



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102950850 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201210284634.5

C08F 222/22(2006.01)

(22)申请日 2012.08.10

C08F 222/20(2006.01)

(30)优先权数据

G09F 3/02(2006.01)

102011080883.3 2011.08.12 DE

C09J 7/02(2006.01)

(73)专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国诺德施泰特

(56)对比文件

US 2004/0209086 A1,2004.10.21,

US 4271223 ,1981.06.02,

(72)发明人 M.西伯特 P.普罗伊斯 J.艾琳格

K.凯特-特尔根布舍 S.佐尔纳

EP 0939109 A1,1999.09.01,

审查员 董李欣

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王国祥

(51)Int.Cl.

B32B 27/06(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

C09D 135/02(2006.01)

权利要求书5页 说明书10页

(54)发明名称

耐热的激光可刻的膜

(57)摘要

激光可刻的膜,包括基于固化的丙烯酸酯涂层组合物的对照层,和布置在所述对照层之上的刻模层,其中所述固化的丙烯酸酯涂层组合物基于包括以下组分的组合物:30-80wt%的三官能低聚物A;0-20wt%的三官能单体B;1-30wt%的双官能单体C;和2-40wt%的着色颜料。

1. 激光可刻的膜, 包括:

- 基于固化的丙烯酸酯涂层组合物的对照层, 和

- 布置在所述对照层之上的刻模层, 其中所述刻模层选自基于丙烯酸酯的印刷涂层或薄金属层, 其具有1-30 μm 的厚度,

其中所述固化的丙烯酸酯涂层组合物基于包括以下组分的组合物:

30-80wt%的三官能低聚物A;

0-20wt%的三官能单体B;

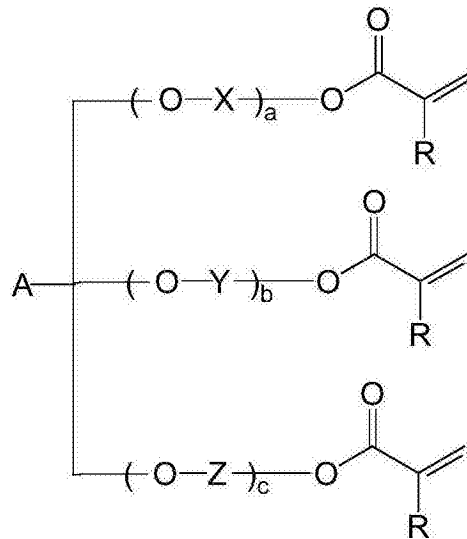
1-30wt%的双官能单体C;

和2-40wt%的着色颜料,

其中所述三官能低聚物A为每分子具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和数均分子量 M_n 为1000-5000g/mol的低聚物;

所述三官能单体B每分子包含三个不饱和(甲基)丙烯酸酯单元, 其分子量为300-1000g/mol, 和/或选自具有通式I的丙氧基化和乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化和乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物:

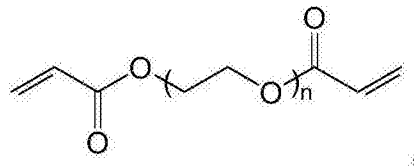
式I



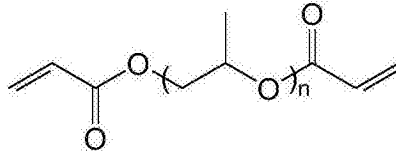
其中式I中的R为氢或甲基; A为氢或乙基; X、Y和Z分别相互独立地为亚丙基单元或亚乙基单元; a、b和c分别相互独立地为整数1至4; a+b+c为3至12的数;

所述双官能单体C是每分子具有两个不饱和丙烯酸酯单元的单体, 其分子量为100-1000g/mol, 和/或选自具有通式II的乙二醇二丙烯酸酯和具有通式III的丙二醇二丙烯酸酯或它们的混合物的组分:

式II



式III



其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1-15。

2. 权利要求1的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A是选自聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯和聚酯三(甲基)丙烯酸酯的组分。

3. 权利要求2的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A为聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯。

4. 权利要求3的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A为聚氨酯三丙烯酸酯。

5. 权利要求1或2的激光可刻的膜,其中所述a、b和c分别相互独立地为整数1至3,a+b+c为3至9。

6. 权利要求1或2的激光可刻的膜,其中所述X、Y和Z为亚丙基单元。

7. 权利要求1或2的激光可刻的膜,其中所述三官能单体B为丙氧基化的甘油三丙烯酸酯。

8. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1至9。

9. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数2至6。

10. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中式II和式III中的n分别相互独立地为3或4。

11. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中双官能单体C为二缩三乙二醇二丙烯酸酯。

12. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括50-60wt%的所述三官能低聚物A,5-15wt%的所述三官能单体B,和5-15wt%的所述双官能单体C。

13. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其特征在于,在所述对照层之下布置有粘合剂物质层。

14. 权利要求13的激光可刻的膜,其特征在于所述粘合剂物质层为压敏粘合剂物质层。

15. 权利要求14的激光可刻的膜,其特征在于所述压敏粘合剂物质层使用的压敏粘合剂物质选自丙烯酸酯粘合剂物质、天然橡胶粘合剂物质和合成橡胶粘合剂物质。

16. 权利要求14的激光可刻的膜,其特征在于所述压敏粘合剂物质层使用的压敏粘合剂物质为树脂改性的丙烯酸酯粘合剂物质。

17. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括2-7wt%的作为着色颜料的炭黑。

18. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括15-40wt%的作为着色颜料的TiO₂。

19. 权利要求18的激光可刻的膜,其中所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括22-28wt%的作为着色颜料的TiO₂。

20. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述刻模层为通过印刷过程施用的涂

层。

21. 权利要求20的激光可刻的膜,其中所述刻模层为基于可电子束固化或可UV固化的丙烯酸酯涂层的印刷涂层。

22. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述刻模层的厚度为1-30 μm 。

23. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述刻模层的厚度为1-20 μm 。

24. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述刻模层的厚度为1-10 μm 。

25. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述对照层的厚度为20-300 μm 。

26. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述对照层的厚度为40-200 μm 。

27. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述对照层的厚度为60-150 μm 。

28. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述刻模层的厚度为所述对照层厚度的10%或更低。

29. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其特征在于,所述膜为标签的形式。

30. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A的数均分子量 M_n 为1400-3600g/mol。

31. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A的数均分子量 M_n 为1800-2200g/mol。

32. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A的数均分子量 M_n 为1900-2100g/mol。

33. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能单体B的分子量为350-800g/mol。

34. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能单体B的分子量为350-600g/mol。

35. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能单体B的分子量为400-450g/mol。

36. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述双官能单体C的分子量为180-350g/mol。

37. 权利要求1-4中任一项的激光可刻的膜,其中所述双官能单体C的分子量为220-280g/mol。

38. 丙烯酸酯涂层组合物,其基于包含以下组分的组合物:

30-80wt%的三官能低聚物A;

0-20wt%的三官能单体B;

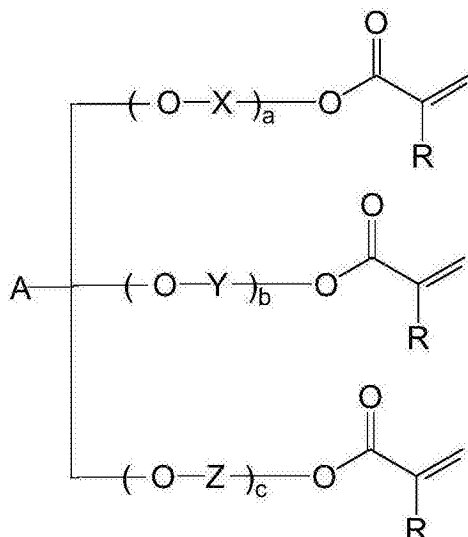
1-30wt%的双官能单体C;

和2-40wt%的着色颜料,

其中所述三官能低聚物A为每分子具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和数均分子量 M_n 为1000-5000g/mol的低聚物;

所述三官能单体B每分子包含三个不饱和(甲基)丙烯酸酯单元,其分子量为300-1000g/mol,和/或选自具有通式I的丙氧基化和乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化和乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物:

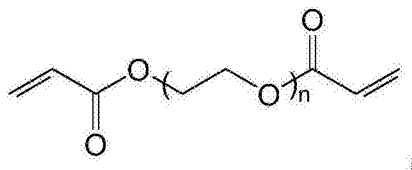
式I



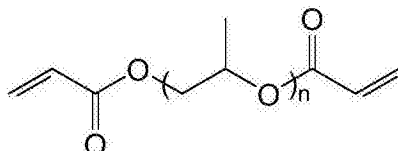
其中式I中的R为氢或甲基;A为氢或乙基;X、Y和Z分别相互独立地为亚丙基单元或亚乙基单元;a、b和c分别相互独立地为整数1至4;a+b+c为3至12的数;

所述双官能单体C是每分子具有两个不饱和丙烯酸酯单元的单体,其分子量为100-1000g/mol,和/或选自具有通式II的乙二醇二丙烯酸酯和具有通式III的丙二醇二丙烯酸酯或它们的混合物的组分:

式II



式III



其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1-15。

39. 权利要求38的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A是选自聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯和聚酯三(甲基)丙烯酸酯的组分。

40. 权利要求39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A为聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯。

41. 权利要求40的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A为聚氨酯三丙烯酸酯。

42. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述a、b和c分别相互独立地为整数1至3,a+b+c为3至9。

43. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述X、Y和Z为亚丙基单元。

44. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能单体B为丙氧基化的甘油三丙烯酸酯。

45. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中式II和式III中的n分别相互独立地

为整数1至9。

46. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数2至6。

47. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中式II和式III中的n分别相互独立地为3或4。

48. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中双官能单体C为二缩三乙二醇二丙烯酸酯。

49. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述组合物包括50-60wt%的所述三官能低聚物A,5-15wt%的所述三官能单体B,和5-15wt%的所述双官能单体C。

50. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A的数均分子量Mn为1400-3600g/mol。

51. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A的数均分子量Mn为1800-2200g/mol。

52. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A的数均分子量Mn为1900-2100g/mol。

53. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能单体B的分子量为350-800g/mol。

54. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能单体B的分子量为350-600g/mol。

55. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能单体B的分子量为400-450g/mol。

56. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述双官能单体C的分子量为180-350g/mol。

57. 权利要求38或39的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述双官能单体C的分子量220-280g/mol。

58. 制备激光可刻的膜的方法,包括以下步骤:

i) 提供支持膜;

ii) 施用刻模层至所述支持膜上;

iii) 施用权利要求38-57中任一项的丙烯酸酯涂层组合物至所述刻模层上;

iv) 固化所述丙烯酸酯涂层组合物,获得对照层;

v) 任选地施用粘合剂组合物至所述对照层上,和使用隔离纸或隔离衬里覆盖所述粘合剂组合物;

vi) 和除去所述支持膜,

其中所述刻模层选自基于丙烯酸酯的印刷涂层或薄金属层,其具有1-30 μ m的厚度。

59. 权利要求58的方法,其中所述支持膜为基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜。

60. 权利要求58的方法,其中所述激光可刻的膜为标签的形式。

耐热的激光可刻的膜

技术领域

[0001] 本发明涉及激光可刻的膜以及由该膜制备的激光可刻的标签,所述激光可刻的膜包括对照层和布置在所述对照层之上的刻模层。本发明还涉及制备激光可刻的膜的方法以及用于制备该激光可刻的膜的丙烯酸酯涂层组合物。本发明还包括所述的丙烯酸酯涂层组合物用于制备本发明膜的用途。

背景技术

[0002] 制品的识别标记正日益重要。例如,在自动车工业中,常规的印刷标签正在被激光可刻的标签所替代。激光可刻的标签用于在机动车的各种部件上放置信息和标识如胎压或燃料类型。激光可刻的标签可以不仅包括这种类型的标识,还包括安全信息如底盘编号和机动车识别编号。在偷盗或意外的情况中,合适的标签允许追踪机动车和在其生产过程中追踪生产阶段。在基体上使用特别的安全特征如全息图或持久的UV印迹首先使得更难于复制该材料,其次提供篡改尝试的警告,标签粘结在所属所述基体上,且有目标地选择用于激光可刻的标签的材料。

[0003] 在现有技术中存在已知的激光可刻的标签,其允许快速铭刻和高对比度的铭刻并确保在短时间内的耐高温。DE 81 30 861 U1披露了多层标签,其包括薄和厚的涂层,并在短时间内耐高温。DE 100 48 665 A1和DE 101 42638 A1描述了激光可刻的标签,其同样在短时间内耐高温。

[0004] 但是,如果现有技术的标签在长时间内经受温度影响时,则发生一个或多个层的收缩。据信,该收缩是由于一个或多个层的面积尺寸的变化所产生的。已知标签中一个或多个层的收缩在标签分离时在它们的边缘区域是明显的。对于敏感数据如底盘编号,这种分离自身具有安全问题,因为标签可能被完全去除,而没有损害和留下任何残留。其次,收缩可以在标签内产生应力,如果标签内的各层的膨胀特性不同,或者在层内温度升高的情况中化学过程导致收缩。例如,这可以是老化过程的结果,如交联反应的结果。由于产生该类型的应力,在标签内产生裂纹,首先导致不满足美观要求,其次产生篡改尝试不能够被正确地察觉的可能性。

[0005] 根据涉及激光可刻的标签在长时间内的耐热性的日益严格的要求,因此需要改善的膜用作合适激光可刻的标签的原料。现有技术已知的激光可刻的标签或膜没有一种完全满足涉及防止篡改和高耐热性的日益严格的要求。特别在高温下,已知的标签经受一个或多个层的尺寸稳定性的损失,其收缩明显,也经受与之相关的标签边缘翘曲,以及经受裂纹。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供改善的激光可刻的膜,其避免现有技术的问题,用作生产尺寸稳定的激光可刻的标签的原料。同时,与现有技术的标签相比,意图尽可能地保留或改善耐化学品性。为了这些目的,耐化学品性例如是对烃(如机动车的燃料)的耐性以及

可能与标签接触的溶剂的耐性。

[0007] 本发明使用基于固化的丙烯酸酯涂层组合物的对照层解决了该问题。本发明的激光可刻的膜的该固化的丙烯酸酯涂层组合物基于包含以下组分的组合物：30-80wt%的三官能低聚物A，0-20wt%的三官能单体B，1-30wt%的双官能单体C和2-40wt%的着色颜料(colorant pigment)。在本发明的一种优选实施方式中，所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括50-60wt%(优选52-58wt%)的所述三官能低聚物A，5-15wt%(优选8-12wt%)的所述三官能单体B，和5-15wt%(8-12wt%)的所述双官能单体C。优选实施方式的丙烯酸酯涂层组合物中的着色颜料的量依赖于所用的各材料的性质。例如，在炭黑作为着色颜料的情形中，优选2-7wt%；然而，在TiO₂的情形中，优选15-40wt%，特别是22-28wt%。三官能低聚物A、三官能单体B和双官能单体C在本文以后也分别称为组分A、组分B和组分C。意料不到的是，已经发现包含所述量的组分A、B和C以及着色颜料的组合物提供特别耐热的固化的丙烯酸酯涂层组合物。

[0008] 本发明包括：

[0009] 1. 激光可刻的膜，包括：

[0010] -基于固化的丙烯酸酯涂层组合物的对照层，和

[0011] -布置在所述对照层之上的刻模层，

[0012] 其中所述固化的丙烯酸酯涂层组合物基于包括以下组分的组合物：

[0013] 30-80wt%的三官能低聚物A；

[0014] 0-20wt%的三官能单体B；

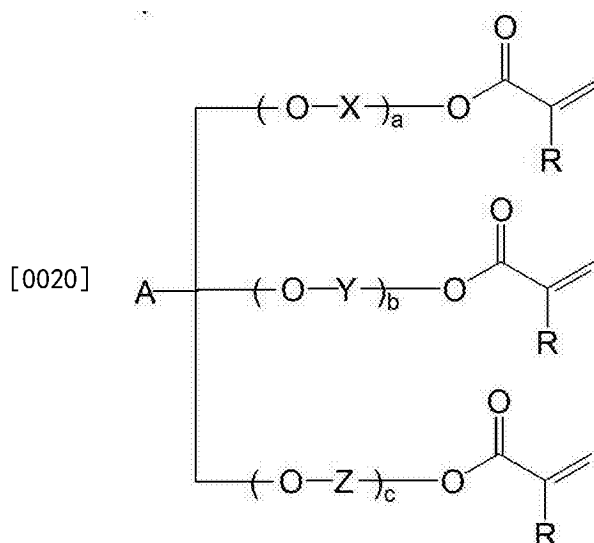
[0015] 1-30wt%的双官能单体C；

[0016] 和2-40wt%的着色颜料。

[0017] 2. 项1的激光可刻的膜，其中所述三官能低聚物A是选自聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯和聚酯三(甲基)丙烯酸酯的组分。

[0018] 3. 项1或2的激光可刻的膜，其中所述三官能单体B是选自具有通式I的丙氧基化和乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物的组分

[0019] 式I

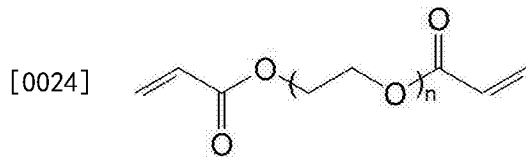


[0021] 其中式I中的R为氢或甲基；A为氢或乙基；X、Y和Z分别相互独立地为亚丙基单元或

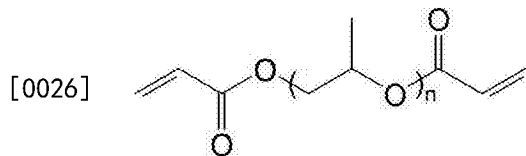
亚乙基单元;a、b和c分别相互独立地为整数1至4,a+b+c为3至12的数。

[0022] 4. 前述任一项的激光可刻的膜,其中所述双官能单体C为选自具有通式II的乙二醇二丙烯酸酯和具有通式III的丙二醇二丙烯酸酯或它们的混合物的组分

[0023] 式II



[0025] 式III



[0027] 其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1-15。

[0028] 5. 前述任一项的激光可刻的膜,其中所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括50-60wt%的所述三官能低聚物A,5-15wt%的所述三官能单体B,和5-15wt%的所述双官能单体C。

[0029] 6. 前述任一项的激光可刻的膜,其特征在于,在所述对照层之下布置有粘合剂物质层。

[0030] 7. 项1-6中任一项的激光可刻的膜,其特征在于,所述膜为标签的形式。

[0031] 8. 项1-7中任一项的激光可刻的膜,其中所述三官能低聚物A为具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和数均分子量Mn为1000-5000g/mol的低聚物;所述三官能单体B为具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和分子量为300-1000g/mol的单体;所述双官能单体C为每分子具有两个不饱和的丙烯酸酯单元和分子量为100-1000g/mol的单体。

[0032] 9. 丙烯酸酯涂层组合物,其基于包含以下组分的组合物:

[0033] 30-80wt%的三官能低聚物A;

[0034] 0-20wt%的三官能单体B;

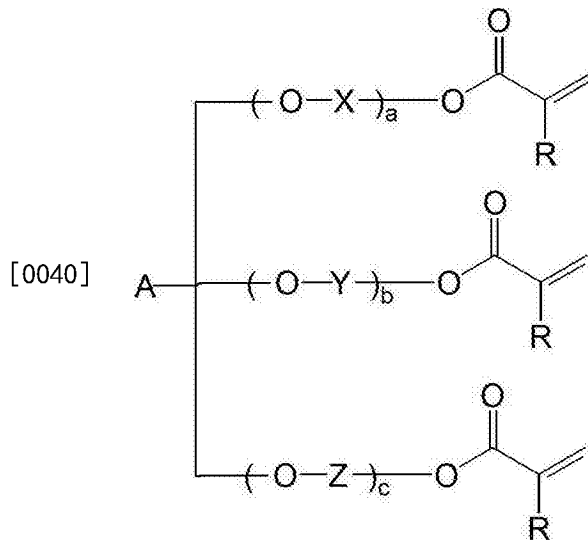
[0035] 1-30wt%的双官能单体C;

[0036] 和2-40wt%的着色颜料。

[0037] 10. 项9的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A是选自聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯和聚酯三(甲基)丙烯酸酯的组分。

[0038] 11. 项9或10的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能单体B是选自具有通式I的丙氧基化和乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物的组分

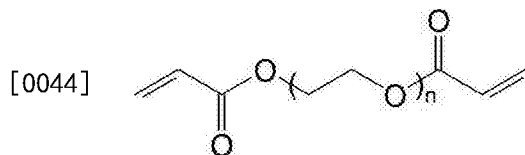
[0039] 式I



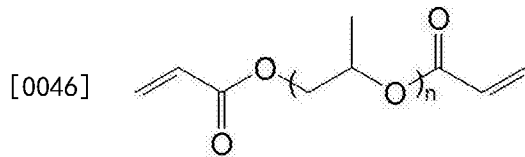
[0041] 其中式I中的R为氢或甲基;A为氢或乙基;X、Y和Z分别相互独立地为亚丙基单元或亚乙基单元;a、b和c分别相互独立地为整数1至4,a+b+c为3至12的数。

[0042] 12.项9-11中任一项的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述双官能单体C为选自具有通式II的乙二醇二丙烯酸酯和具有通式III的丙二醇二丙烯酸酯或它们的混合物的组分

[0043] 式II



[0045] 式III



[0047] 其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1-15。

[0048] 13.项9-12中任一项的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述组合物包括50-60wt%的所述三官能低聚物A,5-15wt%的所述三官能单体B,和5-15wt%的所述双官能单体C。

[0049] 14.项9-13中任一项的丙烯酸酯涂层组合物,其中所述三官能低聚物A为具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和数均分子量Mn为1000-5000g/mol的低聚物;所述三官能单体B为具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和分子量为300-1000g/mol的单体;所述双官能单体C为每分子具有两个不饱和的丙烯酸酯单元和分子量为100-1000g/mol的单体。

[0050] 15.制备激光可刻的膜的方法,包括以下步骤:

[0051] i)提供支持膜;

[0052] ii)施用刻模层至所述支持膜上;

[0053] iii)施用项9-14中任一项的丙烯酸酯涂层组合物至所述刻模层上;

[0054] iv)固化所述丙烯酸酯涂层组合物,获得对照层;

[0055] v)任选地施用粘合剂组合物至所述对照层上,和使用隔离纸或隔离衬里覆盖所述粘合剂组合物;

[0056] vi)和除去所述支持膜。

具体实施方式

[0057] 本发明提供的激光可刻的膜包括基于固化的丙烯酸酯涂层组合物的对照层和布置在所述对照层之上的刻模层,其中所述固化的丙烯酸酯涂层组合物基于包括以下组分的组合物:30-80wt%的三官能低聚物A;0-20wt%的三官能单体B;1-30wt%的双官能单体C;和2-40wt%的着色颜料。在本发明的一种优选实施方式中,所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括50-60wt%(优选52-58wt%)的所述三官能低聚物A,5-15wt%(优选8-12wt%)的所述三官能单体B,和5-15wt%(优选8-12wt%)的所述双官能单体C,和2-40wt%的所述着色颜料。在本发明一种特别优选的实施方式中,所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括2-7wt%的作为着色颜料的炭黑。在另一同样优选的实施方式中,所述丙烯酸酯涂层组合物所基于的组合物包括15-40wt%(特别优选22-28wt%)的作为着色颜料的TiO₂。

[0058] 所述刻模层是这样的层,其布置在对照层上,且可以借助于单激光束或借助于多个激光束进行铭刻。在该铭刻过程中,该刻模层在具有合适能量的激光束瞄准的位置被消融。如果能量输入足够,该刻模层被局部地完全去除,因而在该位置可透过光。同样地可以想到,该刻模层在一些位置仅部分地被消融,因而在该位置赋予该刻模层不透明外观。该刻模层优选为能够通过印刷过程施用的涂层。合适印刷涂层的优选实例包括基于可电子束固化或可UV固化的丙烯酸酯涂层的印刷涂层。在本发明的另一实施方式中,该刻模层包括薄金属层。所述刻模层的厚度优选为1-30μm,优选为1-20μm,特别优选为1-10μm。如果该刻模层的厚度在该范围之内,可以提供特别耐热的激光可刻的膜。所述对照层的厚度优选为20-300μm,优选为40-200μm,特别优选为60-150μm,当所述刻模层与该对照层相比时,所述刻模层的厚度优选例如为所述对照层厚度的10%或更低。

[0059] 本发明膜的对照层包括固化的丙烯酸酯涂层组合物,其基于包含以下组分的组合物:30-80wt%(优选50-60wt%,特别优选52-58wt%)的三官能低聚物A,0-20wt%(优选5-15wt%,特别优选8-12wt%)的三官能单体B,1-30wt%(优选5-15wt%,特别优选8-12wt%)的双官能单体C以及2-40wt%的着色颜料。本发明膜的对照层可以通过固化包含组分A、B、C和包含着色颜料的组合物来提供。为此,该组合物通过UV辐射、电子束固化(下文称为EBC)或者热进行交联。优选通过EBC进行交联。

[0060] 本发明膜的对照层包括至少一种着色颜料。为了本发明的目的,着色颜料没有限制地包括在油漆和涂料中用作着色剂和/或增光剂的所有着色颜料。着色颜料的实例是金红石形式的二氧化钛("TiO₂",例如得自Kronos的金红石等级),颜料黑(例如,得自Evonik的Printex等级)和本领域技术人员已知的其他着色颜料,例如在Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen[Textbook of coatings]Volume 5(Hans Kittel and Jürgen Spille, Hirzel Verlag(Stuttgart),2003)中所列出的。优选的是,所述着色颜料包括具有最大耐候性的颜料。金红石形式的二氧化钛对于对照层是特别优选的。本发明的重要特征不是颜料的颜色或对照层自身的颜色,但是所得的颜色与刻模层相比不同或有差异。本发明使用的颜料在本发明中用于建立在膜的铭刻之后(即在通过激光消融刻模层之后)在对照层和刻模层之间产生的差异。

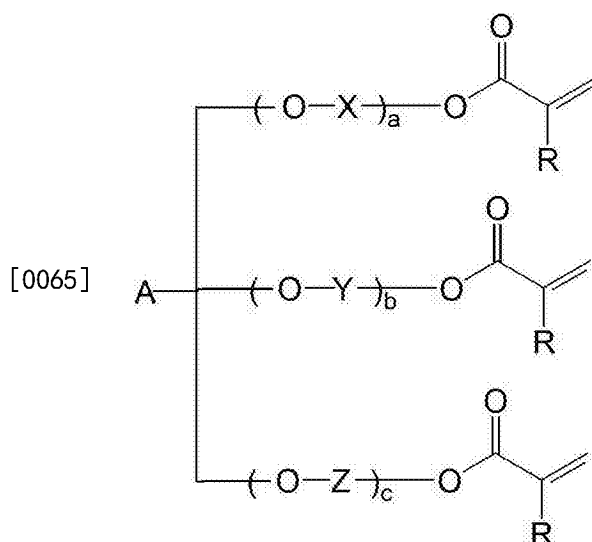
[0061] 所述三官能低聚物A为每分子具有三个不饱和的(甲基)丙烯酸酯单元和数均分子

量 M_n (通过GPC测量,使用聚苯乙烯标样校准)优选为1000-5000g/mol的低聚物, M_n 优选为1400-3600g/mol,优选为1800-2200g/mol,特别优选为1900-2100g/mol。如果分子量 M_n 在所提及的范围内,对于固化的丙烯酸酯涂层组合物的长期耐热性有结果有利的影响,因而可以获得特别尺寸稳定的对照层。

[0062] 在一种优选的实施方式中,所述三官能低聚物A是选自聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯和聚酯三(甲基)丙烯酸酯的组分,其中特别优选聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯。表述(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和它们的混合物。优选的是,所述三官能低聚物A是聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯,特别是聚氨酯三丙烯酸酯。聚氨酯三(甲基)丙烯酸酯是每分子分别具有三个不饱和(甲基)丙烯酸酯基团且具有多个(即至少两个)氨基甲酸酯单元的低聚物。优选的聚氨酯三丙烯酸酯的实例为得自Sartomer的脂族氨基甲酸酯三丙烯酸酯CN9260D75®和CN9278D80®,其中特别优选CN9260D75®。

[0063] 所述三官能单体B每分子包含三个不饱和(甲基)丙烯酸酯单元,在本发明一种优选的实施方式中其分子量为300-1000g/mol,优选350-800g/mol,优选350-600g/mol,特别优选400-450g/mol。组分B优选选自具有通式I的丙氧基化和乙氧基化的甘油三(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化和乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物:

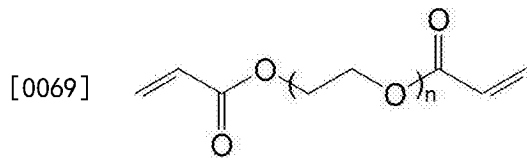
[0064] 式I



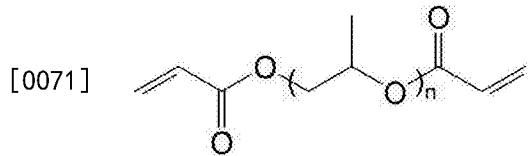
[0066] 其中式I中的R为氢或甲基;A为氢或乙基;X、Y和Z分别相互独立地为亚丙基单元或亚乙基单元;a、b和c分别相互独立地为整数1至4,优选为1-3;a+b+c为3至12的数,优选为3-9。在本发明一种特别优选的实施方式中,X、Y和Z为亚丙基单元。特别优选的是,所述三官能单体是丙氧基化的甘油三丙烯酸酯。如果选择所述三官能单体B使得分子量在上述范围内和/或使得所述单体B被上述式I所覆盖,则组分B也对对照层的耐热性以及因而对激光可刻的膜的耐热性具有有利的影响。

[0067] 所述双官能单体C是每分子具有两个不饱和丙烯酸酯单元的单体。组分C的分子量优选为100-1000g/mol,优选为180-350g/mol,特别优选为220-280g/mol,组分C优选为选自具有通式II的乙二醇二丙烯酸酯和具有通式III的丙二醇二丙烯酸酯或它们的混合物的组分:

[0068] 式II



[0070] 式III



[0072] 其中式II和式III中的n分别相互独立地为整数1-15,优选为1-9,特别优选为2-6和非常优选3或4。在本发明一种特别优选的实施方式中,双官能单体C为二缩三乙二醇二丙烯酸酯。如果选择所述双官能单体C使得分子量被上述范围所覆盖和/或使得所述单体C被上述式II或III所覆盖,则组分C也表现出对对照层的耐热性以及因而对激光可刻的膜的耐热性的有利影响。

[0073] 在本发明一种特别优选的实施方式中,所述对照层基于包含如下组分的组合物:至少一种聚氨酯三丙烯酸酯优选得自Sartomer的CN9260D75®作为组分A,以上给出的具有式I的丙氧基化的甘油三丙烯酸酯作为组分B,二缩三乙二醇二丙烯酸酯作为组分C,和颜料如金红石形式的二氧化钛。

[0074] 在本发明的另一实施方式中,本发明的激光可刻的膜在所述对照层之下具有粘合剂物质层,优选压敏粘合剂物质层。这允许容易地进一步加工该膜,例如在切割或穿孔过程中来得到标签,本发明同样地提供该标签。如果本发明的激光可刻的膜具有粘合剂物质层,穿孔或切割步骤可以用于获得标签,所述标签自身能够直接施用至各种基体,没有任何要求,另外加工形式的这些基体经受另外的涂布步骤。可以使用的压敏粘合剂物质是任何具有高粘附性和高抓持力(grab)的通常粘合剂物质,特别是丙烯酸酯粘合剂物质,如树脂改性的丙烯酸酯粘合剂物质,天然橡胶粘合剂物质和合成橡胶粘合剂物质。

[0075] 有多种可能方式来制备本发明的激光可刻的膜。但是,在一种优选的实施方式中,本发明提供制备激光可刻的标签的方法,该方法包括以下步骤:

[0076] i)提供支持膜;

[0077] ii)施用刻模层至所述支持膜上;

[0078] iii)施用包含组分A、任选的组分B和C以及着色颜料的丙烯酸酯涂层组合物至所述刻模层上;

[0079] iv)固化所述丙烯酸酯涂层组合物,获得对照层;

[0080] v)任选地施用粘合剂组合物至所述对照层上,和使用隔离纸或类似的隔离衬里覆盖所述粘合剂组合物;

[0081] vi)和除去所述支持膜。

[0082] 用于该方法的支持膜(也称为加工衬里)可以包括基于各种材料的常规膜,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。可以使用常规的印刷和涂布工艺来不仅施用刻模层至支持膜上,还施用丙烯酸酯涂层组合物至刻模层上。在本发明一种优选的实施方式中,通过逗点棒(commabar)来施用丙烯酸酯涂层组合物。

[0083] 意料不到的是,已经发现,激光可刻的膜可以通过所描述的方法制备,且包含基于

本发明所述的丙烯酸酯涂层组合物的对照层,该激光可刻的膜与现有技术的已知膜和标签相比具有提高的长期耐热性。所述提高的长期耐热性在抑制膜和标签的边缘翘曲方面是显然的,该膜和标签已经通过粘合剂物质施用至基体,以及在与基体粘结之后在长时间暴露于热时裂开的敏感性降低。意料不到的是,本发明的膜和标签不仅表现出改善的耐热性,还表现出杰出的防篡改性,这是因为尽管它们具有耐热性,但在尝试进行篡改的情况中例如在与基体粘结之后在尝试分离时,它们在对照层的区域破裂。所述破裂以清楚可辨别的裂纹的形式是外表可见的。因此,仅当篡改尝试实际发生时,本发明的标签提供篡改尝试的警告。

实施例

[0084] 下面使用实施例来进一步说明本发明。如果没有相反描述,以下实施例中的所有定量数据为重量份,基于整个组合物。

[0085] 样品的制备

[0086] 为了制备以下实施例1至4的激光可刻的膜的样品,首先在得自SMB的UV柔性版印刷机(flexographic printer)上以15m/min的平幅速度,用得自Flint的Flexocure Gemini(黑色),印刷作为支持背衬膜的厚度为50 μ m的聚酯膜来制备刻模层,其中印刷高度为2-4 μ m。然后通过使用来自IST Metz GmbH水银管源的E 70-2(4)x1 BLK-2-SLC来UV-固化所得到的涂层,制备刻模层。该水银管源在80W/cm操作。

[0087] 为了制备对照层,在实施例中所述的原料在带有水冷却分散体容器(容积1升)和60mm溶解器盘的Dispermat(得自VMA Getzmann的CN10溶解器)中合并,在40 $^{\circ}$ C的温度以8000rpm均匀化20分钟。所得到的组合物以100 μ m的层厚通过刮刀施用至刻模层,在80kGy和240kV通过电子束固化进行交联,得到对照层。

[0088] 由支持背衬膜/刻模层/对照层制成的所得复合材料施用至厚度为40 μ m的丙烯酸酯压敏粘合剂物质,所述丙烯酸酯压敏粘合剂物质在一侧配备有隔离衬里,然后剥离该支持聚酯背衬膜。该压敏粘合剂物质包括由80wt%丙烯酸酯共聚物和20wt%萘烯酚醛树脂组成的树脂改性的丙烯酸酯粘合剂物质。该共聚物通过使47.5wt%的丙烯酸正丁酯、47.5wt%的丙烯酸2-乙基己酯、2wt%的甲基丙烯酸缩水甘油基酯和1wt%的丙烯酸聚合得到。

[0089] 通过使用得自的Rofin的50D Nd:YAG固态激光器,铭刻所得的膜,使其具有测试铭文和条形码,然后再次通过使用该激光器切割该膜,得到3 \times 8cm的标签。

[0090] 测试方法

[0091] 为了确定耐热性和防篡改性,研究分别由实施例1至4的样品获得的5个标签。过程如下:

[0092] 耐热性:

[0093] 避免引入空气的情况下将激光标签与厚度为1mm的钢板粘结,该钢板的整个表面涂布有得自Kansai Paint(KINO 1210TW-2)的溶剂基丙烯酸酯涂料(透明涂料)。在室温约24小时的等待时间之后,将样品在150 $^{\circ}$ C放置储存2300小时的时间。

[0094] 在储存时间结束时,检查样品的边缘翘曲(标签的边缘与基体的分离,以mm计,从标签的边缘测量)和标签上裂纹的数量。也测量样品的收缩率(以初始粘结区域的百分数计)。

- [0095] 结果以5个样品的平均值描述,并分类为分值1-6。
- [0096] 本发明中值1表示边缘翘曲小于0.1mm,收缩率小于0.5%,无可见裂纹;
- [0097] 值2表示边缘翘曲小于0.5mm,收缩率小于5%,无可见裂纹,但是边缘翘曲、收缩率和/或裂纹的程度显著大于值“1”没有获得的;
- [0098] 值3表示边缘翘曲小于2.0mm,收缩率小于5%,可见至多2个裂纹,但是边缘翘曲、收缩率和/或裂纹的程度显著大于值“2”没有获得的;
- [0099] 值4表示边缘翘曲小于5.0mm,收缩率小于10%,可见至多5个裂纹,但是边缘翘曲、收缩率和/或裂纹的程度显著大于值“3”没有获得的;
- [0100] 值5表示标签完全与基体分离(最大翘曲)和收缩率为10%或更大,和可见至多10个裂纹;
- [0101] 值6表示标签完全与基体分离(最大翘曲)和收缩率为10%或更大,和可见超过10个裂纹。
- [0102] 防篡改改性:
- [0103] 防篡改改性(“篡改证据”)测试检查样品在避免引入空气的情况中与厚度1mm的钢板粘结后样品破坏的容易性,该钢板的整个表面涂布有得自Kansai Paint(KINO 1210TW-2)的透明涂料。在该测试中,在样品在避免引入空气的情况中与钢板粘结之后并经24小时的等待时间之后,尝试将其从基体上剥离。由该激光标签材料提供的防篡改改性分类为4个等级(“1”至“4”)。该测试确定将安全标签无损坏地从基材剥离所要求的辅助方式。在本申请中“损坏”表述标签破裂,在对照层中出现裂纹。
- [0104] 等级4的值表示标签可以无损坏地手工地剥离,不需要另外的辅助方式;因而,防篡改改性是不合适的;
- [0105] 等级3的值表示标签不能够无损坏地手工地剥离,但是其可以借助于尖锐的金属刀片剥离;因而,防篡改改性同样是不合适的;
- [0106] 等级2的值表示即使借助于尖锐的金属刀片作为唯一的另外辅助方式,标签不能够无损坏地剥离;但是,其能够通过使用异丙醇作为溶剂与尖锐的金属刀片组合无损坏地剥离;防篡改改性归类为适当的;
- [0107] 等级1的值表示即使通过使用异丙醇作为溶剂与尖锐的金属刀片组合,标签也不能够无损坏地剥离;在这种情形中防篡改改性归类为优良。

[0108] 实施例1

[0109]

60 份	Ebecryl 284®	双官能氨基甲酸酯丙烯酸酯(低聚物), 得自 Cytec (包含约 12% HDDA), M_n 1200 g/mol
4 份	Laromer HDDA®	双官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 BASF 己二醇二丙烯酸酯, M_n 226 g/mol
11 份	SR272®	双官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 Sartomer 二缩三乙二醇二丙烯酸酯, M_n 258 g/mol
25 份	Kronos 2160®	二氧化钛

[0110] 实施例2

[0111]

- 56 份 Genomer G4312® 三官能氨基甲酸酯丙烯酸酯(低聚物), 得自 Rahn, M_n 1200 g/mol
- 10 份 SR 350® 三官能甲基丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 Sartomer 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, M_n 338 g/mol
- 8 份 SR 306® 双官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 Sartomer 二缩三丙二醇二丙烯酸酯, M_n 300 g/mol
- 25 份 Kronos 2160® 二氧化钛

[0112] 实施例3

[0113] 70份PEA 03-849®三官能聚酯丙烯酸酯(低聚物), 得自Rahn, M_n 1700g/mol[0114] 5份SR 272®双官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自Sartomer二缩三乙二醇二丙烯酸酯, M_n 258g/mol

[0115] 25份Kronos 2160®二氧化钛

[0116] 实施例4

- 55 份 CN 9260® 三官能氨基甲酸酯丙烯酸酯(低聚物), 得自 Sartomer, M_n 2000 g/mol
- 10 份 SR9020® 三官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 Sartomer 丙氧基化的甘油三丙烯酸酯, M_n 428 g/mol
- 10 份 SR 272® 双官能丙烯酸酯(反应性稀释剂), 得自 Sartomer 二缩三乙二醇二丙烯酸酯, M_n 258 g/mol
- 25 份 Kronos 2160® 二氧化钛

[0119] 结果

[0120]

测试方法	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
耐热性	4	2	1	1
防篡改改性	3	2	2	1

[0121] 本发明的样品(实施例2、3和4)表现出在长时间内的优异耐热性以及适合于良好的防篡改改性。与此相反,使用双官能氨基甲酸酯丙烯酸酯作为低聚物导致显著差的耐热性和不合适的防篡改改性(实施例1)。

[0122] 使用凝胶渗透色谱(GPC)来确定数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 。使用的洗脱剂包括具有0.1体积%三氟乙酸的THF(四氢呋喃)。测量在25°C进行。使用的预备柱包括PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8.0mm x 50mm。使用的分离柱包括PSS-SDV, 5 μ , 10^3 , 10^5 和 10^6 , 其中在每种情形中ID 8.0mm x 300mm。样品浓度为4g/l, 流速为1.0ml/min。相对于聚苯乙烯标样进行测量。