



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307726 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201080006605. 1

B32B 27/36(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

09001477. 0 2009. 02. 04 EP

09011959. 5 2009. 09. 19 EP

US 5944356 A, 1999. 08. 31, 说明书第2栏第5-46行, 第6栏第52-61行, 第7栏第39-50行和图12.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 04

CN 101142089 A, 2008. 03. 12, 说明书全文.

CN 1894108 A, 2007. 01. 10, 说明书全文.

EP 1852270 A1, 2007. 11. 07,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/000409 2010. 01. 23

审查员 崔海星

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/089035 DE 2010. 08. 12

(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 H. 普德莱纳 M-C. 耶西尔达格

G. 特齐奥瓦拉斯 J. 尼克尔

K. 迈耶

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

B32B 27/18(2006. 01)

B32B 27/20(2006. 01)

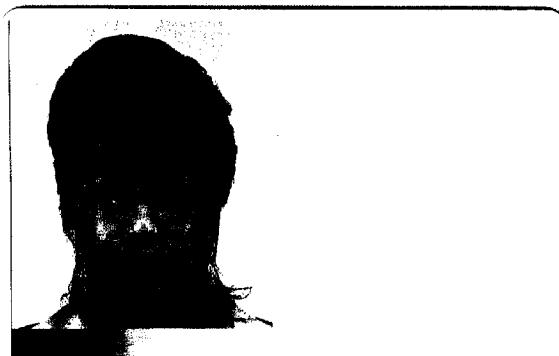
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

具有改进的激光蚀刻性的用于身份证明文件的层结构和膜

(57) 摘要

本发明涉及具有改进的激光蚀刻性的层结构, 涉及共挤出膜形式的层结构的特殊实例, 和涉及包括该层状结构的安全性文件, 优选身份证明文件。



1. 层结构,其包括:

- 含有至少一种热塑性塑料的至少一个层,和
- 含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的至少一个层,

其特征在于,所述含有至少一种热塑性塑料的层不含激光敏感添加剂,所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层具有 5-30 μm 的层厚度,并且所述黑色颜料是以 40-180 ppm 的量存在于该层中。

2. 根据权利要求 1 的层结构,其特征在于所述激光敏感添加剂是炭黑。

3. 根据权利要求 1 或 2 的层结构,其特征在于所述含有至少一种热塑性塑料的至少一个层含有作为填料的至少一种白色颜料。

4. 根据权利要求 3 的层结构,其特征在于白色颜料是二氧化钛,二氧化锆或硫酸钡。

5. 根据权利要求 1 或 2 的层结构,其特征在于在各层中的热塑性塑料彼此独立地是选自下列这些中的至少一种热塑性塑料:烯属不饱和单体的聚合物和 / 或双官能反应性化合物的缩聚产物。

6. 根据权利要求 1 或 2 的层结构,其特征在于包括含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的另一层,该另一层具有 5-30 μm 的层厚度和含有 40-180 ppm 的激光敏感添加剂,其中所述含有至少一种热塑性塑料的层被排列在所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层和所述含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的另一层之间。

7. 根据权利要求 6 的层结构,其特征在于所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层和 / 或所述含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的另一层以及所述含有至少一种热塑性塑料的层是利用共挤出来生产的。

8. 根据权利要求 6 的层结构,其特征在于所述激光敏感添加剂是以 50-160 ppm 的量存在于所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层和 / 或所述含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的另一层中。

9. 含有根据权利要求 1-8 中任一项的层结构的安全文件。

10. 共挤出膜,其包括:

- 含有至少一种热塑性塑料的至少一个层,和
- 含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的至少一个层,

其特征在于所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层具有 5-30 μm 的层厚度并且激光敏感添加剂是以 40-180 ppm 的量存在于该层中。

11. 根据权利要求 10 的共挤出膜,其特征在于该膜包括含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的两个层,这两层具有 5-30 μm 的层厚度和含有 40-180 ppm 的激光敏感添加剂,其中含有至少一种热塑性塑料的层设置在含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的两层之间。

12. 根据权利要求 10 或 11 的共挤出膜,其特征在于含有至少一种热塑性塑料的层中含有作为填料的至少一种白色颜料。

具有改进的激光蚀刻性的用于身份证明文件的层结构和膜

[0001] 本发明涉及具有改进的激光蚀刻性的层结构,涉及共挤出膜形式的层结构的特殊实施方式,和涉及包括该层结构的安全文件,优选身份证明文件。

[0002] 利用激光蚀刻法刻写塑料薄膜是在膜复合材料的生产中的重要步骤。该膜复合材料主要用于例如安全文件,尤其身份证明文件如护照,证件,身份证或信用卡。利用激光蚀刻法对卡片进行的黑/白个人化,即加载文字或图像如黑白照片,一般是已知的。利用激光蚀刻所实现的个人化的特征一般在于其高防伪安全性。在卡片的内部中形成(文本)图像,这样不可能除去该(文本)图像和产生新的(文本)图像。将卡片分成它们的各单层以便到达激光层的方法例如对于完全由聚碳酸酯制造的卡片是不可能的。

[0003] 在安全文件尤其身份证明文件的个人化中,更多地需要改进的清晰度和分辨率。

[0004] EP 190 997 A2 描述了用于激光蚀刻的各种无机或有机颜料,其用量是 0.001-10 重量 % (10-100000 重量 ppm),优选 0.01-3 重量 % (100-30000 重量 ppm)。在举例来描述的实施方案中,颜料的用量是 1.8 重量 % (18000 重量 ppm)。当如此高浓度的激光敏感性颜料用于激光蚀刻时,将会有以下问题:在激光刻写层中的聚结物会在激光蚀刻过程中导致所谓的“烧斑”,即厚的黑点,因此显著地损害了所要刻写的文字或图像的质量。另外,尤其当使用黑色颜料时,如此高浓度会导致基础材料的明显灰色化,从而使所要刻写的文字或图像的对比度变差,并且因此也使其清晰度和分辨率变差。

[0005] EP 232 502 A2 描述了炭黑作为黑色颜料用于 PVC 型身份证的激光蚀刻的用途。炭黑的用量是 0.1-20 g/100 kg 的 PVC 粉末 (1-200 重量 ppm),优选的用量是 0.6 g/100 kg 的 PVC 粉末 (6 重量 ppm)。对于高的炭黑浓度,上述问题也会存在。然而,对于优选的低炭黑浓度,所刻写的文字或图像的清晰度和分辨率不是最佳的,因此应加以改进。

[0006] 在 EP 1 056 041 A2 中,已经描述了通过将含有激光敏感添加剂的层制得尽可能薄(即比 50 μ m 薄),可以改进多层式身份证中激光蚀刻的清晰度和分辨率。EP 1 056 041 A2 没有指出所使用添加剂的浓度的可能影响。在唯一的实施例,使用了 200 ppm 的用量的炭黑,以漆组合物为基础计,其在干燥之后导致在干燥层中显著更高的浓度。描述在 EP 1 056 041 A2 中的实施方案再次具有聚结物形成和基础材料的增大灰色化的缺点,结果使所刻写的文字或图像的清晰度和分辨率并非最佳,因此应加以改进。

[0007] JP 2007-210166 描述了聚碳酸酯制的三层、可激光刻写的共挤出膜,其中全部三层必须一定含有激光敏感添加剂。然而,激光敏感添加剂在全部三层中的存在会引起对比度受损害,因此导致所要刻写的文字或图像的清晰度和分辨率同样不是最佳,和因此应加以改进。

[0008] 因此,仍然需要对为使安全文件、尤其是身份证明文件个人化而利用激光蚀刻法所引入的文字或图像的清晰度和分辨率进行改进,但不必因遭受基础材料的增大灰色化所引起的差色彩效应的缺点。

[0009] 本发明的目的因此是提供一种层结构,它适合于利用激光蚀刻法对安全文件、尤其身份证明文件进行的个人化激光铭刻,并且在其中可使利用激光蚀刻法获得的文字或图像具有与已知系统相比更好的清晰度和分辨率,同时不必遭受因为基础材料的增大灰色化

所引起的差色彩效应的缺点。

[0010] 令人吃惊地已经发现,在层结构(该层结构包括含有至少一种热塑性塑料和 40 — 180 ppm 的含量的至少一种激光敏感添加剂的、具有 5-30 μm 的层厚度的至少一个层)的激光蚀刻时,能够获得这种改进的清晰度和分辨率,但没有因为基础材料的增大灰色化而形成差的色彩效应。该层的合适载体是含有至少一种热塑性塑料的另一层。

[0011] 本发明因此提供层结构,其包括:

[0012] - 含有至少一种热塑性塑料的至少一个层,和

[0013] - 含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的至少一个层,

[0014] 其特征在于,所述含有至少一种热塑性塑料的层不含激光敏感添加剂,且所述含有至少一种热塑性塑料和作为激光敏感添加剂的至少一种黑色颜料的层具有 5-30 μm 的层厚度,以及作为激光敏感添加剂的黑色颜料在该层中的含量为 40-180 ppm。

[0015] 在本发明的范围内,ppm 被理解为指重量 ppm,除非另外说明。

[0016] 根据本发明选择的层厚度和激光敏感添加剂的量一方面导致足够的透明度,和然而另一方面导致对于激光能量的足够的吸收中心,并且因此提供了具有改进质量(即清晰度和分辨率)的利用激光蚀刻法所进行蚀刻的可能性。

[0017] 利用激光蚀刻法进行的对塑料薄膜的铭刻在本领域中以及在下文中被简称作激光铭刻。因此,在下文中术语“激光铭刻”被理解为利用激光蚀刻法进行铭刻。激光蚀刻的方法是所属技术领域的专业人员已知的,并且不与利用激光印刷机所进行的印刷混淆。

[0018] 合适的激光敏感添加剂是,例如,所谓的激光标记添加剂,即由在所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构成的那些添加剂。此类激光标记添加剂和它们在模塑组合物中的用途已描述在例如 WO-A 2004/50766 和 WO-A 2004/50767 中,并且以商品名称 Micabs[®] 由 DSM 公司销售。适合作为激光敏感添加剂的其它吸收剂是炭黑,以及含磷的锡/铜混合氧化物,例如已描述在 WO-A 2006/042714 中。

[0019] 优选的是用于在亮背景上的暗激光蚀刻铭刻的激光敏感添加剂。在本发明的范围内的特别优选的激光敏感添加剂是黑色颜料。更特别优选的激光敏感添加剂是炭黑。

[0020] 激光敏感添加剂的粒度优选是在 100 nm-10 μm 范围内,特别有利的是在 50 nm-2 μm 范围内。

[0021] 含有至少一种热塑性塑料的层及含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层中的热塑性塑料能够优选是选自于烯属不饱和单体的聚合物和/或双官能反应性化合物的缩聚产物和/或双官能反应性化合物的加聚产物的至少一种热塑性塑料。对于特定应用,有利的和因此优选的是使用透明的热塑性塑料。含有至少一种热塑性塑料的层及含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层中的热塑性塑料能够是相同的或不同的。

[0022] 特别合适的热塑性塑料是以二酚为基础的聚碳酸酯或共聚碳酸酯,聚丙烯酸酯或共聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或共聚甲基丙烯酸酯,例如和优选聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),用苯乙烯形成的聚合物或共聚物,例如和优选聚苯乙烯(PS)或聚苯乙烯-丙烯腈(SAN),热塑性聚氨酯,以及聚烯烃,例如和优选聚丙烯型或以环烯烃为基础的聚烯烃(例

如 TOPAS[®], Hoechst), 对苯二甲酸的缩聚或共缩聚产物, 例如和优选聚或共聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET 或 CoPET), 二醇改性 PET (PETG), 二醇改性的聚或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯 (PCTG) 或聚或共聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT 或 CoPBT), 萘二甲酸的缩聚或共缩聚产物, 例如和优选聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN), 至少一种环烷基二甲酸的缩聚或共缩聚产物, 例如和优选聚环己烷二甲酸环己烷二甲醇酯 (PCCD), 聚砜 (PSU), 或上述热塑性塑料的混合物。

[0023] 优选的热塑性塑料是聚碳酸酯或共聚碳酸酯或含有至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯的共混物。特别优选的是含有至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯以及对苯二甲酸、萘二甲酸或环烷基二甲酸 (优选环己烷二甲酸) 的至少一种缩聚或共缩聚产物的共混物。更特别优选的是聚碳酸酯或共聚碳酸酯, 它们具有 500-100000, 优选 10000-80000, 特别优选 15000-40000 的平均分子量 M_w , 或它们与具有 10000-200000, 优选 26000-120000 的平均分子量 M_w 的对苯二甲酸的至少一种缩聚或共缩聚产物所形成的共混物。

[0024] 在本发明的优选实施方案中, 聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯适合作为对苯二甲酸的缩聚或共缩聚产物。合适的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯是, 例如, 从芳族二羧酸或它们的反应活性衍生物 (如二甲酯或酸酐) 与脂族、脂环族或芳脂族二醇形成的反应产物, 以及这些反应产物的混合物。

[0025] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯能够由已知方法从对苯二甲酸 (或其反应活性衍生物) 和具有 2 到 10 个碳原子的脂族或脂环族二醇制备 (Kunststoff-Handbuch, Vol. VIII, 第 695 页起, Karl-Hanser-Verlag, München 1973)。

[0026] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯含有至少 80 mol%、优选 90 mol% 对苯二甲酸基, 以二羧酸组分为基础计, 和至少 80 mol%、优选至少 90 mol% 乙二醇和 / 或 1,4- 丁二醇和 / 或 1,4- 环己烷二甲醇基, 以二醇组分为基础计。

[0027] 除对苯二甲酸基团之外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯能够含有至多 20 mol% 的具有 8-14 个碳原子的其它芳族二羧酸或具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸的基团, 例如, 邻苯二甲酸, 间苯二甲酸, 萘-2,6-二甲酸, 4,4'-二苯基二甲酸, 琥珀酸, 己二酸, 癸二酸, 壬二酸, 环己烷二乙酸的基团。

[0028] 除乙二醇和 1,4- 丁二醇基团之外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯能够含有至多 80 mol% 的具有 3-12 个碳原子的其它脂族二醇或具有 6-21 个碳原子的脂环族二醇的基团, 例如 1,3- 丙二醇, 2- 乙基-1,3- 丙二醇, 新戊二醇, 1,5- 戊二醇, 1,6- 己二醇, 环己烷-1,4- 二甲醇, 3- 甲基-2,4- 戊二醇, 2- 甲基-2,4- 戊二醇, 2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇和 2- 乙基-1,6- 己二醇, 2,2- 二乙基-1,3- 丙二醇, 2,5- 己二醇, 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-(3- β - 羟基乙氧基苯基)- 丙烷和 2,2- 双-(4- 羟基丙氧基苯基)- 丙烷的基团 (参见 DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932)。

[0029] 聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯能够通过引入相对少量的 3 元或 4 元醇或 3 元或 4 元羧酸而支化, 按照例如在 DE-OS 19 00 270 和 US-PS 3 692 744 中所述。优选的支化剂的例子是苯均三酸, 偏苯三酸, 三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷和戊四醇。

[0030] 优选使用不超过 1 mol% 的支化剂, 以酸组分为基础计。

[0031] 仅从对苯二甲酸和其反应活性衍生物 (例如其二烷基酯类) 和乙二醇和 / 或

1,4-丁二醇和 / 或 1,4-环己烷二甲醇基团制备的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯以及这些聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的混合物是特别优选的。

[0032] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯也可以是共聚酯,它们是从至少两种的上述酸组分和 / 或从至少两种的上述醇组分制备的;特别优选的共聚酯是聚对苯二甲酸(乙二醇/1,4-丁二醇)酯。

[0033] 优选用作组分的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯具有约 0.4-1.5 dl/g,优选 0.5-1.3 dl/g 的特性粘度,在各情况下在 25℃下在苯酚/邻二氯苯(1:1 重量份)中测量。

[0034] 在本发明的特别优选的实施方案中,至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯与对苯二甲酸的至少一种缩聚物或共缩聚物的共混物是至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物。聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的这种共混物能够优选是含有 1-90 重量%聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 99-10 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,优选是含有 1-90 重量%聚碳酸酯和 99-10 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,其中各量的总和是 100 重量%。聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的这种共混物能够特别优选是含有 20-85 重量%聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 80-15 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,优选是含有 20-85 重量%聚碳酸酯和 80-15 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,其中各量的总和是 100 重量%。聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的这种共混物能够更特别优选是含有 35-80 重量%聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 65-20 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯或共聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,优选是含有 35-80 重量%聚碳酸酯和 65-20 重量%聚对苯二甲酸丁二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的共混物,其中各量的总和是 100 重量%。在更特别优选的实施方案中,该共混物能够是聚碳酸酯和二醇改性聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯的在上述组成范围内的那些共混物。

[0035] 在优选的实施方案中,合适的聚碳酸酯或共聚碳酸酯尤其是芳族的聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0036] 聚碳酸酯或共聚碳酸酯能够是按照已知方式线性或支化的。

[0037] 这些聚碳酸酯的制备能够是按照已知的方式从双酚,碳酸衍生物,任选的链终止剂和任选的支化剂进行。关于聚碳酸酯的制备的详细情况已经在约 40 年来的许多专利说明书中进行描述。举例来说,这里仅仅参考 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER

AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, 第 648-718 页和最后还有 Dres. U. Grigo, K. Kirchner 和 P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, 第 117-299 页。

[0038] 合适的双酚能够是,例如,通式 (I) 的二羟基芳基化合物:

[0039] HO-Z-OH (I)

[0040] 其中 Z 是具有 6-34 个碳原子的芳族基团,其能够含有一个或多个任选取代的芳环和脂族或脂环族基团或烷基芳基或杂原子作为桥连单元。

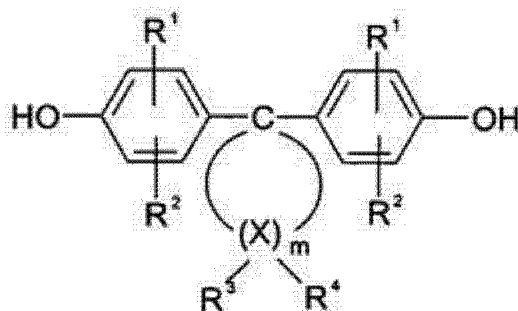
[0041] 合适二羟基芳基化合物的例子是:二羟基苯,二羟基联苯,双-(羟苯基)-链烷烃,双-(羟苯基)-环烷烃,双-(羟苯基)-芳基化合物,双-(羟苯基)醚,双-(羟苯基)酮,双-(羟苯基)硫醚,双-(羟苯基)砜,双-(羟苯基)-亚砜,1,1'-双-(羟苯基)-二异丙苯,以及它们的环上烷基化和环上卤代的化合物。

[0042] 这些和其它合适的二羟基芳基化合物已描述在例如 DE-A 3 832 396,FR-A 1 561 518,描述在 H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 第 28 页起; 第 102 页起和在 D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 第 72 页起中。

[0043] 优选的二羟基芳基化合物是,例如,间苯二酚,4,4'-二羟基联苯,双-(4-羟苯基)-甲烷,双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-甲烷,双-(4-羟苯基)-二苯甲烷,1,1-双-(4-羟苯基)-1-苯基-乙烷,1,1-双-(4-羟苯基)-1-(1-萘基)-乙烷,1,1-双-(4-羟苯基)-1-(2-萘基)-乙烷,2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷,2,2-双-(3-甲基-4-羟苯基)-丙烷,2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-丙烷,2,2-双-(4-羟苯基)-1-苯基-丙烷,2,2-双-(4-羟苯基)-六氟-丙烷,2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基-丁烷,2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷,1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷,1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-环己烷,1,1-双-(4-羟苯基)-4-甲基-环己烷,1,3-双-[2-(4-羟苯基)-2-丙基]-苯,1,1'-双-(4-羟苯基)-3-二异丙基-苯,1,1'-双-(4-羟苯基)-4-二异丙基-苯,1,3-双-[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]-苯,双-(4-羟苯基)醚,双-(4-羟苯基)硫化物,双-(4-羟苯基)-砜,双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-砜和 2,2',3,3'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-[1H-茚]-5,5'-二醇或

[0044] 通式 (Ia) 的二羟基二苯基环烷烃类:

[0045]



(Ia)

[0046] 其中

[0047] R^1 和 R^2 彼此独立地表示氢, 卤素, 优选氯或溴, C_1-C_8 -烷基, C_5-C_6 -环烷基, C_6-C_{10} -芳基, 优选苯基, 和 C_7-C_{12} -芳烷基, 优选苯基- C_1-C_4 -烷基, 尤其苄基,

[0048] m 表示4到7的整数, 优选4或5,

[0049] R^3 和 R^4 能够对于各 X 来单独选择, 并且彼此独立地表示氢或 C_1-C_6 -烷基, 和

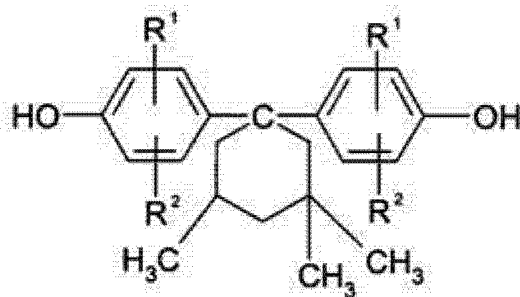
[0050] X 表示碳,

[0051] 前提条件是, 在至少一个原子 X 上, R^3 和 R^4 同时表示烷基。在通式(Ia)中, 优选在一个或两个 X 原子上, 尤其只在一个 X 原子上 R^3 和 R^4 同时是烷基。

[0052] 在通式(Ia)中基团 R^3 和 R^4 的优选烷基是甲基。在二苯基取代的碳原子(C-1)的 α -位上的 X 原子优选未被二烷基取代, 但是相反在C-1的 β 位上的烷基二取代是优选的。

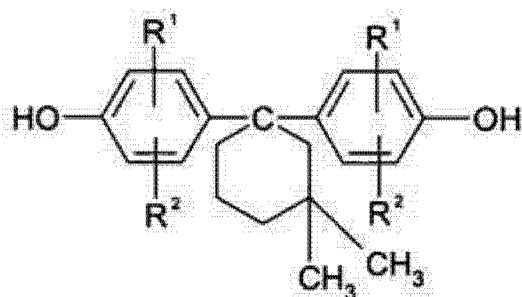
[0053] 通式(Ia)的特别优选的二羟基二苯基环烷烃是在脂环族基团中具有5个和6个环中碳原子 X 的那些(在通式(Ia)中 $m=4$ 或5), 例如通式(Ia-1)至(Ia-3)的双酚:

[0054]

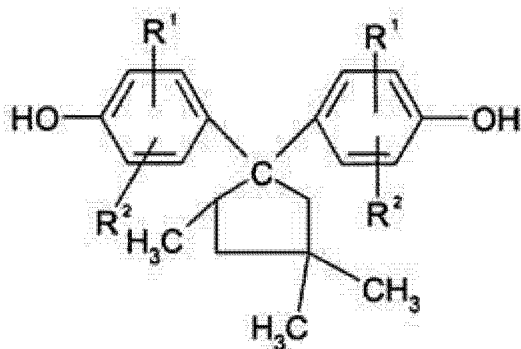


(Ia-1)

[0055]



(Ia-2)



(Ia-3)

[0057] 通式 (Ia) 的更特别优选的二羟基苯基环烷烃是 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (通式 (Ia-1), 其中 R^1 和 R^2 是 H)。

[0058] 此类聚碳酸酯能够根据 EP-A 359 953 从通式 (Ia) 的二羟基二苯基环烷烃类制备。

[0059] 特别优选的二羟基芳基化合物是间苯二酚, 4,4'-二羟基联苯, 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。

[0060] 更特别优选的二羟基芳基化合物是 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷。

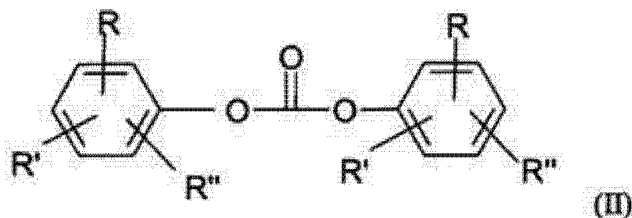
[0061] 既可以使用一种二羟基芳基化合物形成均聚碳酸酯, 也可以使用不同的二羟基芳基化合物形成共聚碳酸酯。既可以使用通式 (I) 或 (Ia) 的一种二羟基芳基化合物形成均聚碳酸酯, 也可以使用通式 (I) 和 / 或 (Ia) 的多种二羟基芳基化合物形成共聚碳酸酯。所述不同的二羟基芳基化合物能够以无规和嵌段方式彼此连接在一起。对于从通式 (I) 和 (Ia) 的二羟基芳基化合物得到的共聚碳酸酯, 通式 (Ia) 的二羟基芳基化合物与任选使用的通式 (I) 的其它二羟基芳基化合物的摩尔比率优选是在 99 mol% 的 (Ia) 对 1 mol% 的 (I) 和 2 mol% 的 (Ia) 对 98 mol% 的 (I) 之间, 优选在 99 mol% 的 (Ia) 对 1 mol% 的 (I) 和 10 mol% 的 (Ia) 对 90 mol% 的 (I) 之间, 尤其是在 99 mol% 的 (Ia) 对 1 mol% 的 (I) 和

30 mol% 的 (Ia) 对 70 mol% 的 (I) 之间。

[0062] 更特别优选的共聚碳酸酯能够通过使用 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和通式 (Ia) 和 (I) 的 2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷来制备。

[0063] 合适的碳酸衍生物能够是,例如,通式 (II) 的碳酸二芳基酯:

[0064]



[0065] 其中

[0066] R, R' 和 R'' 相同或不同,且彼此独立地表示氢,线性或支化 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或 C₆-C₃₄-芳基, R 此外也能够表示 -COO-R''', 其中 R''' 表示氢,线性或支化 C₁-C₃₄-烷基, C₇-C₃₄-烷基芳基或 C₆-C₃₄-芳基。

[0067] 优选的碳酸二芳基酯例如是碳酸二苯酯,碳酸甲基苯基/苯基酯和碳酸二(甲基苯基)酯,碳酸 4-乙基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-乙基苯基)酯,碳酸 4-正丙基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-正丙基苯基)酯,碳酸 4-异丙基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-异丙基苯基)酯,碳酸 4-正丁基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-正丁基苯基)酯,碳酸 4-异丁基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-异丁基苯基)酯,碳酸 4-叔丁基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯,碳酸 4-正戊基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-正戊基苯基)酯,碳酸 4-正己基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-正己基苯基)酯,碳酸 4-异辛基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-异辛基苯基)酯,碳酸 4-正壬基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-正壬基苯基)酯,碳酸 4-环己基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-环己基苯基)酯,碳酸 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基/苯基酯,碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯,碳酸联苯-4-基/苯基酯,碳酸二-(联苯-4-基)酯,碳酸 4-(1-萘基)-苯基/苯基酯,碳酸 4-(2-萘基)-苯基/苯基酯,碳酸二-[4-(1-萘基)-苯基]酯,碳酸二-[4-(2-萘基)苯基]酯,碳酸 4-苯氧基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-苯氧基苯基)酯,碳酸 3-十五烷基苯基/苯基酯,碳酸二-(3-十五烷基苯基)酯,碳酸 4-三苯基甲基/苯基酯,碳酸二-(4-三苯基甲基苯基)酯,碳酸(水杨酸甲酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸甲酯)酯,碳酸(水杨酸乙酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸乙酯)酯,碳酸(水杨酸正丙基酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸正丙基酯)酯,碳酸(水杨酸异丙基酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸异丙基酯)酯,碳酸(水杨酸正丁基酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸正丁基酯)酯,碳酸(水杨酸异丁基酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸异丁基酯)酯,碳酸(水杨酸叔丁基酯)(苯基)酯,碳酸二-(水杨酸叔丁基酯)酯,碳酸二-(水杨酸苯基酯)酯和碳酸二-(水杨酸苄基酯)酯。

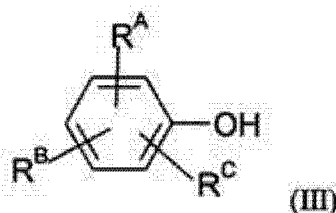
[0068] 特别优选的二芳基化合物是碳酸二苯基酯,碳酸 4-叔丁基苯基/苯基酯,碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯,碳酸联苯-4-基/苯基酯,碳酸二-(联苯-4-基)酯,碳酸 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基/苯基酯,碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯和碳酸二-(水杨酸甲酯)酯。

[0069] 碳酸二苯基酯是更特别优选的。

[0070] 既可以使用一种碳酸二芳基酯,又可以使用不同的碳酸二芳基酯。

[0071] 另外,为了控制或改性端基,例如,还没有用于所使用的碳酸二芳基酯的制备中的一种或多种单羟基芳基化合物可以用作链终止剂。此类化合物能够是通式 (III) 的那些:

[0072]



[0073] 其中

[0074] R^A 表示线性或支化 C_1-C_{34} -烷基, C_7-C_{34} -烷基芳基, C_6-C_{34} -芳基或 $-COO-R^D$, 其中 R^D 表示氢, 线性或支化 C_1-C_{34} -烷基, C_7-C_{34} -烷基芳基或 C_6-C_{34} -芳基, 和

[0075] R^B , R^C 相同或不同, 并且彼此独立地表示氢, 线性或支化 C_1-C_{34} -烷基, C_7-C_{34} -烷基芳基或 C_6-C_{34} -芳基。

[0076] 此类单羟基芳基化合物是例如 1-、2- 或 3- 甲基苯酚, 2, 4- 二甲基苯酚, 4- 乙基苯酚, 4- 正丙基苯酚, 4- 异丙基苯酚, 4- 正丁基苯酚, 4- 异丁基苯酚, 4- 叔丁基苯酚, 4- 正戊基苯酚, 4- 正己基苯酚, 4- 异辛基苯酚, 4- 正壬基苯酚, 3- 十五烷基苯酚, 4- 环己基苯酚, 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚, 4- 苯基苯酚, 4- 苯氧基苯酚, 4-(1-萘基)-苯酚, 4-(2-萘基)-苯酚, 4- 三苯基甲基苯酚, 水杨酸甲酯, 水杨酸乙酯, 水杨酸正丙酯, 水杨酸异丙酯, 水杨酸正丁酯, 水杨酸异丁酯, 水杨酸叔丁酯, 水杨酸苯酯和水杨酸苄酯。

[0077] 4- 叔丁基苯酚, 4- 异辛基苯酚和 3- 十五烷基苯酚是优选的。

[0078] 合适的支化剂能够是具有三个和更多个官能团的化合物, 优选具有三个或三个以上羟基的那些化合物。

[0079] 具有三个或三个以上酚羟基的合适化合物是, 例如, 均苯三酚, 4, 6- 二甲基-2, 4, 6- 三-(4-羟苯基)-庚-2-烯, 4, 6- 二甲基-2, 4, 6- 三-(4-羟苯基)-庚烷, 1, 3, 5- 三-(4-羟苯基)-苯, 1, 1, 1- 三-(4-羟苯基)-乙烷, 三-(4-羟苯基)-苯基甲烷, 2, 2- 双-(4, 4- 双-(4-羟苯基)-环己基)-丙烷, 2, 4- 双-(4-羟苯基-异丙基)-苯酚和四-(4-羟苯基)-甲烷。

[0080] 具有三个或更多个官能团的其它合适化合物是, 例如, 2, 4- 二羟基苯甲酸, 苯均三酸(三酐), 氰尿酸三氯和 3, 3- 双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶。

[0081] 优选的支化剂是 3, 3- 双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶和 1, 1, 1- 三-(4-羟苯基)-乙烷。

[0082] 含有至少一种热塑性塑料的至少一个层能够另外包括至少一种填料。该填料优选是至少一种着色颜料和/或用于产生加填料的层的半透明性的至少一种其它填料, 特别优选白色颜料, 更特别优选二氧化钛, 二氧化锆或硫酸钡, 在优选的实施方案中是二氧化钛。

[0083] 含有至少一种热塑性塑料的层用至少一种此类填料填充改进了所引入的铭刻文字或图像的可视性, 从而使改进的清晰度和分辨率的感觉也进一步提高。

[0084] 在塑料薄膜被成形(这例如通过挤出或共挤出来进行)之前, 所提到的填料优选是以 2-45 重量%, 特别优选 5-30 重量%的量被添加到热塑性塑料中, 以填料和热塑性塑料

的总重量为基础计。

[0085] 除了含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的第一层之外,根据本发明的层结构还包括含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的至少另一层(优选第二层),后者具有 5-30 μm 的层厚度和含有 40-180 ppm 的激光敏感添加剂,其中所述含有至少一种热塑性塑料和任选的至少一种填料的层被排列在含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的所述两层之间。

[0086] 所述含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的一层或多层优选具有 8-25 μm 的层厚度。

[0087] 激光敏感添加剂优选以 50-160 ppm 的量,特别优选以 60-150 ppm 的量,更特别优选以 60-100 ppm 的量存在于含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层中。

[0088] 含有至少一种热塑性塑料和任选的至少一种填料的层能够优选具有 30 μm -375 μm ,特别优选 50 μm -250 μm 和更特别优选 75 μm -200 μm 的层厚度。

[0089] 根据本发明的层结构能够例如和优选利用所含的层的共挤出、所含的层的层压或挤出层压,即将含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层挤出涂覆到含有至少一种热塑性塑料和任选的至少一种填料的预制层上,来生产。各种共挤出和挤出涂覆是优选的。利用共挤出进行生产是更特别优选的。

[0090] 利用共挤出生产的膜代表了根据本发明的层结构的特别优选的实施方案并且同样是本发明的主题。

[0091] 因此,本发明提供共挤出膜,它包括:

[0092] - 含有至少一种热塑性塑料的至少一个层,和

[0093] - 含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的至少一个层,

[0094] 其特征在于含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层具有 5-30 μm 的层厚度,并且激光敏感添加剂是以 40-180 ppm 的量存在于该层中。

[0095] 优选的实施方案是至少三层(优选三层)的共挤出膜,它包括:含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的两层,这两层具有 5-30 μm 的层厚度和含有 40-180 ppm 的激光敏感添加剂,以及含有至少一种热塑性塑料的至少一个层(优选一层),其中该含有至少一种热塑性塑料的层被排列在含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的所述两层之间。

[0096] 在根据本发明的共挤出膜的更特别优选的实施方案中,激光敏感添加剂是以 40-100 ppm 的量存在于含有至少一种热塑性塑料和至少一种激光敏感添加剂的层中。

[0097] 这种至少三层(优选三层)的共挤出膜具有下列优点:当它被引入安全文件中时,不需要确保使可利用激光蚀刻法刻写的层相对于任选地填充了至少一种填料的热塑性塑料层向外取向。根据本发明的特别优选的共挤出膜的对称结构允许与膜引入安全文件中的方向无关的激光铭刻。

[0098] 含有至少一种热塑性塑料的层优选含有至少一种的上述填料。

[0099] 以上针对根据本发明的层结构所进行的陈述,包括所提及的层厚度、组分和优选的范围,类似地适用于根据本发明的共挤出膜。

[0100] 根据本发明的层结构和根据本发明的共挤出膜能够包括含有至少一种的上述热塑性塑料的其它、优选透明的层。

[0101] 根据本发明的层结构和因此根据本发明的共挤出膜特别适合作为需要利用激光蚀刻进行铭刻的安全文件(优选身份证明文件)的组件。

[0102] 根据本发明的层结构优选适合用于改进利用激光蚀刻法被引入到安全文件(特别优选身份证明文件)中、优选地经过个人化的文字和/或图像的清晰度和质量。根据本发明的层结构更特别优选适用于呈塑料卡片形式的粘结或层压的层状复合材料形式的身份证明文件,例如身份证,护照,驾驶执照,信用卡,银行卡,通行证卡或其它身份证件,等等。在本发明的范围内的优选的身份证明文件是具有安全特征如芯片、照片、生物测定数据等等的多层片形文件。这些安全特征能够是外部可见的或从外部至少可扫描的。该身份证明文件优选具有在支票卡的尺寸和护照的尺寸之间的一种尺寸。该身份证明文件也能够是具有多个部分的文件的一部分,如护照(它也含有由纸或卡片制成的部分)中的塑料身份证明文件。

[0103] 因此,本发明进一步提供包括根据本发明的至少一种层结构的安全文件,优选身份证明文件。

[0104] 根据本发明的安全文件,优选身份证明文件,能够包括其它附加层,利用该附加层其它信息能够例如被引入到安全文件(优选身份证明文件)中。

[0105] 这些其它信息能够是,例如,个人化用的肖像或非个人化用的一般信息,它们例如以相同的形式包含在同类安全文件(优选身份证明文件)中。

[0106] 这些层能够从通过普通印刷方法(优选喷墨打印或激光印刷,特别优选彩色打印)预先提供了这些信息的膜中被引入安全文件(优选身份证明文件)中。

[0107] 可通过喷墨打印方法印刷的膜是所属技术领域的人员已知的并且能够例如是由至少一种的上述热塑性塑料(任选含有至少一种的上述填料)构成的膜。在特别优选的实施方案中,利用填料例如二氧化钛,二氧化锆,硫酸钡等等染成白色或半透明的塑料薄膜用于所印刷的信息的更好可视性的目的。

[0108] 对于需要利用激光打印、尤其利用彩色激光打印来印刷的膜,尤其合适的是由具有 10^7 - $10^{13} \Omega$, 优选 10^8 - $10^{12} \Omega$ 的比表面电阻的上述热塑性塑料中的一种制成的塑料薄膜。单位为 Ω 的比表面电阻是根据 DIN IEC 93 测定的。

[0109] 该膜能够优选是这样的膜,其中为了获得该比表面电阻已经向热塑性塑料中添加了例如添加剂,该添加剂选自于部分氟化或全氟化有机酸的叔或季(优选季)铵盐或磷盐,或六氟磷酸季铵盐或六氟磷酸磷盐,优选为部分氟化或全氟化烷基磺酸、更优选全氟烷基磺酸的相应铵盐或磷盐。

[0110] 优选的合适季铵或磷盐是:

[0111] - 全氟辛基磺酸四丙基铵盐,

[0112] - 全氟丁基磺酸四丙基铵盐,

[0113] - 全氟辛基磺酸四丁基铵盐,

[0114] - 全氟丁基磺酸四丁基铵盐,

[0115] - 全氟辛基磺酸四戊基铵盐,

[0116] - 全氟丁基磺酸四戊基铵盐,

[0117] - 全氟辛基磺酸四己基铵盐,

[0118] - 全氟丁基磺酸四己基铵盐,

- [0119] - 全氟丁基磺酸三甲基新戊基铵盐，
- [0120] - 全氟辛基磺酸三甲基新戊基铵盐，
- [0121] - 全氟丁基磺酸二甲基二新戊基铵盐，
- [0122] - 全氟辛基磺酸二甲基二新戊基铵盐，
- [0123] - 全氟丁基磺酸 N- 甲基 - 三丙基铵盐，
- [0124] - 全氟丁基磺酸 N- 乙基 - 三丙基铵盐，
- [0125] - 全氟丁基磺酸四丙基铵盐，
- [0126] - 全氟丁基磺酸二异丙基二甲基铵盐，
- [0127] - 全氟辛基磺酸二异丙基二甲基铵盐，
- [0128] - 全氟辛基磺酸 N- 甲基 - 三丁基铵盐，
- [0129] - 全氟辛基磺酸环己基二乙基甲基铵盐，
- [0130] - 全氟辛基磺酸环己基三甲基铵盐，
- [0131] 和相应的~~磷~~盐。该铵盐是优选的。
- [0132] 优选，还有可能使用一种或多种的上述季铵或~~磷~~盐，即也可以使用混合物。
- [0133] 全氟辛基磺酸四丙基铵盐，全氟辛基磺酸四丁基铵盐，全氟辛基磺酸四戊基铵盐，全氟辛基磺酸四己基铵盐和全氟辛基磺酸二甲基二异丙基铵盐，和相应的全氟丁基磺酸盐，是更特别合适的。
- [0134] 在更特别优选的实施方案中，全氟丁基磺酸二甲基二异丙基铵盐（全氟丁基磺酸二异丙基二甲基铵盐）能够用作添加剂。
- [0135] 所提到的盐是已知的或能够通过已知方法来制备。磺酸的盐能够，例如，通过将等摩尔量的游离磺酸与羟基形式的相应阳离子在水中在室温下掺混和然后浓缩该溶液来制备。其它制备方法已描述在例如 DE-A 1 966 931 和 NL-A 7 802 830 中。
- [0136] 在塑料薄膜的成形（这例如通过挤出或共挤出来进行）之前，所提到的盐优选是以 0.001-2 重量%，特别优选 0.1-1 重量% 的量被添加到热塑性塑料中。
- [0137] 根据本发明的安全文件，优选身份证明文件，也能够包括其它附加层，该附加层提供防护紫外线辐射，防护机械损伤一例如耐划伤涂层一等作用。
- [0138] 根据本发明的安全文件，优选身份证明文件，能够例如如下生产：从用于构造该安全文件（优选身份证明文件）的各种膜形成膜的堆叠体并进行层压以得到层状复合材料，然后被切成合适形式的安全性文件，优选身份证明文件。随后其它层能够任选地被施加于该复合层压材料上，例如利用粘结和 / 或附加膜的层压或利用漆组合物进行的涂覆。
- [0139] 下列实施例用于举例来解释本发明并且不解释为限制性的。

实施例

- [0140] 用于根据本发明的层结构的生产中的母料（组合物）的制备
- [0141] 实施例 1：用于含有激光敏感添加剂的层的生产中的母料的配混
- [0142] 用于含有激光敏感添加剂的层的生产中的母料的生产是利用普通的双螺杆式混炼挤出机（ZSK 32）在 250-330℃ 的常用的聚碳酸酯加工温度下进行的。
- [0143] 具有下列组成的母料被配混和随后造粒：
- [0144] • Makrolon® 3108 聚碳酸酯，从 Bayer MaterialScience AG 商购，用量 99.994 重

量 %，

[0145] • 平均粒度 95 nm 的 Flammruß 101 (从 Degussa 获得的炭黑)，用量 0.006 重量 % (60 ppm)。

[0146] 实施例 2：用于含有热塑性塑料和作为填料的白色颜料的层的生产中的母料的配混

[0147] 用于含有热塑性塑料和作为填料的白色颜料的层的生产中的母料的生产是利用普通的双螺杆式混炼挤出机 (ZSK 32) 在 250–330℃ 的常用的聚碳酸酯加工温度下进行的。

[0148] 具有下列组成的母料被配混和随后造粒：

[0149] • Makrolon® 3108 聚碳酸酯，从 Bayer MaterialScience AG 商购，用量 85 重量%，

[0150] • 作为白色颜料填料的二氧化钛 (从 Kronos Titan 公司商购的 Kronos® 2230)，用量 15 重量 %。

[0151] 共挤出膜形式的本发明的层结构的生产：

[0152] 实施例 3 – 5：具有含有作为填料的白色颜料的热塑性塑料层和含有激光敏感添加剂的热塑性塑料层的两层共挤出膜

[0153] 下列两层共挤出膜是从实施例 1 和 2 的母料生产的。通过用 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon 3108® 聚碳酸酯稀释实施例 1 的母料来改变激光敏感添加剂炭黑的量。含有激光敏感添加剂和热塑性塑料的层称为激光敏感层；含有热塑性塑料和作为填料的白色颜料的层称为基材层。

[0154] 生产具有下列组成的 100 μm 厚度、激光可刻的两层膜：

[0155]

	激光敏感层 厚度：15 μm	基材层 厚度：85 μm	在激光敏感层中的 炭黑含量 [ppm]
实施例 3 (对比例)	30 重量%的实施例1的母料和 70 重量% Makrolon® 3108	100 重量% 的 实施例2的母料	18
实施例4 (本发明)	70 重量%的实施例1的母料和 30 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	42
实施例5 (本发明)	100 重量%的实施例1的母料	100 重量%的 实施例2的母料	60

[0156] 实施例 6 和 7：具有没有填料的热塑性塑料层和含有激光敏感添加剂的热塑性塑料层的两层共挤出膜

[0157] 下列两层式共挤出膜是从实施例 1 的母料和 Bayer MaterialScience AG 的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯生产的。通过用 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯稀释实施例 1 的母料来改变激光敏感添加剂炭黑的量。含有激光敏感添加剂和热塑性塑料的层称为激光敏感层；含有没有填料的热塑性塑料的层称为基材层。

[0158] 生产具有下列组成的 100 μm 厚度、激光可刻的两层膜：

[0159]

	激光敏感层 厚度: 15 μm	基材层 厚度: 85 μm	在激光敏感层中的 炭黑含量 [ppm]
实施例6 (对比例)	30 重量%的实施例1的母料和 70 重量% Makrolon® 3108	100 重量% Makrolon® 3108	18
实施例7 (本发明)	70 重量%的实施例1的母料和 30 重量% Makrolon® 3108	100 重量% Makrolon® 3108	42

[0160] 实施例 8 和 9 : 具有没有填料的热塑性塑料层和含有激光敏感添加剂的热塑性塑料层的两层共挤出膜

[0161] 下列两层式共挤出膜是从实施例 1 的母料和 Bayer MaterialScience AG 的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯生产的。通过用 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯稀释实施例 1 的母料来改变激光敏感添加剂炭黑的量。含有激光敏感添加剂和热塑性塑料的层称为激光敏感层; 含有没有填料的热塑性塑料的层称为基材层。

[0162] 生产具有下列组成的 200 μm 厚度、激光可刻的两层膜:

[0163]

	激光敏感层 厚度: 15 μm	基材层 厚度: 185 μm	在激光敏感层中的 炭黑含量 [ppm]
实施例8 (对比例)	30 重量%的实施例1的母料和 70 重量% Makrolon® 3108	100 重量% Makrolon® 3108	18
实施例9 (本发明)	70 重量%的实施例1的母料和 30 重量% Makrolon® 3108	100 重量% Makrolon® 3108	42

[0164] 将铬辊和无光泽的钢辊插入压延机中, 生产具有所谓 1-4 表面的 200 μm 厚度的激光可刻膜。

[0165] 实施例 10 — 12 : 具有含有作为填料的白色颜料的热塑性塑料层和含有激光敏感添加剂的两个热塑性塑料层的三层共挤出膜

[0166] 下列三层式共挤出膜是从实施例 1 和 2 的母料生产的。通过用 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯稀释实施例 1 的母料来改变激光敏感添加剂炭黑的量。含有激光敏感添加剂和热塑性塑料的层称为激光敏感层; 含有热塑性塑料和作为填料的白色颜料的层称为基材层。

[0167] 生产具有下列组成的 100 μm 厚度、激光可刻的三层膜:

[0168]

	激光敏感层1 厚度: 15 μm	基材层 厚度: 70 μm	激光敏感层2 厚度: 15 μm	激光敏感层中的 炭黑含量 ppm
实施例10 (对比例)	30 重量%的实施例1的 母料和70 重量% Makrolon® 3108	100 重量% 的实施例2 的母料	30 重量%的实施例1的母料和 70 重量% Makrolon® 3108	18
实施例 11 (本发明)	70 重量%的实施例1的 母料和30 重量% Makrolon® 3108	100 重量% 的实施例2 的母料	70 重量%的实施例1的母料和30 重量% Makrolon® 3108	42
实施例12 (本发明)	100 重量%的实施例1 的母料	100 重量% 的实施例2 的母料	100 重量%的 实施例1的母料	60

[0169] 实施例 13 :用于含有激光敏感添加剂的层的生产中的高度浓缩母料的混配

[0170] 用于含有激光敏感添加剂的层的生产中的母料的生产是利用普通的双螺杆式混炼挤出机 (ZSK 32) 在 250-330°C 的常用的聚碳酸酯加工温度下进行的。

[0171] 将具有下列组成的母料混配和随后造粒 :

[0172] • 从 Bayer MaterialScience AG 商购的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯,用量 99.8 重量 %,

[0173] • 平均粒度 95 nm 的 Flammruß 101 (Degussa 公司的炭黑),用量 0.2 重量 % (2000 ppm)。

[0174] 实施例 14-20 :具有含有作为填料的白色颜料的热塑性塑料层和含有激光敏感添加剂的热塑性塑料层的两层共挤出膜

[0175] 下列两层式共挤出膜是从实施例 13 和 2 的母料生产的。通过用 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon® 3108 聚碳酸酯稀释实施例 13 的母料来改变激光敏感添加剂炭黑的量。含有激光敏感添加剂和热塑性塑料的层称为激光敏感层 ;含有热塑性塑料和作为填料的白色颜料的层称为基材层。

[0176] 生产具有下列组成的 100 μm 厚度、激光可刻的两层膜 :

[0177]

	激光敏感层 厚度: 15 μm	基材层 厚度: 85 μm	激光敏感层中的 炭黑含量 [ppm]
实施例14 (不是根据本发明)	0.9 重量%的实施例13 的母料和 99.1 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	18
实施例15 (根据本发明)	3 重量%的实施例13的 母料和 97 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	60
实施例 16 (根据本发明)	5 重量%的实施例13的 母料和95 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	100
实施例17 (不是根据本发明)	10 重量%的实施例13的 母料和90 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	200
实施例18 (不是根据本发明)	15 重量%的实施例13的 母料和85 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	300
实施例19 (不是根据本发明)	20 重量%的实施例13的 母料和80 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	400
实施例20 (不是根据本发明)	25 重量%的实施例13的 母料和 75 重量% Makrolon® 3108	100 重量%的 实施例2的母料	500

[0178] 实施例 21：激光可刻的身份证明文件（身份证）的生产

[0179] 用于根据本发明的 ID卡层结构 的膜：

[0180] 膜 1-1:含白色填料的膜

[0181] 组成为 85 重量 % Makrolon 3108® 和 15 重量 % 二氧化钛 的以 Bayer MaterialScience AG 公司的 Makrolon 3108® 聚碳酸酯和作为白色颜料填料的二氧化钛 (Kronos Titan 公司的 Kronos® 2230) 为基础的 100 μm 厚度聚碳酸酯薄膜是利用挤出方法在约 280℃ 的熔体温度下生产的。

[0182] 膜 1-2 :含白色填料的膜

[0183] 生产具有与膜 1-1 相同的组成和 400 μm 的厚度的膜。

[0184] 膜 2:透明膜

[0185] 以从 Bayer MaterialScience AG 获得的 Makrolon 3108® 聚碳酸酯为基础的 50 μm 厚度聚碳酸酯薄膜是利用挤出法在约 280℃ 的熔体温度下生产的。

[0186] 从以上所述的膜,将下面所述的激光可刻的层结构层压为身份证的形式：

[0187] 层 (1) 膜 2 ;50 μm

[0188] 层 (2) 根据实施例 3-12 的共挤出膜

[0189] 层 (3) 膜 1-1 ;100 μm (任选的 ;取决于根据本发明的膜的厚度)

[0190] 层 (4) 膜 1-2 ;400 μm

[0191] 层 (5) 膜 1-1 ;100 μm (任选的 ;取决于根据本发明的膜的厚度)

[0192] 层 (6) 根据实施例 3-12 的共挤出膜

[0193] 层 (7) 膜 2 ;50 μm 。

[0194] 在以上试验结构中,当共挤出膜(各具有 100 μm 的层厚度)用于层 (2) 和 (6) 时使用层 (3) 和 (5),以便确保层压卡片的相当的总层厚度(参见 ISO IEC 7810:2003)。选择卡片的对称的层结构以避免卡片的翘曲。

[0195] 为此目的,由所述的膜按照上述顺序形成堆叠体,然后在 Bürkle 公司的层压压机上用下列参数进行层压:

[0196] - 压机预热到 170-180 $^{\circ}\text{C}$,

[0197] - 在 15 N/cm^2 的压力下压制 8 分钟

[0198] - 在 200 N/cm^2 的压力下压制 2 分钟,

[0199] - 压机冷却至 38 $^{\circ}\text{C}$ 和打开压机。

[0200] 实施例 22 : 激光可刻的身份证明文件的激光蚀刻

[0201] 在 Foba 公司的激光装置中用下列参数在实施例 21 的 ID 卡上进行激光蚀刻:

[0202] 激光器介质: Nd:YAG

[0203] 波长: 1064 nm

[0204] 功率: 40 瓦

[0205] 电流: 30 A

[0206] 脉冲频率: 14 KHz,

[0207] 进给速率: 200 毫米 / 秒。

[0208] 在激光蚀刻中,只在 ID 卡的激光可刻膜层当中的一层(层 (2))上铭刻信息。利用激光蚀刻法铭刻到激光可刻的层中的信息是妇女的完全黑白肖像和灰度梯级光楔。

[0209] 实施例 23 :对比度的测定

[0210] 在灰度梯级光楔上测定灰度梯级

[0211] 为了测定灰度梯级光楔的灰度梯级,该激光铭刻的 ID 卡利用具有 200 dpi 的分辨率的平台式扫描仪进行数字化。在表示图像中色值的统计频率的直方图(卡片的数字化形式)中,需要确保图像的亮区域不是过度曝光且图像的暗区域不是欠曝光。这种过度曝光和欠曝光可以如下避免:在该直方图中,最大值的曲线没有延伸到低于 0 或超过 255,而是全部最大值的曲线在 0 和 255 之间完全成像。这种需要数字化的激光铭刻的 ID 卡的例子示于图 1 中。最佳曝光的直方图的例子示于图 2。

[0212] 所得到的 24 位图像(3 基色(红色 / 绿色 / 蓝色) $\times$ 8 位(256 梯级))是在没有损失的情况下以 tiff 格式贮存。

[0213] 为了测量该灰度梯度,通过使用图像分析程序 AnalySIS 在灰度梯级光楔上测量水平强度分布图。这会在 RGB(红色 / 绿色 / 蓝色)颜色模型中得到各彩色信号通路的强度曲线。举例来说,用于图 1 中示例性 ID 卡的三种颜色通道红色、绿色和蓝色的这些强度曲线都示于图 3 中。强度 I 用公式 $(R+G+B)/3 = I$ 求平均值。

[0214] 为了显示作为灰度梯级的图示的数据,仅仅评价在灰度梯级光楔的附近的线点。在该评价中不考虑在灰度梯级光楔之前和之后的图像点。灰度梯级的该图解举例示于图 4

中。

[0215] 所测定的数据允许对一个或多个平板扫描的样品进行比较,在扫描仪的准备中在扫描仪软件中保持预先设定就光亮度和对比度而言的相同值。

[0216] 对于与根据实施例 21 的 ID 卡相关的数据,测定利用激光蚀刻法蚀刻的图像的对比度。该对比度是通过在灰度梯级的最大坐标处的灰度值的强度与在灰度梯级的最小坐标处的灰度值的强度的比率(即商)来定义的,在灰度梯级的最大坐标处的灰度值的强度对于全部数据都是 255。该值(商)越高,对比度越好。

[0217] 对比度测定的结果示于表 1 中:

[0218]

实施例	强度		商 (白色 : 灰色)	注释
	x-坐标	强度		
参比	0 280	236 (灰色) 255 (白色)	1.1	没有激光添加剂的膜
实施例 3	7 314	133 255	1.9	18 ppm 炭黑
实施例 4	3 304	104 255	2.5	42 ppm 炭黑
实施例 5	2 307	80 255	3.2	60 ppm 炭黑
实施例 6	6 310	125 255	2.0	18 ppm 炭黑
实施例 7	4 307	104 255	2.5	42 ppm 炭黑
实施例 8	1 305	132 255	1.9	18 ppm 炭黑
实施例 9	6 309	104 255	2.5	42 ppm 炭黑
实施例 10	2 305	134 255	1.9	18 ppm 炭黑
实施例 11	2 306	101 255	2.5	42 ppm 炭黑
实施例 12	4 304	85 255	3.0	60 ppm 炭黑
实施例 14	16 425	128 245	1.914	18 ppm 炭黑
实施例 15	25 425	83 229	2.95	60 ppm 炭黑
实施例 16	27 425	65 216	3.323	100 ppm 炭黑

[0219] 所提到的参比膜是以上所述的膜 2。参比测量用于测定没有激光敏感添加剂的膜的商,以便排除没有激光敏感添加剂的膜对于测量的影响。

[0220] 结果表明,利用激光蚀刻法引入到含有本发明的层结构的 ID 卡中的黑白肖像的

对比度明显高于有较低含量的激光敏感添加剂的对比实施例 3,6,8,10 和 14 中的对比度。在有较高含量的激光敏感添加剂的对比实施例 17-20 中,在 ID 卡的目测检查中即已能够观察到背景的可察觉的灰色化,并因此可总体上观察到铭刻肖像的可察觉的变暗。根据本发明的层结构因此提供了蚀刻肖像的改进的清晰度和分辨率以及最佳的色彩效应。激光敏感添加剂的含量的所选择范围因此表明对于蚀刻肖像的清晰度和分辨率是最佳的,并且兼有对于观察者的最佳色彩效应。另外,当评价激光产生的肖像的质量和均匀性时,显然使用炭黑含量和层厚度各自在本发明的范围内的本发明层结构实现了炭黑在激光可刻的层(含有激光敏感添加剂的热塑性塑料层)中的无聚结物方式的分布。在激光蚀刻之后没有发现在激光产生的肖像中导致厚的黑点(所谓烧斑)的聚结物。基材层的层厚度或填料在基材层中的存在对于由激光蚀刻法蚀刻的肖像的质量没有客观性影响。

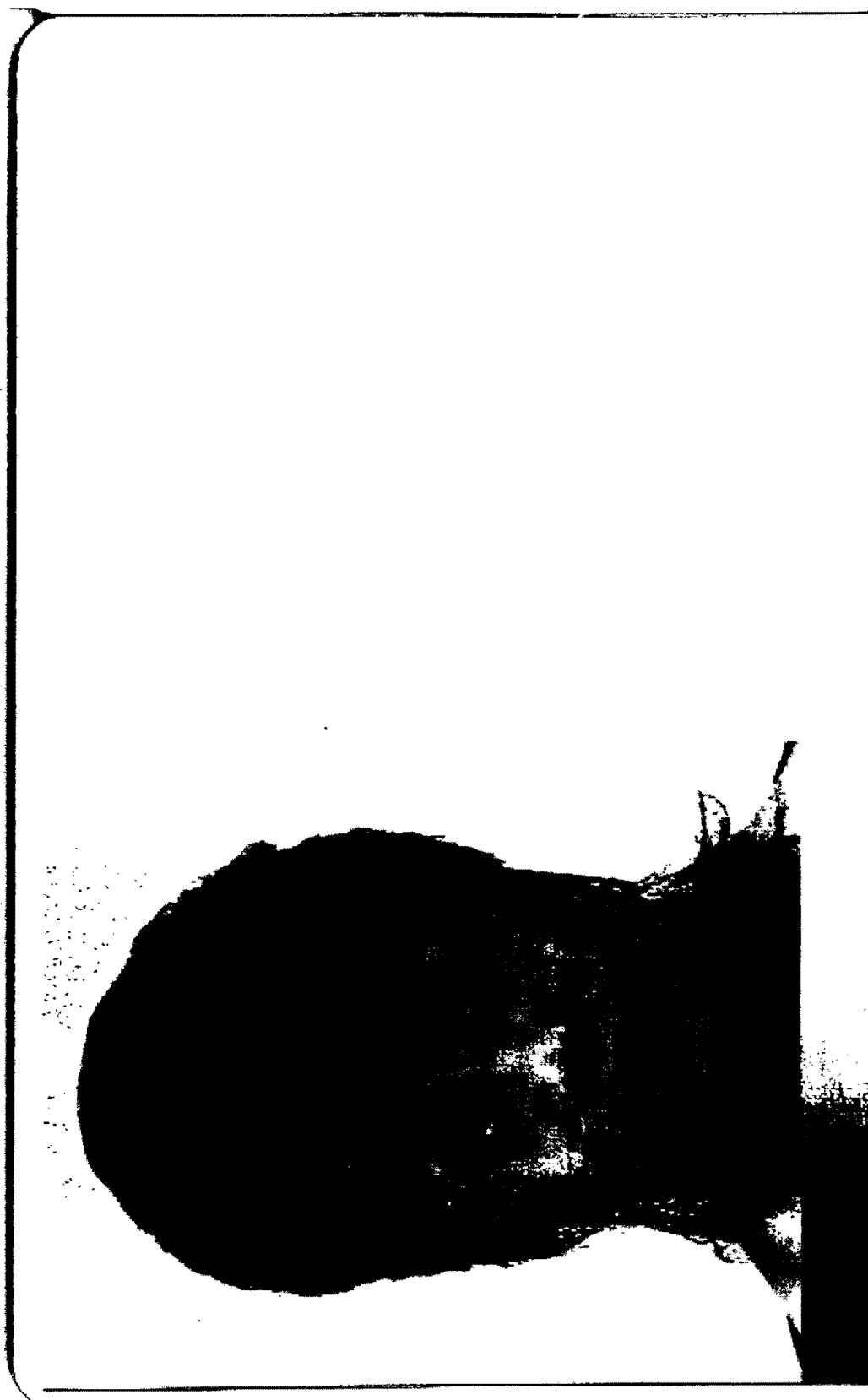


图 1

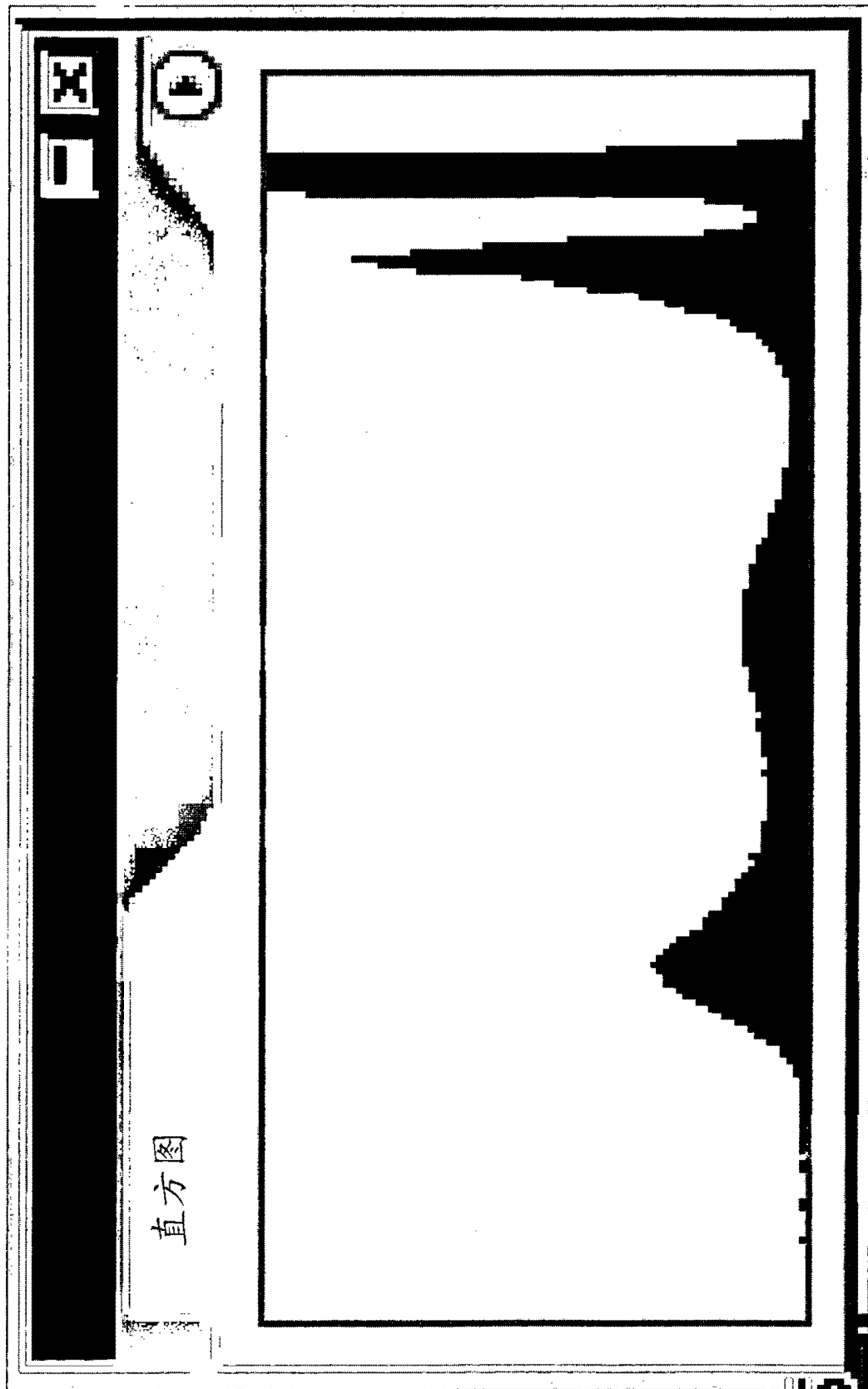


图 2

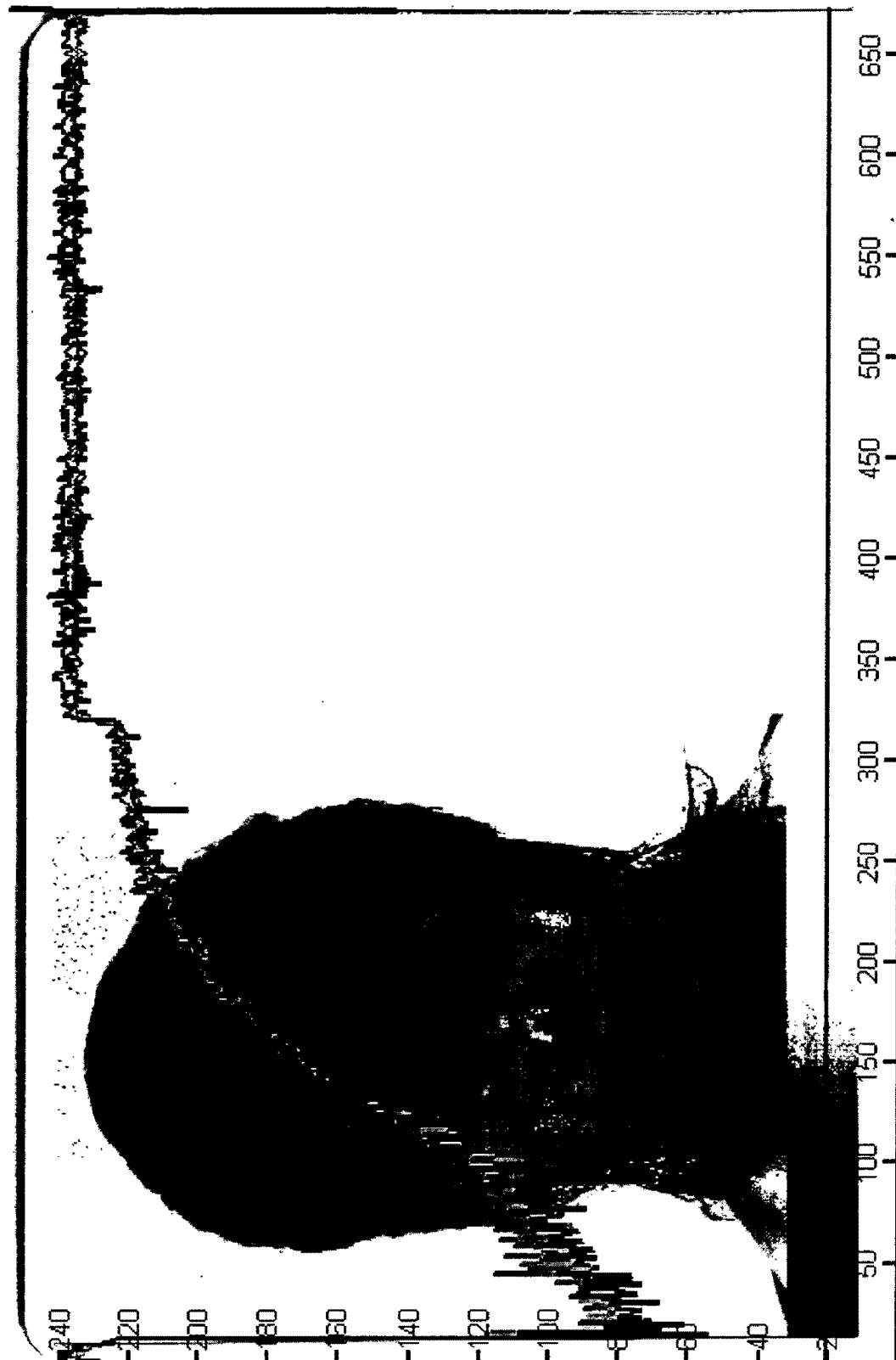


图 3

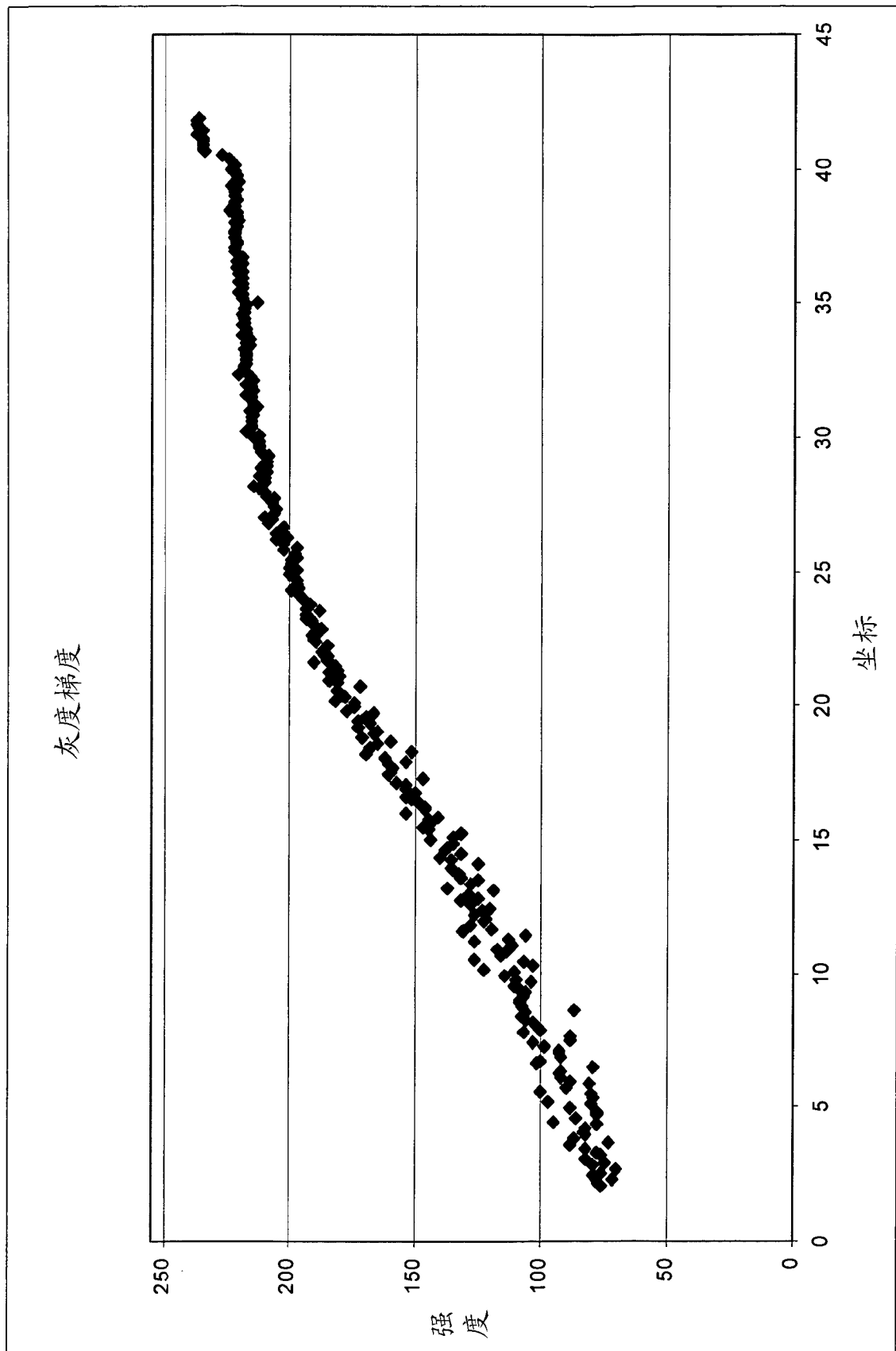


图 4