



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112218921 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201880093821.0

(22) 申请日 2018.05.25

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2018/088510 2018.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/223007 EN 2019.11.28

(71) 申请人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森
申请人 赢创特种化学(上海)有限公司

(72) 发明人 虞慧锋 杨建民 滕飞
F·赫尔梅斯 R·戈林 叶辰雨

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 宓霞

(51) Int.Cl.
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/04 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B42D 25/30 (2006.01)
B42D 25/41 (2006.01)
B42D 25/29 (2006.01)

权利要求书3页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

包含聚酰胺组分和炭黑的可激光标记材料

(57) 摘要

本发明涉及一种可激光标记聚合物复合材料,其包含(a)作为基体的聚酰胺组分,和(b)作为激光敏感添加剂的炭黑,其中所述聚酰胺组分由以下物质组成:基于其总重量计至少50重量%的选自直链脂族聚酰胺(a1)或(a2)、脂环族聚酰胺(a3)、半芳族聚酰胺(a4)或(a5)和它们的配混物以及它们的共聚物的聚酰胺,所述炭黑以基于所述聚合物复合材料的总重量计50-300ppm的量存在。除了期望的激光标记的品质(也就是说清晰度和分辨率)之外,本发明还导致比常规作为基体的聚碳酸酯更好的耐化学性。本发明还涉及所述可激光标记聚合物复合材料的用途,和由所述可激光标记聚合物复合材料制成的模制品,以及包含至少一个由所述可激光标记聚合物复合材料制成的层的层状结构和包含所述层状结构的安全文件和/或价值文件。

1. 一种可激光标记聚合物复合材料,其包含:

- (a) 作为基体的聚酰胺组分,和
 - (b) 作为激光敏感添加剂的炭黑,
- 其中

所述聚酰胺组分由以下物质组成:基于其总重量计至少50重量%的选自以下的聚酰胺:

(a1) 具有10-12个碳原子的AB型的线性脂族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有10-12个碳原子的内酰胺聚合或通过将在单体单元中具有10-12个碳原子的 ω -氨基羧酸缩聚制备的,或者

(a2) AABB型的线性脂族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有6-14个碳原子的二胺和在单体单元中具有9-14个碳原子的二羧酸缩聚制备的,或者

(a3) 脂环族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有10-20个碳原子的脂环族二胺和在单体单元中具有8-18个碳原子的脂族二羧酸缩聚制备的,任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基羧酸制备,或者

(a4) 基于具有10-20个碳原子的脂环族二胺和具有8-18个碳原子的芳族二羧酸的半芳族聚酰胺,任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基羧酸制备,

(a5) 基于具有2-12个碳原子的脂族二胺和具有8-18个碳原子的芳族二羧酸的半芳族聚酰胺,任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基羧酸制备,

和a1)至a5)中的任何两种或更多种的配混物以及它们的共聚物,

所述炭黑以基于所述聚合物复合材料的总重量计50-300ppm的量存在。

2. 权利要求1的可激光标记聚合物复合材料,其中所述线性脂族聚酰胺(a1)或(a2)选自PA88、PA79、PA97、PA610、PA106、PA99、PA810、PA108、PA612、PA126、PA10、PA1010、PA812、PA128、PA614、PA146、PA11、PA1012、PA1210、PA913、PA139、PA814、PA148、PA616、PA12、PA1212、PA1113、PA1014、PA1410、PA816、PA618和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

3. 权利要求1的可激光标记聚合物复合材料,其中所述脂环族聚酰胺(a3)基于脂环族二胺,其选自双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷(MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷(PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷(EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷(TMDC)、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷(PACP)和它们的混合物,和

脂族二羧酸,其选自癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸(巴西基酸)、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸和它们的混合物。

4. 权利要求1的可激光标记聚合物复合材料,其中所述半芳族聚酰胺(a4)基于脂环族二胺,其选自双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷(MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷(PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷(EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷(TMDC)、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷(PACP)和它们的混合物,和

芳族二羧酸,其选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸和它们的混合物。

5. 权利要求3或4的可激光标记聚合物复合材料,其中所述脂环族聚酰胺(a3)选自MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、

PACM16、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

6. 权利要求3或4的可激光标记聚合物复合材料,其中所述半芳族聚酰胺(a4)选自MACMI/12、MACMT/12、PACMI/12、PACMT/12和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

7. 权利要求3-6的可激光标记聚合物复合材料,其中所述PACM具有30-70%和优选35-65%的反式,反式异构体含量。

8. 前述权利要求3-6中任一项的可激光标记聚合物复合材料,其中所述聚酰胺(a3)或所述半芳族聚酰胺(a4)是透明的,其中雾度小于3%,和特别优选小于2%,其中这两种性能都是在2mm厚度的注塑测试样品上根据ASTM D1003测定的。

9. 权利要求1的可激光标记聚合物复合材料,其中所述半芳族聚酰胺(a5)基于脂族二胺,其选自乙二胺、丁二胺、戊二胺、六亚甲基二胺、辛二胺、甲基辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、三甲基六亚甲基二胺、甲基戊二胺和它们的混合物,和

芳族二羧酸,其选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸和它们的混合物。

10. 权利要求9的可激光标记聚合物复合材料,其中所述半芳族聚酰胺(a5)选自PA6I/6T、PA10T/6T、PA 6T/6I和PA6-3-T和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

11. 前述权利要求中任一项的可激光标记聚合物复合材料,其中所述炭黑具有10nm-10 μ m,和优选50nm-2 μ m的粒子尺寸,和/或

以基于所述聚合物复合材料的总重量计100-250ppm,优选120-200ppm,更优选120-180ppm的量存在。

12. 前述权利要求中任一项的可激光标记聚合物复合材料,其中该复合材料进一步包含占所述组成最高至20重量%,优选最高至5重量%的一种或多种额外成分,该额外成分优选选自稳定剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、成核剂、抗氧化剂、抗冲改性剂和UV吸收剂。

13. 前述权利要求中任一项的可激光标记聚合物复合材料,其中所述聚酰胺组分由以下物质组成:基于其总重量计至少70重量%,更优选90重量%,和特别优选95重量%的选自聚酰胺(a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5)和它们的配混物以及它们的共聚物的聚酰胺。

14. 前述权利要求中任一项的可激光标记聚合物复合材料用作用于制备借助于激光进行标记的模制品的材料的用途。

15. 由前述权利要求1-13中任一项的可激光标记聚合物复合材料制成的模制品,优选地,所述模制品是薄膜。

16. 一种层状结构,其包含

(A) 至少一个包含热塑性塑料的层(A),和

(B) 至少一个由前述权利要求1-13中任一项的可激光标记聚合物复合材料制成的层(B)。

17. 权利要求16的层状结构,其中层(A)的热塑性塑料选自纤维素乙酸酯丙酸酯,纤维素乙酸酯丁酸酯,聚酯,聚酰胺,聚碳酸酯,聚酰亚胺,聚烯烃,聚氯乙烯,聚乙烯醇缩醛,聚醚和聚磺酰胺,优选地,层(A)的热塑性塑料是与层(B)的聚酰胺相同的聚酰胺。

18. 前述权利要求16-17中任一项的层状结构,其中层(A)包含白色颜料,其优选选自二氧化钛、二氧化锆、硫酸钡、氧化锌和硫化锌。

19. 前述权利要求16-18中任一项的层状结构,其中层(A)在两个层(B)之间。

20. 前述权利要求16-19中任一项的层状结构,其中在层(A)和所述一个或多个层(B)之间,所述层状结构具有至少一个另外的层,该另外的层包含至少一种热塑性塑料。

21. 制备前述权利要求16-20中任一项的层状结构的方法,该方法包括通过选自层压、共挤出、模内贴标和直接胶粘的工艺将各个塑料薄膜彼此接合。

22. 一种安全文件和/或价值文件,其包含前述权利要求16-20中任一项的层状结构,优选地,所述文件是身份证明文件,例如身份证。

包含聚酰胺组分和炭黑的可激光标记材料

技术领域

[0001] 本发明涉及可激光标记材料,特别涉及包含聚酰胺组分和炭黑的聚合物复合材料。

背景技术

[0002] 借助于激光雕刻来刻写塑料被广泛用于安全文件中,所述安全文件特别是身份证明文件,例如护照、通行证、ID卡或信用卡。借助于激光雕刻对卡片进行黑白个性化处理,也就是说施加字母或图像(例如黑白照片)是公知的。借助于激光雕刻进行个性化处理一般的特点尤其在于其防止伪造的高度安全性。(文本)图像是在卡片的内部形成的,因此不可能移除所述(文本)图像和产生新的(文本)图像。

[0003] 目前,在激光雕刻身份证和安全文件中最常用的塑料是聚碳酸酯。例如,US2012001413描述了一种具有激光可雕刻性的层状结构,其中用于激光雕刻的层是基于聚碳酸酯的。

[0004] 然而,在由聚碳酸酯制成的卡片的情况下,存在许多缺点,例如,它们对于一些工业化学品(例如有机溶剂)和一些日用化学品(例如霜剂和乳液)的耐受力相对差,这导致当暴露于这些化学品时所述卡片开裂并最终导致所述卡片可能会损坏并且使用寿命会降低。

[0005] 因此需要具有更好耐化学性的可激光标记材料。

发明内容

[0006] 本发明提供一种可激光标记聚合物复合材料,其包含:

[0007] (a) 作为基体的聚酰胺组分,和

[0008] (b) 作为激光敏感添加剂的炭黑,

[0009] 其中

[0010] 所述聚酰胺组分由以下物质组成:基于其总重量计至少50重量%的选自以下的聚酰胺:

[0011] (a1) 具有10-12个碳原子的AB型的线性脂族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有10-12个碳原子的内酰胺聚合或通过将在单体单元中具有10-12个碳原子的 ω -氨基羧酸缩聚制备的,或者

[0012] (a2) AABB型的线性脂族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有6-14个碳原子的二胺和在单体单元中具有9-14个碳原子的二羧酸缩聚制备的,或者

[0013] (a3) 脂环族聚酰胺,其是通过将在单体单元中具有10-20个碳原子的脂环族二胺和在单体单元中具有8-18个碳原子的脂族二羧酸缩聚制备的,任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基羧酸制备,或者

[0014] (a4) 基于具有10-20个碳原子的脂环族二胺和具有8-18个碳原子的芳族二羧酸的半芳族聚酰胺,任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基羧酸制备,

[0015] (a5) 基于具有2-12个碳原子的脂族二胺和具有8-18个碳原子的芳族二羧酸的半芳族聚酰胺, 任选另外由具有6-14个碳原子的内酰胺或具有6-14个碳原子的线性脂族 ω -氨基酸制备,

[0016] 和它们的配混物以及它们的共聚物,

[0017] 所述炭黑以基于所述聚合物复合材料的总重量计50-300ppm的量存在。

[0018] 在本发明范围内, ppm意思是按重量计的ppm, 除非另外说明。

[0019] 按照本发明, 共聚物是上述聚酰胺 (a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5) 中的至少两种进行共聚合的产物。

[0020] 本发明还提供所述可激光标记聚合物复合材料的用途和由所述可激光标记聚合物复合材料制备的模制品。

[0021] 本发明进一步提供包含至少一个由所述可激光标记聚合物复合材料制备的层的层状结构, 和它的制备, 以及包含所述层状结构的安全文件和/或价值文件。

[0022] 本发明基于以下发现:

[0023] (1) 聚酰胺的选择和所述炭黑的量的选择导致对于所述激光能量的充分的透明性和充分的吸收中心两者, 使得实现希望的激光标记的品质 (也就是说清晰度及分辨率), 和

[0024] (2) 与常规的聚碳酸酯作为基体相比, 选择聚酰胺作为基体导致更好的耐化学性。

[0025] 发明详述

[0026] 本发明的可激光标记聚合物复合材料包含作为基体的聚酰胺组分, 其由以下物质组成: 基于其总重量计至少50重量%的选自以下的聚酰胺: 上述的聚酰胺 (a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5) 和它们的配混物以及它们的共聚物。

[0027] 聚酰胺 (a1) 至 (a5) 是合适的聚酰胺组分。优选的聚酰胺是 (a1)、(a2) 或 (a3), 更优选 (a1) 或 (a3), 和尤其是 (a3)。

[0028] 优选地, 所述聚酰胺组分由以下物质组成: 基于其总重量计至少70重量%, 更优选至少90重量%, 和特别优选至少95重量%的选自以下的聚酰胺: 上述聚酰胺 (a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5) 和它们的配混物以及它们的共聚物。

[0029] 所述线性脂族聚酰胺 (a1) 在单个单体单元中具有10-12个碳原子。所述线性脂族聚酰胺可由二胺和二羧酸的组合、由 ω -氨基酸和/或相应的内酰胺制备。因此, 所涉及的单体单元是衍生自内酰胺、 ω -氨基酸、二胺或二羧酸的单元。合适的线性脂族聚酰胺 (a1) 进一步包括包含二胺和二羧酸的共聚酰胺 (例如PA12/1012), 所述二胺在单体单元中具有6-14个碳原子, 所述二羧酸在单体单元中具有9-14个碳原子。

[0030] 例如, 以下聚酰胺 (a1)、(a2) 是适合的: PA88、PA79、PA97、PA610、PA106、PA99、PA810、PA108、PA612、PA126、PA10、PA1010、PA812、PA128、PA614、PA146、PA11、PA1012、PA1210、PA913、PA139、PA814、PA148、PA616、PA12、PA1212、PA1113、PA1014、PA1410、PA816、PA618和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

[0031] 所述线性脂族聚酰胺 (a1) 或 (a2) 的市售产品例如是可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH的商品名为 **VESTAMID**[®]L的PA12产品, 例如 **VESTAMID**[®]L2101F和**VESTAMID**[®]L1940。

[0032] 所述脂环族聚酰胺 (a3) 和所述半芳族聚酰胺 (a4) 的合适的脂环族二胺例如是双-

(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷 (PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷 (EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷 (TMDC)、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷 (PACP) 和它们的混合物。

[0033] 所述脂环族聚酰胺 (A3) 的合适的脂族二羧酸例如是癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸 (巴西基酸)、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸和它们的混合物。

[0034] 所述半芳族聚酰胺 (a4) 或 (a5) 的合适的芳族二羧酸例如是间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸和它们的混合物。

[0035] 所述脂环族聚酰胺 (a3) 通常由所述脂环族二胺和所述二羧酸制备。然而,也可以使用它们的衍生物,例如衍生自所述脂环族二胺的二异氰酸酯或衍生自所述二羧酸的二羧酸二酯。

[0036] 优选地,所述脂环族聚酰胺 (a3) 选自 MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、PACM16、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16 和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

[0037] 优选地,所述半芳族聚酰胺 (a4) 选自 MACMI/12、MACMT/12、PACMI/12、PACMT/12 和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

[0038] 所述脂环族二胺可作为异构体的混合物存在。例如,PACM可作为顺式,顺式、顺式,反式和反式,反式异构体的混合物存在。它在商业上可以各种异构体比率获得。在一个优选的实施方案中,所述PACM或使用的其衍生物的反式,反式异构体含量为30-70%,和特别优选35-65%。

[0039] 更优选地,所述脂环族聚酰胺 (a3) 或所述半芳族聚酰胺 (a4) 是透明的,其中雾度小于3%,和特别优选小于2%,其中这两种性能都是在2mm厚度的注塑测试样品上根据ASTM D1003测定的。

[0040] 所述脂环族聚酰胺 (a3) 的市售产品例如是可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH的商品名为**TROGAMID®**的PA PACM12产品,例如**TROGAMID®** CX7323和**TROGAMID®** CX9704。

[0041] 所述半芳族聚酰胺 (a5) 基于具有2-12个碳原子的脂族二胺和具有8-18个碳原子的芳族二羧酸。

[0042] 合适的脂族二胺例如是乙二胺、丁二胺、戊二胺、六亚甲基二胺、辛二胺、甲基辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、三甲基六亚甲基二胺、甲基戊二胺和它们的混合物。

[0043] 合适的芳族二羧酸例如是间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸和它们的混合物。

[0044] 优选地,所述半芳族聚酰胺 (a5) 选自PA6I/6T、PA 10T/6T、PA6T/6I和PA6-3-T和基于这些体系的配混物以及共聚酰胺。

[0045] 所述半芳族聚酰胺 (a5) 的市售产品例如是均可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH的商品名为**TROGAMID®**的PA6-3-T产品和商品名为**VESTAMID®** HTplus的PA6I/6T产品,例如**TROGAMID®** T5000和**VESTAMID®** HTplus M5000。

[0046] 本发明的可激光标记聚合物复合材料包含作为激光敏感添加剂的炭黑。

[0047] 优选地,所述炭黑的粒子尺寸为10nm-10 μ m,并且更优选为50nm-2 μ m。

[0048] 优选地,在所述聚合物复合材料中存在的炭黑的量为100-250ppm,更优选120-200ppm,和最优选120-180ppm。

[0049] 所述炭黑的市售产品例如是均可商购自Orion Engineered Carbons GmbH的商品名为**Printex**[®]的炭黑产品,和灯黑,例如灯黑101。

[0050] 本发明的可激光标记聚合物复合材料根据希望的性能在不显著损害透明性的情况下可包括其它成分,例如稳定剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、成核剂、抗氧化剂、抗冲改性剂和UV吸收剂。优选地,这些成分的添加量低,通常最高至总复合材料的20重量%,更优选最高至5重量%。

[0051] 例如,可以在聚酰胺的常规加工温度下,在双螺杆配混挤出机中生产本发明的可激光标记聚合物复合材料。

[0052] 本发明还提供所述可激光标记聚合物复合材料作为用于制备借助于激光进行标记的模制品的材料的用途。

[0053] 本发明进一步提供由所述可激光标记聚合物复合材料制备的模制品。优选地,所述模制品为薄膜形式。

[0054] 本发明的层状结构包含:

[0055] (A) 至少一个包含热塑性塑料的层(A),和

[0056] (B) 至少一个由所述可激光标记聚合物复合材料制成的层(B)。

[0057] 对于层(A)的热塑性塑料没有限制,其实例包括纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚烯烃、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩醛、聚醚和聚磺酰胺。优选地,出于相容性原因,层(A)的热塑性塑料是与层(B)的聚酰胺组分相同的聚酰胺。

[0058] 层(A)可额外包含白色颜料,其改进了在层(B)中结合入的刻字或形成的一个或多个图像的可见性。优选地,所述白色颜料选自二氧化钛、二氧化锆、硫酸钡、氧化锌和硫化锌。

[0059] 所述白色颜料的市售产品例如是可商购自Chemours Company的商品名为Ti-Pure[™]的二氧化钛产品,例如Ti-Pure[™] R-105。

[0060] 优选地,所述层状结构包含至少三个层,其中层(A)位于两个层(B)之间。

[0061] 这种至少三层的结构具有以下优点:当将其结合入到安全文件中时,不必确保层(B)(其是可激光标记的)朝向外。

[0062] 本发明的层状结构可在层(A)和层(B)之间具有一个或多个包含至少一种热塑性塑料的另外的层。这些可以是半透明的或白色的层,透明的层或彩色的层。

[0063] 本发明的层状结构非常适合作为要借助于激光雕刻来刻写的安全文件(优选身份证明文件)的组件。

[0064] 可例如并且优选借助于使存在的层进行层压、共挤出、模内贴标和直接胶粘来生成本发明的层状结构。

[0065] 根据本发明的层状结构特别优选适合于以塑料卡片形式的粘接层或层压层形式的身份证明文件和/或价值文件。

[0066] 因此,本发明进一步提供身份证明文件和/或价值文件,所述文件至少包含本发

明的层状结构。所述身份证明文件和/或价值文件例如是身份证、护照、驾照、信用卡、银行卡、用于控制访问权限的卡片或其它身份文件等。

[0067] 所述身份证明文件和/或价值文件可进一步包含额外的层,其提供抵抗UV辐射的保护、抵抗机械和化学损害的保护等。

[0068] 但由于与目前通常使用的聚碳酸酯相比,由在所述一个或多个层(B)中的本发明的聚合物复合材料实现了更好的耐化学性,因此可节省用于起保护作用抵抗由工业和日用化学品(例如有机溶剂、霜剂和乳液)导致的损害的额外的层。

附图说明

[0069] 图1-18分别是E1b-E17b和CE1b的激光雕刻样品的扫描图像,

[0070] 图19-23分别是在用丙酮处理后,E2b、E6b、E8b、E10b和CE1b的激光雕刻样品的扫描图像,

[0071] 图24-28分别是在用Banana **boat**[®] Sport Sunscreen Lotion-SPF30处理后,E2b、E6b、E8b、E10b和CE1b的激光雕刻样品的扫描图像。

具体实施方式

[0072] 实施例

[0073] 材料

[0074] **TROGAMID**[®] CX7323:PA PACM12,一种由双(4-氨基环己基)甲烷以及十二烷二酸制备的聚酰胺; $\eta_{rel}=1.8$;可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0075] **VESTAMID**[®] L2101F:基础单元PA12,具有的 $\eta_{rel}=2.2$,可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0076] **TROGAMID**[®] T5000:一种由对苯二甲酸和2,2,4-/2,4,4-三甲基六亚甲基二胺组成的聚酰胺,可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0077] **VESTAMID**[®] HTplus M5000:一种PA6I/6T共聚物,可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0078] **VESTAMID**[®] DS22:基础单元PA1010,具有的 $\eta_{rel}=2.2$,可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0079] **VESTAMID**[®] HS22:基础单元PA610,具有的 $\eta_{rel}=2.2$,可商购自Evonik Resource Efficiency GmbH;

[0080] **Panlite**[®] L-1250Y:聚碳酸酯(PC),可商购自Teijin Limited;

[0081] Ti-Pure[™] R-105:二氧化钛,可商购自Chemours Company;

[0082] **Ultranox**[®] 626:亚磷酸酯,可商购自Addivant Germany GmbH;

[0083] Lamp black 101:具有95nm平均粒子的炭黑,可商购自Orion Engineered Carbons GmbH。

[0084] 母料的制备

[0085] 在如下对于所述材料常规的加工温度下,在双螺杆配混挤出机(Coperion ZSK-

26mc) 中制备具有如在下表1中示出的组成和重量百分比的母料颗粒:

[0086] **TROGAMID**[®] CX7323:260-300°C;

[0087] **VESTAMID**[®] L2101F:250-300°C;

[0088] **TROGAMID**[®] T5000:260-300°C;

[0089] **VESTAMID**[®] HTplus M5000:280-310°C;

[0090] **VESTAMID**[®] DS22:250-300°C;

[0091] **VESTAMID**[®] HS22:250-300°C;

[0092] **Panlite**[®] L-1250Y为260-300°C。

[0093] 聚合物复合材料的制备和由其制备的薄膜

[0094] 如下制备实施例(E1a-E17a)和对比例(CE1a)的聚合物复合材料和薄膜:

[0095] 使用的设备由挤出机(Dr.Collin E20M)组成,其具有20mm直径(D)和25×D长度的螺杆,和具有25mm狭缝宽度的T型模头。

[0096] 根据以下过程制备如在下表2中示出的具有预定量炭黑的聚合物复合材料和相应薄膜:

[0097] 将所述母料的颗粒和相应的基体材料干共混并进料到加料漏斗中。然后在挤出机的料筒中将经干共混的材料熔融并混合成均匀熔融体。获得了具有预定量炭黑的处于熔融状态的聚合物复合材料。

[0098] 将所述聚合物复合材料从所述模头中原位挤出。所述聚合物复合材料的熔体从模头中出来并掉落在抛光压延机中。在由三个辊组成的抛光压延机上对所述材料进行最终的成形和冷却。获得了由所述聚合物复合材料制成的薄膜,其厚度为100μm。

[0099] 双层结构样品的制备

[0100] 如下制备实施例(E1b-E17b)和对比例(CE1b)的双层结构的样品:

[0101] 通过模内贴标工艺制备具有层1(激光敏感的)和层2(基底)的双层结构样品,所述层1具有的厚度为100μm,所述层2具有的厚度为2,000μm,如在下表3中示出的。

[0102] 将层1的预切薄膜放入到具有60mm×60mm×2mm型腔的注射模具中。所述薄膜静电粘附到所述型腔的壁上。将模具闭合并将所述母料的熔体注射到所述模具中以形成层2并粘接层1的薄膜。

[0103] 双层结构样品的激光雕刻

[0104] 采用以下参数,在TruMark 3130 (TRUMPF) 机器上,在E1b-E17b和CE1b的样品上进行激光雕刻:

[0105] 激光介质:Nd:YVO₄

[0106] 波长:1064nm

[0107] 功率:10.5W

[0108] 电压:220V

[0109] DPI:600

[0110] 频率:45000Hz

[0111] 在激光雕刻中,在E1b-E17b和CE1b的单个样品的层1中刻写一位女士的黑白肖像。

如在图1-17中示出的,在E1b-E17b中实现了极好的对比度和非常好的灰度分级,其与图18中示出的CE1b的激光雕刻性能接近或甚至相当。

[0112] 耐化学性测试

[0113] 根据以下过程,分别对E2b、E6b、E8b、E10b和CE1b的经激光雕刻样品进一步进行抵抗工业化学品(丙酮)和日用化学品(Banana **boat**[®] Sport Sunscreen Lotion-SPF 30)的耐化学性测试。

[0114] 将2ml丙酮滴在一片棉布上,并将该棉布对经激光雕刻的图像的擦拭1分钟。观察到所述经激光雕刻的图像的损坏,并且结果在图19-23中示出。可以看出,从由聚酰胺制备的样品(E2b、E6b、E8b和E10b)中未观察到肉眼可见的损坏,而在CE1b中出现了图像消失,并且在CE1b中还观察到起泡、破裂、显现出织构和光泽损失。

[0115] 将2ml Banana **boat**[®] Sport Sunscreen Lotion-SPF 30均匀铺展在经激光雕刻的图像的面部。将所述样品在烘箱中在65℃的温度下和在90%RH的湿度下保存72小时。然后清洁除去残留的乳液。观察到所述经激光雕刻的图像的损坏,并且结果在图24-28中示出。可以看出,从由聚酰胺制备的样品(E2b、E6b、E8b和E10b)中未观察到肉眼可见的损坏,而在CE1b中出现了图像的褪色,并且在CE1b中还观察到起泡、显现出织构和光泽损失。

[0116] 表1母料

配方	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8	MB9
TROGAMID [®] CX7323 (重量%)	84.8	99.88							
VESTAMID [®] L2101F (重量%)			99.88						
TROGAMID [®] T5000 (重量%)				99.88					
VESTAMID [®] HTplus M5000(重量%)					99.88				
[0117] VESTAMID [®] DS22 (重量%)						99.88			
VESTAMID [®] HS22 (重量%)							99.88		
Panlite [®] L-1250Y (重量%)								84.8	99.88
Ti-Pure [™] R-105 (重量%)	15							15	
Ultranox [®] 626 (重量%)	0.2							0.2	
灯黑 101 (重量%)		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12		0.12

[0118]

表 2 最终聚合物复合材料和由其制备的薄膜

配方	E1a	E2a	E3a	E4a	E5a	E6a	E7a	E8a	E9a	E10a	E11a	E12a	E13a	E14a	E15a	E16a	E17a	CE1a	
MB2 (重量%)	5	10	15	20															
TROGAMID®	95	90	85	80															
CX7323(重量%)					5	10	20												
MB3 (重量%)					95	90	80												
VESTAMID®																			
L2101F(重量%)								10	20										
MB4 (重量%)								90	80										
TROGAMID®																			
T5000																			
MB5 (重量%)									10	20									
VESTAMID®																			
HTplus M5000 (重量%)									90	80									
MB6 (重量%)												10	12.5	15	20				
VESTAMID®																			
DS22 (重量%)												90	87.5	85	80				
MB7 (重量%)																10	20		
VESTAMID®																90	80		
HS22																			
MB9 (重量%)																			10
Panlite®																			
L-1250Y																			90
最终组合物	E1a	E2a	E3a	E4a	E5a	E6a	E7a	E8a	E9a	E10a	E11a	E12a	E13a	E14a	E15a	E16a	E17a	CE1a	
基体	PA PACM12				PA12			PA 6-3-T	PA 6I/6T	PA 6I/6T	PA1010					PA610		PC	
炭黑含量 (ppm)	60	120	180	240	60	120	240	120	240	120	240	120	150	180	240	120	240	120	240

[0119]

表 3 双层结构样品

	E1b	E2b	E3b	E4b	E5b	E6b	E7b	E8b	E9b	E10b	E11b	E12b	E13b	E14b	E15b	E16b	E17b	CE1b	
层 1	E1a	E2a	E3a	E4a	E5a	E6a	E7a	E8a	E9a	E10a	E11a	E12a	E13a	E14a	E15a	E16a	E17a	CE1a	
层 2	MB1																		
最终样品的组成																			
层 1 的基体	PA PACM12			PA12			PA 6-3-T			PA 6I/6T			PA1010			PA610			PC
层 1 中的炭黑含量 (ppm)	60	120	180	240	60	120	240	120	240	120	240	120	150	180	240	120	240	120	120
层 2 的基体	PA PACM12																		
层 2 中的白色颜料含量	15%																		
	MB8																		
	PC																		



图1



图2



图3



图4



图5



图6



图7



图8



图9



图10



图11



图12



图13



图14

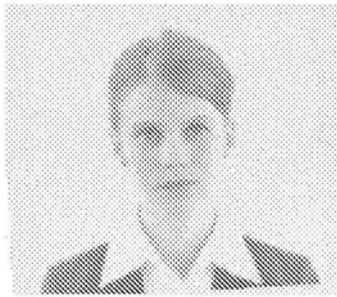


图15



图16



图17



图18



图19



图20



图21



图22



图23



图24



图25



图26



图27



图28