



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102529492 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201110395096. 2

(22) 申请日 2011. 12. 02

(30) 优先权数据

10193719. 1 2010. 12. 03 EP

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J. 佩佐尔特 M-C. 耶西尔达格

G. 乔瓦拉斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 林森

(51) Int. Cl.

B42D 15/00(2006. 01)

C09D 4/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2004-315546 A, 2004. 11. 11,

JP 2005-280288 A, 2005. 10. 13,

JP 2008-6708 A, 2008. 01. 17,

JP 2009-28956 A, 2009. 02. 12,

JP 3988281 B2, 2007. 10. 10,

US 4340532 A, 1982. 07. 20,

US 4617194 A, 1986. 10. 14,

审查员 翁益

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

具有耐刮擦饰面的顶层的安全和 / 或贵重文件

(57) 摘要

本发明涉及含有耐刮擦涂层的安全和 / 或贵重文件, 该涂层是由包含下面组成的漆组合物来获得的: I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯, II) 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯, III) 0-40 重量份的选自下面的单体: 季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物, IV) 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯, 其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份, 和进一步包含 V) 0. 1-10 重量份的光引发剂。

1. 包含耐刮擦涂层的安全和 / 或贵重文件, 该涂层是由包含以下的漆组合物获得的 :

I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯, 其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基基团, 其可以任选地被甲基取代或者被一个或多个氧原子插入和任选地被一个或多个甲基取代,

II) 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

III) 0-40 重量份的选自下面的单体 : 季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯, 或其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、或它们的混合物,

IV) 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份,

和, 除了这 100 重量份之外, 该漆组合物进一步包含

V) 0.1-10 重量份的光引发剂。

2. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中该漆组合物包含 15-60 重量份的组分 I)。

3. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中该漆组合物包含 12-35 重量份的组分 II)。

4. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中该漆组合物包含 0-30 重量份的组分 III)。

5. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中该安全和 / 或贵重文件是识别文件。

6. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中该安全和 / 或贵重文件在该安全和 / 或贵重文件的两个面上包含由所述漆组合物获得的耐刮擦涂层。

7. 根据权利要求 1 的安全和 / 或贵重文件, 其中在该耐刮擦涂层中已经印制了信息条目。

8. 生产用于安全和 / 或贵重文件的耐刮擦涂层的漆组合物的方法, 该方法包含将至少以下的组分放到一起 :

I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯, 其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基基团, 其可以任选地被甲基取代或者被一个或多个氧原子插入和任选地被一个或多个甲基取代,

II) 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

III) 0-40 重量份的选自下面的单体 : 季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯, 或其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、或它们的混合物,

IV) 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份,

和,除了这 100 重量份之外,

V) 0.1-10 重量份的至少一种光引发剂。

9. 生产安全和 / 或贵重文件的方法,该方法包含:

形成包含多个热塑性膜的膜堆叠体,其中至少一个该热塑性膜具有第一朝外的面,该第一朝外的面具有耐刮擦涂层,和

层合该膜堆叠体,

其中该耐刮擦涂层是由包含以下的漆组合物获得的:

I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基基团,其可以任选地被甲基取代或者被一个或多个氧原子插入和任选地被一个或多个甲基取代,

II) 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

III) 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯,或其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、或它们的混合物,

IV) 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份,

和,除了这 100 重量份之外,该漆组合物进一步包含

V) 0.1-10 重量份的光引发剂。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中该多个热塑性膜包含具有第二朝外的面的热塑性膜,其除了第一朝外的面之外,还具有耐刮擦涂层。

11. 根据权利要求 9 的方法,其中该方法进一步包括将信息条目印制到该热塑性膜朝外的面上。

12. 根据权利要求 10 的方法,其中该方法进一步包括将信息条目印制到该热塑性膜第一朝外的面上和 / 或该热塑性膜第二朝外的面上。

13. 根据权利要求 9 的方法,其中该具有耐刮擦涂层的热塑性膜是包含聚碳酸酯或者共聚碳酸酯的膜。

14. 具有涂覆以获自漆组合物的涂层的表面的热塑性膜,该漆组合物包含:

I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基基团,其可以任选地被甲基取代或者被一个或多个氧原子插入和任选地被一个或多个甲基取代,

II) 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

III) 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯,或其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、或它们的混合物,

IV) 5-60 重量份的另外的单-、二-或者三丙烯酸酯或者单-、二-或者三甲基丙烯酸酯,

其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份,

和,除了这 100 重量份之外,该漆组合物进一步包含

V) 0.1-10 重量份的光引发剂。

15. 漆组合物,该漆组合物包含:

I) 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} -二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} -二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基基团,其可以任选地被甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选地被一个或多个甲基取代,

II) 12-40 重量份的烷氧基化的单-、二-、三-、四-、五-或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单-、二-、三-、四-、五-或者六甲基丙烯酸酯,

III) 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯,或其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、或它们的混合物,

IV) 5-60 重量份的另外的单-、二-或者三丙烯酸酯或者单-、二-或者三甲基丙烯酸酯,

其中组分 I)-IV) 的重量份相加达到 100 重量份,

和,除了这 100 重量份之外,该漆组合物进一步包含

V) 0.1-10 重量份的光引发剂。

具有耐刮擦饰面的顶层的安全和 / 或贵重文件

[0001] 交叉引用的相关申请

[0002] 本申请要求 2010 年 12 月 3 日申请的欧洲专利申请 No. 10193719.1 的优先权, 其在此以其整个引入, 作为用于全部有用目的之参考。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及安全和 / 或贵重文件, 其在至少一个外面上包含至少一个作为顶层的耐刮擦涂层, 涉及生产其的方法, 涉及涂覆有这样的耐刮擦涂层的热塑性膜和用于这样的耐刮擦涂层的漆组合物。

[0005] 安全和 / 或贵重文件, 特别是识别文件, 例如诸如个人身份卡, 通常是通过层合 (laminating) 几个通常处于单膜形式的不同的层以形成卡来生产的, 这些层在所述身份卡中提供不同的功能。在层合操作过程中, 具有处于 μm 范围的尺寸的结构经常另外作为安全特征在这里压印在该外表面上。

[0006] 但是, 通常优选用于这样的文件的热塑性材料具有相对软的、刮擦敏感的表面。结果, 在这样的文件高到十年的寿命过程中可读性受到损害。安全特征此外会被破坏。

[0007] 个人身份卡的另外一种典型的要求是挠性和断裂强度。不管经常重复的弯曲应力如何, 都不应当削弱卡本身以及引入的组件例如电子芯片或者 RFID 天线的功能性。

[0008] 读卡设备具体地经常会导致卡表面上的刮擦, 这降低了卡的挠性和断裂强度, 所以缩短了卡的寿命。

[0009] 为了确保卡在它们的寿命期内机械地以及关于可读性的功能性, 许多个人身份卡制造商试图在卡的外表面上提供以耐刮擦保护层, 其此外应当具有良好的耐化学品性。

[0010] 常规的耐刮擦漆 (基于丙烯酸酯, 例如用于电子设备外壳和透镜 / 显示器) 具有突出的耐刮擦性和耐化学品性, 这归因于它们高的交联密度。但是, 这样的体系的缺点在于伴随着交联密度的脆化。这具有这样的效应, 即, 由于缺口 (涂层中的裂纹) 而整体削弱了卡的断裂强度。

[0011] 另外的缺点是降低了这样高交联聚合物的压印性。该高交联聚合物不再能够充分变形来以足够的图象清晰度来适应母版 (master) 的相对精细的结构。

[0012] 这里提出了用于引入到涂层中, 用于增韧 (flexibilizing) 这样的高交联的耐刮擦涂层的非交联聚合物例如诸如聚乙酸乙烯酯 (参见 JP-A2009-028956) 或者聚乙烯蜡 (参见 JP-A2008-006708)。但是, 在这种情况下, 降低了该涂层的耐化学品性和因此所述文件的寿命。

[0013] 还存在着这样的可能性, 即, 用于随后将该耐刮擦涂层 (其例如在 ID 卡生产过程中没有经受高的层合温度) 在较低的温度, 经由转移膜和任选的另外使用粘接剂层, 来层合到最终的空白卡上 (参见例如 JP-A2005-280288, JP-A2008-006708 和 WO-A2000/050250), 或者用于随后将它们作为漆层施加到最终的空白卡上 (参见例如 JP-A2004-315546 和 JP-A2000-119553)。但是, 这些方法包含至少一个另外的、成本昂贵的用于施加该耐刮擦涂层方法步骤。另外一个缺点是, 在其中转移膜在卡的层合时不同时使用的情况中, 会发生压印到表面中, 和在随后的漆层施加过程中, 任何压印的结构不能保持

期望的清晰度。

[0014] 因此持续的需要能够生产具有外耐刮擦涂层的安全和 / 或贵重文件,特别是识别文件例如诸如 ID 卡,该外耐刮擦涂层在文件生产过程中经受了相当高的层合温度,使得能够压纹(embossing)具有微米尺寸的结构,并且满足这样的文件的弯曲和断裂强度的需要,而不由此明显的损失耐刮擦性或者耐化学品性。

发明内容

[0015] 本发明基于其目的因此是发现用于这样的耐刮擦涂层的组合物和因此相应的最终的安全和 / 或贵重文件和生产这样的安全和 / 或贵重文件的方法。

[0016] 这个目标已经令人惊讶的通过耐刮擦涂层来实现,其是由具有彼此特定配位的(coordinated)丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯单元的漆组合物来生产的。

[0017] 本发明的一种实施方案提供了包含耐刮擦涂层的安全和 / 或贵重文件,该涂层是由包含下面组分的漆组合物来获得的:

[0018] I). 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基,其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入(interrupted)和任选的用一个或多个甲基取代,

[0019] II). 12-40 重量份的烷氧基化的单-、二-、三-、四-、五-或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单-、二-、三-、四-、五-或者六甲基丙烯酸酯,

[0020] III). 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物,

[0021] IV). 5-60 重量份的另外的单-、二-或者三丙烯酸酯或者单-、二-或者三甲基丙烯酸酯,

[0022] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份,

[0023] 和,除了这 100 重量份之外,该漆组合物进一步包含

[0024] V). 0.1-10 重量份的光引发剂。

[0025] 本发明另外一种实施方案是上述的安全和 / 或贵重文件,其中该漆组合物包含 15-60 重量份的组分 I)。

[0026] 本发明另外一种实施方案是上述安全和 / 或贵重文件,其中该漆组合物包含 12-35 重量份的组分 II)。

[0027] 本发明另外一种实施方案是上述安全和 / 或贵重文件,其中该漆组合物包含 0-30 重量份的组分 III)。

[0028] 本发明另外一种实施方案是上述安全和 / 或贵重文件,其中该安全和 / 或贵重文件是识别文件。

[0029] 本发明另外一种实施方案是上述安全和 / 或贵重文件,其中该安全和 / 或贵重文件在该安全和 / 或贵重文件的两个面上包含由所述漆组合物获得的耐刮擦涂层。

[0030] 本发明的另外一种实施方案是上述安全和 / 或贵重文件,其中在该耐刮擦涂层中

已经压印了信息条目。

[0031] 本发明又另外一种实施方案提供了生产漆组合物的方法,该漆组合物用于安全和 / 或贵重文件的耐刮擦涂层,其包含接触至少下面的组分:

[0032] I). 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基,其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用 1 个或多个甲基取代,

[0033] II). 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

[0034] III). 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物,

[0035] IV). 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

[0036] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份,

[0037] 和,除了这 100 重量份之外,

[0038] V). 0.1-10 重量份的至少一种光引发剂。

[0039] 由本发明的这种特定的漆组合物所生产的耐刮擦涂层在文件生产过程中经受了相当高的层合温度,使得能够压纹以具有微米尺寸的结构,而不由此显示出裂纹。另外,这种涂层满足这样的文件的弯曲和断裂强度的需要。该涂层此外表现出良好的耐刮擦性和耐化学品性。由于本发明的这种特定的漆组合物所生产的耐刮擦涂层,还由可能将信息条目,优选还是个人信息条目,通过激光无损害的写入到文件中。

[0040] 这样的耐刮擦涂层因此使得能够生产本发明的安全和 / 或贵重文件,原因在于对于外耐刮擦涂层的生产来说,可以在空白卡的层合中直接使用通过相应的涂层提供以耐刮擦饰面的热塑性膜。

[0041] 本发明仍然另外一种实施方案是生产安全和 / 或贵重文件的方法,其包括

[0042] 形成包含多个热塑性膜的膜堆叠体,其中至少一个热塑性膜具有第一朝外的面,该面具有耐刮擦涂层,和

[0043] 层合该膜堆叠体,

[0044] 其中该耐刮擦涂层是由包含下面组分的漆组合物来获得的:

[0045] I). 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯,其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基,其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用 1 个或多个甲基取代,

[0046] II). 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

[0047] III). 0-40 重量份的选自下面的单体:季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基

丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物，

[0048] IV). 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯，

[0049] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份，

[0050] 和，除了这 100 重量份之外，该漆组合物进一步包含

[0051] V). 0.1-10 重量份的光引发剂。

[0052] 本发明的另外一种实施方案是上述方法，其中该多个热塑性膜包含具有第二朝外的面的热塑性膜，其除了第一朝外的面之外，还具有耐刮擦涂层。

[0053] 本发明的另外一种实施方案是上述方法，其中该方法进一步包含将信息条目印制到该热塑性膜朝外的面上。

[0054] 本发明的另外一种实施方案是上述方法，其中该方法进一步包含将信息条目印制到该热塑性膜朝外的面上和 / 或该热塑性膜第二朝外的面上。

[0055] 本发明的另外一种实施方案是上述方法，其中该具有耐刮擦涂层的热塑性膜是包含聚碳酸酯或者共聚碳酸酯的膜。

[0056] 在根据本发明实施方案的方法中，作为结果，可以取消另外的方法步骤，例如诸如随后的漆涂层的施加及其固化或者随后的借助于转移膜（其然后被除去）的耐刮擦涂层的层合。

[0057] 对于本发明的方法，该已经提供以耐刮擦涂层的热塑性膜同样迄今还没有被描述过。

[0058] 本发明仍然另外一种实施方案是热塑性膜，其表面涂覆有获自漆组合物的涂层，该漆组合物包含：

[0059] I). 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯，其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基，其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用一或多个甲基取代，

[0060] II). 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯，

[0061] III). 0-40 重量份的选自下面的单体：季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物，

[0062] IV). 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯，

[0063] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份，

[0064] 和，除了这 100 重量份之外，该漆组合物进一步包含

[0065] V). 0.1-10 重量份的光引发剂。

[0066] 这样的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体彼此以这样的方式特定配位的漆组合物迄今为止也没有被描述过。本发明仍然的另外一种实施方案因此提供漆组合物，其包含：

[0067] I). 12-70 重量份的二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯, 其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基, 其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用一个或多个甲基取代,

[0068] II). 12-40 重量份的烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

[0069] III). 0-40 重量份的选自下面的单体: 季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物、及其混合物,

[0070] IV). 5-60 重量份的另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

[0071] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份,

[0072] 和, 除了这 100 重量份之外, 该漆组合物进一步包含

[0073] V). 0.1-10 重量份的光引发剂。

[0074] 本发明另外一种实施方案因此还提供了漆组合物的用途, 该漆组合物用于生产安全 / 或贵重文件的至少一种耐刮擦涂层, 该漆组合物含有:

[0075] I). 12-70 重量份的至少一种二丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} - 二醇酯, 其中 C_2-C_{12} 代表线性亚烷基, 其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用一个或多个甲基取代,

[0076] II). 12-40 重量份的至少一种烷氧基化的, 优选乙氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六丙烯酸酯或者烷氧基化的, 优选乙氧基化的单 -、二 -、三 -、四 -、五 - 或者六甲基丙烯酸酯,

[0077] III). 0-40 重量份的选自下面的至少一种单体: 季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯可能的反应产物,

[0078] IV). 5-60 重量份的至少一种另外的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者单 -、二 - 或者三甲基丙烯酸酯,

[0079] 其中组分 I)-IV) 的重量份之和是 100 重量份,

[0080] 和, 除了这 100 重量份之外, 至少包含

[0081] V). 0.1-10 重量份的至少一种光引发剂。

具体实施方式

[0082] 作为此处使用的, 单数术语“a”和“the”是同义的, 并且与“一种或多种”和“至少一种”交替使用, 除非语言文字和 / 或上下文中另有明确指示。因此, 例如, 在这里或者在附加的权利要求中提及“一种单体 (a monomer)”时可以指的是单种单体或者多于一种的单体。另外, 全部的数值, 除非另有明确指示, 被理解为是用措词“大约”修正的。

[0083] 根据本发明的或者本发明所用的用于生产耐刮擦涂层的漆组合物（其在下面称作漆组合物）优选包含 15-60 重量份，特别优选 20-55 重量份的组分 I）。所述重量份是组分 I）所包含的全部二丙烯酸酯或者二甲基丙烯酸酯的重量份总和。

[0084] 组分 I）优选是至少一种二丙烯酸 C_4-C_{12} -二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_4-C_{12} -二醇酯，特别优选至少一种二丙烯酸 C_4-C_8 -二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_4-C_8 -二醇酯。该 C_2-C_{12} ，优选 C_4-C_{12} ，特别优选 C_4-C_8 单元优选是线性亚烷基，其可以任选的用甲基取代或者可以被一个或多个氧原子插入和任选的用在一个或多个甲基取代，它们优选是线性烯基团，其可以任选的用在一个或多个氧原子插入。

[0085] 可能合适的二丙烯酸二醇酯或者二甲基丙烯酸二醇酯非常特别优选是通式 (I) 的这些：

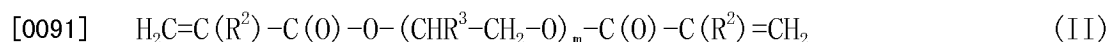


[0087] 其中

[0088] R^1 代表 H 或者 CH_3 ，优选 H，和

[0089] n 代表 2-12，优选 4-12，特别优选 4-8 的整数。

[0090] 可能合适的二丙烯酸二醇酯或者二甲基丙烯酸二醇酯此外非常特别优选是通式 (II) 的这些：



[0092] 其中

[0093] R^2 代表 H 或者 CH_3 ，优选 H，

[0094] R^3 代表 H 或者 CH_3 ，和

[0095] m 代表 2-5，优选 2-4 的整数。

[0096] 合适的二丙烯酸 C_4-C_8 -二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_4-C_8 -二醇酯是例如二丙烯酸二甘醇酯，二甲基丙烯酸二甘醇酯，二丙烯酸三甘醇酯，二甲基丙烯酸三甘醇酯，二丙烯酸四甘醇酯，二甲基丙烯酸四甘醇酯，二丙烯酸二丙二醇酯，二甲基丙烯酸二丙二醇酯，二丙烯酸三丙二醇酯，二甲基丙烯酸三丙二醇酯，二丙烯酸 1,4-丁二醇酯，二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯，二丙烯酸 1,5-戊二醇酯，二甲基丙烯酸 1,5-戊二醇酯，二丙烯酸 1,6-己二醇酯，二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯，二丙烯酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯，二甲基丙烯酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯，二丙烯酸 1,7-庚二醇酯，二甲基丙烯酸 1,7-庚二醇酯，二丙烯酸 1,8-辛二醇酯和 / 或二甲基丙烯酸 1,8-辛二醇酯。二丙烯酸 C_4-C_{12} -二醇酯或二甲基丙烯酸 C_4-C_{12} -二醇酯，其此外合适的是例如二丙烯酸 1,9-壬二醇酯，二甲基丙烯酸 1,9-壬二醇酯，二丙烯酸 2-甲基-1,8-辛二醇酯，二甲基丙烯酸 2-甲基-1,8-辛二醇酯，二丙烯酸 1,10-癸二醇酯，二甲基丙烯酸 1,10-癸二醇酯，二丙烯酸 1,11-十一烷二醇酯，二甲基丙烯酸 1,11-十一烷二醇酯，二丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯和 / 或二甲基丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯。二丙烯酸 C_2-C_{12} -二醇酯或者二甲基丙烯酸 C_2-C_{12} -二醇酯，其此外合适的是例如二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1,3-丙二醇酯和 / 或二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯。具体的，二丙烯酸酯是非常特别优选的。二丙烯酸 1,6-己二醇酯和 / 或二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯，二丙烯酸二甘醇酯和二甲基丙烯酸二甘醇酯是特别优选的，特别优选的是二丙烯酸 1,6-己二醇酯和二丙烯酸二甘醇酯。

[0097] 该漆组合物优选包含 12-35 重量份，特别优选 15-30 重量份，非常特别优选 20-30

重量份的组分 II)。所述重量份是组分 II) 所包含的全部烷氧基化的单 -、二 - 或者三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的重量份总和。

[0098] 该用于组分 II) 的烷氧基化的单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯可以是烷氧基化的任选取代的脂肪族、脂环族、芳族或者混合的芳族 - 脂肪族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯。在本文上下文中, 烷氧基化的线性和支化的脂肪族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯 (在其中烷基链此外可以用一个或多个杂原子例如诸如氧原子插入) 是可能的。在脂环族或者芳族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的情况中, 杂环或者杂芳族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯也是可能的。

[0099] 这样的烷氧基化的单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是烷氧基化的, 优选乙氧基化的丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸 2- 乙基己基酯, 丙烯酸异癸基酯, 丙烯酸正月桂基酯, 丙烯酸 C₁₂-C₁₅- 烷基酯, 丙烯酸正十八酯, 正丁氧基乙基丙烯酸酯, 丁氧基 - 二甘醇丙烯酸酯, 甲氧基 - 三甘醇丙烯酸酯, 丙烯酸环己基酯, 四氢糠基丙烯酸酯, 丙烯酸苄基酯, 2- 苯氧基乙基丙烯酸酯, 丙烯酸异冰片基酯, 丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 丙烯酸 2- 羟基丙基酯, 丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 丙烯酸 2- 羟基丁基酯, 丙烯酸 2- 羟基丁基酯和相应的烷氧基化的, 优选乙氧基化的甲基丙烯酸酯。

[0100] 用于组分 II) 的烷氧基化的二丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯可以例如是不同于组分 I) 的二丙烯酸二醇酯和 - 甲基丙烯酸二醇酯的那些。

[0101] 这样的烷氧基化的二丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是烷氧基化的, 优选乙氧基化的二丙烯酸甲二醇酯, 二甲基丙烯酸甲二醇酯, 二丙烯酸甘油酯, 二甲基丙烯酸甘油酯, 二丙烯酸新戊二醇酯, 二甲基丙烯酸新戊二醇酯, 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇二丙烯酸酯, 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯或者三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯。

[0102] 用于组分 II) 的烷氧基化的三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是烷氧基化的, 优选乙氧基化的季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇三甲基丙烯酸酯, 甘油三丙烯酸酯, 甘油三甲基丙烯酸酯, 1,2,4- 丁三醇三丙烯酸酯, 1,2,4- 丁三醇三甲基丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯, 二 (三羟甲基丙烷) 四丙烯酸酯或者二 (三羟甲基丙烷) 四甲基丙烯酸酯。

[0103] 烷氧基化的四 -, 五 - 或者六丙烯酸酯的例子是烷氧基化的, 优选乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯, 二季戊四醇六丙烯酸酯, 季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 二季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 二季戊四醇五甲基丙烯酸酯或者二季戊四醇六甲基丙烯酸酯。

[0104] 在组分 II) 的烷氧基化的二丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯, 三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯, 四丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯, 五丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯和 / 或烷氧基化的六丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯中, 在具体的单体中的全部的丙烯酸酯基团或者甲基丙烯酸酯基团或者仅仅部分的该丙烯酸酯基团或者甲基丙烯酸酯基团可以经由环氧烷基团键合到相应的基团上。也可以使用这样的完全或者部分地烷氧基化的二 -, 三 -, 四 -, 五 - 或者六丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的任何期望的混合物。在本文上下文中, 同样可能的是丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯基团经由几个连续的环氧烷基团 (优选环氧乙烷基团)

键合到单体的脂肪族、脂环族或者芳族基团上。该单体中环氧烷或者环氧乙烷基团的平均数是通过烷氧基化度或者乙氧基化度来给出的。该烷氧基化度或者乙氧基化度优选可以是 2-25, 和特别优选该烷氧基化度或者乙氧基化度是 2-15, 非常特别优选是 3-9。

[0105] 组分 II) 优选包含烷氧基化的, 优选乙氧基化的二-和/或三丙烯酸酯。组分 II) 特别优选包含至少一种烷氧基化的, 优选乙氧基化的二-或者三丙烯酸酯或者至少一种烷氧基化的, 优选乙氧基化的二-或者三甲基丙烯酸酯, 非常特别优选乙氧基化的二-或者三丙烯酸酯。在本发明优选的实施方案中, 组分 II) 包含至少一种乙氧基化的三丙烯酸酯或者-甲基丙烯酸酯, 优选乙氧基化的三丙烯酸酯。特别优选地, 组分 II) 包含烷氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。在优选的实施方案中, 组分 II) 包含乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 优选乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。在优选的实施方案中, 该三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的乙氧基化度是 2-25, 特别优选 2-15, 非常特别优选 3-9。

[0106] 该漆组合物优选包含 0-30 重量份, 特别优选 0.1-30 重量份的组分 III)。在特别优选的实施方案中, 该漆组合物包含组分 III)。所述重量份是组分 III) 所包含的所述的全部单体的重量份总和。

[0107] 组分 III) 包含选自下面的单体: 季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯, 季戊四醇三甲基丙烯酸酯, 季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 二季戊四醇四甲基丙烯酸酯, 二季戊四醇五甲基丙烯酸酯及其与脂肪族或者芳族二异氰酸酯的反应产物, 并且包括二季戊四醇六丙烯酸酯和二季戊四醇六甲基丙烯酸酯。优选组分 III) 包含着含有两种或者多种上述单体的混合物。

[0108] 合适的脂肪族二异氰酸酯是线性脂肪族、支化的脂肪族和/或脂环族二异氰酸酯。这样的脂肪族二异氰酸酯的例子是 1,4-亚丁基-二异氰酸酯, 1,6-六亚甲基-二异氰酸酯 (HDI), 异佛尔酮-二异氰酸酯 (IPDI), 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基-二异氰酸酯, 异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或者其具有任何期望的异构体含量的混合物, 1,4-环亚己基-二异氰酸酯, 4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷-二异氰酸酯(壬烷-三异氰酸酯), 2,6-二异氰酸根合-己酸烷基酯(赖氨酸-二异氰酸酯), 并且该烷基具有 1-8 个碳原子, 和它们的混合物。

[0109] 芳族二异氰酸酯的例子是 1,4-亚苯基-二异氰酸酯, 2,4-和/或 2,6-甲代亚苯基-二异氰酸酯 (TDI), 1,5-亚萘基-二异氰酸酯, 2,2'-和/或 2,4'-和/或 4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯, 1,3-和/或 1,4-双-(2-异氰酸根合-丙-2-基)-苯 (TMXDI), 1,3-双(异氰酸根合甲基)苯 (XDI) 和它们的混合物。

[0110] 优选的脂肪族或者芳族二异氰酸酯是 1,6-六亚甲基-二异氰酸酯 (HDI), 异佛尔酮-二异氰酸酯 (IPDI) 或者 2,4-和/或 2,6-甲代亚苯基-二异氰酸酯 (TDI)。

[0111] 在非常优选的实施方案中, 组分 III) 包含季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯和/或二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0112] 该漆组合物优选包含 10-60 重量份, 特别优选 15-55 重量份的组分 IV)。所述的重重量份是指组分 IV) 所包含的全部单-, 二-或者三丙烯酸酯或者-甲基丙烯酸酯的重量份的总和。

[0113] 用于组分 IV) 的单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯可以任选的是取代的脂肪族、脂环族、芳族或者混合的芳族 - 脂肪族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯。在本文的上下文中, 这样的线性和支化的脂肪族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯二者是可能的, 其中烷基链可以此外以一个或多个杂原子例如诸如氧原子插入。在该脂环族或者芳族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的情况下, 杂环或者杂芳族单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯也是可能的。用于组分 IV) 的可能的单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯不是烷氧基化的。

[0114] 这样的单丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁基酯, 丙烯酸 2- 乙基己基酯, 丙烯酸异癸基酯, 丙烯酸正月桂基酯, 丙烯酸 C₁₂-C₁₅- 烷基酯, 丙烯酸正十八酯, 正丁氧基乙基丙烯酸酯, 丁氧基 - 二甘醇丙烯酸酯, 甲氧基 - 三甘醇丙烯酸酯, 丙烯酸环己基酯, 四氢糠基丙烯酸酯, 丙烯酸苄基酯, 丙烯酸 2- 苯氧基乙基酯, 丙烯酸异冰片基酯, 丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 丙烯酸 2- 羟基丙基酯, 丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 丙烯酸 2- 羟基丁基酯和相应的甲基丙烯酸酯。

[0115] 用于组分 IV) 的二丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯可以例如是不同于组分 I) 的二醇二丙烯酸酯和 - 甲基丙烯酸酯和不是烷氧基化的那些。

[0116] 这样的二丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是二丙烯酸甲二醇酯, 二甲基丙烯酸甲二醇酯, 二丙烯酸甘油酯, 二甲基丙烯酸甘油酯, 二丙烯酸新戊二醇酯, 二甲基丙烯酸新戊二醇酯, 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇二丙烯酸酯, 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯或者三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯。

[0117] 用于组分 IV) 的三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯可以例如是不同于组分 III) 的三丙烯酸酯和 - 甲基丙烯酸酯和不是烷氧基化的那些。

[0118] 这样的三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯的例子是三丙烯酸甘油酯, 三甲基丙烯酸甘油酯, 三丙烯酸 1,2,4- 丁三醇酯, 三甲基丙烯酸 1,2,4- 丁三醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯, 二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯或者二(三羟甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯。

[0119] 组分 IV) 优选包含至少一种二 - 或者三丙烯酸酯或者至少一种二 - 或者三甲基丙烯酸酯。组分 IV) 特别优选包含至少一种三丙烯酸酯或者 - 甲基丙烯酸酯。特别优选的, 组分 IV) 包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 / 或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 优选三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0120] 合适的光引发剂 (UV 驱动的引发剂) 优选具有高的光化学反应性和在近 UV 范围 (>300nm 和特别优选 >350nm) 内的吸收带。

[0121] 合适的光引发剂优选是选自下面的这些: 酰基氧化膦衍生物, α - 氨基烷基苯基酮衍生物 (α -aminoalkylphenone), 羟基烷基苯基酮 (hydroxyalkylphenones), 二苯甲酮, 苯偶酰缩酮, 苯甲酰甲酸甲酯和苯基苯乙酮。

[0122] 这样的光引发剂的例子是二苯甲酮, 双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰) 苯基氧化膦 (Irgacure®819, 来自 Ciba Specialty Chemicals), 1- 羟基 - 环己基苯基酮 (Irgacure®184, 来自 Ciba Specialty Chemicals), 2- 苄基 -2- (二甲基氨基) -1- (4- 吗啉苯基) -1- 丁酮 (Irgacure®369, 来自 Ciba Specialty Chemicals), 2- 甲基 -1- [4- (甲基硫) 苯基] -2- 吗啉代 -1- 丙酮 (Irgacure®907, 来自 Ciba Specialty Chemicals), (1- 羟基环己基) 苯基甲酮 (Irgacure®1800, 来自 Ciba Specialty Chemicals), 2- 羟基 -2- 甲

基-1-苯基-1-丙酮 (Irgacure®1700, 来自 Ciba Specialty Chemicals), 双(2,6-二甲基苯甲酰)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦, 双(2,6-二甲氧基苯甲酰)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦, (2,4,6-三甲基苯甲酰)二苯基氧化膦 (Lucirin® TPO Solid, 来自 BASF AG), 2,4,6-三甲基苯甲酰乙氧基苯基氧化膦 (Lucirin® TPO-L, 来自 BASF AG), 苯甲酰膦酸双(2,6-二甲基苯基)酯 (Lucirin®8728, 来自 BASF AG) 和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (Darocur®4265, 来自 Ciba Specialty Chemicals)。

[0123] 这些光引发剂彼此的混合物也是合适的。

[0124] 在 100 重量份的组分 I)-IV) 之外, 该漆组合物可以此外任选的包含一种或多种另外的漆添加剂。这样的漆添加剂可以选自例如稳定剂, 流动剂, 表面添加剂, 颜料, 染料, 无机纳米粒子, 粘合增进剂, IR 吸收剂和 UV 吸收剂, 优选是选自稳定剂, 流动剂, 表面添加剂和无机纳米粒子。除了所述量的光引发剂和除了 100 重量份的组分 I)-IV) 之外, 该漆组合物优选包含 0-20 重量份, 特别优选 0-10 重量份, 非常特别优选 0.1-10 重量份的至少一种另外的漆添加剂, 作为组分 VI)。优选该漆组合物中所包含的全部漆添加剂的总含量是 0-20 重量份, 特别优选 0-10 重量份, 非常特别优选 0.1-10 重量份。

[0125] 该漆组合物可以包含无机纳米粒子来提高耐机械性, 例如诸如耐刮擦性和 / 或铅笔硬度, 和用于防护 UV 辐射。

[0126] 可能的纳米粒子是元素周期表的 II-IV 主族和 / 或 I-VIII 亚族包括镧系元素的元素的无机氧化物, 混合氧化物, 氢氧化物, 硫酸盐, 碳酸盐, 碳化物, 硼化物和氮化物。优选的纳米粒子是氧化硅, 氧化铝, 氧化铈, 氧化锆, 氧化铌, 氧化锌或者氧化钛纳米粒子, 并且氧化硅纳米粒子是特别优选的。

[0127] 所用的粒子优选的平均粒径 (依靠分散体中的动态光散射来测量, 作为 Z-平均值来确定) 小于 200nm, 优选 5-100nm, 特别优选 5-50nm。优选的, 至少 75%, 特别优选至少 90%, 非常特别优选至少 95% 的所用全部纳米粒子具有上述粒径。

[0128] 除了 100 重量份的组分 I)-IV) 之外, 该漆组合物可以此外任选的包含一种或多种有机溶剂。这样的有机溶剂可以选自例如芳族溶剂, 例如诸如二甲苯或者甲苯, 酮, 例如诸如丙酮, 2-丁酮, 甲基异丁基酮, 二丙酮醇, 醇, 例如诸如甲醇, 乙醇, 异丙醇, 2-甲氧基-丙基醇, 醚, 例如诸如 1,4-二噁烷, 乙二醇正丙基醚, 或者酯, 例如诸如乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯或者含有这些溶剂的混合物。异丙醇, 乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 2-甲氧基-丙基醇, 二甲苯或者甲苯是特别优选的。除了所述量的光引发剂和除了 100 重量份的组分 I)-IV) 之外, 该漆组合物优选包含 0-300 重量份, 特别优选 0-200 重量份, 非常特别优选 10-150 重量份的至少一种有机溶剂作为组分 VII)。优选的, 该漆组合物中所包含的全部有机溶剂的总含量是 0-300 重量份, 特别优选 0-200 重量份, 非常特别优选 10-150 重量份。

[0129] 除了 100 重量份的组分 I)-IV) 之外, 该漆组合物可以此外任选的包含一种或多种激光感光添加剂。可能的合适的激光感光添加剂是用于本申请中后面的塑料层所述的那些。该激光感光添加剂可以优选以这样的量加入到该漆组合物中, 该量使得完全或者部分固化的耐刮擦涂层包含 10-250ppm, 特别优选 15-150ppm 的激光感光添加剂, 基于该完全或者部分固化的涂层 (无任何溶剂) 的总重量。

[0130] 该漆组合物可以以简单的方式按如下来制备: 将单个组分 I)-V) 和任选地任选组

分 VI) 和 VII) 在不存在溶剂的情况下放置在一起,并且将它们通过搅拌彼此混合,或者在溶剂存在下,例如通过将它们加入到溶剂中并且通过搅拌将它们彼此混合。优选的,将该光引发剂首先溶解在溶剂中,或者例如在组分 I) 中,然后加入另外的组分。然后还任选的通过过滤,优选通过精细过滤进行提纯。

[0131] 耐刮擦涂层可以由该漆组合物以简单的方式按如下来生产:将该漆组合物通过常规方法施加到适当的基底上,其后将它们在合适的条件下固化。在本文上下文中,例如,一层或多层的该漆组合物可以施加到适当的任选预处理的基底上,然后任选存在的至少部分溶剂可以从该层中除去,然后可以固化以此方式获得的层。在本文上下文中,在由该漆组合物来施加几个层的情况中,在施加下一层之前,在每种情况中进行任选存在的至少部分的溶剂的去除。具体层的固化还可以任选的在每种情况中在施加下一层之前进行。

[0132] 该施加可以例如通过浸涂,流涂(flooding),喷涂,刮涂,倾倒,旋涂或者刷涂来进行。在大的工业规模上,该施加可以例如以辊对辊方法通过喷涂、刮涂、倾倒或者辊涂(rolling)来进行。然后除去任选存在的全部或者部分的溶剂,优选蒸发掉,并且以此方式获得的涂层优选是通过 UV 辐射来固化的。关于通过常规方法的施加的信息是例如在 Organic Coatings: Science and Technology, John Wiley & Sons 1994, 第 22 章第 65-82 页中提供的。

[0133] 热塑性膜充当了基底,用于生产具有这样的耐刮擦涂层的本发明的热塑性膜。根据本发明,可能的热塑性膜是这些膜,其包含至少一个含有至少一种热塑性塑料的层。但是,还可能的是将该耐刮擦涂层施加到其它基底,例如诸如现成的空白卡或者预制的多层结构上。但是,优选的是将该耐刮擦涂层施加到热塑性膜上,因为这可以用于本发明的方法中。这样的热塑性膜可以是单层或者多层热塑性膜。在多层热塑性膜作为基底的情况中,这可以是共挤出、挤出层合或者层合,优选通过共挤出来生产的热塑性膜。

[0134] 本发明的该热塑性膜优选的厚度是 $20\text{ }\mu\text{m}$ - $500\text{ }\mu\text{m}$,特别优选 $25\text{ }\mu\text{m}$ - $300\text{ }\mu\text{m}$,非常特别优选 $30\text{ }\mu\text{m}$ - $250\text{ }\mu\text{m}$ 。在优选的实施方案中,本发明的该热塑性膜的厚度是 $50\text{ }\mu\text{m}$ - $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0135] 在没有涂覆该耐刮擦涂层的面上,本发明的该热塑性膜优选的基准峰谷高度(base peak-to-valley height) R_{3z} 是 $1\text{ }\mu\text{m}$ - $20\text{ }\mu\text{m}$,优选 $3\text{ }\mu\text{m}$ - $20\text{ }\mu\text{m}$ 。该基准峰谷高度 R_{3z} 是 5 个单个的峰谷高度 R_{3z1} - R_{3z5} 的数学平均值,该单个的峰谷高度定义为在单个测量区 L_c 中,第三最高曲线峰和第三最低曲线谷之间的垂直距离。该基准峰谷高度 R_{3z} 是在 $L_m=12.5\text{ mm}$ 的测量长度和 2.5 mm 的单个测量区 L_c 的范围内测量的。该测量可以根据 Daimler Benz Works Standard N31007, 1983 来进行。

[0136] 对于本发明的热塑性膜来说,还可以任选的在没有涂覆该耐刮擦涂层的面上具有粘接剂层。对于粘接剂涂层来说,例如,基于聚氨酯或者丙烯酸酯粘接剂的这些是合适的。这样的粘接剂是本领域技术人员已知的。

[0137] 在其中本发明的该热塑性膜任选的在没有涂覆该耐刮擦涂层的面上具有粘接剂层的情况中,优选的是使用潜反应性粘接剂(latent reactive adhesive)。潜反应性粘接剂是本领域技术人员已知的。优选的潜反应性粘接剂是这些,其包含水性分散体和其包含具有 $>30^\circ\text{C}$ 的熔化或者软化温度的二-或者多异氰酸酯和与异氰酸酯呈反应性的聚合物。优选,这样的水性分散体的粘度是至少 2000 mPas 。优选,此外,在这种分散体中该异氰酸酯反应性聚合物是聚氨酯,其是由结晶聚合物链构成,其当通过热机械分析(TMA)来测量时,

在低于 +110℃、优选在低于 +90℃ 的温度下部分地或者完全地消晶化(decrystallize)。通过 TMA 的测量是类似于 ISO11359 第 3 部分“Determination of the penetration temperature”。优选的,此外,该二-或者多异氰酸酯是选自下面的一种:TDI(甲代亚苯基二异氰酸酯)或者 IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的二聚产物、三聚产物和脲衍生物。这样的潜反应性粘接剂描述在例如 DE-A102007054046 中。通过使用这样的潜反应性粘接剂,安全和/或贵重文件的防伪性的进一步提高是这样来实现的,即,水蒸气和/或空气不再会通过层结构的边缘扩散到内部,并因此不再会导致随后的分层。这样的层结构在没有破坏的情况下不再会分离。

[0138] 本发明的安全和/或贵重文件优选具有由该漆组合物在两个面上产生的至少一个耐刮擦涂层。

[0139] 为此,在本发明的这样的安全和/或贵重文件的生产中,为了生产提供以耐刮擦饰面的该安全和/或贵重文件两个外层,该膜堆叠体包含至少两个热塑性膜,每个具有提供以耐刮擦涂层并且面朝外的面。

[0140] 优选的,将至少一种信息条目,优选至少一种微米尺寸的信息条目印制到本发明的安全和/或贵重文件的至少一个耐刮擦涂层中。结果,另外的安全特征可以加入到本发明的安全和/或贵重文件中。

[0141] 在本发明的上下文中,术语信息条目包括任何的可以以任何形式成像的(并且在印制的信息条目情况中也可以是印制的)信息条目。这可以例如是单个的数字,数字的组合,单个字母,字母的组合,词,签名,符号,循环图案,线结构,装饰,图片或者其它图象和它们的组合。

[0142] 在本发明的这样的安全和/或贵重文件的生产中,这样的信息条目将任选地在层合过程中或者之后,优选直接在膜堆叠体层合过程中印制到至少一个已经提供以耐刮擦饰面的外层中。

[0143] 该漆组合物提供了这样的优点,即,由其生产的耐刮擦涂层在安全和/或贵重文件,优选 ID 卡的生产过程中经历了高的层合温度,而没有因此粘合到模具上或者破坏或者削弱它们的性能。这样的安全和/或贵重文件,优选 ID 卡的常规层合条件是层合过程中例如层合温度 100-200℃,优选 120-190℃,和层合压力达到 380N/cm²,优选 200-350N/cm²。

[0144] 用该漆组合物所生产的耐刮擦涂层优选的层厚度(干膜厚度)是 1-25 μm,特别优选 1-15 μm,非常特别优选 2-10 μm。

[0145] 优选的,本发明的安全和/或贵重文件是识别文件,优选 ID 卡(身份卡),例如诸如个人身份卡,护照,驾照,银行卡,信用卡,保险卡,其他身份卡等等。

[0146] 本发明的安全和/或贵重文件优选包含另外的塑料层,特别优选含有至少一种热塑性塑料的热塑性塑料层。

[0147] 本发明的安全和/或贵重文件或者本发明的塑料膜,优选本发明的安全和/或贵重文件,可以包含至少一个具有填料含量的塑料层,特别优选热塑性塑料层。该具有填料含量的塑料层在每种情况中可以优选是具有一定的填料含量的填料的彼此独立的半透明、白色、黑色或者彩色的层。特别优选的,该具有填料含量的塑料层彼此独立的是具有填料含量的半透明的或者白色的层。这样具有填料含量的半透明或者白色-彩色塑料层优选包含二氧化钛,二氧化锆,硫酸钡或者玻璃纤维作为颜料和/或填料。可能的合适的具有填料含量

的塑料层此外是 Teslin® 的那些。

[0148] 优选的,该具有填料含量的塑料层是在 380nm-780nm 的可见光波长范围内的透射率小于 50%,优选小于 35%,特别优选小于 25%,在非常特别优选的实施方案中小于 15% 的那些。

[0149] 在本发明优选的实施方案中,本发明的安全和 / 或贵重文件或者本发明塑料膜,优选本发明的安全和 / 或贵重文件,包含至少一个塑料层,特别优选包含激光感光添加剂的热塑性塑料层。

[0150] 可能的激光感光添加剂是例如所谓的激光标记添加剂,即,在要使用的激光器的波长范围内,优选在 ND:YAG 激光器(钕掺杂的钇-铝-石榴石激光器)的波长范围内的吸收剂的那些。这样的激光标记添加剂及其在模制组合物中的用途描述在例如 WO-A2004/50766 和 WO-A2004/50767 中,并且在商标名 Micabs® 下市售自 DSM。此外适于作为激光感光添加剂的吸收剂是炭黑,包覆的薄片状硅酸盐,如 DE-A-19522397 中所述和在商标名 Lazerflair® 下市售,铈掺杂的氧化锡,如 US6693657 中所述并且在商标名 Mark-it™ 下市售,和含磷的锡 / 铜混合氧化物,如 WO-A2006/042714 中所述。该激光感光添加剂优选的粒度是 100nm-10 μm,和特别有利的是 500nm-2 μm。非常特别优选的激光感光添加剂是炭黑。

[0151] 本发明的安全和 / 或贵重文件或者本发明的塑料膜,优选本发明的安全和 / 或贵重文件,可以具有一个或多个另外的附加层,优选塑料层,特别优选热塑性塑料层,经由它,例如将另外的信息条目加入到该安全和 / 或贵重文件中,优选识别文件。这样的信息条目可以已经施加到一个或多个用于例如通过选自下面的至少一种方法来生产该文件的成分例如诸如膜上:印刷方法,例如诸如丝网印刷,喷墨印刷,胶印或者激光印刷方法等等,或者雕刻方法,例如诸如激光雕刻,或者涂覆方法,例如诸如刮涂,浸涂等等,任性地借助于掩模技术等等。该信息条目可以优选具有装饰性或者个性化性质,例如诸如姓名、地址、照片等。

[0152] 本发明的多层结构可以具有一个或多个另外的附加层,优选塑料层,其用于例如保护该安全和 / 或贵重文件。它们可以例如是具有抗静电涂饰(finish)和 / 或 IR 反射涂饰的层。

[0153] 本发明的塑料膜还可以具有抗静电涂饰和 / 或 IR 反射涂饰。

[0154] 除了由该漆组合物生产的耐刮擦涂层之外,本发明的层,优选塑料层,特别优选热塑性塑料层,优选地每层的厚度是 20 μm-850 μm,对于单个塑料层来说,可以具有相同或者不同的层厚度。优选的层厚度是 25-500 μm,特别优选 30-300 μm,非常特别优选 50-250 μm。

[0155] 包含在本发明的安全和 / 或贵重文件中的或者本发明的塑料膜中的塑料层特别优选是热塑性塑料层,其优选包含至少一种热塑性塑料。

[0156] 用于彼此独立的塑料层的可能的热塑性塑料是选自下面的热塑性塑料:烯属不饱和和单体的聚合物和 / 或双官能反应性化合物的缩聚物。对于某些用途来说,有利的是可以使用透明的热塑性塑料。在特别优选的实施方案中,所述塑料层可以全部包含选自上述的至少一种热塑性塑料。

[0157] 特别合适的热塑性塑料是聚碳酸酯或者共聚碳酸酯,其基于二酚,聚丙烯酸酯或者共聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或者共聚甲基丙烯酸酯,例如作为例子和优选的是聚甲

基丙烯酸甲酯,与苯乙烯的聚合物或者共聚物,例如,作为举例和优选的,透明的聚苯乙烯或者聚苯乙烯/丙烯腈(SAN),透明的热塑性聚氨酯,和聚烯烃,例如作为举例和优选的,透明的聚丙烯类型或者基于环状烯烃的聚烯烃(例如 TOPAS[®], Hoechst)或者聚烯烃基材料,例如诸如 Teslin[®],对苯二酸的缩聚物或者共缩聚物,例如作为举例和优选的,聚对苯二甲酸乙二醇酯或者共聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET 或者 CoPET),乙二醇(glycol)改性的 PET(PETG)或者聚对苯二甲酸丁二醇酯或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT 或者 CoPBT)或者上述的混合物。

[0158] 聚碳酸酯或者共聚碳酸酯,特别是平均分子量 M_w 是 500-100000,优选 10000-80000,特别优选 15000-40000,或者含有至少一种这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯的共混物,是非常特别优选的。上述聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与对苯二酸的至少一种聚合物-或者共缩聚物,特别是与平均分子量 M_w 为 10000-200000,优选 26000-120000 的对苯二酸的至少一种这样的缩聚物或者共缩聚物的混合物是此外还优选的。在本发明的特别优选的实施方案中,该混合物是聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物。这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物可以优选的是这样的,其具有 1-90wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 99-10wt% 的聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选具有 1-90wt% 的聚碳酸酯和 99-10wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总和达到 100wt%。这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物可以特别优选是这样的,其具有 20-85wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 80-15wt% 的聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选具有 20-85wt% 的聚碳酸酯和 80-15wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总和达到 100wt%。这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物可以非常特别优选是这样的,其具有 35-80wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 65-20wt% 的聚-或者共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选 35-80wt% 的聚碳酸酯和 65-20wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总和达到 100wt%。

[0159] 在优选的实施方案中,特别合适的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯是芳族聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。

[0160] 该聚碳酸酯或者共聚碳酸酯可以是线性或者以已知的方式支化的。

[0161] 这些聚碳酸酯的制备可以通过已知的方式,由二酚、碳酸衍生物,任选的链终止剂和任选的支化剂来进行。聚碳酸酯制备的细节在许多专利文献中已经公开了大约 40 年。仅仅作为例子,在此提及作为参考的是 Schnell,“Chemistry and Physics of Polycarbonate”,Polymer Reviews,第 9 卷,Interscience Publishers,New York, London, Sydney 1964, 参 考 D.Freitag, U.Grigo, P.R.Müller, H.Nouvertne', BAYER AG,“Polycarbonate” 在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,第 11 卷 第二版,1988,第 648-718 页 和 最后 参 考 Dres.U.Grigo, K.Kirchner 和 P.R.Müller “Polycarbonate” 在 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, 第 117-299 卷。

[0162] 合适的二酚可以是例如通式 (III) 的二羟基芳基化合物:

[0163] HO-Z-OH (III)

[0164] 其中 Z 是具有 6-34 个 C 原子的芳族基团,其可以包含一个或多个任选取代的芳族

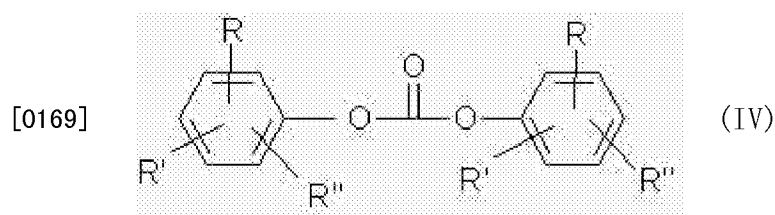
核和脂肪族或者脂环族基团或者烷基芳基或者杂原子作为桥联成员。

[0165] 特别优选的二羟基芳基化合物是间苯二酚, 4, 4'-二羟基二苯基, 双-(4-羟基苯基)-二苯基-甲烷, 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷, 双-(4-羟基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷, 双-(4-羟基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷, 2, 2'-双-(4-羟基苯基)-丙烷, 2, 2'-双-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷, 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-环己烷, 1, 1'-双-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷, 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷, 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-3-二异丙基-苯和 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-4-二异丙基-苯。

[0166] 非常特别优选的二羟基芳基化合物是 4, 4'-二羟基二苯基, 2, 2'-双-(4-羟基苯基)-丙烷和双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷。

[0167] 非常特别优选的共聚碳酸酯可以使用 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷和 2, 2'-双-(4-羟基苯基)-丙烷来制备。

[0168] 合适的碳酸衍生物可以例如是通式 (IV) 的碳酸二芳酯：



[0170] 其中

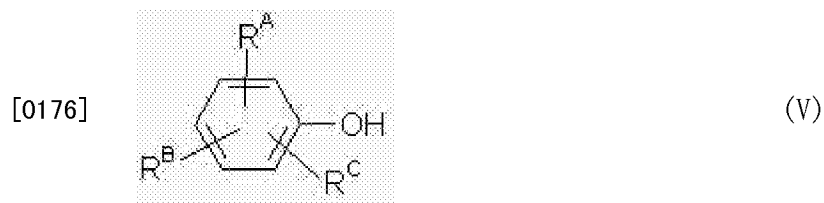
[0171] R, R' 和 R''彼此独立的是相同或者不同的, 并且代表氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基, 和 R 此外还可以表示 -COO-R''', 其中 R''' 代表氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基。

[0172] 特别优选的二芳基化合物是碳酸二苯酯, 4-叔丁基苯基苯基碳酸酯, 二-(4-叔丁基苯基)碳酸酯, 联苯-4-基苯基碳酸酯, 二-(联苯-4-基)碳酸酯, 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基苯基碳酸酯, 二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]碳酸酯和二-(水杨酸甲酯)碳酸酯。

[0173] 二苯基碳酸酯是非常特别优选的。

[0174] 可以使用一种碳酸二芳酯或者不同的碳酸二芳酯。

[0175] 一种或多种单羟基芳基化合物(其不用于制备所用的碳酸二芳酯)可以另外用作例如链终止剂, 来控制或者改变端基。它们可以是通式 (V) 的这些：



[0177] 其中

[0178] R^A代表线性或者支化的 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基, C₆-C₃₄-芳基或者 -COO-R^D, 其中 R^D代表氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基, 和

[0179] R^B, R^C彼此独立的是相同或者不同的, 并且代表氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基。

[0180] 优选的是 4-叔丁基酚, 4-异辛基酚和 3-十五烷基酚。

[0181] 合适的支化剂可以是具有三个或者更多个官能团的化合物,优选具有三个或者更多个羟基的那些。

[0182] 优选的支化剂是 3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷。

[0183] 在本发明优选的实施方案中,合适的对苯二酸的缩聚物或者共缩聚物是聚对苯二甲酸亚烷基酯。合适的聚对苯二甲酸亚烷基酯例如是芳族二羧酸或者它们的反应性衍生物(例如二甲基酯或者酸酐)与脂肪族、脂环族或者芳脂族二醇的反应产物和这些反应产物的混合物。

[0184] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以由对苯二酸(或者它的反应性衍生物)和具有 2-10 个 C 原子的脂肪族或者脂环族二醇通过已知的方法来制备(Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷第 695 页以下, Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973)。

[0185] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯包含基于二羧酸组分至少 80mol%, 优选 90mol% 的对苯二酸基团, 和基于该二醇组分至少 80mol%, 优选至少 90mol% 的乙二醇和 / 或丁-1,4-二醇基团。

[0186] 该优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除了对苯二酸基团之外,还可以包含达到 20mol% 的另外的具有 8-14 个 C 原子的芳族二羧酸或者具有 4-12 个 C 原子的脂肪族二羧酸的基团,例如诸如邻苯二甲酸,间苯二甲酸,萘-2,6-二羧酸,4,4'-二苯基二羧酸,琥珀酸,己二酸,癸二酸,壬二酸,环己烷二乙酸基团。

[0187] 该优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除了乙二醇或者丁-1,4-二醇基团之外,还可以包含达到 20mol% 其它具有 3-12 个 C 原子的脂肪族二醇或者具有 6-21 个 C 原子的脂环族二醇,例如丙-1,3-二醇,2-乙基丙-1,3-二醇,新戊二醇,戊-1,5-二醇,己-1,6-二醇,环己-1,4-二甲醇,3-甲基戊-2,4-二醇,2-甲基戊-2,4-二醇,2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇,和 2-乙基己-1,6-二醇,2,2-二乙基丙-1,3-二醇,己-2,5-二醇,1,4-二-([β]-羟基乙氧基)-苯,2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷,2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷,2,2-双-(4-[β]-羟基乙氧基苯基)-丙烷和 2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷(参考 DE-OS2407674, 2407776, 2715932)。

[0188] 该聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过加入相对少量的 3-或者 4-羟醇或者 3-或者 4-元羧酸来支化,例如如 DE-OS1900270 和 US3692744 所述。优选的支化剂的例子是三聚酸,偏苯三酸,三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0189] 优选使用基于酸组分不大于 1mol% 的支化剂。

[0190] 特别优选的是这样的聚对苯二甲酸亚烷基酯,其已经由对苯二酸及其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和 / 或丁-1,4-二醇来单独制备,以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0191] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯还是共聚酯,其是由至少两种上述酸组分和 / 或由至少两种上述醇组分来制备的,并且特别优选的共聚酯是聚对苯二甲酸(乙二醇 / 丁-1,4-二醇)酯。

[0192] 该优选用作本体粘度优选为大约 0.4-1.5 dl/g, 优选 0.5-1.3 dl/g 的组分的聚对苯二甲酸亚烷基酯在每种情况中是在 25℃ 的苯酚 / 邻-二氯苯(1:1 重量份)中测量的。

[0193] 在本发明的特别优选的实施方案中,尽可能多存在的热塑性塑料层包含至少一种

聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。

[0194] 本发明的安全和 / 或贵重文件或者本发明的塑料膜, 优选本发明的安全和 / 或贵重文件, 可以在其中塑料层彼此直接接触的区域中包含单片(monolithic)层合的复合材料。这样的单片层合复合材料提供了对于该层合的复合材料随后的非破坏性分离的特别的防护。

[0195] 在其中塑料单层的塑料相同或者是类似的塑料或者塑料混合物的情况中, 特别是在单片层合复合材料的情况中, 单个层被理解为表示层合复合材料的部分, 其用于在由不同的组分, 例如不同的膜来生产多层复合材料中的层合复合材料(例如本发明的安全和 / 或贵重文件形式)。

[0196] 本发明的安全和 / 或贵重文件可以此外包含一个或多个电子元件。

[0197] 下面用于解释本发明的实施例是作为举例, 而绝不应当解释为限制。

实施例

[0198] 所用的缩写和商标名:

[0199] HDDA 二丙烯酸 1,6-己二醇酯

[0200] PTTA 季戊四醇四丙烯酸酯

[0201] TMPTA 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0202] HDI 1,6-六亚甲基二异氰酸酯

[0203] PTTA/HDI PTTA 和 HDI 的反应产物

[0204] Irgacure®184 1-羟基-环己基苯基酮(光引发剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals)

[0205] BYK®306 聚醚改性的聚二甲基硅氧烷在二甲苯 / 单苯基二醇混合物(混合比例 7/2) 中的溶液, 固含量 12.5wt%(润湿助剂, 来自 BYK Additives & Instruments)

[0206] 所用的组分 I) 到 IV):

[0207] 组分 I) HDDA

[0208] 组分 II) 乙氧基化的 TMPTA, 重均分子量 M_w 是大约 500g/mol(通过 GPC 测量, 将聚苯乙烯作为标准物)

[0209] 组分 III) PTTA(实施例 1-7 和对比例 1-4)

[0210] 组分 IV) TMPTA

[0211] 组分 III) PTTA/HDI(实施例 8)

[0212] 实施例 1-8(本发明)和对比例 1-4

[0213] 制备漆组合物:

[0214] 根据表 1a 和 1b 所述的组合物, 将所述重量份的 HDDA 初始引入到混合容器中, 加入 7 重量份的光引发剂 Irgacure®184。搅拌该混合物, 直到光引发剂溶解。其后, 对该光引发剂溶液进行精细过滤(过滤器的孔宽度为 1 μ m)。然后将所述重量份的其它单体(TMPTA, 乙氧基化的 TMPTA, PTTA 或者 PTTA 与 HDI 的反应产物)和另外 0.9 重量份的 BYK®306 在搅拌的同时连续加入, 将该混合物随后搅拌 15 分钟。对该漆再一次进行精细过滤(过滤器的孔宽度 1 μ m)。

[0215] 表 1a

[0216]

组分	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	实施例 3	实施例 4
HDDA ¹⁾	19.5	48.8	73.8	11.9	25.3	24.2
TMPTA ¹⁾	33.0	20.7	10.5	36.0	30.4	16.7
乙氧基化的 TMPTA ¹⁾	20.5	20.7	10.5	22.5	19.0	25.5
PTTA ¹⁾	27.0	9.8	5.2	29.6	25.3	33.6
Σ 重量份	100	100	100	100	100	100

[0217] ¹⁾数据单位：重量份。

[0218] 表 1b

[0219]

组分	实施例 5	对比例 3	实施例 6	实施例 7	对比例 4	实施例 8
HDDA ¹⁾	15.3	21.8	18.0	18.2	14.2	24.9
TMPTA ¹⁾	47.5	36.9	30.4	30.7	24.0	29.8
乙氧基化的 TMPTA ¹⁾	16.1	11.1	26.6	19.1	14.9	18.4
PTTA ¹⁾	21.1	30.2	25.0	32.0	46.9	26.9
Σ 重量份	100	100	100	100	100	100

[0220] ¹⁾数据单位：重量份。

[0221] 涂覆膜的生产：

[0222] 使用以此方式获得的漆组合物，通过刮刀用特定的漆组合物以 5 μm 的湿膜厚度（对应于大约 5 μm 的干膜厚度）涂覆 Makrofol® DE1-1 聚碳酸酯膜，该膜处于 DIN A4 尺寸并且厚度是 175 μm。然后将该涂覆的膜在 UV 装置（来自 ssr engineeringgmbh, BS407 dr conveyor, 具有 Hg 蒸气灯）中用 350mJ/cm² 的 UV 剂量 (Lightbug ILT490) 来固化。

[0223] 层合的卡的生产：

[0224] 将两个带有白色着色的聚碳酸酯膜 Makrofol® ID4-4010207（处于 DIN A4 尺寸，厚度 250 μm）置于本发明的涂覆有相同的漆组合物的两个膜之间。在这种情况下，本发明的膜在外面上设置有涂层。将该膜堆叠体置于来自 Bürkle 的层合压机中，并且在压力和热下层合。层合是用下面的参数来进行的：

[0225] 温度：175℃

[0226] 在加热时间过程中低的预压力：15 N/cm²

[0227] 加热时间：8 分钟。

[0228] 在层合过程中的高压：300N/cm²

[0229] 层合时间：2 分钟。

[0230] 然后开始压机的冷却。进行冷却，同时保持压力负荷。当温度达到 38℃ 时，打开压机。

[0231] 从该层合片上将具有根据 ISO7810 的卡尺寸的卡）切割出来。

[0232] 不同于对比例 1 的由涂覆有该漆组合物的膜所生产的膜堆叠体，全部涂覆的膜表现出良好的层合性（同样参见表 2a 和 2b）。用对比例 1 的漆组合物涂覆的膜在从压机上除去之后是粘的，并且不能进一步加工到卡上。

[0233] 在所获得的卡的每种情况中，将多个激光图象 (MLI) 和可改变的激光图象 (CLI) 结构在与层合所用的那些条件相同的条件下印制到所述表面之一上。全部所获得的卡能够用这些结构印制，而不存在表现出裂纹的耐刮擦涂层（同样参见表 2a 和 2b）。

[0234] 将该卡首先进行手工弯曲测试。在本文的上下文中，将该卡沿着平面横向在中间手工弯曲一次，使得两个端部相碰（弯曲 180°）。在这个弯曲测试之后不表现出或者仅仅表

现出部分裂纹的卡中,进一步将这样的卡进行根据 ISO7810 的折叠测试。

[0235] 表 . 2a

[0236]

性能/测试	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2	实施例3	实施例4
层合性 (175 °C, 300N/cm ²)	是	是	否	是	是	是
可印制性 (175 °C, 300N/cm ²)	是	是	否	是	是	是
弯曲测试 (手工, 180°)	无裂纹	无裂纹	-	连续裂纹	无裂纹	仅仅部分裂纹

[0237] 表 . 2b

[0238]

性能/测试	实施例5	对比例3	实施例6	实施例7	对比例4	实施例8
层合性 (175 °C, 300N/cm ²)	是	是	是	是	是	是
可印制性 (175 °C, 300N/cm ²)	是	是	是	是	是	是
弯曲测试 (手工, 180°)	无裂纹	连续裂纹	无裂纹	仅仅部分裂纹	连续裂纹	无裂纹

[0239] 在这个测试之后,本发明全部的卡在耐刮擦涂层中根本不显示出裂纹或者显示仅仅部分裂纹,而对比例的卡已经表现出连续的裂纹(参见表 . 2a 和 2b)。

[0240] 在这个弯曲测试之后不表现出或者仅仅表现出部分裂纹的卡中,进一步将这样的卡进行根据 ISO7810 的折叠测试。实施例 2 的卡甚至在 20000 个折叠次序(folding sequence)之后根本不表现出裂纹。实施例 3 和 4 的卡在 20000 个折叠次序之后表现出仅仅最小的裂纹。实施例 1 和 7 的卡在 10000 到 15000 的折叠次序之后表现出长度几个 mm 的裂纹。实施例 5 和 6 的卡在 15000 到 20000 的折叠次序之后表现出长度几个 mm 的裂纹。实施例 1 的卡在 10000 到 15000 的折叠次序之后表现出长度几个 mm 的裂纹。对于实施例 7 和 8 的卡没有进行折叠测试。结果表明本发明的卡在 20000 的折叠次序时不表现出连续的裂纹。在一些实施例中,仅仅在几个 mm 的尺寸上观察到仅仅部分的裂纹,这样本发明的卡全部满足相应的标准要求。

[0241] 实施例 1-8 和对比例 2-4 的卡对于异丙醇、二甲苯、甲氧基乙酸丙酯、乙酸乙酯和丙酮的耐溶剂性此外是如下来测量的:在 23°C 用所述溶剂浸渍的纺织品负载所述的卡 1 小时。没有卡表现出可见的变化,并且在测试之后,没有卡由在以溶剂负载的位置上刮擦而破坏。

[0242] 涂层的耐刮擦性此外是如下来测试的:将一块钢丝绒(steel wool)(类型 00)放

在层合片的涂层上,将它负载以重 500g 的锤,并且将它在 10cm 长度的距离上拖拉 20 次,并不由此施加另外的压力到该锤上。其后,测量以此方式处理的涂层的光泽度和雾度(根据 ISO2813 和 ISO13803,用来自 BYK Additives & Instruments 的微型雾度仪(micro-haze plus)来测量)。仅仅对比例 2 和 3 的漆组合物所生产的涂层表现出可见的刮擦痕迹。

[0243] 该结果完全表明本发明的卡都满足这样的文件的挠性和断裂强度的高要求,并且具有良好的耐化学品性和耐刮擦性。用本发明的漆组合物涂覆的膜此外经受了高的层合温度,并且可以印制成精细的 μm 结构,而无裂纹。相反,对比例的卡不表现出足够的挠性和断裂强度,并且此外在一些情况中还没有表现出足够的耐刮擦性。

[0244] 本领域技术人员将理解可以对上述实施方案进行改变,而不脱离其宽的范围。所以,应当理解本发明不限于所公开的具体实施方案,而它的目的是覆盖在附加的权利要求所定义的本发明的主旨和范围内的变化。

[0245] 此处所述的全部参考文献引入作为用于全部有用目的之参考。