



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666117 A

(43) 申请公布日 2012.09.12

(21) 申请号 201080057683.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.12.17

B41M 5/26 (2006.01)

(30) 优先权数据

B41M 5/41 (2006.01)

09179799.3 2009.12.18 EP

61/287713 2009.12.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.06.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/070064 2010.12.17

(87) PCT申请的公布数据

W02011/073383 EN 2011.06.23

(71) 申请人 爱克发一格法特公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 C. 尤伊藤戴勒 B. 沃曼斯

B. 阿尔茨 I. 古恩斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 林毅斌 艾尼瓦尔

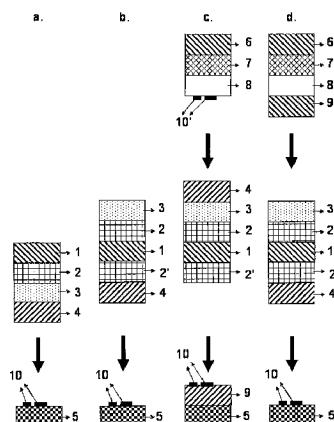
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 4 页

(54) 发明名称

可激光标记的安全膜

(57) 摘要

一种安全膜，其按顺序包括透明的双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体(1)、胶层(2, 2')和可激光标记的层(3, 3')，所述可激光标记的层包含激光添加剂和一种或多种选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈的聚合物。



1. 一种透明的安全膜,其按顺序包括 :
  - a) 双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP ;
  - b) 胶层 SL1 ;和
  - c) 可激光标记的层 LML,所述可激光标记的层 LML 包括 :
    - i) 激光添加剂 ;和
    - ii) 选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈的聚合物。
2. 权利要求 1 的安全膜,其中所述可激光标记的层 LML 中的聚合物为聚苯乙烯。
3. 权利要求 1 或 2 的安全膜,其中所述激光添加剂为炭黑。
4. 权利要求 3 的安全膜,其中所述炭黑的平均粒径小于 300 nm。
5. 权利要求 1-4 中任一项的安全膜,其中所述激光添加剂以小于基于可激光标记的聚合物的总重量 0.08 重量 % 的量存在。
6. 权利要求 1-5 中任一项的安全膜,所述安全膜进一步在可激光标记的层 LML 的上面含有热粘合剂层 TAL。
7. 权利要求 1-6 中任一项的安全膜,在与具有胶层 SL1 的一侧不同的载体 SUP 侧,在载体 SUP 上,所述安全膜进一步含有胶层 SL2,并且在胶层 SL2 的上面具有热粘合剂层 TAL。
8. 权利要求 6 或 7 的安全膜,其中所述热粘合剂层 TAL 含有氯乙烯、乙酸乙烯酯和乙烯醇的共聚物。
9. 权利要求 1-8 中任一项的安全膜,其中所述聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP 的厚度为 100 μm 或更少。
10. 权利要求 1-9 中任一项的安全膜,其中在与具有可激光标记的层 LML 的一侧不同的载体 SUP 侧存在第二可激光标记的层。
11. 一种安全文件,所述安全文件含有权利要求 1-10 中任一项的安全膜。
12. 权利要求 11 的安全文件,所述安全文件含有通过可激光标记的层 LML 可见的安全印迹。
13. 权利要求 11 或 12 的安全文件,所述安全文件含有白色载体或层。
14. 一种用于制备权利要求 1-10 中任一项限定的安全膜的方法,所述方法包括以下步骤 :
  - a) 提供具有胶层 SL1 的透明的双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP ;和
  - b) 使用组合物在胶层 SL1 上涂布可激光标记的层 LML,所述组合物包含 :
    - i) 一种或多种选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈的聚合物 ;和
    - ii) 激光添加剂。
15. 权利要求 11-13 中任一项的安全文件在所述安全文件上提到的人的识别中的用途。

## 可激光标记的安全膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有可激光标记的层的安全膜和含有所述安全膜的安全文件。

### 背景技术

[0002] 激光标记和激光雕刻为常用于制备识别卡和安全文件的众所周知的技术。然而在文献中，激光雕刻通常不正确地用于激光标记。在激光标记中，通过局部加热材料引起碳化，观察到颜色变化。通过改变束功率 (beam power)，可得到灰度。在激光雕刻中，通过烧蚀除去材料。

[0003] 经常在文献中提到，聚碳酸酯、PBT 和 ABS 作为聚合物原样 (as such) 可激光 - 标记，即，在不存在所谓的“激光添加剂”下。然而，即使在这些聚合物的情况下，通常也加入激光添加剂，以进一步改进激光标记能力。激光添加剂为在所用激光的波长（通常在 1064 nm (Nd:YAG)）下吸收光并将其转化为热的化合物。

[0004] 炭黑可用作激光添加剂，然而炭黑具有一定度的颜色，在施用激光束之前足以可见，并且在已施用激光束之后，可能难看或影响标记的清晰度。这些缺点导致寻找更有效的“无色”激光添加剂。例如，US 6693657 (ENGELHARD CORP) 公开了一种基于锡和锑的共沉淀的混合氧化物的煅烧的粉末的 YAG 激光标记添加剂，当暴露于 YAG 激光能量时，产生与周围区域对比的黑色标记，但是在此之前，不赋予周围区域明显的颜色或引起加入它的材料的性能的显著变化。通常，备选的激光添加剂基于重金属，使得它们从生态学的观点来看较不期望。

[0005] 当今，用于激光标记识别卡和安全文件的最常见的塑料为挤出的聚碳酸酯的箔。然而，聚碳酸酯箔具有许多缺点。最重要的一些是它们的脆性，导致当弯曲时安全卡破碎，并且它们对有机溶剂缺少惰性，产生伪造安全卡的可能性。

[0006] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 呈现高耐溶剂性、高柔性和不如聚碳酸酯昂贵，但是不呈现或呈现非常差的激光标记能力。

[0007] EP 866750 A (SCHREINER ETIKETTEN) 公开了可激光 - 标记的膜，用于基于具有黑色涂层的白色 PET 膜的标签。激光照射烧蚀黑色涂层并且露出白色背景。该结构允许良好高对比度的黑底白字和画。

[0008] US 7541088 (MITSUBISHI POLYESTER FILM) 公开了一种由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚 2, 6- 萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 形成的双轴取向的热固化的至少两层共挤出的膜，其包括基底层和至少一个外层。基底层包括白色颜料和已涂有碳化聚合物的激光吸收剂。在第 3 栏，第 64-66 行公开了，仅激光标记添加剂和白色颜料的组合以及具有特定的共挤出的层结构导致有效的激光标记。不透明的共挤出的层结构防止任何安全印迹，例如在下面的箔上存在的通过可激光标记的层结构可见的纽索饰。

[0009] WO 01/54917 (SIPIX IMAGING) 公开了一种用于热成像的热敏记录材料，所述热敏记录材料包含透明的载体片材，其具有布置在载体的一个表面上的热滑移层和在载体的相对表面上的热敏颜色产生层，其中所述颜色由无色染料形成。

[0010] US 5407893 (KONICA) 公开了一种 ID 卡材料, 所述材料包含传热图像 - 接受层, 并且在其上按此顺序提供基底层和书写层, 基底层包括厚度为 300-500  $\mu\text{m}$  的双轴取向的聚酯膜层和厚度为 30-500  $\mu\text{m}$  的选自聚烯烃层、聚氯乙烯型树脂膜层和 ABS 树脂膜层的树脂层。

[0011] EP1852269 (TECHNO POLYMER) 公开了一种用于激光标记的层叠物, 其可用于形成显示物或标记, 所述层叠物包含层 (A) 和在层 (A) 的至少一侧上层叠的层 (B), 所述层 (A) 包含白色或黑色激光 - 标记热塑性树脂, 所述层 (B) 包含透明的热塑性树脂, 并且在单层中的透光率不小于 70%, 并且使层 (B) 中的透明的热塑性树脂经历防粘连处理。

[0012] 因此, 需要透明的具有高耐溶剂性和柔性的可激光标记的安全膜。

[0013] **发明公开**

### 发明概述

为了克服上述问题, 本发明的优选的实施方案提供权利要求 1 所限定的安全膜。所述安全膜允许以意外简单的方式在安全文件的内部上包括安全印迹和印刷的数据, 其通过可激光标记的层可读, 从而使得伪造非常困难。

[0014] 由以下描述, 本发明的其它优点和实施方案将变得显而易见。

[0015] **附图简述**

在附图图 1- 图 4 中, 坚持以下编号:

- 1, 1', 6 = PET-C;
- 2, 2' = 胶层 (subbing layer) (SL);
- 3, 3' = 可激光标记的层 (LML);
- 4, 4', 9 = 热粘合剂层 (TAL);
- 5 = 不透明的芯, 例如白色 PETG;
- 7 = 粘合剂层;
- 8 = 透明的 PETG; 和
- 10, 10', 10'' = 安全印迹和印刷的信息。

[0016] 图 1 显示本发明的安全膜的可能的层结构的实例。

[0017] 图 2 显示本发明的安全膜可如何用于制造安全文件。

[0018] 图 3 显示单侧可激光标记的安全文件的实例。

[0019] 图 4 显示双侧可激光标记的安全文件的实例。

[0020] **定义**

用于公开本发明的术语“载体”和“箔”是指自支撑的聚合物基片材, 其可与一个或多个粘合层 (例如胶层) 结合。载体和箔通常通过挤出来制造。

[0021] 用于公开本发明的术语“层”认为不能自支撑并且通过将它涂布在载体或箔上而制造。

[0022] “PET”为聚对苯二甲酸乙二醇酯的缩写。

[0023] “PETG”为聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇的缩写, 该二醇指二醇改性剂, 将其加入以使在生产卡片时使用未改性非晶聚对苯二甲酸乙二醇酯 (APET) 时出现的脆性和过早老化最小化。

[0024] “PET-C”为结晶 PET 的缩写, 即, 双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯。这种聚对苯

二甲酸乙二醇酯载体具有优良的尺寸稳定性性质。

[0025] 安全特征的定义相等于附属于以下的标准定义 :Consilium of the Council of the European Union 于 2008 年 8 月 25 日 出 版 的 “Glossary of Security Documents—Security features and other related technical terms( 安全文件词汇表—安全特征和其它相关的技术术语 )” ( 版本 :v. 10329. 02. b. en) , 网址 :<http://www.consilium.europa.eu/prado/EN/glossaryPopup.html> 。

[0026] 术语“烷基”是指对于烷基中各个碳原子数所有可能的变体, 即对于 3 个碳原子 : 正丙基和异丙基 ; 对于 4 个碳原子 : 正丁基、异丁基和叔丁基 ; 对于 5 个碳原子 : 正戊基、 1,1- 二甲基丙基、 2,2- 二甲基丙基和 2- 甲基 - 丁基等。

[0027] 用于公开本发明的术语“氯化乙烯”是指被至少一个氯原子取代的乙烯, 例如氯乙烯、偏二氯乙烯、 1,2- 二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯。 1,2- 二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯。比起氯乙烯或偏二氯乙烯, 三氯乙烯和四氯乙烯都更难以聚合。

[0028] 安全膜

本发明的透明的安全膜按顺序包括 :

- a) 双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP ;
- b) 胶层 SL1 ; 和
- c) 可激光标记的层 LML, 所述可激光标记的层 LML 包括 :
  - i) 激光添加剂 ; 和
  - ii) 选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈的聚合物。

[0029] 这种结构以其最简单的形式示于图 1.a, 其中在存在于 PETC- 载体 SUP 上的胶层 2 上涂布可激光标记的层 3。示于图 1-4 的层结构仅为说明性。例如, 在图 1.a 中第二胶层可存在于胶层 2 和可激光标记的层 3 之间, 或者, 例如, 可激光标记的层可分成两个具有相同或不同组成 ( 例如不同含量的激光添加剂 ) 的可激光标记的层。

[0030] 在安全膜的一个优选的实施方案中, 在可激光标记的层 LML 中的聚合物为聚苯乙烯。

[0031] 在安全膜的一个优选的实施方案中, 激光添加剂为炭黑。炭黑优选平均粒径小于 100 nm。激光添加剂优选以小于基于可激光标记的聚合物的总重量的 0.08 重量 % 的量存在。

[0032] 如图 1.c 所示, 安全膜在可激光标记的层 LML (3) 的上面可进一步含有热粘合剂层 TAL (4)。

[0033] 在一个实施方案中, 在与具有胶层 SL1 (2) 的一侧不同的载体 SUP 侧, 在载体 SUP 上, 安全膜进一步含有第二胶层 SL2 ( 例如在图 1.b 中的 2' ), 并且在胶层 SL2 (2') 的上面可具有热粘合剂层 TAL ( 例如在图 1.d 中的 4) 。

[0034] 热粘合剂层 TAL 优选含有氯乙烯、乙酸乙烯酯和乙烯醇的共聚物。

[0035] 在安全膜的一个优选的实施方案中, 聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP 的厚度为 100 μm 或更少。

[0036] 在另一个优选的实施方案中, 安全膜含有第二可激光标记的层, 所述第二可激光标记的层存在于与具有可激光标记的层 LML 的一侧不同的载体 SUP 侧。该结构示于图 1.f 和 1.g, 其中在 PETC 载体 1 的两侧上存在的胶层 2 和 2' 上分别涂布两个可激光标记的层 3

和 3'。热粘合剂层 (4,4') 可存在于一个或两个可激光标记的层上。

[0037] 制备本发明的安全膜的方法包括以下步骤：

- a) 提供具有胶层 SL1 的透明的双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体 SUP ;和
- b) 使用组合物在胶层 SL1 上涂布可激光标记的层 LML, 所述组合物包含 :i) 一种或多种选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈的聚合物 ; 和 ii) 激光添加剂。

[0038] 安全文件

本发明的安全文件包括至少一个本发明的安全膜。这种安全文件可用于在安全文件上提到的人的识别。

[0039] 图 2 显示使用本发明的安全膜可如何在不透明的芯 5 的一侧上制备具有一个或多个可激光标记的层的安全文件。通过如图 2 所示的层叠物制备的单侧可激光标记的安全文件的可能的结果示于图 3。图 4 显示双侧可激光标记的安全文件的实例, 鉴于不透明的芯 5, 其可为对称 (图 4.a) 或不对称的 (图 4.b)。该不透明的芯优选为白色或浅色箔, 例如不透明的 PETG, 在其上暗色激光标记清楚可见。

[0040] 在图 2.a 中, 图 3.c 的安全膜与热粘合剂层 4 在含有一些安全印迹 10 (例如纽索饰) 的不透明的芯 5 上层叠。通过将图 1.d 的安全膜与热粘合剂层 4 在含有一些安全印迹 10 的不透明的芯 5 上层叠, 还可使可激光标记的层 3 作为最外层。或者, 可激光标记的层 3 还可被覆盖层保护, 优选具有 PETC (6) 作为最外面的箔, 如图 2.c 和 2.d 所示。为了层叠该覆盖层, 热粘合剂层优选存在于可激光标记的层 (图 2.c 中的 4) 或覆盖层 (图 2.d 中的 9) 上。覆盖层可含有其它层或箔, 例如胶层 7 和透明的 PETG 箔 8, 并任选含有一些安全印迹或印刷的信息 10', 例如通过喷墨或热染料升华印刷。

[0041] 在安全膜中透明的 PETC- 载体 1 的优点在于, 在不透明的芯 5 上的安全印迹 10 通过可激光标记的层 3 可见, 例如如图 3.a 和 3.b 所示。在图 3.c 中, 在安全文件中存在两个可激光标记的层 3 和 3'。也已观察到, 通过在最接近不透明的层或箔 (例如不透明的芯 5) 的可激光标记的层中的激光标记, 产生较高的光学密度。通过控制在安全膜中载体 SUP (1) 的厚度, 在图 3.c 的安全文件的可激光标记的层 3 中可产生重影图像。

[0042] 在一个优选的实施方案中, 安全文件含有白色载体或层, 优选与安全膜密切接触, 更优选与可激光标记的层 LML 接触。粘合剂层, 优选热粘合剂层 TAL, 可存在于白色载体或层和可激光标记的层 LML 之间。

[0043] 通过在不透明的芯 5 的两侧上包括可激光标记的层 (3,3',3") , 安全文件还可在芯 5 的两侧上可激光标记, 如图 4 所示。安全印迹和印刷的信息 (10,10',10") 可存在于不透明的芯 5 的两侧上不同的层和箔之中或之上。

[0044] 安全文件可为“智能卡”, 是指结合集成电路作为所谓的电子芯片的识别卡。在一个优选的实施方案中, 安全文件为所谓的射频识别卡或 RFID- 卡。

[0045] 安全文件优选为选自身份证件、安全卡、驾驶证卡、社会保障卡、会员卡、计时卡、银行卡、支付卡和信用卡的识别卡。在一个优选的实施方案中, 安全文件为个人身份证件。

[0046] 安全文件优选具有 ISO 7810 指定的格式。对于身份证件, ISO 7810 指定三种格式 : ID-1, 尺寸为 85.60 mm×53.98 mm, 在 ISO 7813 中指定厚度为 0.76 mm, 用于银行卡、信用卡、驾驶证和智能卡 ; ID-2, 尺寸为 105 mm×74 mm, 用于德国身份证件, 通常厚度为 0.76 mm ; 和 ID-3, 尺寸为 125 mm×88 mm, 用于护照和签证。当安全卡包括一个或多个无触点集成电

路时，则容许较大的厚度，例如根据 ISO 14443-1，为 3 mm。

[0047] 为了防止伪造安全文件，使用不同的安全措施。一种方案包括在识别图像（例如照片）上叠加线条或纽索饰。采用这种方式，如果随后印刷任何材料，在增加的黑色背景上纽索饰看起来是白色的。其它方案包括增加安全要素，例如使用与紫外照射反应的油墨印刷的信息，隐藏在图像或文本中的微小字母等。

[0048] 本发明的安全文件可含有其它安全特征，例如防拷贝图案、纽索饰、环状文本 (endless text)、迷你印迹、微印迹、纳米印迹、彩虹着色、1D- 条码、2D- 条码、彩色纤维、光纤纤维和圆片 (planchette)、荧光颜料、OVD 和 DOVID（例如全息图、2D 和 3D 全息图、kinograms™、套印、浮雕压花、穿孔、金属颜料、磁性材料、Metamora 颜色、微芯片、RFID 芯片、使用 OVI（光学可变油墨）例如闪光和光致变色油墨制备的图像、使用热致变色油墨、磷光颜料和染料制备的图像、水印包括双色和多色水印、重影图像和安全线。

[0049] 上述安全特征之一的组合提高伪造安全文件的难度。

#### [0050] 载体

本发明的安全膜的载体为 PET-C 载体。这种双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体具有优良的尺寸稳定性、耐有机溶剂性和柔性的性质。

[0051] 聚酯载体的制造在制备用于卤化银照相胶片的合适的载体的领域中众所周知。例如，GB 811066 (ICI) 教导了一种生产双轴取向的膜的方法。

[0052] 本发明的安全膜的载体应足够厚以自支撑，但是足够薄以弯曲、折叠或起皱而不破裂。优选载体的厚度为约 10  $\mu\text{m}$ —约 200  $\mu\text{m}$ ，更优选约 10  $\mu\text{m}$ —约 100  $\mu\text{m}$ ，最优选约 30  $\mu\text{m}$ —约 65  $\mu\text{m}$ 。

[0053] 在一个优选的实施方案中，PET-C 还用于安全文件的芯，在这种情况下其优选为不透明的。

#### [0054] 胶层

在本发明中，PET-C 载体与含有聚合物的胶层组合，所述聚合物优选基于聚酯、聚酯 - 氨基甲酸酯或氯化乙烯的共聚物，更优选基于偏二氯乙烯。优选基于所述聚合物的总重量至少 25 重量%，更优选至少 30%，最优选至少 45 重量% 的偏二氯乙烯单体存在于聚合物中。

[0055] 胶层的应用在制造用于卤化银照相胶片的聚酯载体的领域中众所周知。例如，这种胶层的制备由 US 3649336 (AGFA) 和 GB 1441591 (AGFA) 教导。

[0056] 双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯载体的步骤优选如下进行：在双轴拉伸过程的至少部分期间，胶层接近聚对苯二甲酸乙二醇酯载体。优选的拉伸过程包括以下步骤：纵向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯载体；向纵向 - 拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体施用包含聚酯、聚酯 - 氨基甲酸酯或氯化乙烯的共聚物的组合物，以提供接近纵向 - 拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体的组合物的胶层；和横向拉伸经纵向 - 拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体。

[0057] 合适的偏二氯乙烯共聚物包括：偏二氯乙烯、N- 叔丁基丙烯酰胺、丙烯酸正丁酯和 N- 乙烯基吡咯烷酮（例如，70:23:3:4）的共聚物，偏二氯乙烯、N- 叔丁基丙烯酰胺、丙烯酸正丁酯和衣康酸（例如 70:21:5:2）的共聚物，偏二氯乙烯、N- 叔丁基丙烯酰胺和衣康酸（例如 88:10:2）的共聚物，偏二氯乙烯、正丁基马来酰亚胺和衣康酸（例如 90:8:2）的

共聚物,氯乙烯、偏二氯乙烯和甲基丙烯酸(例如65:30:5)的共聚物,偏二氯乙烯、氯乙烯和衣康酸(例如70:26:4)的共聚物,氯乙烯、丙烯酸正丁酯和衣康酸(例如66:30:4)的共聚物,偏二氯乙烯、丙烯酸正丁酯和衣康酸(例如80:18:2)的共聚物,偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯和衣康酸(例如,90:8:2)的共聚物,氯乙烯、偏二氯乙烯、N-叔丁基丙烯酰胺和衣康酸(例如50:30:18:2)的共聚物。在上述共聚物中在括号之间给出的所有比率以重量比。

[0058] 在本发明的安全膜的一个优选的实施方案中,胶层的干厚度不大于2 μm或200 mg/m<sup>2</sup>。

#### 可激光标记的层

安全膜的透明性和可激光标记的层的小厚度是重要的优点,所述优点打开构成安全文件的层结构的更多选项,例如在芯和可激光标记的层之间施用安全印迹。市售可得的可激光标记的箔(例如最常用的聚碳酸酯箔)的厚度为至少50 μm,而在本发明的安全膜中,可激光标记的层的厚度可出人意料地甚至小于25 μm,然后仍能产生足够的光学密度。可激光标记的层与透明的PETC载体的组合带来耐溶剂性和柔性的其它优点,耐溶剂性和柔性的聚碳酸酯箔的两个主要缺点。

[0060] 适用于激光标记(即,碳化)的聚合物通常包括聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和它们的共聚物,例如芳族聚酯-碳酸酯和丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)。然而,为了在本发明的安全膜的相对薄的可激光标记的层中通过激光标记得到足够的光学密度,发现仅少数聚合物是合适的并且激光添加剂的存在是必要的。

[0061] 适合本发明的安全膜的激光标记的聚合物选自聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈。还可使用两种或更多种这些聚合物的混合物。

[0062] 在本发明的安全膜的一个优选的实施方案中,可激光标记的层含有聚苯乙烯。观察到聚苯乙烯通过激光标记产生最高光学密度,并且还呈现最高激光灵敏度。

[0063] 由于在激光标记期间释放毒性丙烯腈,基于苯乙烯丙烯腈聚合物的可激光标记的层较不安全。

[0064] 通过加入“激光添加剂”,聚合材料的颜色改变加速,激光添加剂为吸收激光并将其转化为热量的物质。

[0065] 合适的激光添加剂包括锑金属、锑氧化物、炭黑、涂布金属氧化物和锡-锑混合氧化物的云母(层状硅酸盐)。在WO 2006/042714中,通过使用基于铁、铜、锡和/或锑的各种含磷混合氧化物的添加剂,得到塑料的暗色着色。

[0066] 合适的市售可得的激光添加剂包括涂有掺杂锑的锡氧化物的云母,由MERCK以商品名Lazerflair™ 820和825出售;氢氧化铜磷酸盐,由BUDENHEIM以商品名Fabulase™ 322出售;七钼酸铝,由HC STARCK以AOM™商品名出售;和掺杂锑的锡氧化物颜料,例如由BASF出售的Engelhard Mark-it™。

[0067] 在本发明的安全膜的一个优选的实施方案中,可激光标记的层含有炭黑颗粒。这样避免在制造这些安全文件时使用重金属。从生态学的观点来看重金属较不期望,并且还可对具有基于重金属的接触过敏的人引起问题。

[0068] 合适的炭黑包括Special Black 25、Special Black 55、Special Black 250和Farbruss™ FW2V,均可得自EVONIK;Monarch™ 1000和Monarch™ 1300,可得自SEPULCHRE;

和 Conductex™ 975 Ultra Powder, 可得自 COLUMBIAN CHEMICALS CO.。

[0069] 使用炭黑颜料作为激光添加剂可导致安全文件前体的不期望的背景着色。例如，在具有白色背景的安全文件的可激光标记的层中太高浓度的炭黑导致灰色安全文件。太低浓度的炭黑减慢激光标记或需要较高的激光功率，导致不期望的气泡形成。通过使用具有小平均粒径的炭黑颗粒和以低浓度存在，在本发明中解决了这两个问题。

[0070] 炭黑颗粒的数均粒径优选小于 300 nm, 优选为 5 nm–250 nm, 更优选为 10 nm–100 nm, 最优选为 30 nm–60 nm。炭黑颗粒的平均粒径可使用 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 基于动态光散射原理来测定。BI90plus 的测量设定值为 :5 次运行, 23°C, 角度 90°, 波长 635 nm, 并且图形 = 校正函数 (correction function)。

[0071] 为了避免安全文件的灰色背景着色，炭黑优选以小于 0.08 重量 % 的浓度存在，更优选以小于 0.08 重量 % 的浓度存在，最优选以 0.01–0.03 重量 % 存在，均基于所述可激光标记的聚合物的总重量。

#### [0072] 粘合剂层

在制造安全文件中，热层叠为最常使用的层叠方法并且通常相对于冷层叠为优选。热层叠器使用当其通过层叠器时被加热的热 - 活化的粘合剂。热层叠器的不利之处在于，热敏层可能不能应对施加层叠所需的热量。冷层叠器使用不需要被加热的压敏粘合剂。层叠器使用辊将层叠物的片材推在一起。比起热层叠器，冷层叠器更快速和容易使用，并且不引起热敏层褪色。

[0073] 制备本发明的安全文件的层叠温度优选不高于 180°C, 更优选不高于 170°C, 最优选不高于 160°C。

[0074] 在示于图 1–4 的安全膜中，每一次都使用热粘合剂层，然而在图 1–4 所示的任何实施方案中，不妨碍使用压敏粘合剂层或箔来代替热粘合剂层。在本发明的安全膜和安全文件中还可使用压敏和热敏粘合剂层和箔的组合。

[0075] 在本发明的安全膜和安全文件中用于这些压敏和热敏粘合剂层和箔的合适的组合物为本领域技术人员众所周知。

[0076] 刚好在层叠前位于例如安全膜和不透明的芯之间的优选的热熔体箔为聚氨酯箔。

[0077] 与双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯相反，非取向的 PETG 层或箔在玻璃化转变温度附近快速软化，因此还可用于粘合剂目的，如例如在 US 2009032602 (TOYO BOSEKI) 中所说明的。

[0078] 在 WO 2009/063058 (AGFA) 中还公开了合适的热粘合剂组合物。

[0079] 优选的热粘合剂层基于羟基 - 官能的，部分 - 水解的氯乙烯 / 乙酸乙烯酯树脂，以商品名 UCAR™ VAGD Solution 乙烯基树脂由 Dow Chemical Company 可得。

#### [0080] 聚合覆盖层

本发明的安全文件优选在可激光标记的层的上面具有至少一个聚合物覆盖层。安全文件在彼此之上可具有若干聚合覆盖层，例如，各自含有一些通过成像技术施用的安全特征或信息，所述技术例如喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷、胶版印刷、无水胶印印刷、电子照相印刷、电记录印刷、压花和胶印印刷。

[0081] 层叠或涂布的合适的聚合覆盖层包括乙酸丙酸纤维素或乙酸丁酸纤维素、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚烯烃、聚

(乙烯基缩醛)、聚醚和聚磺酰胺。

[0082] 在本发明的安全文件的一个优选的实施方案中，聚合覆盖层为聚氯乙烯、聚碳酸酯或聚酯。聚酯优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇(PETG)，更优选PET-C。

## 实施例

### [0083] 材料

除非另外说明，否则在以下实施例中使用的所有材料可容易地得自标准来源，例如 ALDRICH CHEMICAL CO. (比利时) 和 ACROS (比利时)。在实施例中使用的“水”为去离子水。

[0084] CCE 为 DIOFAN™ A658，它是得自 SOLVAY 的聚偏二氯乙烯 - 甲基丙烯酸酯 - 衣康酸共聚物。

[0085] KIESELSOL™ 100F 为胶态二氧化硅的 36% 含水分散体，可得自 BAYER。

[0086] MERSOLAT™ H 为十五烷基 - 磺酸钠的 76% 含水浆料，得自 BAYER。

[0087] Mersol 为 MERSOLAT™ H 在水中的 0.6% 溶液。

[0088] SPECIAL BLACK 25 为初级粒径为约 56 nm 并且 BET 表面积为 45 m<sup>2</sup>/g 的炭黑，可得自 EVONIK (DEGUSSA)。

[0089] PC01 为用于聚碳酸酯 Apec™ 2050 的缩写，可得自 BAYER。

[0090] PS01 为用于 Empera™ 171M 的缩写，它是可得自 INEOS 的聚苯乙烯。

[0091] SAN01 为用于苯乙烯 - 丙烯腈共聚物的缩写，作为 DOW XZ 9518600 可得自 DOW CHEMICAL。22°C 下，该聚合物在 MEK 中的 10% 溶液的粘度为 7.1 mPa. s。

[0092] PVB01 为用于聚乙烯基丁缩醛聚合物 S LEC™ BL 5 HP 的缩写，可得自 SEKISUI。

[0093] BS 为用于硅油 Baysilon™ 01 A 在 MEK 中的 10 重量 % 溶液的缩写，可得自 BAYER，并用作表面活性剂。

[0094] PC01-sol 为 PC01 在还含有 0.025 重量 % 的 BS 的 MEK 中的 20 重量 % 溶液。

[0095] PS01-sol 为 PS01 在还含有 0.025 重量 % 的 BS 的 MEK 中的 20 重量 % 溶液。

[0096] PS02-sol 为 PS01 在 MEK 中的 30 重量 % 溶液。

[0097] SAN01-sol 为 SAN01 在还含有 0.025 重量 % 的 BS 的 MEK 中的 20 重量 % 溶液。

[0098] PVB01-sol 为 PC01 在还含有 0.025 重量 % 的 BS 的 MEK 中的 20 重量 % 溶液。

[0099] MEK 为用于甲乙酮的缩写。

[0100] Mitsubishi White PET 为 75 μm 白色 PET 载体 W0175D027B，可得自 MITSUBISHI。

[0101] Opaque PETG 芯为 500 μm 不透明的 PETG 芯。

[0102] Lazerflair™ 825 为涂有掺杂锑的锡氧化物的云母，由 MERCK 销售。

[0103] Bayhydro1™ UH2558 为无助溶剂的脂族阴离子聚氨酯分散体(含有约 37.2% 固体)，基于异佛尔酮二异氰酸酯、己二醇和己二酸的聚酯型聚氨酯，得自 BAYER。

[0104] Paresin 为二甲基三羟甲基三聚氰胺甲醛树脂，以商品名 PAREZ™ RESIN 613 可得自 American Cyanamid Company。

[0105] DR274 为 60% 聚(甲基甲硅烷基倍半氧烷)甲硅烷基环氧 60/40 的共聚物的 10% 水溶液，作为 TOSPEARL™ 120 可得自 GENERAL ELECTRIC。

[0106] DR270 为含有 2.5 重量 % 的 DOWFAX™ 2A1 和 2.5 重量 % 的 Surfynol™ 420 的水溶液。

[0107] DOWFAX™ 2A1 为表面活性剂 (CASRN 12626-49-2), 得自 DOW CHEMICAL。

[0108] Surfynol™ 420 为 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 - 双聚氧乙烯醚表面活性剂, 得自 AIR PRODUCTS & CHEMICALS。

[0109] Zylar™ 631 为苯乙烯、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 得自 INEOS NOVA SERVICES BV。

[0110] TPO 为用于 2,4,6-三甲基苯甲酰基 - 二苯基 - 氧化膦在 MEK 中的 10 重量 % 溶液的缩写, 以商品名 Darocur™ TPO 由 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 出售。

[0111] Sartomer™ CD561 为烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯, 得自 SARTOMER。

[0112] PEDOT/PSS 为聚 (3,4-乙稀 - 氧基噻吩) / 聚 (苯乙稀磺酸) (1:2.46 按重量计) 的 1.2% 含水分散体, 如 US 5354613 (AGFA) 所述生产。

[0113] VIN1 为偏二氯乙稀、丙烯酸甲酯和衣康酸 (88:10:2 按重量计) 的共聚物在水中的 30 重量 % 溶液。

[0114] Kelzan™ S 为黄原胶, 得自 MERCK & CO., Kelco Division, USA, 其根据 Technical Bulletin DB-19, 为含有甘露糖、葡萄糖和葡糖醛重复单元的多糖, 作为混合钾、钠和钙盐。

[0115] Zonyl™ FS0100 为含氟表面活性剂, 更特别是具有以下结构的聚乙二醇和聚四氟乙稀的嵌段共聚物 :F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H, 其中 x=0 至约 15, 并且 y=1 至约 7, 得自 DUPONT。

[0116] Poligen™ WE7 为氧化的聚乙稀的 40% 含水胶乳, 得自 BASF。

[0117] PMMA 为 0.1 μm 直径聚甲基丙烯酸甲酯球形颗粒的 20% 分散体。

[0118] UCAR™ VAGD 为氯乙稀 / 乙酸乙稀酯 / 乙稀醇的 90/4/6 重量 % 共聚物, 可得自 UNION CARBIDE。

#### 测量方法

##### 光学密度

使用得自 X-RITE 的光密度计 504 型, 使用视觉滤光器, 以反射测量光学密度。

#### 实施例 1

本实施例说明本发明的安全膜可如何制备和用于制备安全文件。

#### PET-C 载体 PET1 的制备

使用溶解器, 根据表 2, 通过混合组分, 制备涂层组合物 SUB-1。

#### 表 2

SUB-1 的组分	重量 %
去离子水	62.0
CCE 的 30 重量 % 水性分散体	21.3
KIESELSOL™100F	16.6
MERSOLAT™H 的 3.7 重量 % 水溶液, 重量 % 水溶液	0.1

首先将 1100 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材纵向拉伸, 随后涂布涂层组合物 SUB-1 至 8 μm 的湿厚度。干燥后, 将纵向拉伸和涂布的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材横向拉伸, 以生产 63 μm 厚的片材。所得到的层透明且有光泽。

#### 激光添加剂分散体的制备

采用相同的方式制备所有浓缩的激光添加剂分散体 LAD-1 至 LAD-4。使用溶解器, 将颜料 Special Black™ 25 与聚合物在有机溶剂 MEK 中混合, 以得到表 3 的组合物。随后, 在设定在 150 rpm 的旋转速度下, 使用 1 cm 直径的滑石珠粒, 将该混合物在辊磨机中研磨 7 天。研磨后, 使用滤布将分散体与珠粒分离。表 3 中组分的重量 % (wt%) 基于组合物的总重量。

[0124] 表 3

重量%	浓缩的激光添加剂分散体			
	LAD-1	LAD-2	LAD-3	LAD-4
Special Black™	5.0	5.0	5.0	5.0
PC01	20.0	-	-	-
PS01	-	20.0	-	-
SAN01	-	-	20.0	-
PVB01	-	-	-	20.0
MEK	75.0	75.0	75.0	75.0

将所得到的激光添加剂分散体 LAD-1 至 LAD-4 随后根据表 4 进一步稀释至相对于聚合物 2,000 ppm 的炭黑颜料的浓度, 以分别得到激光添加剂分散体 LAD-1B 至 LAD-4B。

[0125] 表 4

组分的 g	激光添加剂分散体			
	LAD-1B	LAD-2B	LAD-3B	LAD-4B
LAD-1	5.0	-	-	-
LAD-2	-	5.0	-	-
LAD-3	-	-	5.0	-
LAD-4	-	-	-	5.0
PC01-sol	62.5	-	-	-
PS01-sol	-	62.5	-	-
SAN01-sol	-	-	62.5	-
PVB01-sol	-	-	-	62.5

### 安全膜的制备

通过使用根据表 5 的组分稀释激光添加剂分散体 LAD-1 至 LAD-4, 制备涂层组合物 CC-1 至 CC-5。

[0126] 表 5

重量%	涂层组合物				
	CC-1	CC-2	CC-3	CC-4	CC-5
LAD-1B	1	1	-	-	-
LAD-2B	-	-	1	-	-
LAD-3B	-	-	-	1	-
LAD-4B	-	-	-	-	1
PC01-sol	37	-	-	-	-
PS01-sol	-	37	37	-	-
SAN01-sol	-	-	-	37	-
PVB01-sol	-	-	-	-	37

随后使用 Elcometer Bird Film Applicator (得自 ELCOMETER INSTRUMENTS), 以 200  $\mu\text{m}$  的涂层厚度, 在带胶层的 PET-C 载体 PET1 上涂布涂层组合物 CC-1 至 CC-5, 随后在 80°C 的烘箱中干燥 15 分钟, 以分别产生安全膜 SF-1 至 SF-5。

[0127] 还使用 Elcometer Bird Film Applicator (得自 ELCOMETER INSTRUMENTS), 以 200  $\mu\text{m}$  的涂层厚度, 在 Mitsubishi White PET 上涂布涂层组合物 CC-1 至 CC-5, 随后在 80°C 的烘箱中干燥 15 分钟, 以分别产生安全膜 SFW-1 至 SFW-5。

#### [0128] 安全文件和结果

随后将安全膜 SF-1 和 SFW-1 (安全膜 SF-1 和 SFW-1 中的 CC-1 的涂层面向彼此) 层叠在 500  $\mu\text{m}$  不透明的 PETG 芯上, 以产生安全文件 SD-1。使用 Oasys OLA6/7 板层叠器进行层叠, 设定如下: LPT=205°C, LP=40, Hold=150 秒, HPT=130°C, HP=40 和 ECT=50°C。

[0129] 采用与 SD-1 相同的方式, 通过使用安全膜 SF-2 和 SFW-2 相应于安全膜 SF-5 和 SFW-5, 制备安全文件 SD-2 至 SD-5, 除了层叠温度 LPT 设定为 160°C。

[0130] 使用具有 29 安培和 22 kHz 设定的 Rofin RSM Powerline E 激光器 (10 W), 在安全文件 SD-1 至 SD-5 上激光标记测试图像, 该图像含有具有不同的灰度水平的楔形 (6 个 9×9 mm 正方形)。在第 6 个正方形中 (在位图图像中, 该区域的 RGB 值 =12) 测得最大光学密度。结果示于表 6。

#### [0131] 表 6

安全文件	Dmax
SD-1	1.10
SD-2	0.40
SD-3	1.49
SD-4	1.05
SD-5	0.42

由表 6 应清楚的是, 仅聚苯乙烯、聚碳酸酯和苯乙烯丙烯腈导致高 Dmax, 而聚乙烯基丁缩醛不能。安全文件 SD-2 显示, 在激光添加剂分散体中和在涂层组合物的其余部分中使用的聚合物应相同。

#### [0132] 实施例 2

本实施例说明, 对于激光标记含有聚苯乙烯的层, 炭黑比其它颜料有效得多。

#### [0133] 激光添加剂分散体 LAD-5B 的制备

采用与 LAD-2 相同的方式制备浓缩的激光添加剂分散体 LAD-5, 除了更换作为颜料的

炭黑。使用溶解器,将 0.16 g 颜料 Lazerflair™ 825 和 15.78 g 聚苯乙烯在 85.30 g MEK 中混合。随后,在设定在 150 rpm 的旋转速度下,使用 1 cm 直径的滑石珠粒,将该混合物在辊磨机中研磨 7 天。研磨后,使用滤布将分散体与珠粒分离。

[0134] 使用 20 重量% 聚苯乙烯溶液 PS01-sol,将所得到的激光添加剂分散体 LAD-5 随后进一步稀释至相对于聚苯乙烯 10,000 ppm 的颜料 Lazerflair™ 825 的浓度,以得到激光添加剂分散体 LAD-5B。

#### [0135] 安全膜的制备

采用与实施例 1 完全相同的方式,分别使用 LAD-2B 和 LAD-5B 制备涂层组合物 CC-6 和 CC-7。随后,采用与实施例 1 相同的方式,使用 Elcometer Bird Film Applicator (得自 ELCOMETER INSTRUMENTS),在 Mitsubishi White PET 载体上涂布涂层组合物 CC-6 和 CC-7 两者,以分别产生安全膜 SFW-6 和 SFW-7。

#### [0136] 安全文件和结果

随后将安全膜 SFW-6 和 SFW-7 各自层叠在 500 μm 不透明的 PETG 芯上,以产生安全文件 SD-6 和 SD-7,使用 160°C 层叠温度的热辊层叠器,并插入基于硅的纸 (Codor-carrier N° 57001310, 得自 CODOR) 以防止安全膜 SFW-6 和 SFW-7 的可激光标记的层与层叠器辊粘连。

[0137] 使用具有 29 安培和 22 kHz 设定的 Rofin RSM Powerline E 激光器 (10 W),在安全文件 SD-6 和 SD-7 上激光标记测试图像,该图像含有具有不同的灰度水平的楔形 (6 个 9×9 mm 正方形)。在第 6 个正方形中 (在位图图像中,该区域的 RGB 值 =12) 测得最大光学密度。

[0138] 测定安全文件 SD-6 和 SD-7 的最大光学密度 Dmax。结果示于表 7。

#### [0139] 表 7

安全文件	颜料	Dmax
SD-6	Lazerflair™ 825	0.70
SD-7	炭黑	1.66

由表 7 应清楚的是,对于激光标记聚苯乙烯层,炭黑有效得多。

#### [0140] 实施例 3

本实施例说明,使用双侧可激光标记的安全膜,可如何通过激光标记产生重影图像。

#### [0141] PET-C 载体 PET2 的制备

使用溶解器,根据表 8,通过混合组分,制备涂层组合物 SUB-2。

#### [0142] 表 8

组分	重量 %
水	77.87
间苯二酚	0.99
Bayhydro™ UH2558	18.55
Paresin	0.57
DR274	0.68
DR270	1.34

首先将 1100 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材纵向拉伸,随后在两侧上涂布涂层组合物 SUB-2 至 10 μm 的湿厚度。干燥后,将纵向拉伸和涂布的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材横向拉伸,以生产 63 μm 厚的涂有透明且有光泽的胶层的片材 PET2。

#### [0143] 激光添加剂分散体 LAD-6B 的制备

如下制备浓缩的炭黑分散体 LAD-6：使用 DISPERLUX™ 分散器（得自 DISPERLUX S. A. R. L., Luxembourg），在含有 127.5 g MEK 的容器中溶解 300.0 g PS02-sol，将 22.5 g Special Black 25 加入到溶液中，搅拌 30 分钟。随后将容器与 NETZSCH ZETAMIL 连接，使用 0.4 mm 钇稳定的氧化锆珠粒（“高耐磨氧化锆研磨介质”，得自 TOSOH Co.）填充其 50% 内体积。混合物以约 10.4 m/s (3,000 rpm) 的磨中旋转速度在磨上循环 1 小时。回收 290 g 浓缩的激光添加剂分散体 LAD-6。

[0144] 随后将 8.0 g 浓缩的激光添加剂分散体 LAD-6 加入到含有 659.0 g MEK 和 333.0 g PS02-sol 的 2,000 mL 塑料瓶中。在设定在 150 rpm 的旋转速度下，将该混合物放在不使用珠粒的辊磨机上 1 小时，产生含有 2,000 ppm Special Black 25 的激光添加剂分散体 LAD-6B。

#### [0145] 双侧可激光标记的安全膜 SF-6 的制备

根据表 9，通过按顺序混合组分，制备涂层组合物 CC-8 和 CC-9。

[0146] 表 9

重量%	涂层组合物	
	CC-8	CC-9
BS	0.10	0.29
MEK	86.16	59.89
Empera™ 17IM	7.42	21.49
Zylar™ 631	1.11	3.22
LAD-6B	1.00	2.90
Sartomer™ CD561	3.01	8.71
TPO	1.20	3.50

随后使用 Elcometer Bird Film Applicator（得自 ELCOMETER INSTRUMENTS），以 100 μm 的涂层厚度，在带胶层的 PET-C 载体 PET2 的两侧上涂布涂层组合物 CC-8，随后在 50°C 下干燥 15 分钟。

[0147] 涂布的样品使用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D- 灯泡) 的 Fusion DRSE-120 传送机部分固化，该传送机以 20 m/ 分钟的速度，在传送带上，在 UV- 灯下输送样品，作 250 mJ/m² 的 UV 曝光。

[0148] 使用 Elcometer Bird Film Applicator（得自 ELCOMETER INSTRUMENTS），以 100 μm 的涂层厚度，将涂布的样品在两侧上涂布涂层组合物 CC-9，随后在 50°C 下干燥 15 分钟。

[0149] 涂布的样品使用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D- 灯泡) 的 Fusion DRSE-120 传送机部分固化，该传送机以 20 m/ 分钟的速度，在传送带上，在 UV- 灯下输送样品，作 250 mJ/m² 的 UV 曝光。

[0150] 根据表 10，使用涂层组合物 CC-10，在涂布的样品的两侧上涂布热粘合剂层。使用 Elcometer Bird Film Applicator（得自 ELCOMETER INSTRUMENTS），以 80 μm 的涂层厚度，进行涂布，随后在 50°C 下干燥 15 分钟。

## [0151] 表 10

CC-10 的组分	重量 %
MEK	87.5
UCAR <sup>TM</sup> VAGD	12.5

涂布的样品使用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D-灯泡) 的 Fusion DRSE-120 传送机固化，该传送机以 20 m/分钟的速度，在传送带上，在 UV- 灯下输送样品三次，作 250 mJ/m<sup>2</sup> 的 UV 曝光，产生双侧可激光标记的安全膜 SF-6。

## [0152] 覆盖层 OV-1 的制备

使用溶解器，分别根据表 11 和表 12，通过混合组分，制备涂层组合物 SUB-3 和 SUB-4。

## [0153] 表 11

SUB-3 的组分	mL
水	666.0
VIN1	189.0
PEDOT/PSS	82.3
KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F	17.5
Mersol	45.0

表 12

SUB-4 的组分	g
水	939.9
NH <sub>4</sub> OH 在水中的 26% 溶液	0.3
Kelzan <sup>TM</sup> S	0.3
PEDOT/PSS	30.0
KIESELSOL <sup>TM</sup> 100F	0.6
Zonyl <sup>TM</sup> FS0100	0.6
Poligen <sup>TM</sup> WE7	0.2
PMMA	30.1

首先将 1100 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材纵向拉伸，随后在一侧上涂布涂层组合物 SUB-3 至 9 μm 的湿厚度。干燥后，将纵向拉伸和涂布的聚对苯二甲酸乙二醇酯片材横向拉伸，以生产 63 μm 厚的片材，随后在 SUB-3 胶层的同一侧上涂布涂层组合物 SUB-4 至 33 μm 的湿厚度。所得到的层为透明且有光泽。

[0154] 通过将 50 g Liofol<sup>TM</sup> UR 3640、聚氨酯溶剂（乙酸乙酯）粘合剂与 1 g Liofol<sup>TM</sup> 硬化剂 UR 6800 混合，制备粘合剂组合物。在使用涂层组合物 SUB-4 制备的胶层的上面，使用具有线棒的 Braive 涂布设备施用所述粘合剂组合物，至 20 μm 的湿厚度，使用具有线棒的 Braive 涂布设备施用所述粘合剂组合物，至 20 μm 的湿厚度，并于 50°C 下干燥 2 分钟。随后使用冷辊层叠器，将覆盖层的涂布粘合剂层的一侧与 35 μm PETG 片材 (Rayopet, 得自 AMCOR) 层叠，产生覆盖层 OV-1。

## [0155] 安全文件 SD-8 的制备和结果

通过 Laufferpress LE 层叠器，使用在 130°C 10 分钟及 125N A4 尺寸的设定，将对称的双侧可激光标记的安全膜 SF-6 在一侧上与 500 μm Opaque PETG 芯层叠，而在相对于 PETG 侧的另一侧上与覆盖层 OV-1 同时层叠，以产生安全文件 SD-8。

[0156] 使用具有 29 安培和 22 kHz 设定的 Rofin RSM Powerline E 激光器 (10 W)，在安全文件 SD-8 上激光标记测试图像，该图像含有具有不同的灰度水平的楔形 (6 个 9×9 mm 正方形)。在第 6 个正方形中 (在位图图像中，该区域的 RGB- 值 =12) 测得的最大光学密度为 1.23。

[0157] 在通过剥离覆盖层和除去在 63  $\mu\text{m}$  PETC 和 500  $\mu\text{m}$  Opaque PETG 芯之间的层，来破坏激光标记的安全文件后，在最外面的可激光标记的层上重影图像变得可见，光学密度为 0.07。

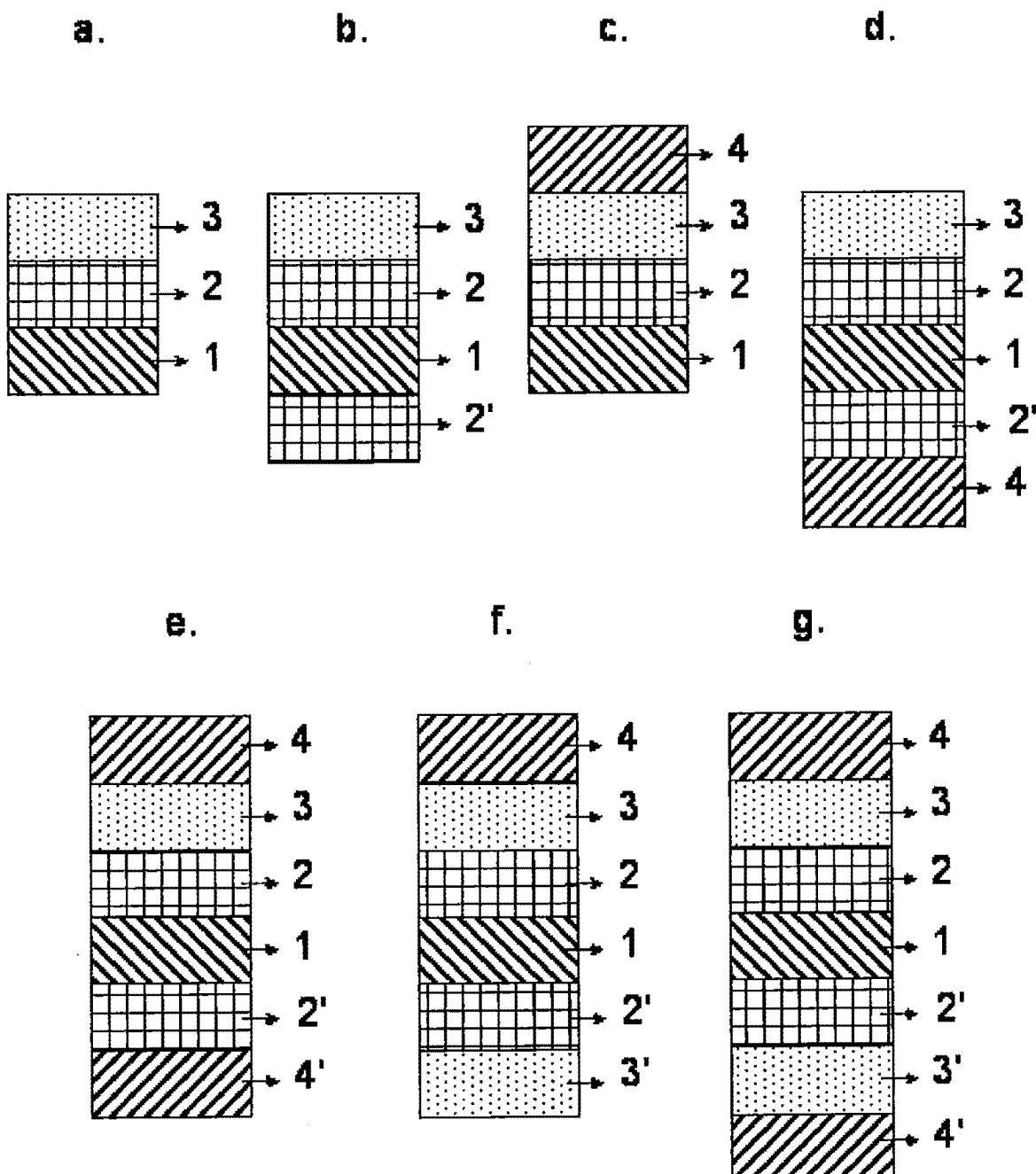


图 1

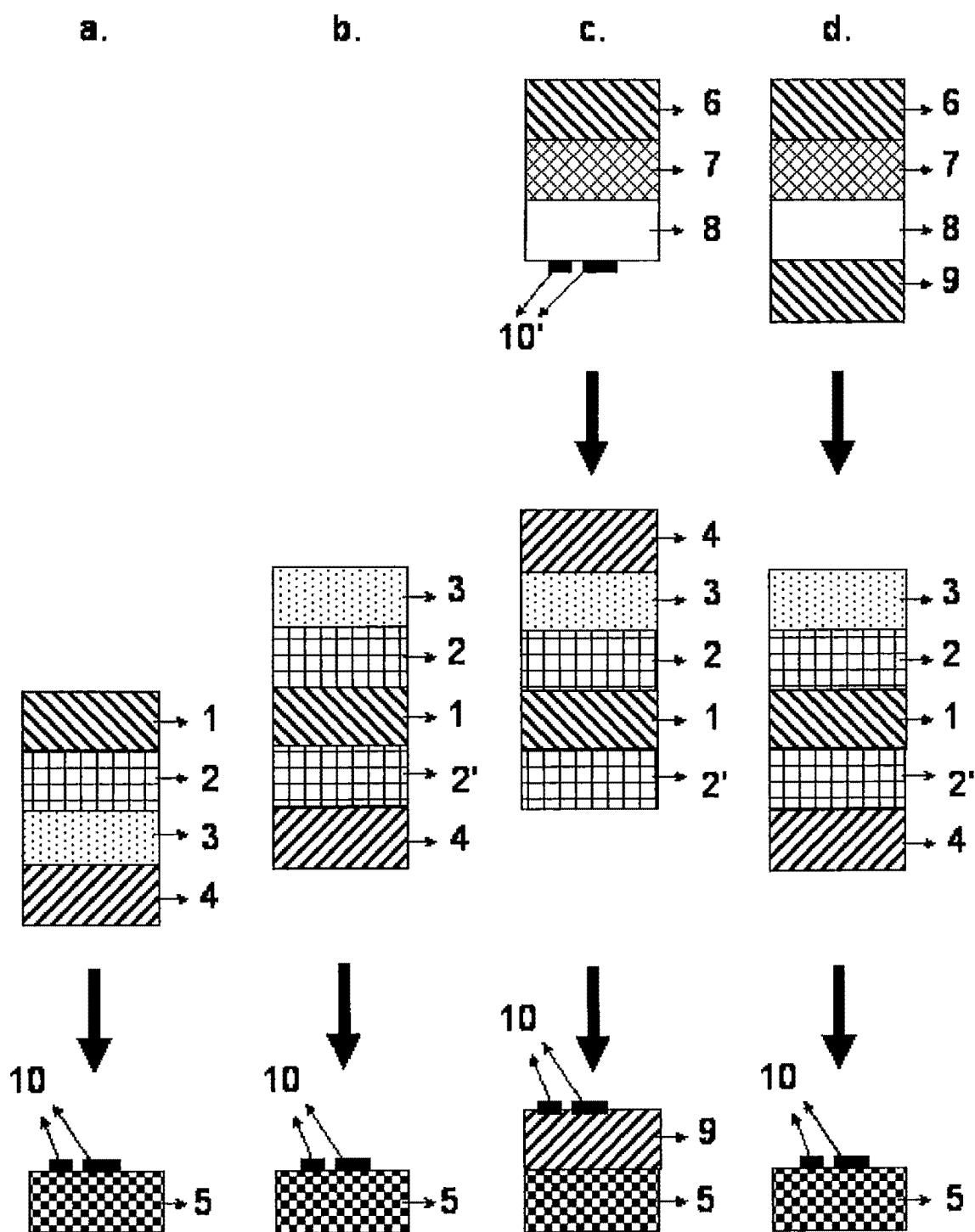


图 2

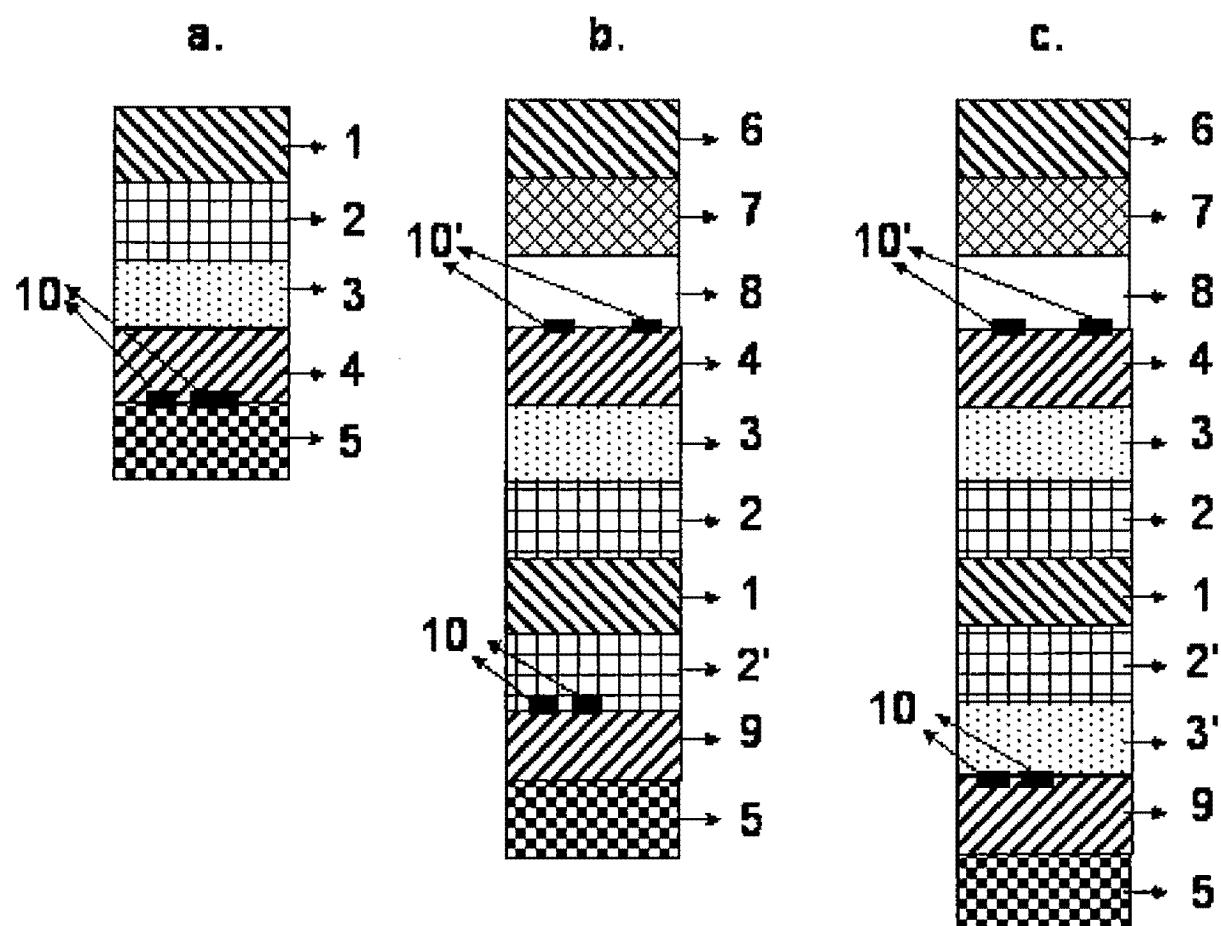


图 3

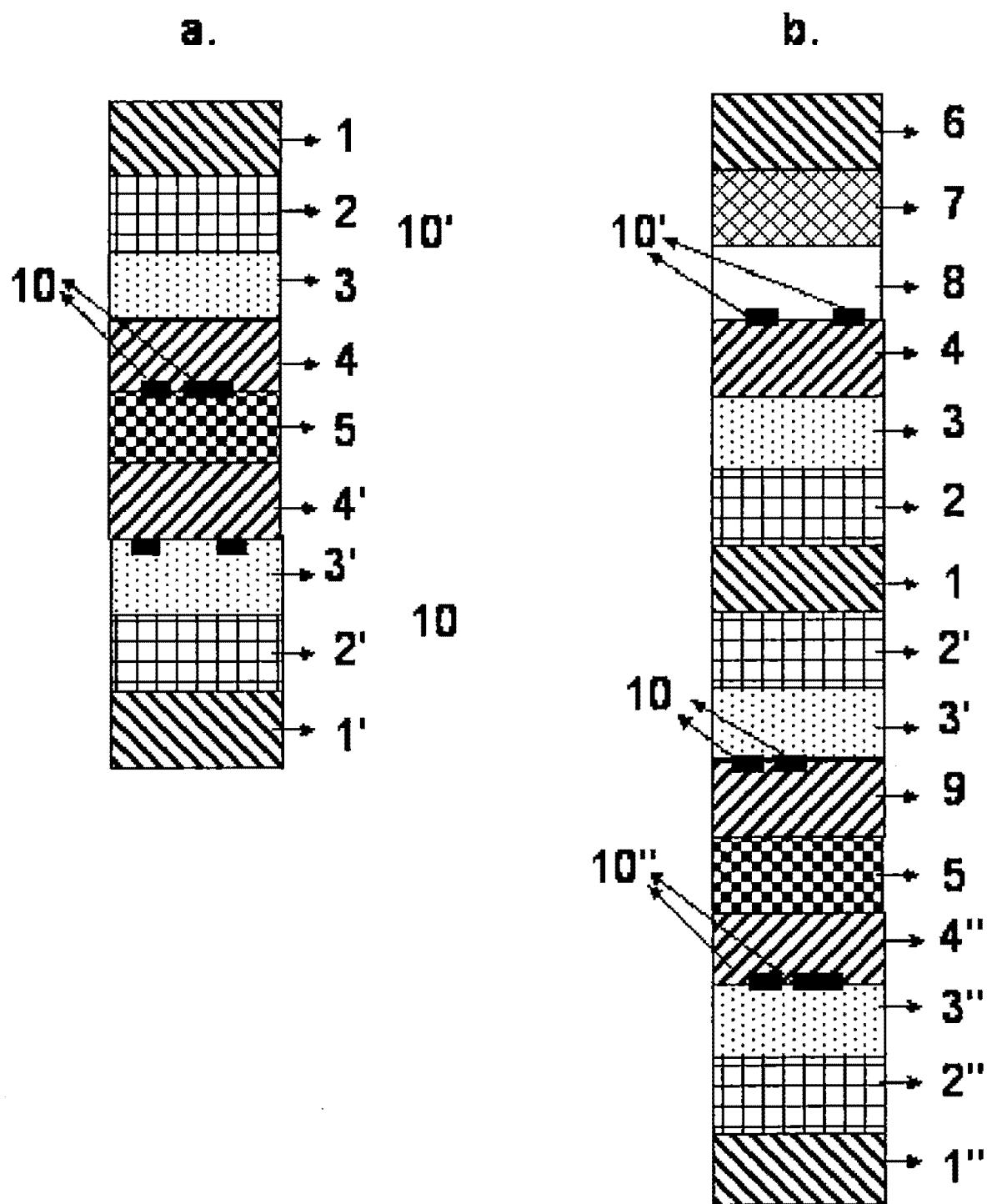


图 4