

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：961504²⁷

※申請日期：96.12.27

※IPC 分類：G11B 7/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光儲存媒體及其製造方法

OPTICAL STORAGE MEDIA AND METHOD FOR THE PRODUCTION
THEREOF

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳創新有限公司

BAYER INNOVATION GMBH

代表人：(中文/英文)

翁迪特/WOLLWEBER, DETLET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國杜塞爾都佛城莫溫格茲街1號

Merowingerplatz 1, D 40225 Duesseldorf, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 莫斯非/VOELKENING, STEPHAN

2. 克魯格/KRUEGER, LARS

3. 普沙夏/PLUG, SASCHA

4. 艾斯凡/EIDEN, STEFANIE

國籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 12 月 28 日；10 2006 062 457.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於儲存資訊、數據與影像用之光學儲存膜層及具有較佳特性之光學儲存媒體以及其製造與用途，該膜層及該媒體
5 包含至少一光可定址(photoaddressable)聚合物及至少一添加物。本發明亦關於光學安全元件。

【先前技術】

用於記錄、保持及儲存資訊與數據的光學儲存媒體目前相當
10 普及，例如以單一或多重可記錄光碟片或多功能數位光碟(DVD)及雷射卡。

在發展新穎光學儲存媒體時通常會沿襲兩個主要的方向，即，首先增加儲存密度與儲存能力，再保護已儲存的資訊免於未經授權的存取、複製及操控。雖然在近年來已能夠持續地增加光
15 學媒體的儲存能力，但對於資訊與數據的複製、偽造、操控及/或未經授權的存取，仍未有適當的保護機制。複本的製造及再製通常可藉由簡單的技術來達成。甚至於在全像安全元件(holographic security elements)的情況下，複製可藉由接觸印刷方法(參見例如 P. Hariharan: Basics of Holography, University Press Cambridge(2002))
20 達成。

在本文中，已證明了所謂的光可定址聚合物為光學儲存媒體中之使用材料的令人關注族群。此些對於數據與資訊的複製、偽造、操控及/或未經授權的存取有極有效的特性(參見例如 S. Völkening, T. Hupe, H. Jüngermann; Sicherheitsanwendungen auf
25 Basis intelligenter Speicherpolymere [基於智慧儲存聚合物的安全應用]; DACH Security 2005, 編輯為 Patrick Horster; Syssec 2005; 408-414 頁)。

光可定址聚合物形成一種材料族群，其光學特性如吸收、發射、反射、雙折射及散射可藉由光所引發以產生可逆改變。此類

聚合物之特徵在於，其在暴露於偏振光時，形成定向雙折射 (directed birefringence) 的能力 (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V.P. Shibaev (Editor), Springer Verlag, New York 1995; Natansohn et al., Chem. Mater. 1993, 403-411)。更進一步已知，利用偏振光可將較佳軸會隨著偏振光之方向旋轉而移動的局部雙折射寫入膜層中的任何期望點處，例如寫入該些聚合物的薄膜及薄片 (K. Anderle, R. Birenheide, M. Eich, J.H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477-483(1989))。在此方式下，資訊可被導入光可定址聚合物之膜層中。

例如，在 DE 100 07 410 A1 及 DE 42 083 28 A1 中敘述了連續寫入方法(serial write)，在此方法中資訊被連續地導入至光可定址聚合物膜層。

在偏振光中可顯現出被寫入的雙折射圖案並將其讀出。為了達到此目的，例如，可將聚合物膜層導入至兩交錯的線性偏光器(偏光器/分析器)之間，光可定址膜層的設置方式係俾使聚合物膜內的較佳方向相對偏光器旋轉 45° 。對於讀出，照射包含偏光器、聚合物膜層及分析器的結構。光會通過偏光器而被線性偏振。線性偏振光會照射到光可定址聚合物之膜層。未曝光之區域不會導致光束中之改變。光束未受阻擋地通過此些未曝光區域，接著照射到擋光的分析器。受到曝光的區域會導致通過之光束的(部分)去偏振化。一部分的去偏振化光未受阻擋地穿過分析器。受到曝光的區域在黑暗的背景中會呈現光亮。

因此，包含光可定址聚合物作為薄膜的膜層可被用於儲存資訊及數據。例如，在 US-A 5,173,381 中敘述了此類光可定址聚合物的實例為具有偶氮苯官能基側鏈的聚合物。在暴露於偏振光時，偶氮苯官能基聚合物中的光活性(photoactive)偶氮苯基團會朝垂直於偏振方向而對準。

在 DE 196 31 864 A1 中所敘述之光可定址聚合物為由一主幹及兩種側鏈(即，光色(photochromic)與介晶(mesogenic)側鏈)所構成

的共聚物。在某些頻率的偏振光曝光時，光色側鏈會受到刺激而經歷順-反-順(cis-trans-cis)異構化(isomerization)，因此導致側鏈的位向垂直於偏振方向。此導致了局部雙折射。在此方式下，資訊可被寫入材料中。由於光色與介晶側鏈間的分子間作用，介晶基團亦會經歷所謂的合作的定向重新定位過程(cooperative directed reorientation process)。由於介晶基團的重新定位，可達到重新定位之分子的擴大及穩定。此外，在此方式下，資訊亦被保留於聚合物中更長的時間。

DE 197 202 88 A1 敘述了光可定址均聚物，其中在均聚物中側基團之間的交互作用極強，以致於合作定向重新定位過程類似於以偏振光曝光的結果。

簡言之，因此一般而言，光可定址聚合物中之側基團間的分子間作用實際上為致使資訊可藉由光而被寫入聚合物中的主要原因。其亦實質上涉及了確保聚合物中之資訊的永久保存。因此，此些交互作用不會受到干擾為一件重要的事。

在製造儲存媒體時，至今仍無法製造具有任何期望形狀與尺寸的光可定址聚合物薄膜。

在施加及黏合至廣泛範圍的基板上亦持續出現問題。然而，為了光學數據媒體領域中以及安全元件領域中的應用，與基板間的良好黏合為絕對必要的，且薄膜必須在基板彎曲時仍不致於脫落。又，為了光學應用，光可定址聚合物的薄膜必須不會呈現出任何撕裂。然而到目前為止，在先前技術中最常敘及之光可定址聚合物恰好為該些具有聚丙烯酸甲酯為聚合物主幹，且通常具有高易脆性者。

例如，先前技術 DE 197 20 288 A1、DE 196 318 64 A1、DE 44 349 66 A1 及 DE 100 27 153 A1 敘述了可藉由多種方法製造且可施加至基板上的光可定址聚合物薄膜。然而精確地來說，利用光可定址聚合物來形成任何期望形式的膜層尤其是用於大面積之塗佈者，仍有困難。因此，根據 DE 197 20 288 A1 中所述之實例，光

可定址聚合物僅能部分地溶解於溶劑中，因此基板的濕潤不佳及/或所得之膜層非均質(inhomogeneous)且膜層厚度不均勻。所述之作為批次處理的旋塗方法並不適合用來製造任何期望形式之膜層，尤其不適合用於光可定址聚合物之大面積塗佈。在經濟的鑄造方法中，必須將已預定之膜層厚度的薄膜施加至基板上。此處必須要調整一些參數如鑄造溶液之黏度及表面張力。在光學儲存媒體的製造方法中，由於到目前為止前述之溶液僅允許光可定址聚合物的選擇與結構變化以及溶液或分散液中之光可定址聚合物的濃度變化，因此產生了許多困難。在此方式下，對於光學儲存媒體膜層的製造僅能建立極小範圍的鑄造參數。又，藉由鑄造溶液中之光可定址聚合物的濃度變化，黏度與表面張力無法和所得薄膜中的光可定址聚合物的量分開獨立調整。

由於下列事實：已知光可定址聚合物之側鏈的敏銳交互作用為光可定址能力之相關特性的主要原因，因此此些交互作用不得受到干擾與不良的影響。在製造中或在所得之薄膜中，可改善聚合物之機械或物理特性的添加物可嵌合於光可定址聚合物之單獨側鏈之間。尤其，此類添加物可殘留在所得之薄膜中。因此，熟知此項技藝者至今通常相信，添加添加物至光可定址聚合物或其溶液中以改善特性為不可行的。

【發明內容】

本發明之一目的為，提供包含至少一光可定址聚合物之較佳光學儲存材料，其中在不對資訊之光學儲存特性產生不良影響的情況下，可達成任何期望形狀與尺寸的製造及施加至各種材料上。本發明之更一目的為，提供包含了具有至少一光可定址聚合物的光學儲存材料且具有較佳特性之光學儲存媒體，及其製造方法與較佳光學安全元件。

根據本發明以申請專利範圍 1 之光學儲存材料、申請專利範圍 10 之方法及申請專利範圍 17 之光學安全元件來達到目的。根

據本發明，建議自包含至少一光可定址聚合物及至少一添加物的混合物來製造光學儲存材料。例如，此混合物可為添加了至少一添加物之具有至少一光可定址聚合物的熔融物、溶液或分散液。根據本發明，可自此混合物來製造光學儲存膜層。

5 下列，光學儲存膜層應被理解為一種材料，資訊及數據可藉由光而被導入至此材料中，且例如藉助一光源而再次被顯現及/或讀出。此資訊及數據可為類比或數位。

相對於先前技術中之偏見，驚人地發現到藉由添加一或多種添加物，不僅僅能夠製造出任何期望形狀與尺寸的光學儲存膜層，且允許該膜層被施加至極廣泛範圍的基板材料上，更能夠在不對資訊之光學儲存特性產生不良影響的情況下，實質上地改善所得光學聚合物薄膜的機械特性。

又，驚人地發現到藉由添加至少一種添加物至光可定址聚合物(PAP)或其溶液或分散液中，可加速所得光學儲存膜層中側鏈的重新定位過程，因此甚至可在寫入過程上達到正面的效果。

根據本發明，當暴露於偏振光時，可形成定向雙折射的所有化合物，皆可被用來作為光學儲存膜層的光可定址聚合物(參見 Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V.P. Shibaev (Editor), Springer Verlag, New York 1995; Natansohn et al., Chem. Mater. 1993, 403-411)。光可定址聚合物之實例為具有偶氮苯官能基側鏈的上述聚合物。光可定址聚合物的實例係敘述於 EP 0622789 A1、DE 44 349 66 A1、DE 196 318 64 A1、DE19620588 A1、DE 10027153 A1、DE 10027152 A1、WO 196038410 A1、US 5496670、US 5543267、WO 9202930 A1 及 WO 1992002930 A1 中。

25 較佳地，使用具有偶氮苯官能基的聚丙烯酸酯來作為光可定址聚合物。

根據本發明，添加物應被理解為添加至光可定址聚合物或其溶液或分散液的任何材料。此添加物可較佳地影響機械、物理及/或化學特性如光可定址聚合物或其溶液或該聚合物之分散液的黏

度、表面張力或彈性。

根據本發明，例如增厚劑、塑化劑及/或表面活性物質皆可被用作為添加劑。可與光可定址聚合物一起溶解於相同溶劑中的物質尤其可被較佳地用作為添加物。因此，可製造出較佳混溶及分散且更均質的光學膜層。根據本發明，例如亦可使用來自塗佈化學的其他已知添加物。例如，此些可為消泡劑(antifoams)或除氣劑(deaerators)。

根據本發明，具有光可定址聚合物之混合物中的添加物濃度係介於 0.2 至 8 重量%，尤其較佳地介於 0.4 至 7 重量%。在所得之乾膜中，殘餘添加劑的比例係介於 1 至 30 重量%。

添加一或多種增厚劑有利地允許聚合物、其分散液尤其聚合物溶液的黏著調整但卻毋需考慮光可定址聚合物之濃度。在此方式下，可正面地影響膜形成且接著可產生實質上均質的光可定址聚合物薄膜。

在本發明之一特定實施例中，使用聚合物來作為增厚劑，此使得高黏度溶液的製造能夠藉由添加例如高分子量的聚合物，但溶液卻僅具有低添加物濃度的方式來達成。若處理需要高黏度來製造薄膜但同時薄膜中必須保持低殘餘添加物濃度時，此極為有利。在所得薄膜中具有高透明度且本身之雙折射盡可能低的該些聚合物係較佳地被用作為增厚劑。因此，其不會干擾或妨礙資訊與數據的寫入與讀取。

根據本發明，適合之增厚劑添加物的實例為聚酯、聚丙烯酸甲酯例如 PMMA、聚醚如聚環氧乙烷或聚環氧丙烷、聚醚多醇如聚乙二醇或聚丙二醇、聚醯胺、聚碳酸酯、乙烯/丙烯腈共聚物、纖維素衍生物如乙基纖維素及有機改質矽酸鹽，上述之舉列物非為限制性。根據本發明，亦可使用交聯之多成分系統，例如自異氰酸酯與醇類成分所獲得的二成分聚氨酯系統(PU)。聚醚多醇尤其被較佳地用作為醇類成分。藉由光可定址聚合物或其溶液或其分散液與二成分 PU 系統的此類有利組合，能夠例如製造出亦可

寫入光學資訊、數據或影像的防刮塗膜。此類光可定址塗佈可有利地被施加至塑膠件、金屬件及/或包含複合材料之元件，上述之列舉並非限制性。

5 根據本發明，亦可結合複數不同的增厚劑添加劑。此允許調整製造期間聚合物特性，及其溶液或分散劑特性的最佳調整，及所得薄膜之特性。

10 在本發明之另一實施例中，塑化劑被添加到光可定址聚合物或至少一光可定址聚合物的溶液或分散液中。根據本發明之適當塑化劑例如為偏苯三酸酯、脂肪二羧酸酯、聚酯、磷酸酯、脂肪酸酯、羥基羧酸酯、環氧化物、亞砒、砒、鄰苯二甲酸酯與其衍生物、環己烷聚羧酸與其衍生物、聚乙烯醇、聚酯及聚酯多醇，上述之列舉並非限制性。添加塑化劑具有下列優點：所得薄膜具有實質上較佳之機械特性。因此，此薄膜實質上更有彈性與較少易脆性，且呈現出較少撕裂。又，光學儲存膜層的抗拉強度即使在機械負載下係實質有所改善。因此可實質上延長光學儲存膜層的耐受性。

根據本發明，交聯之二成分系統如自異氰酸酯與醇類成分所獲得的二成分聚氨酯系統(PU)亦可被用作為塑化劑。聚酯多醇尤其可被用作為此處之醇類。

20 根據本發明，亦可結合複數種不同的塑化劑添加物。此允許製造期間聚合物特性及其溶液或分散劑特性的最佳調整及所得薄膜之特性的調整。

25 在本發明之特定較佳實施例中，聚酯多醇及/或聚酯被用作為具有光可定址聚合物之混合物中的添加物。此些物質具有下列優點：其同時具有增厚劑與塑化劑之功用且可被用作為增厚劑與塑化劑。因此，可確實調整聚合物混合物的黏度並獲得極佳之膜形成特性。同時，可有利地製造具有較佳彈性的所得薄膜。根據本發明所製造的此類光學儲存膜層，更可耐受實質上較大的機械負載且表現出較佳的抗張強度。

根據本發明，尤其較佳地使用聚乙二醇(PEG)及聚丙二醇(PPG)來作為聚酯多醇添加物。此些者較佳地具有介於 2000 至 100000 之間的黏均分子量(average viscometric molecular weight)。

5 在另一尤其較佳的實施例中，使用聚環氧乙烷(PEO)或聚環氧丙烷(PPO)來作為聚酯添加物。根據本發明，此些者較佳地具有介於 100000 至 500000 之間的黏均分子量。

在建立本發明時，儲存膜層本身可被直接用作為儲存媒體。例如，光可定址聚合物可形成自我支撐(self-supporting)薄膜或薄片。

10 本發明更相關於光學儲存媒體及其製造方法，其中根據本發明，所述之光學儲存膜層可被施加至支撐材料上。

較佳地，支撐材料為薄片形式。在下文中，支撐物及支撐材料亦被稱為基板。根據本發明，基板之形狀、尺寸或厚度係有利地不被限制。根據本發明，可藉由所有已知的技術自包含至少一
15 添加劑的溶液而將光可定址聚合物施加至基板層，尤其施加至支撐薄片。該技術可例如為旋塗、噴塗、刮塗、浸塗或鑄造。溶液表現出實質上較佳之基板濕潤及基板上之較佳膜形成。

根據本發明，較佳地使用間隙塗佈(gap coating)、輥式刮刀塗佈(knife over roll coating)、覆面刮刀塗佈(knife over blanket
20 coating)、浮刀式塗佈(floating knife coating)、氣刀式塗佈(air knife coating)、浸塗、簾式塗佈(curtain coating)、旋幕塗佈(rotary screen coating)、逆輥式塗佈(reverse roll coating)、凹版塗佈、計量桿(metering rod，馬雅棒 Meyer bar)塗佈及槽模(狹縫、擠出)塗佈來作為將薄膜施加至支撐物的施加處理。

25 具有光學儲存膜層施加於其上的基板將機械穩定性提供予光學數據儲存媒體。選擇性或額外地，基板更可施行更進一步系統整合的功能。例如，基板可作為黏合膜。根據本發明，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯(PC)、PC/ABS 混合物、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘乙烯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸

甲酯(PMMA)、聚酯、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、纖維素與其衍生物、聚醯胺(PA)、環烯烴聚合物與共聚物(COP)、聚苯硫醚(PPS)或聚亞醯胺(PI)以及玻璃與金屬支撐膜層可被用作為適合的基板材料，但上列者並非限制性。

- 5 在本發明更進一步之實施例中，在將光可定址聚合物塗佈於基板或支撐薄片上之前，可對基板或支撐薄片額外提供反射層。此反射層可改善儲存於光學膜中之資訊的某些讀出方法，或可允許其他的讀出方法。在此類實施例中，反射層可為金屬層。例如，金屬如鋁、鈦、金、鉻、鈹與銀或合金可被用作為此反射層。根據本發明，較佳為鋁、鉻及銀。

10 金屬層的製造可藉由已知方法來達成，例如電鍍、氣相沈積、濕式化學施加及濺鍍。根據本發明，市面上販售之已金屬化的熱塑性薄片亦適合作為支撐薄片。

- 15 在另一實施例中，反射層可為複數層的結構。在此處，所需或期望的反射程度，係藉由在層結構內特定的複數反射層來達成。

 根據本發明之包含光可定址聚合物與至少一添加物的薄膜，有利地與聚合物基板並與金屬或金屬化之表面膜層皆具有良好附著。因此光學儲存媒體的機械負載能力係正面地受到影響且其耐久性增長。

- 20 在本發明更進一步之較佳實施例中，在利用光可定址聚合物施加薄膜之前，基板的表面可經歷電漿或電暈處理。藉由此方式，可更進一步地改善光學膜的附著。

- 在本發明之另一發展中，可利用一或多層外部膜層來提供包含光可定址聚合物及添加物之薄膜。因此，可保護光學儲存膜層
25 例如不受刮傷及/或有害環境如日光、氧氣、水氣及/或化學物質之影響。此外部膜層可為，例如盡可能無雙折射之塗膜或薄片或另一透明膜層的形式。

 根據本發明所製造之光學儲存媒體可被用來記錄類比與數位數據與影像及資訊。在此方式下，其在例如寫入資訊時具有實質

上較佳的特性。其亦具有較佳的機械特性、光學膜在基板上具有較佳的附著與均質性。光學儲存膜層可耐受較高的機械負載且亦具有較長的耐久性。藉著根據本發明使用添加物而正面地影響製造處理中的薄膜形成及/或所得光學儲存膜層的特性，光學儲存媒
5 體的形式及特性實質上將更多樣化且可適合於個別的使用需求。

根據本發明之此類光學儲存媒體尤其可有利地被用作為敏感數據及值得保護之資訊的儲存媒體，例如，在通行證、ID 卡、票券及標記或產品保護之領域。

本發明係更關於包含了根據本發明之光學儲存膜層的光學安
10 全元件，該膜層係由至少一光可定址聚合物與至少一添加物的混合物所製造。根據本發明，此包含了光學儲存膜層的所有實施例及發展組合。

由於可將肉眼不可辨析的雙折射圖案寫入至此膜層中，因此使用根據本發明之光可定址聚合物膜層來作為光學儲存元件尤其
15 有利。一旦此類光學安全圖案已被導入至，例如待受保護之產品的包裝中，則肉眼無法辨析其為安全圖案。此有利地使潛在的產品偽造者根本更難以察覺產品已具有安全圖案。光學安全元件的讀出(藉此達到認證測試)可由偏振光學系統來加以達成。僅有利用偏振光學系統才能使聚合物膜層中的資訊顯現並被讀出。因此，
20 在不具備所用之技術知識且在不瞭解根據本發明之光學儲存材料的情況下，根本無法偽造根據本發明之光學安全元件。類似地排除了藉由印刷技術之仿造或拷貝。根據本發明之光學儲存膜層更具有較佳的機械、物理及/或化學特性。

所有已知的寫入方法亦可被用來將資訊導入安全元件的光學
25 儲存膜層中。例如，此些方法為攝影曝光、前向寫入(forward writing)及逆向寫入(reverse writing)。所用之寫入方法尤其可取決於應用。原則上，不需要使用雷射或單色光源。光源必須僅發出特定波長之輻射，光可定址聚合物在此波長下會被刺激以引發發色團(chromophore)的位向。在具有偶氮苯官能基側鏈之聚合物的情況

下，光源必須發出會導致反-順-反同質異構反應的輻射(R. Hagen, T Bieringer: Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage. In: Advanced Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH(2001), No. 13/23, pages 1805-1810)。在最簡單的情況下，其可為具有寬廣光譜範圍的白熾燈泡。較佳地例如可使用市售之照明器—投影機來將任何數目之影像投射至安全元件的光學儲存膜層中，在此投影機之前係設置用以產生線性偏振光的一偏光器。除了影像外，亦可將機械可讀取之資訊寫入光學儲存膜層中。例如，此可為條碼、矩陣碼及/或 OCR(光學文字辨識，optical character recognition)文字。

在本發明之另一實施例中，亦可藉由曝光而將遮罩寫入安全元件的光學儲存膜層中。

在根據本發明之另一實施例中，已聚焦的偏振光束可在光學儲存膜層的表面上方掃描，且光源可在需達成曝光時開啟。或者，該光可藉由快門而到達光學儲存膜層。

在本發明之一建構中，光學安全元件之設計俾使存在於其中之光學儲存膜層為透明，且與其相連之基板及/或材料亦選擇性地為透明的。接著，可以習知的方式完成讀出的動作。例如，此可藉由將光學儲存膜層安插於兩交錯的線性偏光器之間，該兩交錯的偏光器較佳地相對於聚合物膜層中的較佳方向旋轉 45 度。在此情況下，偏振光學系統可由光源(在最簡單的情況中為白熾燈泡)及偏光器所構成，其中光學安全元件係安插於偏光器之間。被曝光的部分相對於黑色的背景呈現明亮。或者，線性偏光器亦可彼此平行設置。在此情況下，被曝光的部分相對於明亮的背景呈現黑色。類似地，亦可使用兩圓形偏光器，藉此可類似地產生正與負的圖樣。

在本發明之較佳實施例中，在光學安全元件中於光學儲存膜層下方可提供一反射膜層。在此情況下，認證測試可有利地藉由將偏光器(線性或圓形)安置於安全元件的正前方，並將安全元件經由偏光器而曝光來達成。因此由聚合物膜層所傳輸且由反射膜層

所反射的光可藉由偏光器所觀察到。利用線性偏光器，相對於與
聚合物膜層之較佳方向夾 45 度下的明亮背景，被曝光的部分呈現
黑色。有利地，因此可藉著僅使用一偏光器及一光源來提供根據
本發明之光學安全元件的單簡認證測試。此實施例的更一優點為
5 光學安全元件亦可被應用於不透光物體。此外，尤其在與應受保
護之材料一起使用，光學安全元件毋需被設置於兩偏光器之間便
能達到簡易讀出及/或認證測試。此大幅地延伸了根據本發明之用
以增加防偽保護之光學安全元件的使用範圍。令人訝異地，已發
現反射膜層的反射率不需極高便能讀取光學安全元件。因此，金
10 屬膜層並非絕對的必須。例如，一旦光學儲存膜層被施加至透明
支撐薄片後，支撐薄片之背部的反射率(背反射率)便足夠。反射的
程度愈低，在讀出時藉由曝光所呈現的像影便愈弱。然而，原則
上背光反射率的程度可低於 1%。

在本發明的一較佳建構中，藉由曝光可將具有不同偏振方向
15 的各種影像導入至光學儲存膜層中。在此處，單獨影像的像素可
較佳地設置俾使其在聚合物膜層中不會重疊。令人訝異地，已發
現，以此方式可將數件資訊以依序向上堆疊(one on top of the other)
的方向寫入光學儲存膜層中，在讀出一件資訊時可在毋需影響其
他資訊的方式下連續讀出。有利地，在根據本發明之光學安全元
20 件中於光可定址聚合物膜層內之一區域中，並非同時可見的數件
資訊卻可因此而以並排(side by side)的方式呈現。此能夠額外地增
加根據本發明之光學安全元件的防偽特性。

在本發明之尤其較佳實施例中，可藉由線性光曝光而將兩像
導入光學儲存膜層中，其中在影像的曝光期間偏振方向係彼此旋
25 轉了 45 度。在此情況下，光學儲存膜層內不會有任何影像為肉眼
可辨識。若具有兩影像的光學安全元件受到線性偏光器的照射且
反射光經由相同的偏光器所觀察到，則在偏光器與較佳軸夾 45 度
角設置時可偵測到影像中的一者，此係由於將聚合物中的此影像
曝光所導致。另一影像中的較佳軸可與偏光器的偏振方向平行或

垂直。因此，此另一影像可仍然為非可見的。在偏光器旋轉 45 度時，先前可見的影像消失而另一影像出現。在此方式下，兩影像可有利地先後可見。在讀出另一影像期間，兩影像不會交互干擾。

在光學安全元件的一有利建構中，可蓄意地刪除或覆寫藉由
5 曝光而被導入至光學膜層中的一或多個影像，卻保留一或多個其他影像。若僅有形成一影像的像素被再次曝光，但形成另一影像的像素並未被再次曝光，則可達成根據本發明之選擇性刪除。根據本發明，藉由覆寫用之曝光可導入新影像；針對刪除，可將像素以圓偏光曝光(亦參考實例 5)。此有利的作用可例如在利用本發明之光學安全元件的票券中施行。例如，影像中的一者可包含關於票券有效性的資訊。例如，在票券有效時，可刪除此資訊或可利用其他資訊覆寫此資訊。
10

在本發明更進一步之建構中，在寫入光學儲存膜層後，可將光學保護層施加至聚合物膜層。

15 根據本發明，光學保護膜層應被理解為，允許具有波長可導致刪除及/或覆寫的光被吸收或反射，但無法穿透的膜層。此光學保護膜層可額外施行較外膜層的其他保護功能。接著利用其他波長的光，仍可有利地讀出根據本發明之光學安全元件，但卻不會因此被未經授權的方式改變或甚至刪除。由於光可定址聚合物的
20 曝光為一可逆過程，因此可權宜地保護已被寫入的資訊不被刪除及/或覆寫。在此方式下，可達到防偽保護的更進一步改善。

根據本發明，在塗佈光學保護膜層之前或之後可對光學儲存膜層進行寫入。相關於製造技術的理由下，在寫入後提供具有光學保護膜層的光學儲存膜層為不利的。令人訝異地，已發現光學
25 儲存膜層在曝光前可設置保護膜。在此情況下，亦可自背部(即遠離保護層之側)達到寫入。接著可將光學儲存膜層之已曝光側施加至欲保護之材料上。

在本發明更進一步之實施例中，光學安全元件所具有之結構可依序包含光學保護層、光學儲存膜層及反射金屬層。有利地，

由於可以極薄的膜層來施加金屬而使其仍具有曝光所需之足夠穿透率，因此寫入可藉由將金屬層之側暴露於光而達成(亦參考實例6)。

5 在另一較佳實施例中，光學儲存膜層可較佳地具有選定的厚度，俾使垂直及平行於聚合物之較佳方向的偏振波的相位差為 $\lambda/2$ 或其奇數倍(λ =讀出光的波長)。因此在讀出時可有利地產生亮區與暗區間的最大對比。

10 根據等式 $\Delta L=(n_p-n_s)d$ (其中 ΔL =光路徑長度之間的差值； n_p =在 25°C 下平行於較佳方向的折射係數； n_s =在 25°C 下垂直於較佳方向的折射係數； d =聚合物膜層的厚度)，相位差可藉由折射係數之間的差值(n_p-n_s)及膜層厚度來加以控制。折射係數之間的差值係取決於曝光參數(曝光的時間長度及強度)。對於每一種光學儲存材料而言，存在著折射係數之間的最大差值，在受曝光膜層中的所有發色團係垂直於寫入偏振方向時可達到此最大差值(飽和行為)。

15 在一建構中，可以俾使根據本發明之光學安全元件被直接施加至材料的方式來連接光學安全元件與複數材料。例如，此可藉由印刷、鑄造或其他已知方式來達成。或者，安全元件可與材料分開製造，隨後才連接至材料。例如，安全元件可為薄片或具有反射膜層之複合薄片的形式。

20 具有光學安全元件之變化形之光學儲存媒體的不同建構與有利實施例的組合亦落在本發明的範疇中。

【實施方式】

25 圖 1 顯示了光可定址聚合物的結構分子式，即具有偶氮苯功能基之聚甲基丙烯酸酯之光可定址聚合物，在 WO 98/51721 中敘述了其備製。

圖 2 顯示了各種光學儲存膜層的曝光曲線。光學儲存膜層係於綠雷射光曝光(亦參考實例 3)，因此引發了膜層中的雙折射。此雙折射與時間解析度(time resolution)的關係，係藉由紅雷射所讀

出。其顯示了兩曲線。在此處，下曲線顯示了純光可定址聚合物(PAP)膜層在 25 °C 下的折射係數改變。在上曲線中，在 PAP 膜層中存在着具有黏均分子量為 300000 的 5% 聚乙烯氧化物。利用 PEO(黏均分子量為 300000)的 5% 比例，根據本發明的光學儲存膜層達到了比純 PAP 膜層更高的折射係數。相較於不具有任何添加物的純 PAP 膜層，此為光學特性的明顯改善。

圖 3a 至 3g 顯示了藉由曝光而將兩不同影像寫入至光學儲存膜層。欲寫入的影像顯示了數字「1」與「2」(參考圖 3(a)及 3(d))。具有「1」的影像係利用一遮罩(圖 3(b))所處理俾使其僅由元素的一半所構成(圖 3(c))。具有「2」的影像係類似地利用一遮罩(圖 3(e))所處理，此遮罩在「2」的影像中省略了正好設置在「1」之影像中的該些元素。當兩影像彼此上下堆疊時，此變得非常清楚。此係顯示於圖 3g 中，為了清楚起見，具有「1」的影像被著色為灰色。

以下結合了下列實例以更詳細地解釋本發明，但卻不對其構成限制。

實例

對於下列的所有實例而言，圖 1 中所示之具有偶氮苯官能基的聚甲基丙烯酸酯係用來作為光可定址聚合物(PAP)，而在 WO 9851721 中敘述了其備製。

實例 1

備製 PAP 添加物溶液。

將 20g 之 PAP 與 1g 的添加物一起加入至一容器中，接著加入 79g 的環戊酮。在攪拌的情況下將此混合物加熱至 70-80 °C，並持續攪拌幾分鐘(在回流的情況下)。此產物為橘色至深紅色的溶液，其為 20 重量%濃度的 PAP 溶液，具有 1 重量%之比例的添加物。

表 1(a, b)中所示之 PAP 溶液係以類似的方式所備製。表 1(a, b)亦總結了具有不同添加物與添加物量之 10 重量%與 20 重量%之 PAP 溶液的黏度。

表 1：具有不同添加物之不同比例的 PAP 溶液的黏度(在 CP4/40 量測系統中於來自 Bohlin Instruments 的 CVO 120 HR 黏度計中以旋轉式測黏度法(rotation viscometry)的方式量測)。

表 1(a)

	溶液中之 PEG/PEO 的重量%			
	0	1	2.1	3.4
	黏度[mPas]			
20 重量%之 PAP 與 PEG 35T	12	12.9	25.1	39.3
20 重量%之 PAP 與 PEO 100T	12	17.6	39	71.3
20 重量%之 PAP 與 PEO 200T	12	32.2	62.9	157
20 重量%之 PAP 與 PEO 300T	12	31.9	56.3	156

5 在切變率為 11.3 1/s 時之黏度

表 1(b)

	溶液中之 PEG/PEO 的重量%			
	0	0.5	1.05	1.7
	黏度[mPas]			
10 重量%之 PAP 與 PEG 35T	3.2	-	-	5.6
10 重量%之 PAP 與 PEO 100T	3.2	-	-	10.8
10 重量%之 PAP 與 PEO 200T	3.2	-	-	12.7
10 重量%之 PAP 與 PEO 300T	3.2	-	-	11.4

在切變率為 11.3 1/s 時之黏度。

在所示的參數範圍中，溶液表現出牛頓流體行為。極明顯地，藉由選擇添加劑及/或添加劑的濃度(上至約 157 mPa · s)，可使溶液的黏度在廣大的範圍中變動。另一方面，僅藉由變化 PAP 的濃度僅能達到自約 1.2 mPa · S(cyclopentanone，環戊酮)至 12 mPa · S(環戊酮中 20 重量%的 PAP 溶液)的參數範圍。在環戊酮中具有重量比例大於 20%的 PAP 溶液並不穩定，且光可定址聚合物(PAP)會隨著時間而沈降為固體。

實例 2

藉由旋塗將 PAP 溶液施加至反射性玻璃支撐件。

為了施行光學量測，將溶液施加至反射性玻璃基板上以製造光學儲存膜層。為了達到此目的，使用來自 Topas 之直徑為 20 mm 且厚度為 5 mm 的圓形雷射鏡(型號 BK7 Al+SiO₂)。

藉助於旋塗來施行塗佈。為了達到此目的，使用「Karl Süss CT 60」旋塗機。一雷射鏡係固定至裝置的可旋轉件上，受到來自實例 1 之溶液的覆蓋並轉動數秒。根據裝置的轉動程式(加速度、旋轉速度及旋轉時間)，可獲得具有覆蓋率為 0.97 至 1.03 g/m² 的高光學品質、透明、非晶塗膜。藉著將已塗佈之玻璃支撐件儲存在室溫下的真空室中，自塗膜層去除殘留的溶劑。

實例 3

光學特性的量測。

將來自實例 2 的樣品以線性偏振的綠(523 nm)雷射光曝光。此引發材料中的雙折射，此雙折射可藉助於與綠雷射之偏振方向夾 45 度之紅色、線性偏振二極體雷射(650 nm)所讀出。適當的設備係敘述於：R. Hagen et al., Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage, Advanced Materials, 2001, 13, No. 23, pages 1805-1810。

量測產生了曝光曲線，其中在材料中所建立之雙折射 Δn 被繪製成時間的函數(亦參考圖 2)。

實例 4

光學安全元件、製造及認證測試。

為了最佳的操控特性，藉由刮塗自環戊酮中之 20%濃度溶液將光學儲存材料施加至厚度為 100 μm 的市售 PET 膜層。膜層厚度
5 為 1.6 至 2 μm 。

在以反射方式讀出之光學安全元件的情況下，在 PET 膜層與具有光可定聚合物的膜層之間加入光學密度約 0.8 的鋁層。在光學安全元件的情況下，此辨識係於傳輸時測試，省略了金屬層。

藉助投影設備(Sharp PG-MB65X XGA, DLP technology, 3000
10 標準流明 Ansi Lumen)及下游聚焦鏡片(聚焦距離 100 mm)，將黑/白影像投射至底下設有鋁層的光學儲存膜層。一線性偏光器係設置在聚焦鏡片與光學儲存膜層之間。在光可定址聚合物膜層上的影像具有直徑約 2 cm 的尺寸。投射設備所產生之影像為影像填充(image filling)，即投影設備之 1024 x 768 像素的影像視野被用至最大，
15 且具有約 25%的亮度。曝光持續 1 分鐘。結果為非肉眼可辨識之光學安全元件。若線性偏光器係設置於安全元件上且相對於聚合物中之較佳光學軸旋轉 45 度，則在經由偏光器之反射光束中可辨認出曝光所寫入之影像為明亮背景下的暗部。

實例 5

20 具有兩影像之光學安全元件，製造及認證測試

藉由曝光刻意地將兩影像「上下堆疊」地寫入底下設有鋁層的光學儲存膜層。欲寫入之影像顯示了數字「1」與「2」(參考圖 3(a)與(d))。利用一遮罩(圖 3(b))處理具有「1」之影像，俾使其僅由一半的元件所構成(圖 3(c))。類似地利用一遮罩(圖 3(e))來處理
25 具有「2」的影像，此遮罩在具有「2」的影像中省略了正好設置在具有「1」之影像中的該些元素。當兩影像彼此上下堆疊時，此變得非常清楚。此係顯示於圖 3g 中，為了清楚起見，具有「1」的影像被著色為灰色。

藉由暴露至類似於實例 1 的線性偏振光而將此兩影像連續地

寫入光學儲存膜層中。在第二影像中的偏振方向係相對於第一影像之偏振方向旋轉了 45 度。由於在每一情況下利用不同的軸來進行兩影像的曝光，在第二影像的曝光時並未覆寫第一影像；在光學儲存膜層兩影像並列存在。此產生了被寫入至光學安全元件且
5 肉眼無法辨識的雙折射圖案。為了讀出，將線性偏光器設置於安全元件上。若線性偏光器相對於一影像之較佳軸旋轉 45 度則可讀出兩影像中之該一者。但另一影像仍為不可見。

接著選擇性地刪除具有「2」的影像。為了達到此目的，利用先前藉由曝光寫入「2」的相同參數，藉由曝光將自圖 3e 之類型的遮罩寫入至安全元件中。此處所用之偏光器為圓形偏光器。藉
10 此刪除了具有「2」之影像但卻保留了具有「1」之影像。

實例 6

具有光學保護層的安全元件。

將光學儲存膜層施加至厚度為 200 μ m 的聚醯胺-12 基板。將
15 包含了染料的聚氨酯塗膜一起施加至光學儲存膜層作為光學保護層。聚氨酯塗膜為作為醇類成分之 Desmophen 651 MPA(25.6 重量%)及 Desmophen 670 BA(6.9 重量%)、作為異氰酸酯成分之 Desmodur N3390 BA(20.8 重量%)及作為溶劑之二丙酮醇(34.5 重量%)與甲基乙基酮(12.2 重量%)的混合物。加入數毫克(mg)的辛酸
20 鋅作為催化劑。塗膜被直接施加至光學儲存膜層。

所用之染料為來自 Ciba 之 Orasol Red BL。在添加異氰酸酯形成聚氨酯塗膜前，將此染料包含至醇類成分中。塗膜中的染料濃度約為 5 重量%。

染料阻擋了會導致圖 1 所用之光可定址聚合物中之偶氮苯發
25 色團之定位的波長，但卻允許讀出用的紅光通過。塗膜厚度約為 2 μ m。

類似於實例 4，將安全元件曝光於背對(facing away)塗膜之側來的光。如所預期，面對塗膜之側的曝光並不成功。藉助於相對於聚合物中之較佳方向旋轉 45 度的偏振膜，可自兩側讀出此影像。

亦可藉助圓形偏振光的均勻曝光而自背對塗膜之側刪除影像。如所預期，無法自面對塗膜之側進行刪除。

利用具有反射膜設置於光學儲存膜層下方的膜層可施行所有實驗。在此處，由於在寫入影像時需穿透反射膜層，因此將曝光時間設定為約 10 倍。

總言之，根據本發明，提供了具有較佳特性的光學儲存膜層及光學儲存媒體及其製造方法。此外，提供了具有較佳特性、防偽功能且可接受認證測試的光學安全元件。

10 【圖式簡單說明】

根據上列更詳細之細節與圖示可解釋本發明但卻不對其產生限制。在圖示中：

圖 1 顯示了根據本發明之光可定址聚合物的結構分子式。

圖 2 顯示了不同光學儲存膜層的曝光曲線。

15 圖 3a-g 之每一張圖皆顯示了藉由曝光而將不同影像寫入光學儲存膜層的實例。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明係關於儲存資訊、數據與影像用之光學儲存膜層及具有較佳特性之光學儲存媒體以及其製造與用途，該膜層及該媒體包含自至少一光可定址(photoaddressable)聚合物及至少一添加物所製成的光學儲存材料。此外，本發明係關於包含光學儲存材料之光學安全元件，其中此光學儲存材料包含至少一光可定址聚合物及至少一添加物。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to optical storage layers and optical storage media having improved properties for the storage of information, data and images, containing an optical storage material produced from a mixture of at least one photoaddressable polymer and at least one additive, and the production and use thereof. In addition, the invention relates to optical security elements containing an optical storage material comprising at least one photoaddressable polymer and at least one additive.

十、申請專利範圍：

1. 一種光學儲存膜層，其特徵在於：其係自至少一光可定址聚合物及至少一添加物的混合物所製成。

5 2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之光學儲存膜層，其中該添加物為增厚劑及/或塑化劑及/或表面活性物質。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項所述之光學儲存膜層，其中該添加劑為聚合物。

10

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中之任一項所述之光學儲存膜層，其中該添加物為聚酯或聚酯多醇。

15 5. 根據申請專利範圍第 4 項所述之光學儲存膜層，其中該聚酯多醇為聚乙二醇或聚丙二醇。

6. 根據申請專利範圍第 4 或 5 項所述之光學儲存膜層，其中該聚酯多醇具有介於 2000 至 100000 的黏均分子量。

20 7. 根據申請專利範圍第 4 項所述之光學儲存膜層，其中該聚酯為聚乙烯氧化物或聚丙烯氧化物。

8. 根據申請專利範圍第 4 或 7 項所述之光學儲存膜層，其中該聚酯具有 100000 至 500000 之黏均分子量。

25

9. 根據前列申請專利範圍之任一項所述之光學儲存膜層，其中該添加物的總量係介於基於所得膜層之總重量的 1 至 30 重量%，較佳地介於 1 至 20 重量%。

10. 一種光學儲存媒體，其特徵在於：根據前列申請專利範圍之任一項所述之光學儲存膜層係施加於一基板。

5 11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之光學儲存媒體，其中該光學儲存膜層的膜層厚度係介於 200 nm 至 2 μ m 之間，較佳地係介於 30 nm 至 5 μ m 之間，尤其較佳地係介於 10 nm 至 50 μ m 之間。

12. 根據申請專利範圍第 10 或 11 項所述之光學儲存媒體，其中該基板為反射性及/或設有額外的反射層。

10

13. 根據申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項所述之光學儲存媒體，其中該光學儲存膜層設有透明外層。

15 14. 一種根據申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項所述之光學儲存媒體的製造方法，其特徵在於：根據前列申請專利範圍 1 至 9 項中任一者的光學儲存膜層係施加於一基板。

15. 一種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之光學儲存膜層的用途，其係用於記錄類比與數位數據與資訊。

20

16. 一種根據申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項所述之光學儲存媒體的用途，其係用於類比與數位數據與資訊的記錄與儲存。

25 17. 根據申請專利範圍第 16 項之光學儲存媒體的用途，係作為通行證、ID 卡、票券與標籤的儲存媒體，尤其用於產品保護。

18. 一種光學安全元件，其包含自至少一光可定址聚合物與至少一添加物之一混合物所製成的一光學儲存膜層。

19. 根據申請專利範圍第 18 項所述之光學安全元件，其中該光學儲存膜層係被施加於一基板。
20. 根據申請專利範圍第 19 項所述之光學安全元件，其中該基板為反射性及/或在該光學儲存膜層下方設有一反射層。
21. 根據前列申請專利範圍第 18-20 項中之任一項所述之光學安全元件，其中具有不同偏振方向的複數個數據或影像，係藉由偏振光而以上下堆疊的方式被寫入至該光學儲存膜層中。
22. 根據申請專利範圍第 21 項所述之光學安全元件，其中被寫入之該複數個數據或影像以使其不重疊的方式製作。
23. 根據申請專利範圍第 21 或 22 項所述之光學安全元件，其中一或多個數據或影像可被蓄意地刪除或覆寫。
24. 根據申請專利範圍第 18 至 23 項中任一項所述之光學安全元件，其中該光學儲存膜層設有一光學保護層。
25. 根據前列申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項所述之光學安全元件，其中選擇該光學儲存膜層的厚度，俾使垂直及平行偏振於該光學膜層之較佳方向的光波串列(wave trains)之間的相位差為 $\lambda/2$ 或其奇數倍，而 λ 為讀出光的波長。
26. 根據前列申請專利範圍第 18 至 25 項中任一項所述之光學安全元件的用途，係作為通行證、ID 卡、票券與標籤的防偽保護，尤其用於產品保護。

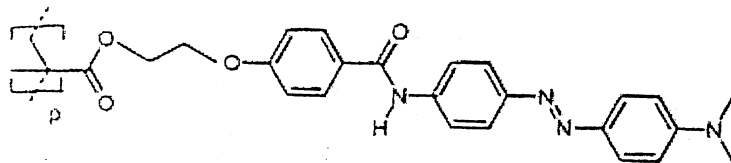
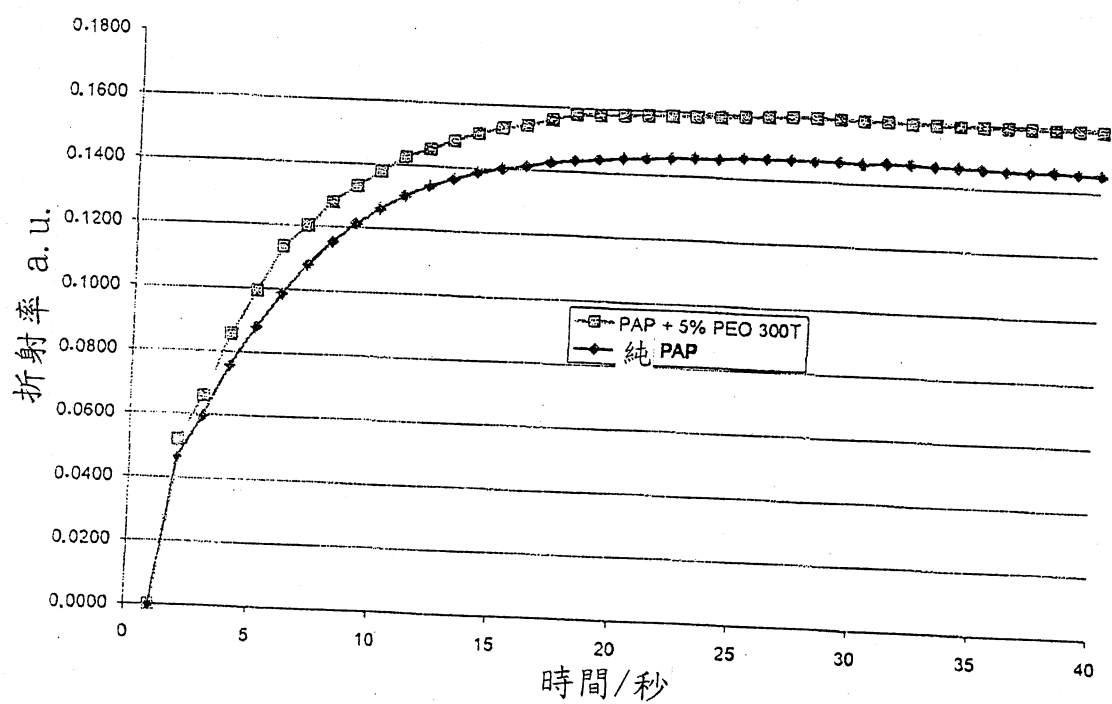


圖 1

5

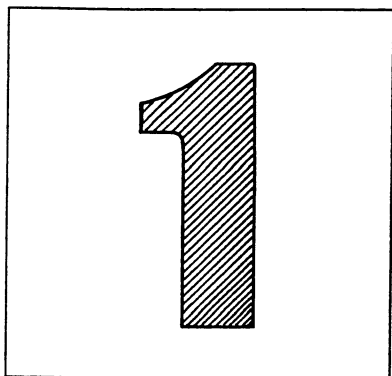
在 25°C 下之折射率



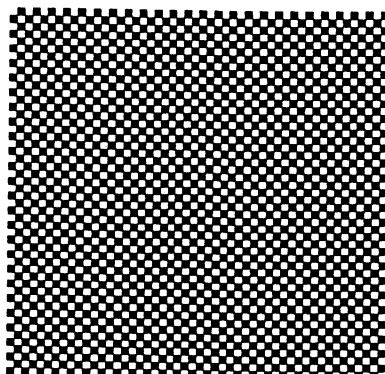
10 圖 2

圖 3

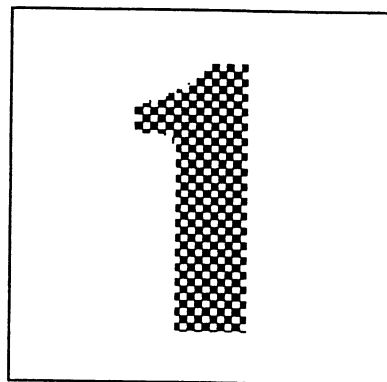
(a)



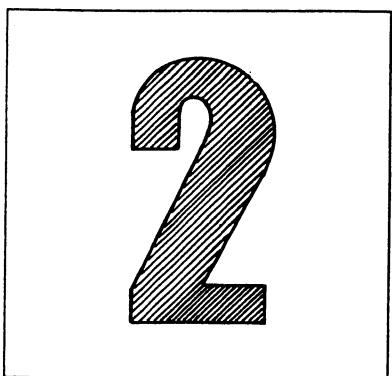
(b)



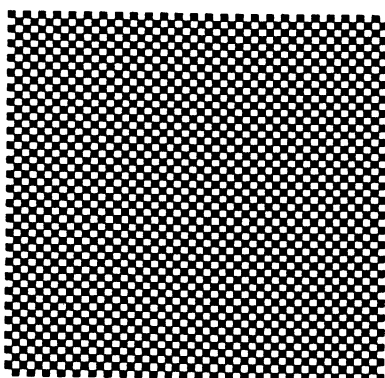
(c)



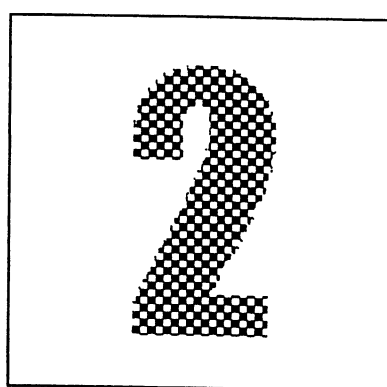
(d)



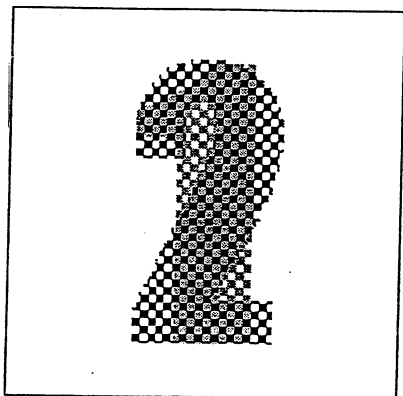
(e)



(f)



(g)



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：~~無~~

5 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無