三菱 Engineering Plastics 社生产的“NOVAREX 7022A”

(B-4) 丙烯酸树脂

三菱 RAYON 社生产的“ACRYPET VH001”

(B-5) 白色聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂:

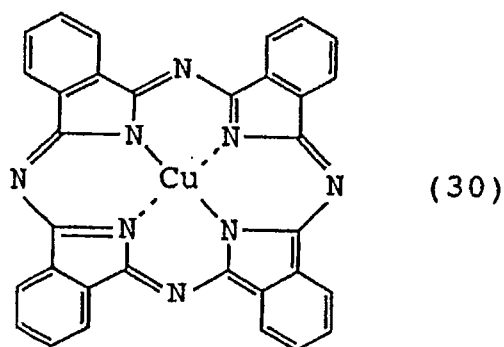
在日本 UNIPET 社生产的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂“UNIPET RT523”中,混合 3 重量%的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的锐钛型氧化钛作为氧化钛,使用内径为 30mm 的双螺杆挤出机,在机筒温度 270°C 下熔融混炼而配制。

(C) 彩色着色剂:

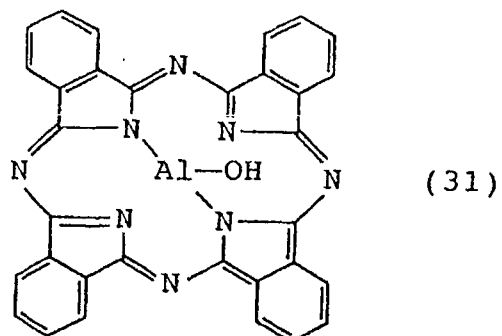
使用下面的 (C-1) ~ (C-14) 作为彩色着色剂。它们的发热峰温度表示在表 8 中。此外, (C-1) 的升温曲线表示在图 3 中。

(C-1) 酞菁铜颜料:

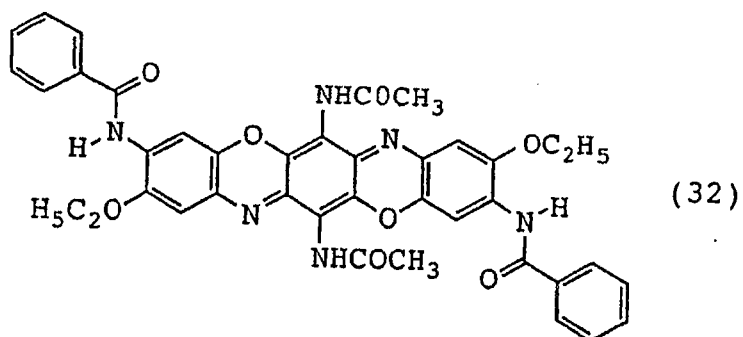
使用由激光散射法粒径分布测定装置测定的平均二次颗粒直径为 $7.1\mu\text{m}$ 的 β 型酞菁铜颜料 (下述式 (30))。



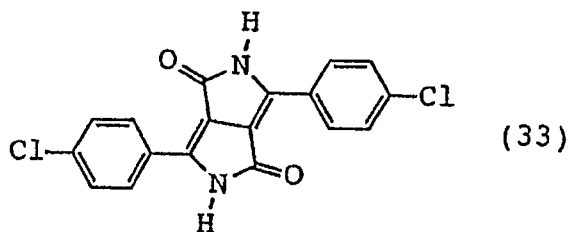
(C-2) 酞菁铝颜料 (下述式 (31))



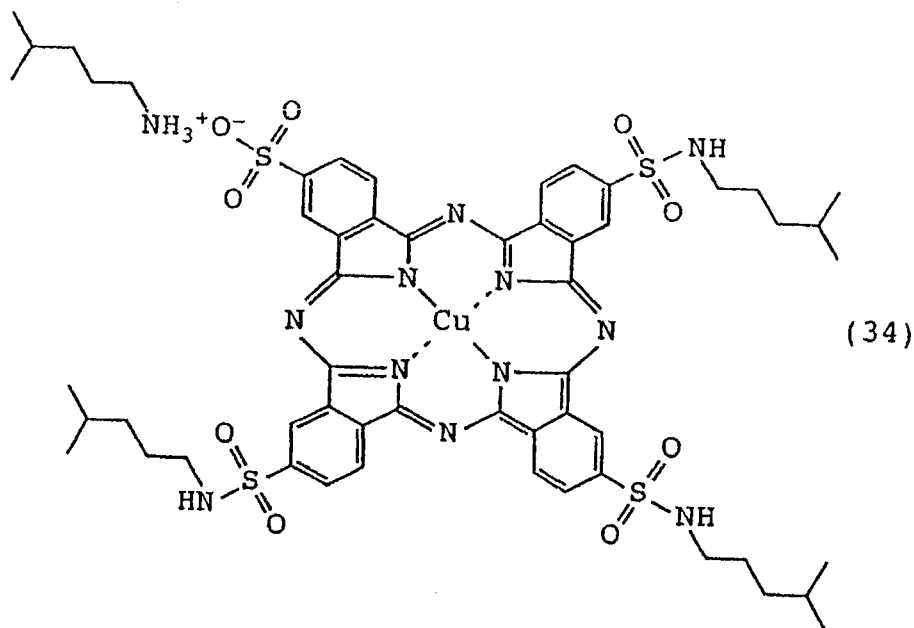
(C-3) 二噁嗪系颜料 (下述式 (32))



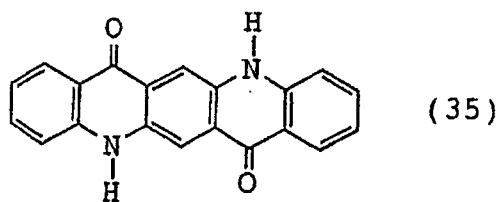
(C-4) 二酮基吡咯并吡咯系颜料 (下述式 (33))



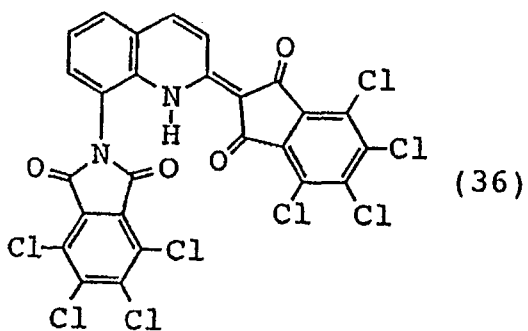
(C-5) 溶剂可溶性酞菁铜染料 (下述式 (34))



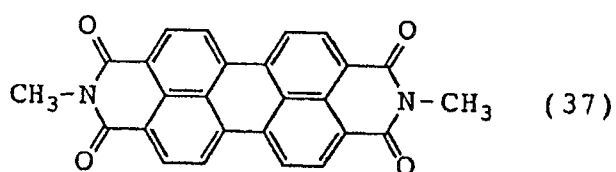
(C-6) 喹吡啶酮系颜料 (下述式 (35))



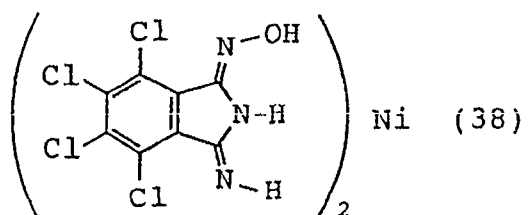
(C-7) 喹酞酮系颜料 (下述式 (36))



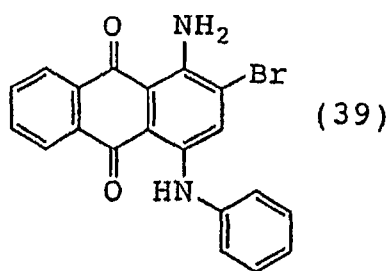
(C-8) 茈系颜料 (下述式 (37))



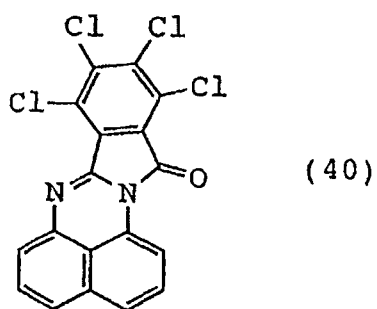
(C-9) 金属络合物系颜料 (下述式 (38))



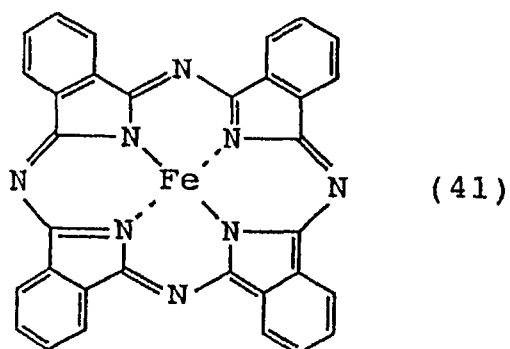
(C-10) 蒽醌系染料 (下述式 (39))



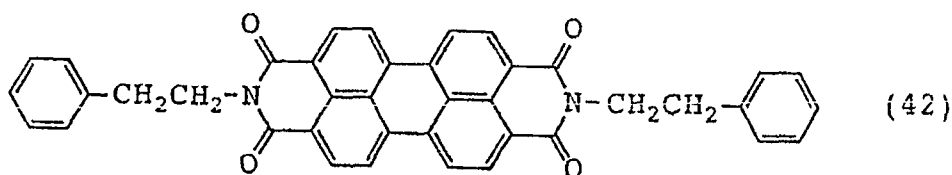
(C-11) 紫环酮系染料 (下述式 (40))



(C-12) 酞菁铁颜料 (下述式 (41))



(C-13) 茈黑 (下述式 (42))



[表 8]

彩色着色剂			发热峰温度 (°C)	差热分析时的 试样量 (mg)
	种类	颜色		
(C-1)	酞菁铜颜料	蓝色	487	2.906
(C-2)	酞菁铝颜料	绿色	581	2.946
(C-3)	二噁嗪系颜料	紫色	401	3.236
(C-4)	二酮基吡咯并吡咯系颜料	红色	550	3.299
(C-5)	溶剂可溶性酞菁铜染料	蓝绿色	498	3.090
(C-6)	喹吖啶酮系颜料	紫色	559	2.819
(C-7)	喹酞酮系颜料	黄色	550	3.020
(C-8)	茈系颜料	红色	581	2.998
(C-9)	金属络合物系颜料	红色	510	3.171
(C-10)	葱醌系染料	蓝色	无	2.818
(C-11)	紫环酮系染料	橙色	无	2.978
(C-12)	酞菁铁颜料	蓝色	357	—
(C-13)	茈黑	黑色	602	3.016

<4.在中间层中使用的粒料的制作>

向混炼机中放入在以下表 9 中表示的 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4) 和 (C) 进行混合。然后使用内径 50mm 的挤出机, 在 190~260°C 的机筒温度下进行熔融混炼, 得到粒料 (1) ~ (3)。

[表 9]

粒料	(A) 成分				(C) 成分
	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	
粒料 (1)	50	40	10	0.05	(C-1) 0.2
粒料 (2)	50	40	10	0.05	(C-2) 0.1
粒料 (3)	50	40	10	0.05	(C-3) 0.2
粒料 (4)	50	40	10	0.05	(C-4) 0.05
粒料 (5)	50	40	10	0.05	(C-5) 0.2
粒料 (6)	50	40	10	0.05	(C-6) 0.2
粒料 (7)	50	40	10	0.05	(C-7) 0.2
粒料 (8)	50	40	10	0.05	(C-8) 0.2
粒料 (9)	50	40	10	0.05	(C-9) 0.2
粒料 (10)	50	40	10	0.05	(C-10) 0.2
粒料 (11)	50	40	10	0.05	(C-11) 0.2
粒料 (12)	50	40	10	0.05	(C-12) 0.2
颗粒 (13)	50	40	10	0.05	(C-13) 0.2

实施例 1~12 和比较例 1~7:

将在表 10~12 中表示的中间层 (A 层) 和表层 (B 层) 的各种材料分别供给带排气口的直径 120mm 的双螺杆挤出机 (A 层用) 和带排气口的直径 65mm 的双螺杆挤出机 (B 层用)。再向 B 层用挤出机供给通过混合相对于聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (B-1) 为 5 重量%的无定形二氧化硅 (平均粒径为 $4\mu\text{m}$) 而成的母粒料, 使混合后的颗粒浓度相对于形成 B 层的材料为 0.2 重量%。

使中间层 (A 层) 和表层 (B 层) 的各材料的温度为 250°C , 通过装有供料块的 T 模将二者挤出, 在温度 40°C 的铸造鼓上急冷。通过控制各挤出机的挤出量, 得到 B 层厚度为 $20\mu\text{m}$, A 层厚度为 $260\mu\text{m}$ 的 2 种三层 (B/A/B) 叠层体 (B 层的合计厚度相当于片材总厚度的 13%)。

然后, 在上述叠层体的表面上以 $2\text{ml}/\text{m}^2$ 的涂布量涂布将固体成分含量为 30 重量%的二甲基硅氧烷乳液稀释到 3 重量%的水溶液, 涂布后进行干燥, 切成一定长度, 得到单片体。用上述方法对得到的叠层体片材进行评价, 其结果表示在表 10~12 中。

[表 10]

	实施例				比较例			
	1	2	3	4	1	2	3	
表层材料	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	粒料 1	(B-5)	(B-1)	
中间层材料	粒料 1	粒料 1	粒料 1	粒料 1	粒料 1	粒料 1	(B-1)	
表层厚度(μm)	20	20	20	20	20	20	20	
中间层厚度(μm)	260	260	260	260	260	260	260	
合计厚度 (μm)	300	300	300	300	300	300	300	
表层(厚 20 μm)光线透射率 (%)	91	90	92	93	40	60	91	
片材外观	○	○~△	○~△	○~△	○	○	○	
激光显色	1064nm	蓝-○	蓝-○	蓝-○	蓝-○	×	×	×
	532nm	白-○	白-○	白-○	白-○	×	×	×
表面平滑性	○	○	○	○	×	×	不评价	
耐药品性	○	○	△	△	△~×	不评价	不评价	
动摩擦系数 (μd)	0.31	0.30	0.45	0.31	*1	0.32	0.30	
剥离强度(kg/15mm)	2.29	*2	*2	0.08	2.40	*2	2.35	
激光标记处理面的耐久性评价	○	○	○	○	×	不评价	不评价	

*1: 完全不滑动, 不能测量摩擦系数

*2: 完全不粘结

[表 11]

		实施例						
		5	6	7	8	9	10	11
表层材料		(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)
中间层材料		粒料 2	粒料 3	粒料 4	粒料 5	粒料 6	粒料 7	粒料 8
表层厚度(μm)		20	20	20	20	20	20	20
中间层厚度(μm)		260	260	260	260	260	260	260
合计厚度(μm)		300	300	300	300	300	300	300
表层(20 μm)的光 线透射率(%)		91	91	91	91	91	91	91
片的外观		○	○	○	○	○	○	○
激光 显色	1064nm	绿-○	桃-○	紫-○	绿-○	紫-○	黄-○	红-○
	532nm	白-○	白-○	白-○	白-○	白-○	白-○	白-○
表面平滑性		○	○	○	○	○	○	○
耐药品性		○	○	○	○	○	○	○

[表 12]

		实施例	比较例			
		12	4	5	6	7
表层材料		(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)
中间层材料		粒料 9	粒料 10	粒料 11	粒料 12	粒料 13
表层厚度(μm)		20	20	20	20	20
中间层厚度(μm)		260	260	260	260	260
合计厚度(μm)		300	300	300	300	300
表层(20 μm)的光 线透射率(%)		91	91	91	91	91
片的外观		○	○	○	○	○
激光 显色	1064nm	红-○	蓝-○	红-○	绿黑-×	红-○
	532nm	白-○	蓝-×	红-×	白-○	红-×
表面平滑性		○	○	○	○	○
耐药品性		○	○	○	○	○

实施例 1~12, 是本发明涉及的多色显色叠层体, 对外观、激光显色性、耐表面平滑性、耐药品性均具有目的性能。另一方面, 比较例 1 在表层使用了本发明规定以外的材料, 其激光显色性、表面平滑性、耐药品性、动摩擦系数和激光标记处理面的耐久性均差。比较例 2 在表层使用了本发明规定以外的材料, 其激光显色性、表面平滑性和粘结性均差。比较例 3 在中间层的材料中使用了本发明规定以外的材料, 其激光显色性差。比较例 4~7, 在彩色着色剂中使用了本发明规定以外的着色剂, 其激光显色性差。

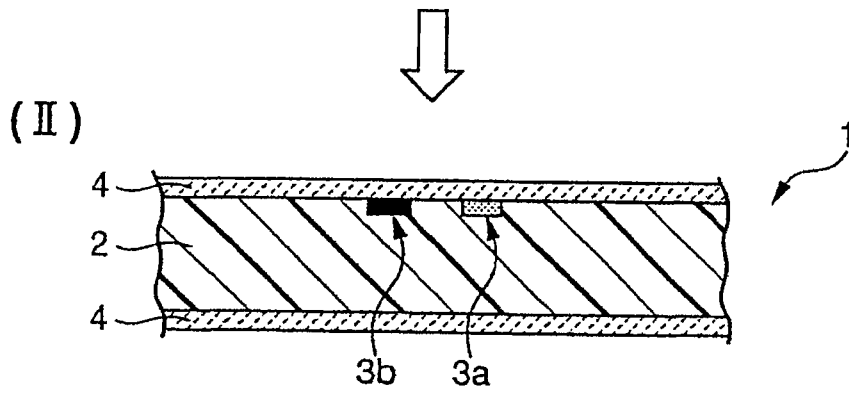
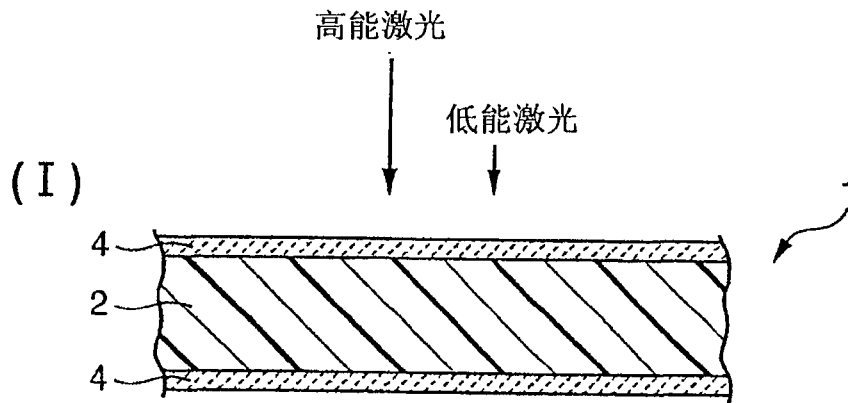


图1

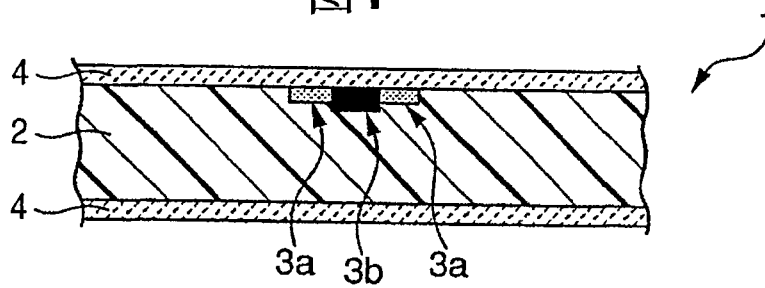


图2

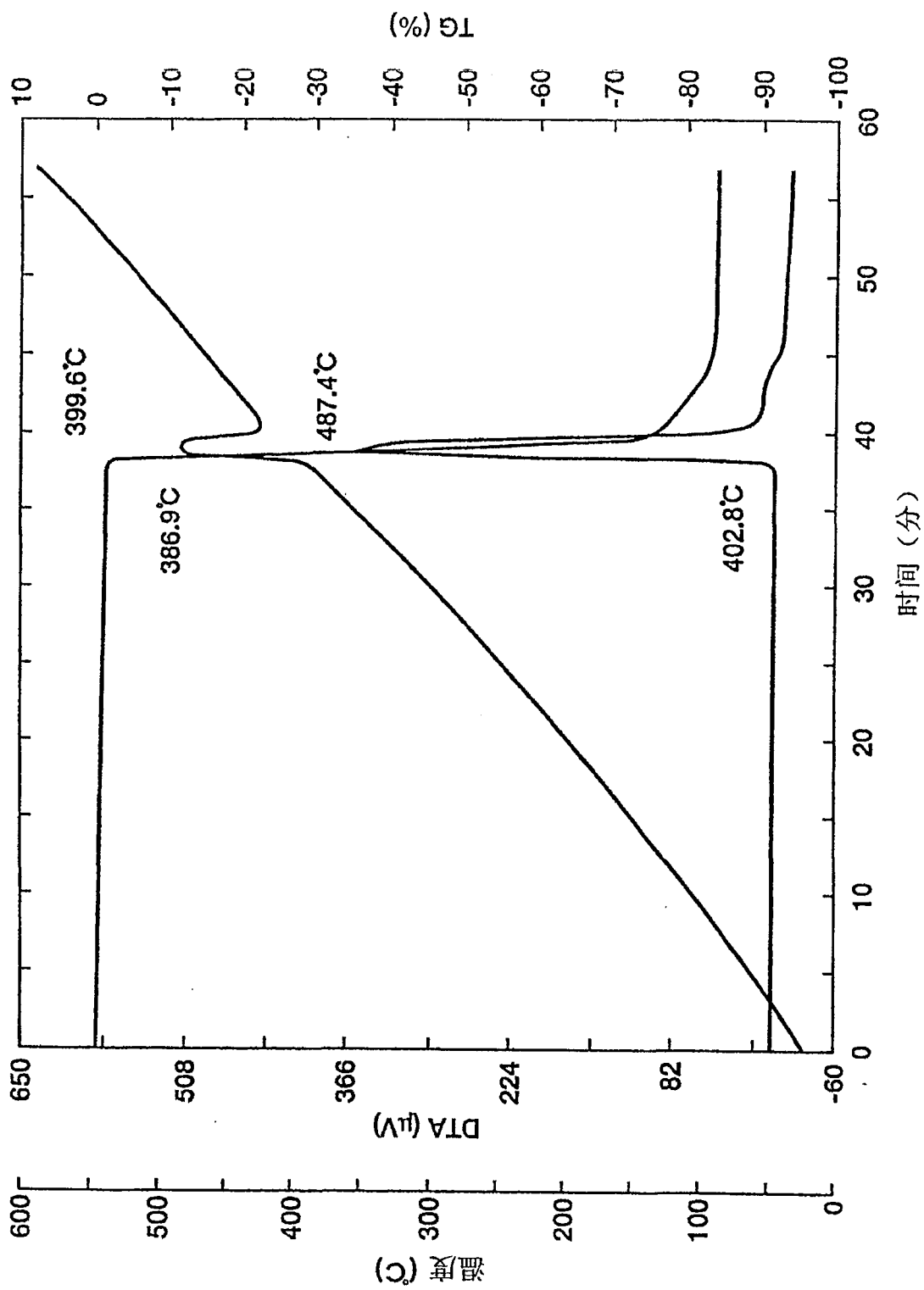


图3