



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201427841 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102130033

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B42D15/00 (2006.01)**

B42D15/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/23 歐洲專利局

12181440.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：席歐法拉斯 吉歐斯 TZIOVARAS, GEORGIOS (GR)；普雷爾 漢茲 PUDLEINER, HEINZ (DE)；伯朗肯 奇拉 PLANKEN, KIRA (DE)；詹克 斯特凡 JANKE, STEFAN (DE)；韋澤 馬克斯蒂芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；費克 湯瑪斯 FAECKE, THOMAS (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 48 頁

(54)名稱

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及 / 或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

(57)摘要

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及其製造方法。

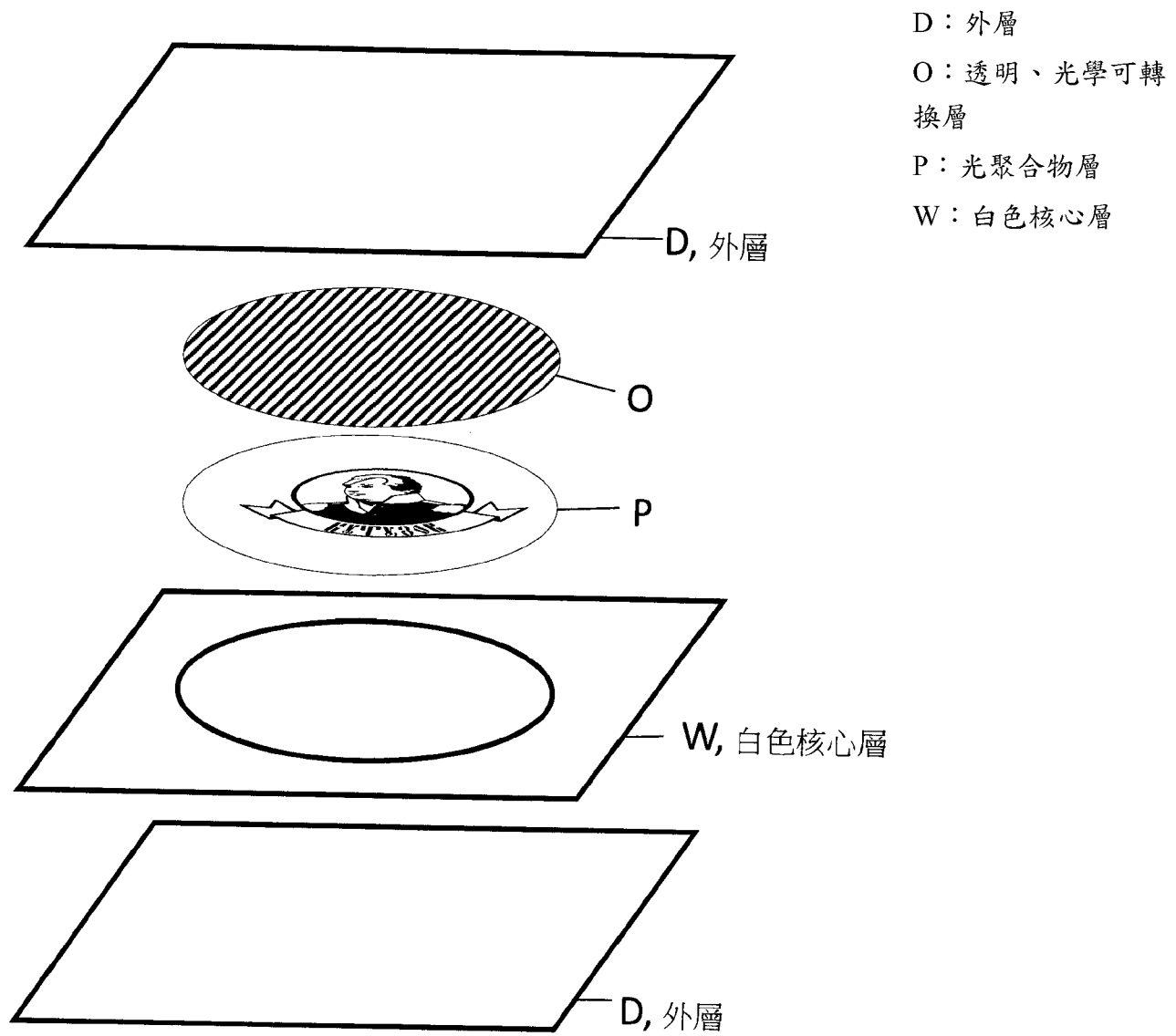


圖 4



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201427841 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102130033

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B42D15/00 (2006.01)**

B42D15/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/23 歐洲專利局

12181440.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：席歐法拉斯 吉歐斯 TZIOVARAS, GEORGIOS (GR)；普雷爾 漢茲 PUDLEINER, HEINZ (DE)；伯朗肯 奇拉 PLANKEN, KIRA (DE)；詹克 斯特凡 JANKE, STEFAN (DE)；韋澤 馬克斯蒂芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；費克 湯瑪斯 FAECKE, THOMAS (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 48 頁

(54)名稱

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及 / 或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

(57)摘要

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及其製造方法。

發明摘要

※ 申請案號：102/30033

B42D 15/00 (2006.01)

※ 申請日：102.8.22

※IPC 分類：B42D 15/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及/或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A
VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

【中文】

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及有關其製造方法。

【英文】

The present invention relates to a document of security and/or value having a hologram in a visually switchable window as an innovative security element, and to a method for producing it.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（4）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 儲液容器
- 2 計量設備
- 3 真空除氣設備
- 4 濾器
- 5 靜混合器
- 6 塗布設備
- 7 強制空氣乾燥器
- 8 載體基底
- 9 襯裡層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及/或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A
VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

【技術領域】

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及有關其製造方法。

【先前技術】

在保全及/或有價文件之市場內，更特別是識別文件(ID文件)，存在不斷改良所用安全特性及亦研發新穎安全特性之需求，以便隨時保持一步領先於偽造者。保全特性應使偽造技術上困難且就純粹目視而言為極度容易辨識。

保全及/或有價之塑膠為主文件(更特別是識別文件(例如ID卡))迄今較好在未使用黏著劑層下，藉助高溫及高壓層合呈多層構件形式製造，以便防止隨後分離轉換辨識特性目的之層構造。在層合操作之前或期間併入此等多層構件係對應保全特性，結果必須是其等禁得起層合操作參數而未遭受毀壞。再者，保全特性一定不可引導任何弱點進入多層構件，其再次能夠在未毀壞下使構件隨後開口。

保全及/或有價文件中保全特性典型係分成三種保全等級：

- 等級1保全特性係未使用額外輔助手段而純粹目視可察覺者。
- 等級2保全特性係將需要輔助手段(例如放大鏡、濾光器、讀數設備等)而變得可見者。
- 等級3保全特性係僅在實驗室中藉助法庭方法而可辨識者。此分析一般承擔至少部分文件毀壞。

等級1保全特性可被迅速察覺，然而不利在於可以有限成本及努力製造適當偽造。

等級3保全特性僅以極高成本及努力可偽造，但針對其等辨

識，通常不可避免至少部分保全文件毀壞。

因此，在較大程度上，需要可至少部分分配到等級2之保全特性，因為此等特性不具有前述缺點。

在保全及/或有價文件中使用全像圖許多年來已為增加此等文件防偽性之受歡迎手段。此處全像圖典型係藉助熱壓紋而黏著於文件。在很大程度上，所用全像圖係在其等反面上提供有可熱活化黏著劑之壓紋全像圖。在熱壓紋操作期間，黏著劑係由加熱熱壓紋模活化，全像圖連結至文件，然後可從其背襯膜分開。

壓紋全像圖本身係在壓紋步驟中從精密鑄模（鍍填隙片）模製成熱塑性塑膠。此種表面全像圖典型具有壓紋厚度小於一微米。然而，此等全像圖的天性限制其光效率達約30%，意謂不超過30%入射光呈觀看者方向被全像圖繞射。為此理由，此等全像圖一般隨後被金屬化或實際被壓紋成金屬化膜以便增加其等能見性。再者，此等全像圖展現「彩虹樣」多彩色圖案。為了增加文件防偽性及全像圖壽命，全像圖亦層合成由塑膠製作的文件。在彼情況下，將全像圖壓紋於內膜上，然後以透明膜覆蓋以便確保其等能見性。

再者，更近來一項新穎種類全像圖已被用於保全文件，傑出於其等高光學效率（繞射效率 $>90\%$ ）及其等一致有色性。此等全像圖稱為體積全像圖，因為其等繞射結構已寫入全體層厚（一般10至20 μm ）。體積全像圖展現具有明顯角度依賴性之光繞射行為。因此，其等於某些角度為透明（off-Bragg）且於其他角度為清晰可見（on-Bragg）。

為了進一步提升對偽造之保全性，某些保全及/或有價文件（更特別是呈卡片形式）包含透明視窗於一個地方，實例為目前瑞典駕駛執照。如此視窗之保全功能在於以任何試圖令卡片分層或用其他方式打開，則破壞透明視窗中膜構件，產生模糊或另外可見缺陷，其迅速從視窗中缺乏清晰性顯而易見。

再者，先前技藝亦敘述具有光學可轉換層連同全像圖之保全及/或有價文件作為保全特性。此種光學可轉換層已使用熱致變色及/或光致變色材料製造。

使用光致變色效果組合體及全像圖係已知於Kim, Jeonghun; Kim, Eunkyong, Proceedings of SPIE (2008), 7118 (Optical Materials in Defence Systems Technology V), 71180F/1-71180F/10. 出版商: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, CODEN: PSISDG ISSN: 0277-786X。於此文獻中，將彩色顏料直接添加於光聚合物。藉助UV暴露，材料變藍，全像圖變得看不見。此符合顯示全像圖被寫入可靠材料且因而未被偽造之目的。然而，將額外發色團導入光聚合物調配物係極度複雜，因為必須選擇該發色團以致在既非暴露期間亦非隨後UV漂白步驟期間而造成毀壞。

使用熱致變色材料連同增進鑑別目的之壓紋全像圖係已知於申請案JP 2012008313A及JP 2012008315A。然而，如此全像圖由於其等低防偽性，故不適合用於保全及/或有價文件。

結果持續有需求新穎及改良保全特性於保全及/或有價文件中，更特別是一種保全特性不僅純粹視力可察覺—因而依序更容易偽造—此外而且需要輔助手段於完整開發其等保全潛力。再者，保全及/或有價文件亦應容易製造。

本發明目的因此係提供具有如此新穎及改良特性之保全及/或有價文件。

藉由併入包括全像圖之目視可轉換窗的保全及/或有價文件驚人地已完成此目的，其中全像圖於一狀態中僅拙劣地可看見，視窗實際上為透明，而於另一狀態中其呈清楚明顯。

【發明內容】

本發明因此提供一種包括至少一個視窗之保全及/或有價文件，視窗係從多層構件形成，特徵在於多層構件具有

- 至少一層(P)，包括至少一種光聚合物及合併至少一個全像圖(H)及
- 至少一個透明、光學可轉換層(O)，其藉助熱或照射而變得不透明。

此視窗於發明保全及/或有價文件中構成等級1保全特性（因為在偽造以任何試圖令視窗透明性變得模糊）及等級2保全特性（因

為需要輔助手段於轉換光學可轉換層)兩者。

全像圖(H)較好為體積全像圖,更好為反射全像圖。

此種較好全像圖基於其等角度依賴的光繞射行為,具有在某些角度完全透明之優勢(off-Bragg),以致視窗本質上完全顯露透明。在其他角度,至少如等級1保全特性,在無輔助手段下至少目視可察覺之充分特殊性(on-Bragg),於是可看見如此全像圖。

關於本發明光學可轉換層(O)意指當使用輔助手段時,層(O)以裸眼從所有視角可明顯察覺之如此方式改變。層(O)較好藉由照射或暴露於熱而在完全透明與具有較好暗色背景的明顯可見全像圖間可轉換,更好藉由暴露於UV輻射、熱或其他輻射,非常好藉由暴露於UV輻射或熱。

層(P)及光學可轉換層(O)較好以下述如此方式放置於視窗中:其等在文件中位於相同地點且以觀看者的觀看方向大幅重疊,即展現組合光學功能。

透明、光學可轉換層(O)較好為包括至少一種光致變色及/或熱致變色材料之層,該材料可由光致變色及/或熱致變色顏料、光致變色及/或熱致變色染料、液晶材料、熱致變色凝膠、或熱致變色油漆或墨汁組成。

光致變色材料藉由UV光或可見光照射而改變其等光吸收性質。藉由紅外光照射(熱輻射)改變光吸收性質,物質通常據說是熱致變色。然而,熱致變色物質額外包括由於加熱/冷卻同樣改變顏色之系統。

思量的熱致變色無機物質實例包含以下:3d過渡金屬錯合物,特別是以鈷、銅或鎳為主者,例如二氯雙乙醇-鈷(II)、雙(二烷基)四氯化銅、二烷基五氯化銅、及亦N,N-二乙基伸乙二胺基3d過渡金屬錯合物,例如 $M(N,N\text{-二乙基伸乙二胺})_2(X)_2$ 其中 $M = Cu$ 或 Ni 且 $X =$ 過氯化物或六氟硼酸鹽,碘化銅-吡啶加成物之四聚物例如 $Cu_4I_4(py)_4$,具Sb-Sb鍵結之二萘,具Bi-Bi鍵結之二鉍烷,二硫化銀,混合的硫化釔鏷 $Sm_{(1-x)}Ln_{(x)}S$,二氧化釩,及三氧化二釩。可進一步使用三氟丙酮酸鹽、 β -二酮鹽(betadiketonate)及苄醯基丙酮酸鹽

之鎔、鉍、釷及釷錯合物。

熱致變色及若干情況中亦同時光致變色有機物質包含K. Nassau 「The Physics and Chemistry of Color」, John Wiley & sons Inc., New York 1983, pp 77 ff提及者。此等包含例如在無色螺雜環形式與有色部花青素形式間可轉換之螺吡喃、螺呔吩；因此例如2-氧雜茛之、具吡啶的氮雜二氫茛酮之、5',7'-二甲氧基苯并呔吩之螺[吡啶-茛并吡喃]、螺[吡啶-茛并呔吩]、螺[吡啶-喹呔吩]、螺[吡啶-茛并吡喃]；二噻吩之螺吡喃、及呔啶-螺環己二烯酮。

進一步可使用柳醛之Schiff鹼、及芳香族胺、胺基吡啶、芳基-與烷基噻吩基胺。同樣適合者亦為聯蔥酮、聯蔥亞基及其他立體障礙乙烯，例如二吡啶亞基、聯硫吡啶亞基、9,9'-亞芴基蔥酮、9-二苯基亞甲基蔥酮、亞黃嘌呤酸基蔥酮與2-(硫吡啶-9-亞基)茛-1,3-二酮、茛并[1,2-b]呔吩、4,6,7-三(烷氧苯基)-1,2,5-噻二唑并[3,4-c]吡啶、經取代的瞬烯與王二烯（barbaralane）、3,3-二芳基-3H-茛并[2,1-b]吡喃、及2,2-二芳基-2H-茛并[1,2-b]吡喃；例如如EP608019 A1中及那裡敘述的氮次甲基染料，如EP0613889 A2中及其敘述的二氰基苯硫基化合物，如WO2007147843敘述的雙偶氮染料，如WO2007085636敘述的 β -苯基乙烯基酮與 ω -苯基聚乙醯基乙烯基酮，如WO2006131465敘述的6,11-二羥稠四苯-5,12二酮，及如US2011248224敘述的聚噻吩。

同樣適合者為以pH指示劑為主之熱致變色組成物，其對熱誘導pH改變有反應，該情況中可能利用可逆熱致變色的無色染料，其中在溫度熔化之膠囊形成顏色，冷卻時再次固化成如此膠囊。可能無色染料為例如螺內酯、螢光黃母體（例如曙紅）、螺吡喃及俘精酸酐。適合弱酸包含酚（雙酚A）、對羥苯甲酸酯、1,2,3-三唑及4-羥香豆素。同樣可能提供具pH指示劑之凝膠樣系統，其隨溫度變化而改變顏色。關於此點，擁有適合者係聚乙烯醇/硼砂/介面活性劑或聚環氧化物/氯化鋰/（水）系統。

施用以液晶組成物為主之熱致變色層構造可藉由使用純液晶、液晶漿液或藉由微囊封液晶。

若光學可轉換層（O）包括有機熱致變色物質、液晶組成物及包括pH指示劑的組成物，則為特別佳。

思量的光致變色染料實例包含某些螺環接化合物，例如螺[吲哚啉-萘并呔啉]如1,3,3-三甲基螺[吲哚啉-2,3-[3H]-萘并[2,1-b][1,4]呔啉]（NISO），螺[吲哚啉-喹呔啉]，螺[吲哚啉-萘并呔啉]，螺[吲哚啉-苯并呔啉]，尤其是2-取代的金剛烷基呔啉螺環接化合物，螺[1,8a]二氫吲哚（DHI），6-硝基-1',3',3'-三甲基螺[2H-1-苯并呔啉-2,2'-吲哚啉]（6-硝基-BIP），額外俘精酸酐與俘精醯亞胺，由烷基（亞乙基）、苄基、3-呔喃基、3-吡咯基、3-噻吩基、苯并呔喃基、茚滿基、苯并噻吩基具有3-位置取代及由烷基（如亞異丙基、亞金剛烷基）具有4-位置取代之琥珀酸酐與醯亞胺衍生物。此外可能利用二芳基乙烯（BTFTT），2-H-吡啶及其衍生物如2,2-二苯基吡啶，6,6-二苯基萘并(2,1:2,3)呔啉-4-d，二芳基萘并呔啉，偶氮苯，及苯并三唑如2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑。

在較好具體實例中，透明、光學可轉換層（O）為至少一種透明熱塑性塑膠之層，該塑膠包括至少一種光致變色顏料或至少一種光致變色染料，非常好為光致變色顏料。

考慮的層（O）透明熱塑性塑膠包含選自乙烯屬不飽和單體的聚合物及/或二官能反應性化合物的聚縮物之熱塑性塑膠。

特別適合透明熱塑性塑膠為以二酚為主之聚碳酸酯或共聚碳酸酯、聚丙烯酸酯或共聚聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯或共聚甲基丙烯酸酯，舉例而言且較好為聚甲基丙烯酸甲酯，具有苯乙烯的聚合物或共聚物（舉例而言且較好為透明聚苯乙烯或聚苯乙烯-丙烯腈（SAN）），透明熱塑性聚胺基甲酸酯，及亦聚烯烴（舉例而言且較好為透明聚丙烯級或以環狀烯烴為主之聚烯烴（如TOPAS[®], Hoechst）），對酞酸或萘二羧酸之聚縮物或共聚縮物（舉例而言且較好為聚-或共聚對酞酸乙二酯（PET或CoPET）、乙二醇改質的PET（PETG）或聚-或共聚對酞酸丁二酯（PBT或CoPBT）、聚-或共聚萘二甲酸乙二酯（PEN或CoPEN）），或前述混合物。

尤佳係作為層（O）透明熱塑性塑膠為熱塑性聚胺基甲酸酯。

製備適合熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)係例如從線型多元醇(巨二醇)如聚酯二醇、聚醚二醇或聚碳酸酯二醇，有機二異氰酸酯及視情況短鏈、一般二官能醇(鏈伸長劑)。其等可連續或批次製備。最好已知製備方法為皮帶方法(GB-A 1 057 018)及擠壓機方法(DE-A 19 64 834)。

透明、光學可轉換層(O)更好為至少一種透明熱塑性塑膠之層，該塑膠包括至少一種光致變色或熱致變色材料或組成物，非常好為至少一種透明熱塑性聚胺基甲酸酯之層，該聚胺基甲酸酯包括至少一種光致變色或熱致變色材料或組成物。

發明的保全及/或有價文件中層K較好熱塑性聚胺基甲酸酯為下列反應產物

- a) 有機二異氰酸酯
- b) 聚酯二醇及/或聚醚二醇，較好為聚醚二醇，及
- c) 視情況鏈伸長劑。

作為二異氰酸酯a)，可能使用芳香族、脂族、芳脂族、雜環及環脂族二異氰酸酯或此等二異氰酸酯之混合物(參考HOUBEN-WEYL「Methoden der organischen Chemie」，第E20卷「Makromolekulare Stoffe」，Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987，第1587至1593頁或Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75至136頁)。

可提及之特定實例包含下列：脂族二異氰酸酯例如六亞甲基二異氰酸酯，環脂族二異氰酸酯例如異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯與1-甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯及亦對應異構物混合物、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯與2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯及亦對應異構物混合物，芳香族二異氰酸酯例如2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯與2,6-甲伸苯基二異氰酸酯之混合物、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯與2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯與4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之混合物、經胺基甲酸酯改質的液態4,4'-二苯基甲烷

二異氰酸酯與2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,2-雙(4-異氰酸基苯基)乙烷及1,5-二異氰酸萘酯。陳述的二異氰酸酯可個別或互相呈混合物形式利用。其等亦與高至15重量%（以二異氰酸酯總用量計算）聚異氰酸酯一起使用，實例為三苯基甲烷4,4',4''-三異氰酸酯或聚苯基-聚亞甲基聚異氰酸酯。

較佳者為使用反應生成具有擠壓溫度190°C或更小的熱塑性聚胺基甲酸酯之二異氰酸酯與聚二醇。

若熱塑性聚胺基甲酸酯傑出於高耐光性，則亦為較佳。因此較好使用脂族或環脂族二異氰酸酯及亦脂族聚二醇，更好為聚醚二醇。

較好有機二異氰酸酯a)為脂族或環脂族二異氰酸酯，例如六亞甲基二異氰酸酯、2,2,5-三亞甲基-六亞甲基二異氰酸酯（TMDI）及亦其異構物、異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯與1-甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯及亦對應異構物混合物、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯與2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯及亦對應異構物混合物。

較好的聚醚二醇b)較佳為擁有數量平均分子量 $\bar{M}_n$ 為500至10000g/mol、更好500至6000g/mol。其等可個別或互相呈混合物形式利用。

數量平均分子量可根據ASTM D 4274藉助OH數量決定。

製備適合聚醚二醇可使伸烷自由基中具有2至4個碳原子之一或多種環氧烷與含有兩個活性氫原子呈鍵結形式之起始物分子反應。環氧烷實例包含下列：環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、表氯醇、1,2-環氧丁烷及2,3-環氧丁烷。環氧烷可個別、替換地呈連續或混合物使用。思量的起始物分子包含例如下列：水，胺基醇例如N-烷基二乙醇胺（實例為N-甲基二乙醇胺），及二醇例如乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁烷二醇及1,6-己烷二醇。視情況亦可能使用起始物分子之混合物。再者，適合聚醚二醇為四氫呋喃及/或1,3-丙二醇之含羟基的聚合產物。亦可使用三官能聚醚呈分率0至30重量%（以

二官能聚醚為基），但至多呈結果產物仍可加工為熱塑性塑膠之用量。

較好聚醚二醇為具有平均至少1.8至不超過3.0（較好1.8至2.2）澤列維季諾夫（Zerewitinoff）活性氫原子之澤列維季諾夫活性聚醚二醇。

稱作澤列維季諾夫活性之氫原子係鍵結至N、O或S之所有氫原子，其根據澤列維季諾夫發現之方法，與甲基鎂鹵化物反應而產生甲烷。根據澤列維季諾夫反應決定，在分析下以碘化甲基鎂添加於化合物，與酸性氫發生反應而形成鎂鹽及對應烴。由氣體體積測定法決定結果甲烷。

較好鏈伸長劑c) 為具有平均1.8至3.0個澤列維季諾夫活性氫原子之澤列維季諾夫活性鏈伸長劑。除了含有胺基、硫醇基或羧基之化合物外，此等意指具有二至三個（較好二個）羥基者。具有二至三個（較好二個）羥基之羥基化合物係特別好作為鏈伸長劑。

所用之鏈伸長試劑例如且較好為具有分子量60至500g/mol之二醇或二胺，較好為具有2至14個碳原子之脂族二醇，例如1,2-乙烷二醇（乙二醇）、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、2,3-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、二乙二醇及二丙二醇。然而，亦適合者為對酞酸與具有2至4個碳原子的二醇之二酯例如對酞酸雙乙二醇或對酞酸雙-1,4-丁烷二醇，氫醌之羥基伸烷醚例如1,4-二(β-羥乙基)氫醌，乙氧基化的雙酚例如1,4-二(β-羥乙基)雙酚A，（環）脂族二胺例如異佛酮二胺、伸乙二胺、1,2-伸丙二胺、1,3-伸丙二胺、N-甲基伸丙基-1,3-二胺、N,N'-二甲基伸乙二胺，及芳香族二胺例如2,4-甲伸苯基二胺、2,6-甲伸苯基二胺、3,5-二乙基-2,4-甲伸苯基二胺或3,5-二乙基-2,6-甲伸苯基二胺、或經一級單-、二-、三-或四-烷基取代的4,4'-二胺基二苯基甲烷。特別好使用作為鏈伸長劑係乙烷二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇、1,4-二(β-羥乙基)氫醌或1,4-二(β-羥乙基)雙酚A。亦可使用上述鏈伸長劑之混合物。除此等外，亦可添加相對小量的三醇。

特別好鏈伸長劑c) 為例如二醇，如乙二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-

己烷二醇或其混合物。

較好選擇化合物b)及c)之相對用量以致a)中異氰酸酯基總和與b)及c)中澤列維季諾夫活性氫原子總和之比率為0.85:1至1.2:1、更好0.9:1至1.1:1。

熱塑性聚胺基甲酸酯可視情況包括觸媒d)。適合觸媒為根據先前技藝已知之慣常三級胺例如三乙胺、二甲基環己胺、N-甲基嗎啉、N,N'-二甲基哌啶、2-(二甲胺基乙氧基)乙醇、二吡雙環[2.2.2]辛烷等，及亦特別是有機金屬化合物例如鈦酸酯、鐵化合物或錫化合物，例如二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫或脂族羧酸的二烷基錫鹽如二乙酸二丁錫或二月桂酸二丁錫等。較好觸媒為有機金屬化合物，更特別是鈦酸酯、鐵化合物及錫化合物。熱塑性聚胺基甲酸酯中觸媒總用量通常約0至5重量%、較好0至2重量%，以TPU總重為基。

作為輔助劑及佐劑，熱塑性聚胺基甲酸酯（TPU）可視情況包括e) 0至高達最大20重量%、較好0至10重量%（以TPU總重為基）慣常輔助劑及佐劑。典型輔助劑及佐劑為顏料、染料、阻燃劑、對老化與風化有反效果之穩定劑、塑化劑、潤滑劑、脫模劑、鏈終止劑、具有抑真菌及抑菌效果的物質、及亦填料、及其混合物。

作為如此佐劑，其中較佳可能使用有關異氰酸酯的單官能呈分率高至2重量%（以熱塑性聚胺基甲酸酯總重為基）之化合物，正所謂鏈終止劑或脫模助劑。適合實例包含單胺例如丁胺與二丁胺、辛胺、硬脂胺、N-甲基硬脂胺、吡咯啉、哌啶或環己胺，單醇例如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二基醇、硬脂醇、各種戊醇、環己醇及乙二醇單甲醚。

其他佐劑實例為潤滑劑例如脂肪酸酯、其等金屬皂、脂肪酸醯胺、脂肪酸酯醯胺及二氧化矽化合物，抗結塊劑，抑制劑，反水解、光、熱與褪色之穩定劑，阻燃劑，染料，顏料，有機及/或無機填料（實例為聚碳酸酯），及亦塑化劑及增強劑。增強劑特別為纖維樣增強材料，例如可根據先前技藝製備且亦可用尺寸已處理之無機纖維。陳述輔助劑及佐劑之進一步細節可於技術文獻中找到，實例為

J.H. Saunders 與 K.C. Frisch 「High Polymers」, 第 XVI 卷, Polyurethane, Parts 1與2, Interscience Publishers 1962與1964, (分別); the Taschenbuch für Kunststoff-Additive by R. Gächter and H. Müller (Hanser Verlag Munich 1990); 或DE-A 29 01 774之專題論文。

使用TPU作為層(O)中透明熱塑性塑膠之一項優勢在於TPU為熱熔黏著劑, 因此可能對層(P)與對視窗中或發明保全及/或有價文件中任何其他外層兩者產生充分黏著性, 且針對包含光致變色或熱致變色材料整合入此層之原因, 無法在未毀壞下再次消除此黏著性。

關於本發明之透明性意指透射光波長380nm至800nm超過70%、較好超過80%、更好超過85%。透射可根據ASTM D 1003使用來自BYK Additives & Instruments之BYK Haze-gard plus測量。

層(P)中光聚合物較好係從包括異氰酸酯反應性成分A)、聚異氰酸酯成分B)、寫入單體C)及光引發劑D)的光聚合物調配物所製備之光聚合物。

聚異氰酸酯成分A)包括至少一種具有至少兩個NCO基之有機化合物(聚異氰酸酯)。

作為聚異氰酸酯, 可能使用本身對熟練人士熟知之所有化合物或其混合物。此等化合物可具有芳香族、芳脂族、脂族或環脂族基體。聚異氰酸酯成分A)亦可包括呈少量的單異氰酸酯(換言之, 具有一個NCO基之有機化合物)及/或含有不飽和基之聚異氰酸酯。

適合聚異氰酸酯實例為伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯及其異構物(TMDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、異構雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及其等呈任何所欲異構物含量之混合物、異氰酸基甲基辛烷1,8-二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、異構環己烷二亞甲基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-及/或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷4,4',4''-三異氰酸酯或前

述化合物之任何所欲混合物。

可同樣使用具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘮二吡三酮、脲二酮 (uretdione) 及/或亞胺基嘮二吡二酮結構之單體二異氰酸酯或三異氰酸酯。

較好聚異氰酸酯係以脂族及/或環脂族二異氰酸酯或三異氰酸酯為主者。

特別佳者，聚異氰酸酯為二聚或寡聚脂族及/或環脂族二異氰酸酯或三異氰酸酯。

尤其好聚異氰酸酯為以HDI、TMDI、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷或其混合物為主之三聚異氰酸酯、脲二酮及/或亞胺基嘮二吡二酮。

聚異氰酸酯成分A) 亦可包括或由NCO-官能的預聚物組成。預聚物可具有胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲及/或醯胺基。此等種類預聚物係例如藉由聚異氰酸酯A1) 與異氰酸酯反應性化合物A2) 之反應可獲得。

適合聚異氰酸酯A1) 包含所有已知脂族、環脂族、芳香族或芳脂族二異氰酸酯及三異氰酸酯。除此等外，亦可能使用具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘮二吡三酮、脲二酮及/或亞胺基嘮二吡二酮結構之單體二異氰酸酯或三異氰酸酯的已知更高分子質量衍生物，各情況中個別或互相呈任何所欲混合物。

可使用作為聚異氰酸酯A1) 之適合單體二異氰酸酯或三異氰酸酯實例為伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯 (TMDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、異氰酸基甲基辛烷1,8-二異氰酸酯 (TIN)、2,4-及/或2,6-甲伸苯基二異氰酸酯。

作為異氰酸酯反應性化合物A2)，可能較佳使用OH-官能的化合物。此等可更特別為多元醇。作為異氰酸酯反應性化合物A2)，可能非常特別佳使用其後以下敘述之成分B) 多元醇。

同樣可能使用胺作為異氰酸酯反應性化合物A2)。適合胺實例

為伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、伸丙二胺、二胺基環己烷、二胺基苯、二胺基聯苯、二官能聚胺（例如Jeffamine[®]s）、胺終端的聚合物，尤其是具有數量平均莫耳質量高至10000g/mol者。可同樣使用前述胺之混合物。

若異氰酸酯反應性化合物A2）具有數量平均莫耳質量 ≥ 200 及 $\leq 10000\text{g/mol}$ 、更好 ≥ 500 及 $\leq 8500\text{g/mol}$ 、非常好 ≥ 1000 及 $\leq 8200\text{g/mol}$ ，則亦為較佳。

聚異氰酸酯成分A）之預聚物可特別具有剩餘游離單體異氰酸酯含量 $< 1\%$ 、更好 $< 0.5\%$ 、非常好 $< 0.2\%$ 。

聚異氰酸酯成分A）亦可包括前述聚異氰酸酯與預聚物之混合物。

針對聚異氰酸酯成分A），視情況亦可能包含已與異氰酸酯反應性、乙烯屬不飽和化合物經歷部分反應之聚異氰酸酯比例。關於此點作為異氰酸酯反應性、乙烯屬不飽和化合物，較好使用 α,β -不飽和羧酸衍生物例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、順丁烯二醯亞胺、丙烯醯胺，及亦乙烯醚、丙烯醚、烯丙醚，及含有二環戊二烯基單元且具有至少一個異氰酸酯反應性基團之化合物。特別佳者為具有至少一個異氰酸酯反應性基團之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

聚異氰酸酯成分A）中，與異氰酸酯反應性、乙烯屬不飽和化合物部分反應之聚異氰酸酯分率可為0至99重量%、較好0至50重量%、更好0至25重量%、非常好0至15重量%。

針對聚異氰酸酯成分A），視情況亦可能全部或按比例地包含已與塗料技術已知的結塊劑經歷完全或部分反應之聚異氰酸酯。結塊劑實例為醇、內醯胺、脲、丙二酸酯、乙醯乙酸烷酯、三唑、酚、咪唑、吡唑及胺，例如丁酮脲、二異丙胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮脲、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己內醯胺、N-第三丁基苄胺、環戊酮羧乙酯或其混合物。

針對聚異氰酸酯成分A），特別好包括或由脂族聚異氰酸酯或脂族預聚物組成，且較好為具有一級NCO基團之脂族聚異氰酸酯或

脂族預聚物。

異氰酸酯反應性成分B) 包括具有至少兩個異氰酸酯反應性基團之至少一種有機化合物(異氰酸酯反應性化合物)。關於本發明，異氰酸酯反應性基團被認為是羥基、胺基或硫基。較好使用之異氰酸酯反應性基團為羥基及胺基，特別好使用之異氰酸酯反應性基團為羥基。

作為異氰酸酯反應性成分，可能使用平均具有至少1.5、較好2至3個異氰酸酯反應性基團之所有系統。

適合異氰酸酯反應性化合物實例包含聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯及/或聚胺基甲酸酯多元醇。

特別適合聚酯多元醇為例如從脂族、環脂族或芳香族二羧酸及/或聚羧酸及/或其等酐藉由與具有OH官能度 ≥ 2 的多元醇反應可獲得之線型或分支聚酯多元醇。

聚酯多元醇亦可以天然原料例如蓖麻油為主。針對聚酯多元醇，同樣可能以內酯之同元聚合物或共聚物為主。例如將內酯或內酯混合物(例如丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯)加成至羥基官能化合物(例如具有OH官能度 ≥ 2 的多元醇，如上述種類者)上可較好獲得此等聚合物。

聚酯多元醇較好具有數量平均莫耳質量 ≥ 400 及 $\leq 4000\text{g/mol}$ 、更好 ≥ 500 及 $\leq 2000\text{g/mol}$ 。

聚酯多元醇之OH官能度較好為1.5至3.5、更好1.8至3.0。

適合製備聚酯之二羧酸及/或聚羧酸及/或酐實例為琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、栓酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、對酞酸、異酞酸、酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸或1,2,4-苯三甲酸及亦酸酐例如酞酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐或琥珀酸酐或其混合物。

特別適合製備聚酯之醇實例為乙烷二醇、二-、三-與四-乙二醇、1,2-丙烷二醇、二-、三-與四-丙二醇、1,3-丙烷二醇、丁烷-1,4-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-2,3-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基環

己烷、辛烷-1,8-二醇、癸烷-1,10-二醇、十二烷-1,12-二醇、三羥甲基丙烷、甘油或其混合物。

適合聚碳酸酯多元醇係以傳統方式藉由有機碳酸酯或光氣與二醇或二醇混合物之反應可獲得。

適合此目的之有機碳酸酯為例如碳酸二甲酯、二乙酯及二苯酯。

適合多元醇含括以上關於聚酯多元醇討論所識別具有OH官能度 ≥ 2 的多元醇。較佳者可能使用1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇及/或3-甲基戊烷二醇。

聚酯多元醇亦可轉化成聚碳酸酯多元醇。在陳述醇以生成聚碳酸酯多元醇之反應中，特別佳者給予使用碳酸二甲酯或二乙酯。

聚碳酸酯多元醇較好具有數量平均莫耳質量 ≥ 400 及 $\leq 4000\text{g/mol}$ 、更好 ≥ 500 及 $\leq 2000\text{g/mol}$ 。

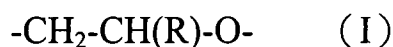
聚碳酸酯多元醇之OH官能度較好為1.8至3.2、更好1.9至3.0。

適合聚醚多元醇為環狀醚於OH-或NH-官能起始物分子上之聚加成物（視情況模塊化（blockwise）構造）。適合環狀醚實例為氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、表氯醇、及亦其任何所欲混合物。可使用之起始物分子為以上關於聚酯多元醇討論所識別具有OH官能度 ≥ 2 的多元醇、及亦一級或二級胺級胺基醇。

較好聚醚多元醇係以環氧丙烷獨占為主之前述種類者。同樣較佳者為前述種類以環氧丙烷與進一步1-環氧烷為主之隨機共聚物或嵌段共聚物的聚醚多元醇，1-環氧烷分率特別不超過80重量%。尤其佳者為環氧丙烷同元聚合物及亦具有氧乙烯、氧丙烯及/或氧丁烯單元之隨機共聚物或嵌段共聚物，氧丙烯單元分率（以所有氧乙烯、氧丙烯及氧丁烯單元的總量為基）特別 ≥ 20 重量%、較好 ≥ 45 重量%。氧丙烯及氧丁烯此處含括所有線型及分支C3及C4異構物。

聚醚多元醇較好具有數量平均莫耳質量 ≥ 250 及 $\leq 10000\text{g/mol}$ 、更好 ≥ 500 及 $\leq 8500\text{g/mol}$ 、非常好 ≥ 600 及 $\leq 4500\text{g/mol}$ 。其等OH官能度較好為1.5至4.0、更好1.8至3.1。

進一步較好聚醚多元醇係由異氰酸酯反應性成分組成，該成分包括羥基官能多嵌段共聚物類型 $Y(X_i-H)_n$ ($i=1$ 至 10 ， $n=2$ 至 8)，鏈段 X_i 於各情況中係由氧烯單元式(I)構成



其中R為烷基或芳基自由基，其亦可被取代或被雜原子(例如醚氧)中斷，或為氫，Y為母起始物。

自由基R可較好為氫、甲基、丁基、己基、辛基或含醚基的烷基自由基。較好含醚基的烷基自由基係以氧烯單元為主。

較佳者， n 為2至6之整數、更好2或3、非常好2。

若 i 為1至6之整數、更好1至3、非常好1，則為同樣較佳。

若鏈段 X_i 分率(以鏈段 X_i 及Y總量為基) >50 重量%、較好 ≥ 66 重量%，則為進一步較佳。

若鏈段Y分率(以鏈段 X_i 及Y總量為基) <50 重量%、較好 <34 重量%，則亦為較佳。

多嵌段共聚物 $Y(X_i-H)_n$ 較好具有數量平均分子量 $>1200\text{g/mol}$ 、更好 $>1950\text{g/mol}$ ，但較好 $<12000\text{g/mol}$ 、更好 $<8000\text{g/mol}$ 。

嵌段 X_i 可為由相同重複氧烯單元獨占組成之同元聚合物。其等亦可從不同氧烯單元隨機構成或從不同氧烯單元依序模塊化構成。

鏈段 X_i 較好以環氧丙烷獨占為主或環氧丙烷與其他1-環氧烷之隨機或模塊化混合物，其中其他1-環氧烷分率較好不 >80 重量%。

特別好鏈段 X_i 為環氧丙烷同元聚合物及亦具有氧乙烯及/或氧丙烯單元之隨機共聚物或嵌段共聚物。此情況中非常特別佳者，氧丙烯單元之分率(以所有氧乙烯及氧丙烯單元之總量為基)係 ≥ 20 重量%、更好仍 ≥ 40 重量%。

藉由上述環氧烷之開環聚合作用，嵌段 X_i 可被添加至 n -倍羥基官能或胺基官能起始物 $Y(\text{H})_n$ 上。

起始物 $Y(\text{H})_n$ 可由環狀醚為主之二-及/或聚羥基官能聚合物結構組成，或由二-及/或聚羥基官能聚碳酸酯、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂及/或聚胺基甲酸酯結構單元或對應混成物組成。

適合起始物Y(H)_n實例為上述聚酯、聚碳酸酯及聚醚多元醇。

聚酯多元醇較好具有數量平均莫耳質量200至2000g/mol、更好400至1400g/mol。

聚碳酸酯多元醇較好具有數量平均莫耳質量400至2000g/mol、更好500至1400g/mol、非常好650至1000g/mol。

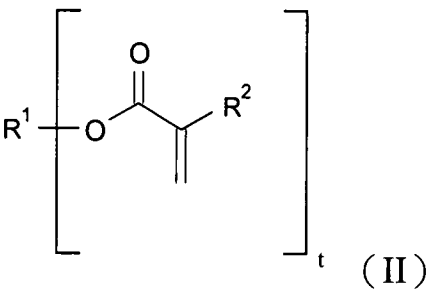
聚醚多元醇較好具有數量平均莫耳質量200至2000g/mol、更好400至1400g/mol、非常好650至1000g/mol。

特別好起始物Y(H)_n特別是四氫呋喃之二官能聚合物，特別是二官能脂族聚碳酸酯多元醇極聚酯多元醇，及亦ε-己內酯之聚合物，特別具有數量平均莫耳質量<3100g/mol、較好≥500g/mol及≤2100g/mol。

適合聚醚及其等製備方法之進一步實例係敘述於EP 2 172 503 A1，其相關揭示內容於此合併為參考。

進一步較好具體實例針對寫入單體C) 提供包括至少一種單官能及/或一種多官能寫入單體，其更特別可為單官能及多官能丙烯酸酯寫入單體。特別佳者，寫入單體可包括至少一種單官能及多官能胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯。

丙烯酸酯寫入單體可更特別為通式（II）化合物



其中n≥1及n≤4，R¹及R²互相獨立為氫、線型、分支、環狀或雜環未經取代或視情況經雜原子取代的有機自由基。特別佳者，R²為氫或甲基及/或R¹為線型、分支、環狀或雜環未經取代或視情況經雜原子取代的有機自由基。

類似地可添加進一步不飽和化合物，例如α,β-不飽和羧酸衍生物例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、順丁烯二醯亞胺、丙烯醯胺，及亦乙烯醚、丙烯醚、烯丙醚，及含

二環戊二烯基單元之化合物，及亦烯烴屬不飽和化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯，烯烴例如1-辛烯及/或1-癸烯、乙烯酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸、丙烯酸。然而，較佳者給予為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

一般而言，丙烯酸及甲基丙烯酸之酯類分別被稱為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。可使用之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯實例為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸異茨酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸對-氯苯酯、甲基丙烯酸對-氯苯酯、丙烯酸對-溴苯酯、甲基丙烯酸對-溴苯酯、丙烯酸2,4,6-三氯苯酯、甲基丙烯酸2,4,6-三氯苯酯、丙烯酸2,4,6-三溴苯酯、甲基丙烯酸2,4,6-三溴苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苄酯、甲基丙烯酸五溴苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸苯硫基乙酯、甲基丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸2-萘酯、甲基丙烯酸2-萘酯、丙烯酸1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁酯、甲基丙烯酸1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁酯、丙烷-2,2-二基雙[(2,6-二溴-4,1-伸苯基)氧基(2-{[3,3,3-參(4-氯苯基)丙醯基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、雙酚A二丙烯酸酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、四溴雙酚A二丙烯酸酯、四溴雙酚A二甲基丙烯酸酯及其乙氧基化類似化合物、丙烯酸N-吡啶酯，僅提及可使用之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯選擇。

亦可當然使用進一步胺基甲酸酯丙烯酸酯。了解胺基甲酸酯丙烯酸酯意指具有至少一個丙烯酸酯基且額外具有至少一個胺基甲酸酯鍵之化合物。已知如此化合物可令羟基官能丙烯酸酯與異氰酸酯官能化合物反應獲得。

可用於此目的之異氰酸酯官能化合物實例為芳香族、芳脂族、脂族及環脂族二-、三-或聚異氰酸酯。亦可能使用如此二-、三-或聚異氰酸酯之混合物。適合二-、三-或聚異氰酸酯實例為伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、2,2,4-及/或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及其具有任何所欲異構物含量之混合物、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、異構環己烷二亞甲基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、間-甲基硫苯基異氰酸酯、三苯基甲烷4,4',4''-三異氰酸酯及參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯或其具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘧二吡三酮、脲二酮或亞胺基嘧二吡二酮結構之衍生物及其混合物。芳香族或芳脂族二-、三-或聚異氰酸酯為較佳於此情況中。

製備胺基甲酸酯丙烯酸酯之適合羥基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯為以下化合物：例如(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧烷單(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯(例如Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, Germany))、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基-2,2-二甲基丙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、多元醇之羥基官能單-、二-或四丙烯酸酯，例如三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇或其工業混合物。丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸4-羥丁酯及聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯為較佳。此外，適合者係含有丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基之異氰酸酯反應性寡聚或聚合不飽和化合物，單獨或與上述單體化合物組合。可同樣使用本身已知含有羥基且具有OH含量20至300mg KOH/g之環氧基(甲基)丙烯酸酯、或含有羥基且具有OH

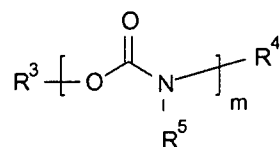
含量20至300mg KOH/g之聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、或具有OH含量20至300mg KOH/g之丙烯酸酯化的聚丙烯酸酯、及其互相混合物、及與含有羥基之不飽和聚酯的混合物、及與聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物、或含有羥基之不飽和聚酯與聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。

較佳者特別給予從參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯及間-甲基硫苯基異氰酸酯與醇官能丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯及(甲基)丙烯酸羥丁酯)反應可獲得之胺基甲酸酯丙烯酸酯。

特別好為成分A)與B)之組合,由丁內酯、ε-己內酯及/或甲基-ε-己內酯於具有官能度1.8至3.1及數量平均莫耳質量200至4000g/mol的聚醚多元醇上之加成物連同以HDI為主的三聚異氰酸酯、脲二酮、亞胺基嘮二吡二酮及/或其他寡聚物組成。尤其好為ε-己內酯於具有官能度1.9至2.2及數量平均莫耳質量500至2000g/mol(更特別600至1400g/mol)的聚(四氫呋喃)上之加成物,其整體數量平均莫耳質量為800至4500g/mol、更特別1000至3000g/mol,連同以HDI為主的寡聚物、三聚異氰酸酯及/或亞胺基嘮二吡二酮。

在另外較好具體實例中,提供光聚合物調配物進一步包括胺基甲酸酯作為添加劑。針對胺基甲酸酯,更特別可能被至少一個氟原子取代。

胺基甲酸酯較好可具有通式(III)



(III)

其中 $m \geq 1$ 及 $m \leq 8$, R^3 、 R^4 及 R^5 互相獨立為氫或為未經取代或視情況經雜原子取代之線型、分支、環狀或雜環有機自由基,較好至少一種自由基 R^3 、 R^4 及 R^5 被至少一個氟原子取代,更特別 R^3 為具有至少一個氟原子之有機自由基。特別佳者, R^4 為未經取代或視情況經雜原子(例如氟)取代之線型、分支、環狀或雜環有機自由基。

所用光引發劑D) 典型係由光化輻射可活化且能夠誘導對應基團聚合之化合物。

光引發劑可區分成單分子引發劑(類型I)及雙分子引發劑(類型II)。根據其等化學特色, 進一步區分成自由基、陰離子、陽離子或混合聚合類型之光引發劑。

自由基光聚合之類型I光引發劑(Norrish類型I)於照射時由單分子鍵斷裂形成自由基。

類型I光引發劑實例為三吡(例如參(三氯甲基)三吡)、肟、苯偶姻醚、二苯乙二酮縮酮、 α - α -二烷氧基苯乙酮、苯基乙醛酸酯、雙咪唑、芳醯基磷氧化物(如2,4,6-三甲基苄醯基二苯基氧化磷)、銻及銻鹽。

自由基光聚合之類型II光引發劑(Norrish類型II)於照射時經歷雙分子反應, 其中光引發劑於激發態與第二分子(共引發劑)反應, 藉由電子或質子轉移或直接抓氫作用而形成誘導聚合的自由基。

類型II光引發劑實例為醯例如樟腦醯, 芳香族酮基化合物例如組合三級胺的二苯基酮、烷基二苯基酮、經鹵化的二苯基酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯基酮(Michler酮)、蒽酮, 苄酸對-(二甲胺基)甲酯, 9-氧硫吡嗪, 酮基香豆素, α -胺基苯烷基酮, α -羥基苯烷基酮, 及組合三級胺的陰離子染料例如亞甲藍。

類型I及類型II光引發劑係用於UV及短波可見區段, 類型II光引發劑係佔主導地位地用於對比長波可見光區段。

EP 0 223 587A敘述由烷基芳基硼酸銨及一或多種染料的混合物組成之光引發劑系統亦有用作為自由基聚合之類型II光引發劑。適合烷基芳基硼酸銨實例為三苯基己基硼酸四丁銨、三苯基丁基硼酸四丁銨、三萘基己基硼酸四丁銨、參(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁銨、三苯基苄基硼酸四丁銨、(第二丁基)三苯基硼酸四(正己)銨、二戊基二苯基硼酸1-甲基-3-辛基咪唑及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁銨(Cunningham等人, RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago,

Apr. 19-22, 1998)。

用於陰離子聚合之光引發劑通常為類型I系統且衍生自第一列過渡金屬錯合物。此處可提及之實例為鉻鹽例如反 $-\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4-$ (Kutal等人, *Macromolecules* 1991, 24, 6872) 或二茂鐵基化合物 (Yamaguchi等人, *Macromolecules* 2000, 33, 1152)。

陰離子聚合之進一步選擇係使用染料例如結晶紫無色腓或孔雀綠無色腓，其能透過光化學分解而聚合氰丙烯酸酯 (Neckers等人, *Macromolecules* 2000, 33, 7761)。此處將發色團併入結果聚合物，使其本質上著色。

有用於陽離子聚合之光引發劑實質上由三種組成：芳基重氮鎢鹽、鎢鹽（此處特定言之：鎢、鎢及鎢鹽）及亦有機金屬化合物。苯基重氮鎢鹽於照射時，在氬予體不僅存在而且缺乏下，能夠製造引發聚合之陽離子。整體系統效率係由用於重氮鎢化合物之相對離子天性決定。較佳者此處給予為較小反應性、但相當昂貴的 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。此等化合物通常較不適合用於塗布薄膜，因為暴露後釋放之氮降低表面品質（針孔）(Li等人, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139)。

鎢鹽（特定言之鎢及鎢鹽）係非常廣泛使用且亦呈廣大多樣性形式商業可得。此等化合物之光化學性已為持續調查主題。鎢鹽於激發時最初均勻瓦解，從而製造一個自由基及一個自由陽離子，該陽離子首先由抓氬作用轉變成陽離子，最終釋放質子，從而引發陽離子聚合 (Dektar等人, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838)。此機制使鎢鹽可同樣被用於自由基光聚合。此處選擇相對離子再次非常重要。較佳者同樣為使用 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。關於選擇實質上由適合合成組元可得性決定之芳香族物取代，此結構種類於其他方面相當自由。鎢鹽係由Norrish類型II機制分解之化合物 (Crivello等人, *Macromolecules*, 2000, 33, 825)。選擇相對離子亦關鍵地重要於鎢鹽，且大體上反映聚合物之固化速率。通常用 SbF_6^- 鹽達到最好結果。

因為鎢及鎢鹽之本質吸收係 $<300\text{nm}$ ，此等化合物應以近UV

或短波可見光對光聚合適當地敏化。此使用在更長波長吸收之芳香族物完成，例如蔥及衍生物（Gu等人, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41 (2), 1266）或啡噻吡及/或其衍生物（Hua等人, Macromolecules 2001, 34, 2488-2494）。

使用此等敏化劑或光引發劑之混合物可為有利。取決於使用之輻射源，必須以熟習技藝人士已知方式適應光引發劑類型及濃度。進一步詳細情況係敘述例如於P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pp. 61-328。

較好光引發劑為四己基硼酸四丁銨、三苯基己基硼酸四丁銨、三苯基丁基硼酸四丁銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁銨（[191726-69-9], CGI 7460, 來自BASF SE, Basel, Switzerland的產品）及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁銨（[1147315-11-4], CGI 909, 來自BASF SE, Basel, Switzerland的產品）與例如H. Berneth於Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008中敘述的陽離子染料之混合物。

陽離子染料實例為Astrazon Orange G、Basic Blue 3、Basic Orange 22、Basic Red 13、Basic Violet 7、Methylene Blue、New Methylene Blue、Azure A、Pyrrillium I、Safranin O、花青、色藍GCB、孔雀綠、結晶紫、乙基紫及噻寧。

針對本發明光聚合物調配物，特別好含有陽離子染料式 F^+An^- 。

陽離子染料式 F^+ 較好為以下種類陽離子染料：吡啶染料、吡嗪染料、硫吡嗪染料、啡吡染料、啡嘮吡染料、啡噻吡染料、三（雜）芳基甲烷染料（尤其是二胺基-及三胺基（雜）芳基甲烷染料）、單-、二-及三次甲基花青染料、半花青染料、外來陽離子部花青染料、外來陽離子中性花青（neutrocyanine）染料、零次甲基（nullmethine）染料（尤其是蔡并內醯胺染料）、鏈花青（streptocyanine）染料。如此染料係敘述例如於H. Berneth於Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008、H. Berneth於Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine

Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008、T. Gessner, U. Mayer於 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000。

欲了解 An^- 係指陰離子。較好陰離子 An^- 尤其為 C_8 -至 C_{25} -烷磺酸酯（較好 C_{13} -至 C_{25} -烷磺酸酯）， C_3 -至 C_{18} -全氟烷磺酸酯，在烷基鏈中帶有至少3個氫原子之 C_4 -至 C_{18} -全氟烷磺酸酯， C_9 -至 C_{25} -烷酸酯， C_9 -至 C_{25} -烯酸酯， C_8 -至 C_{25} -硫酸烷酯（較好 C_{13} -至 C_{25} -硫酸烷酯）， C_8 -至 C_{25} -硫酸烯酯（較好 C_{13} -至 C_{25} -硫酸烯酯）， C_3 -至 C_{18} -全氟硫酸烷酯，在烷基鏈中帶有至少3個氫原子之 C_4 -至 C_{18} -全氟硫酸烷酯，以至少4當量環氧乙烷及/或4當量環氧丙烷為主之聚醚硫酸酯，雙- C_4 -至 C_{25} -磺酸基琥珀酸烷酯，雙- C_5 -至 C_7 -磺酸基琥珀酸環烷酯，雙- C_3 -至 C_8 -磺酸基琥珀酸烯酯，雙- C_7 -至 C_{11} -磺酸基琥珀酸芳烷酯，經至少8個氟原子取代之雙- C_2 -至 C_{10} -磺酸基琥珀酸烷酯， C_8 -至 C_{25} -磺酸基乙酸烷酯，經至少一個來自鹵素基、 C_4 -至 C_{25} -烷基、全氟- C_1 -至 C_8 -烷基及/或 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基部分取代之苯磺酸酯，視情況經硝基、氰基、羥基、 C_1 -至 C_{25} -烷基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基、胺基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基或氯取代之萘-或聯苯磺酸酯，視情況經硝基、氰基、羥基、 C_1 -至 C_{25} -烷基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基或氯取代之苯-、萘-或聯苯二磺酸酯，經二硝基、 C_6 -至 C_{25} -烷基、 C_4 -至 C_{12} -烷氧羰基、苄醯基、氯苄醯基或甲苯甲醯基取代之苄酸酯，萘二羧酸之陰離子，二苯基醚二磺酸酯，脂族 C_1 -至 C_8 -醇或甘油的磺酸化或硫酸化、視情況單不飽和或聚不飽和 C_8 -至 C_{25} -脂肪酸酯，雙(磺酸基- C_2 -至 C_6 -烷基) C_3 -至 C_{12} -烷二羧酸酯，雙(磺酸基- C_2 -至 C_6 -烷基)伊康酸酯，(磺酸基- C_2 -至 C_6 -烷基) C_6 -至 C_{18} -烷羧酸酯，(磺酸基- C_2 -至 C_6 -烷基)丙烯酸或甲基丙烯酸酯，視情況經高達12個鹵素部分取代之參兒茶酚磷酸酯，來自四苯基硼酸酯、氰三苯基硼酸酯、四苯氧基硼酸酯、 C_4 -至 C_{12} -烷基三苯基硼酸酯組群之陰離子（其中苯基或苯氧基部分可經鹵素、 C_1 -至 C_4 -烷基及/或 C_1 -至 C_4 -烷氧基取代）， C_4 -至 C_{12} -烷基三萘基硼酸酯，四- C_1 -至 C_{20} -烷氧基硼酸酯，視情況經一或兩個 C_1 -至 C_{12} -烷基或苯基取代於B及/或C原子上之7,8-

或7,9-二carbanido十一硼酸酯(1-)或(2-)，十二氫二碳十二硼酸酯(2-)或B-C₁-至C₁₂-烷基-C-苯基-十二氫二碳十二硼酸酯(1-)，其中多價陰離子例如萘二磺酸酯中An⁻代表一當量此陰離子，且其中烷及烷基可為分支及/或可被鹵素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧羰基或乙氧羰基取代。

特別好陰離子為第二-C₁₁-至C₁₈-烷磺酸酯、C₁₃-至C₂₅-硫酸烷酯、分支C₈-至C₂₅-硫酸烷酯、視情況分支雙-C₆-至C₂₅-磺酸基琥珀酸烷酯、第二-或第三-C₄-至C₂₅-烷基苯磺酸酯、脂族C₁-至C₈-醇或甘油的磺酸化或硫酸化、視情況單不飽和或聚不飽和C₈-至C₂₅-脂肪酸酯、雙(磺酸基-C₂-至C₆-烷基)C₃-至C₁₂-烷二羧酸酯、(磺酸基-C₂-至C₆-烷基)C₆-至C₁₈-烷羧酸酯、經高達12個鹵素部分取代之參兒茶酚磷酸酯、氰三苯基硼酸酯、四苯氧基硼酸酯、丁基三苯基硼酸酯。

針對染料之陰離子An⁻，亦較好具有AClogP範圍1至30、更好範圍1至12、甚至更好範圍1至6.5。AClogP係如J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>敘述計算。

特別佳者給予為具有水浸吸性 ≤ 5 重量%之染料F⁺An⁻。

以式(F-1)給予水浸吸性

$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\% \quad (F-1)$$

其中m_f為水飽和後之染料質量，m_t為乾燥染料質量。查明m_t係例如在升溫真空中將特別數量的染料乾燥至不變質量。決定m_f係在定義溫度下令特別數量的染料靜置於空氣至不變重量。

針對光引發劑，尤其好包括組合染料與至少一種協調染料的共引發劑，該染料之吸收光譜至少部分覆蓋光譜區段400至800nm。

層(P)可較好具有厚度5μm至100μm、更好5μm至30μm、非常好10μm至25μm。

視窗較好包括至少一個進一步透明層，其包括至少一種熱塑性塑膠且位於遠離層(O)之層(P)側。此層可特別改良層(P)與存在的任何外來外層間之黏著性，在未毀壞透明視窗下防止發明保全及/或有價文件分離。

在本發明較好具體實例中，層（P）可已塗敷於基底層（S），該基底層正好如一個如此額外透明層被併入發明保全及/或有價文件之視窗中。彼情況中，基底層（S）較好為包括至少一種熱塑性塑膠之層，更好為至少一種透明聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

使用由與透明外部層可比較的熱塑性塑膠組成之基底層（S）提供以下優勢：層合後，層S與外層形成不可分離的連接，從而進一步增加文件之防偽性。

在此具體實例中，層（P）係位於層（O）與基底層（S）間，基底層（S）較好包括與圍住基底層（S）的透明外層相似或相同之熱塑性塑膠。此處相似的塑膠意指層合時與其他塑膠形成不可分離、較好為整塊層狀構件。

更佳者，至少一種圍住基底層（S）之透明外層（尤其好為透明外層及亦基底層（S）兩者）包括至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

再者，視窗可包括至少一種熱塑性塑膠之進一步透明層。

在較好具體實例中，視窗包括至少一種熱塑性塑膠之至少兩個進一步透明層，此等層之一位於遠離層O之層P側且較好為TPU膜（K），其他層位於遠離層P之層O側且同樣為TPU膜（K）。TPU膜功能在於增加黏著性分別於外層D與層P或層O之間（圖6）。

在視窗多層構件中包括至少一種熱塑性塑膠之外層及亦包括至少一種熱塑性塑膠之進一步透明層較好為包括至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯之層。

發明保全及/或有價文件較好為識別文件，較好為身分證（ID卡），例如個人身分證、護照、駕駛執照、銀行卡、信用卡、保險卡、其他身分證等。

發明保全及/或有價文件可較好具有整體厚度150 μm 至1500 μm 、更好500 μm 至1000 μm 。

除了以上載明的層外，發明保全及/或有價文件可具有進一步熱塑性聚合物層，較好為包括至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯之層。

製造發明保全及/或有價文件可以簡單方式藉由層合對應層堆

以形成多層構件。

因此，本發明進一步提供一種製造發明保全及/或有價文件之方法，特徵在於

- a) 將凹部併入發明保全及/或有價文件用之單-或多層基體，
- b) 併入凹部者係一多層構件，其被修剪以與凹部相稱且包括
 - 至少一個層（P），其包括至少一種光聚合物且合併至少一個全像圖（H），及
 - 至少一個透明、光學可轉換層（O），其藉助熱或照射變得不透明，
- c) 將根據b)獲得之配置品放置介於包括至少一種熱塑性塑膠之至少兩個透明膜間，該膜係與將根據b)獲得之配置品二維至少相同尺寸，
- d) 層合根據c)獲得之配置品。

在本發明方法較好具體實例中，併入b)中凹部之多層構件進一步包括至少一個進一步透明層（S），該層包括至少一種熱塑性塑膠且由以下製造

- 從光聚合物調配物，將層（P）塗敷於形成層（S）之基底膜，層（S）較好由聚碳酸酯及/或與卡體相同材料組成，
- 令全像圖（H）併入此層（P），
- 隨後將聚合物膜放置於層（P）上，製造層（O），
- 將進一步透明聚合物膜視情況放置於製造層（O）之聚合物膜上，製造進一步透明層，
- 層合結果的膜堆，形成多層構件，及
- 隨後從層合物衝孔或切割與凹部相稱之部分。

藉助實例更詳細闡明本發明如下。

圖示中，

圖1顯示製造光聚合物膜之膜塗布線的圖解表示；

圖2顯示在暴露波長633nm（紅）之光聚合物膜中產生全像圖裝置的圖解表示；

圖3顯示使用圖2裝置寫入之全像圖的橢圓形式；

圖4顯示第一發明保全文件的圖解表示；

圖5顯示第二發明保全文件的圖解表示；

圖6顯示第三發明保全文件的圖解表示；

圖7顯示第四發明保全文件的圖解表示。

圖1顯示製造光聚合物膜之膜塗布線的圖解表示。圖中個別元件具有以下參考數字：

- 1 儲液容器
- 2 計量設備
- 3 真空除氣設備
- 4 濾器
- 5 靜混合器
- 6 塗布設備
- 7 強制空氣乾燥器
- 8 載體基底
- 9 襯裡層

線功能係敘述於「在膜塗布線上製造全像媒質」段落。圖2顯示在暴露波長633nm（紅）之光聚合物膜中產生全像圖裝置。裝置功能係敘述於「在光聚合物中製造反射全像圖」段落。

圖3舉例顯示使用圖2裝置產生之全像圖。

圖4中圖解表示係第一發明保全文件。此文件包括兩個外層（D）、一個白色核心層（W）、一個光聚合物層（P）及一個透明、光學可轉換層（O）。兩個外層（D）係透明設計。由暴露併入光聚合物層（P）係全像圖。

配置介於外層（D）間係具有卵形凹部之白色核心層（K）。配置於凹部中係光聚合物層（P）及光學可轉換層（O）。層係互相層合。

圖5顯示進一步發明保全文件。不同於圖4示範具體實例，此文件亦具有進一步透明層（K），其在圖中配置於白色核心層（K）中凹部之光聚合物層（P）下面。層（K）效果係改良光聚合物層（P）與底部外層（D）間之黏著性。

圖6再次顯示發明保全文件的具體實例，其中額外存在基底層（S）。圖中此層配置於白色核心層（K）中凹部之光聚合物層（P）下面。

圖7最後表示發明保全文件的又另外具體實例。對圖5具體實例，此文件亦額外包括進一步透明層（K），其在圖中配置於白色核心層中凹部之透明、光學可轉換層（O）上面。

【圖式簡單說明】

圖1顯示製造光聚合物膜之膜塗布線的圖解表示；

圖2顯示在暴露波長633nm（紅）之光聚合物膜中產生全像圖裝置的圖解表示；

圖3顯示使用圖2裝置寫入之全像圖的橢圓形式；

圖4顯示第一發明保全文件的圖解表示；

圖5顯示第二發明保全文件的圖解表示；

圖6顯示第三發明保全文件的圖解表示；

圖7顯示第四發明保全文件的圖解表示。

【實施方式】

使用之膜：

膜1（D）：Makrofol® ID 6-2，透明聚碳酸酯膜，一側一無光澤（6）一側精細無光澤（第2側）；300μm厚度（來自Bayer MaterialScience AG）。

膜2（O）：Texin® DP7-3007為Bayer MaterialScience LLC, Deerfield, USA之商業產品（透明TPU膜，100μm厚度，含有UV光致變色顏料）。

膜3（P+S）：包括體積反射全像圖之光聚合物層。此層係透明聚碳酸酯載體膜，塗布有如以下敘述製造的光聚合物層，具有整體層厚143μm（來自Bayer MaterialScience AG）。如以下敘述，由暴露併入光聚合物層者係體積反射全像圖。

膜4（W）：Makrofol® ID 44-010207，白色聚碳酸酯薄膜，240μm厚度（來自Bayer MaterialScience AG）。膜4厚度應大約符合膜2與3之整體厚度，因為2與3藉由衝孔而被用於製造置入4中凹部之膜部

分。

膜5 (D) : Makrofol® ID 6-2, 透明聚碳酸酯膜, 一側一無光澤 (6) 一側精細無光澤 (第2側); 300 μ m厚度 (來自Bayer MaterialScience AG)。

光聚合物膜係如以下「在膜塗布線上製造全像媒質」敘述製造。

用於全像媒質之材料:

成分D: Fascat 4102 0.07%, 胺基甲酸酯化觸媒, 參(2-乙基己酸)丁基錫, Arkema GmbH, Düsseldorf, Germany之產品。

Byk® 310 (來自BYK-Chemie GmbH, Wesel以二氧化矽為主之表面添加劑, 25%強度溶液於二甲苯) 0.3%。

成分E: C. I. Basic Blue 3 (轉化成雙(2-乙基己基)磺酸基琥珀酸鹽) 0.26%、Safranin O (轉化成雙(2-乙基己基)磺酸基琥珀酸鹽) 0.13%及Astrazon Orange G (轉化成雙(2-乙基己基)磺酸基琥珀酸鹽) 0.13%與CGI 909 (來自BASF SE, Basel, Switzerland之實驗產品), 溶解於5.8%乙酸乙酯為溶液。百分率係基於媒質整體調配物。

成分F: 乙酸乙酯 (CAS No. 141-78-6)。

成分G: Desmodur® N 3900, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany之商業產品, 己烷二異氰酸酯為主的聚異氰酸酯, 亞胺基噁二吡二酮分率至少30%, NCO含量: 23.5%。

載體基底: Makrofol® DE 1-1 CC 125 μ m (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)。

I. 用於全像光聚合物膜之進一步物質的製備程序:

製備多元醇成分B:

1公升燒瓶裝填有0.18g辛酸錫、374.8g ϵ -己內酯及374.8g二官能聚四氫呋喃聚醚多元醇 (當量500g/mol OH), 將此最初裝填加熱至120°C, 並維持於彼溫度直到固體含量 (非揮發組成要素之分率) 為99.5重量%或更多。然後冷卻生成蠟狀固體產物。

製備寫入單體C1 (亞硫醯基參(氧基-4,1-仲苯基亞胺基羰氧基-乙烷-2,1-二基)三丙烯酸磷):

在500mL圓底燒瓶中, 導入0.1g 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、

0.05g二月桂酸二丁錫（Desmorapid® Z，Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany）及亦213.07g 參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯於乙酸乙酯之27 %強度溶液（Desmodur® RFE，Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany之產品）並加熱至60°C。然後逐滴添加42.37g丙烯酸2-羥乙酯，使混合物進一步維持於60°C直到異氰酸酯含量已下降低於0.1%。此繼之以冷卻並在減壓下完全移除乙酸乙酯。獲得產物呈部分結晶固體形式。

製備寫入單體C2（丙-2-酸2-([3-(甲基磺醯基)苯基]胺甲醯基)氧基乙酯）：

在100mL圓底燒瓶中，導入0.02g 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.01g Desmorapid® Z及11.7g 異氰酸3-(甲硫基)苯酯並加熱至60°C。然後逐滴添加8.2g 丙烯酸2-羥乙酯，使混合物進一步維持於60°C直到異氰酸酯含量已下降低於0.1%。此繼之以冷卻。獲得產物呈淡黃色液體形式。

製備添加劑（雙(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)雙胺甲酸酯）：

在2000mL圓底燒瓶中，導入0.02g Desmorapid® Z及3.60g 2,4,4-三甲基己烷1,6-二異氰酸酯（TMDI）並加熱至70°C。然後逐滴添加11.39g之2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚-1-醇，使混合物進一步維持於70°C直到異氰酸酯含量已下降低於0.1%。此繼之以冷卻。獲得產物呈無色油形式。

II. 在膜塗布線上製造全像媒質：

以下敘述係在圖1線上從光聚合物調配物連續製造呈膜形式之全像媒質。

為了製造光聚合物調配物，攪拌容器中304.3g成分B（多元醇）於步驟中與下列摻混：138g C1及138g C2之寫入單體混合物、191g 添加劑、0.60g成分D、2.55g BYK® 310及101g成分F，混合此等成分。然後在黑暗中將66.5g成分E添加於混合物，如此混合組成物以生成澄清溶液。若需要，令調配物於60°C短時間加熱，以便使成分更迅速變成溶液。將此混合物導入塗布線中兩個儲液容器1的其中

之一。導入第二儲液容器1者係成分A（聚異氰酸酯）。然後各情況中藉由計量設備2，將兩者成分以比率942.2與57.8傳送至真空除氣設備3，進行除氣。從那裡，然後使其各透過濾器4通入靜混合器5，其中舉行混合成分以生成光聚合物調配物。然後在黑暗中將獲得的液體材料供應至塗布設備6。

本情況中塗布設備6為技藝人士熟悉之縫模。然而，或是亦可能利用刮刀系統。使用塗布設備6，將光聚合物調配物於加工溫度20°C塗敷於載體基底（Makrofol 1-1 DE, 125 μ m），在交聯溫度80°C於強制空氣乾燥器7中乾燥5.8分鐘。此生成膜形式之媒質，然後提供有聚乙烯膜襯裡層9（40 μ m厚）並捲繞。

膜中獲得之層厚為18 μ m。

III. 在光聚合物中製造反射全像圖

使用測量裝配圖2，將由暴露的全像圖導入全像媒質II。此等全像圖為具有633nm雷射波長之單色全像圖。為了其等製造，在黑暗中切割膜部分，移除襯裡膜，使膜以光聚合物側無氣泡層合向下於尺寸50×75mm及厚度1mm之玻璃上。使用的玻璃係來自Schott AG, Mainz, Germany之Corning玻璃。

藉助置放於光閘S後之視情況擴充稜鏡（AF）及準直稜鏡（CL），使雷射束（放射波長633nm）擴充成直徑~3至4cm。此情況中藉由開放光閘孔隙決定擴充雷射束之直徑。在擴充雷射束中蓄意確保不均勻強度分布。因此，邊緣強度 P_R 係約擴充雷射束中央之僅一半強度 P_Z 。欲了解此處P為功率/面積。擴充雷射束首先通過對束擺放傾斜角度之玻璃板，用作剪切板（SP）。基於由SP兩個玻璃表面反射產生之向上反射干擾圖案，可能查明雷射是否以單模穩定放射。在黑暗及明亮情況中，可在放置於SP上面之無光澤面板上看見條紋。僅當放射係呈單模時，則執行全像暴露。在DPSS雷射情況中，藉由調整泵流可達到單模。擴充束通過全像媒質（P），其以傾斜角度大約15°擺放—此部分形成參考束—與P平行排列的物體（O）然後再反射回入P之前。此部分然後形成Denisyuk排列之單束。

P中信號束與參考束之干擾在全像媒質中產生全像圖。O由覆蓋有白紙的金屬板組成，以紙側P面向前。位於紙上者係由黑線製造之方形柵極。一個方形之邊緣長度為0.5cm。在全像暴露P期間，此柵極亦反映於全像圖。

透過S之開放時間 t 設立平均暴露劑量 E_{ave} 。因此針對固定雷射功率 I ， t 表示與 E_{ave} 參數成比例。因為擴充雷射束之強度分布係不均勻（鐘形），故在P中產生全像圖有局部劑量 E 之變異。與傾斜放置P及O相對於光軸一起，使寫入全像圖導致橢圓形式，如圖5所示。

鑒於O為漫反射體，全像圖容易地藉由點光源（如口袋燈或LED燈）照明而重現。

IV. 製造保全文件：

a) 製造的保全文件係顯示於圖4且如下製造：使用來自GMP Laminart之470 LSI輥層合機層合以下膜片。選擇層合溫度：120℃，層合速度：2.4m/min。

膜2（O）

膜3（P+S）具有與膜2接觸之光聚合物塗料。

b) 從a)層合膜構造衝孔圓形膜部分，其包含由暴露合併之全像圖。

c) 隨後在膜4（W）中衝孔與b)膜部分形狀相稱之凹部。將b)製造之膜部分放置入凹部。

d) 各情況中放置於c)配置品的頂面與底面上者係於其尺寸符合膜4（W）之透明膜，以膜1（TD）與膜3的基底側S接觸且膜5（TD）與膜2（O）接觸之如此方式。

e) 將d)配置品在壓力與溫度下結合形成整塊層板。使用來自Bürckle之卡片層合壓製機進行層合。設立層合溫度於190℃及壓力於240N/cm²。壓製溫度於190℃為4分鐘。繼之以冷卻15分鐘。在38℃從壓製機取出層板。

當觀看完整層板時，與剩餘層板無縫結合之透明視窗可見於b)膜部分的區段。當在正常室內光線觀看視窗時，全像圖僅非常微弱地明顯。以來自Ultrafire之WF 501 B UV口袋燈照明視窗時，視窗變暗，全像圖能見度已顯著改良。在光學轉換、黑暗狀態中，僅從直

接面向觀看者側可看見全像圖，換言之透過膜1觀看。從其他側，直接觀看於膜3上，全像圖不可見。UV照射後幾分鐘，光致變色效果失效，視窗再次透明。

【符號說明】

- 1 儲液容器
- 2 計量設備
- 3 真空除氣設備
- 4 濾器
- 5 靜混合器
- 6 塗布設備
- 7 強制空氣乾燥器
- 8 載體基底
- 9 襯裡層

【生物材料寄存】

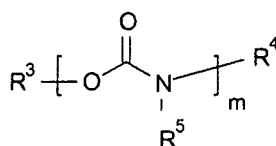
無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種保全及/或有價文件，其包括至少一個視窗，視窗係從多層構件形成，特徵在於多層構件具有
 - 至少一層(P)，包括至少一種光聚合物及合併至少一個全像圖(H)及
 - 至少一個透明、光學可轉換層(O)，其藉助熱或照射而變得不透明。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之保全及/或有價文件，特徵在於全像圖(H)為體積全像圖，較好為反射全像圖。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之保全及/或有價文件，特徵在於透明、光學可轉換層(O)為包括至少一種光致變色或熱致變色材料之層。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於透明、光學可轉換層(O)為至少一種透明熱塑性塑膠之層，該透明熱塑性塑膠包括至少一種光致變色或熱致變色材料或組成物，較好為包括至少一種光致變色或熱致變色材料或組成物之至少一種透明熱塑性聚胺基甲酸酯。
5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於層(P)中光聚合物係從包括多元醇成分、聚異氰酸酯成分、寫入單體及光引發劑的光聚合物調配物所製備之光聚合物。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之保全及/或有價文件，特徵在於光聚合物調配物進一步包括一種添加劑，較好為根據通式(III)之添加劑



(III)

其中 $m \geq 1$ 及 $m \leq 8$, R^3 、 R^4 及 R^5 互相獨立為氫或為未經取代或視情況經雜原子取代之線型、分支、環狀或雜環有機自由基，至少一種自由基 R^3 、 R^4 及 R^5 較好被至少一個氟原子取代， R^3 更好為具有至少一個氟原子之有機自由基。

7. 根據申請專利範圍第 5 或 6 項之保全及/或有價文件，特徵在於光聚合物調配物中寫入單體包括至少一種單官能及/或一種多官能胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯。
8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於其為識別文件，較好為 ID 卡。
9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於將視窗以如下方式併入保全及/或有價文件：文件之剩餘內部與視窗係位於至少兩個透明外層之間，該外層包括至少一種熱塑性塑膠且各自二維地覆蓋整體文件。
10. 根據申請專利範圍第 1 至 9 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於視窗包括至少一個進一步透明層，該層包括至少一種熱塑性塑膠且位於遠離層 O 之層 P 一側。
11. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於視窗包括至少兩個進一步透明層，該層包括至少一種熱塑性塑膠，其中之一位於遠離層 O 之層 P 一側，另一個位於遠離層 P 之層 O 一側。

12. 根據申請專利範圍第 1 至 12 項中至少一項之保全及/或有價文件，特徵在於該在視窗多層構件中包括至少一種熱塑性塑膠之外層及該包括至少一種熱塑性塑膠之進一步透明層較好為包括至少一種聚碳酸酯或共聚碳酸酯之層。
13. 一種製造根據申請專利範圍第 1 至 12 項中至少一項發明保全及/或有價文件之方法，特徵在於
- a) 將凹部併入保全及/或有價文件用之單-或多層基體，
 - b) 併入凹部者係一多層構件，其被修剪以與凹部相稱且包括
 - 至少一個層 (P)，其包括至少一種光聚合物且合併至少一個全像圖 (H)，及
 - 至少一個透明、光學可轉換層 (O)，其藉助熱或照射變得不透明，
 - c) 將根據 b) 獲得之配置品放置介於至少兩個透明膜間，該膜係二維至少相同尺寸且包括至少一種熱塑性塑膠，
 - d) 層合根據 c) 獲得之配置品。
14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，特徵在於在 b) 步驟中併入凹部之多層構件進一步包括至少一個進一步透明層 (S)，該層包括至少一種熱塑性塑膠且由以下製造
- 從光聚合物調配物，將層 (P) 塗敷於形成層 (S) 之基底膜，
 - 令全像圖 (H) 併入此層 (P)，
 - 隨後將聚合物膜放置於層 (P) 上，製造層 (O)，
 - 將進一步透明聚合物膜視情況放置於製造層 (O) 之聚合物膜上，製造進一步透明層，
 - 層合所得的膜堆，形成多層構件，及
- 隨後從層合物衝孔或切割與凹部相稱之部分。

圖式

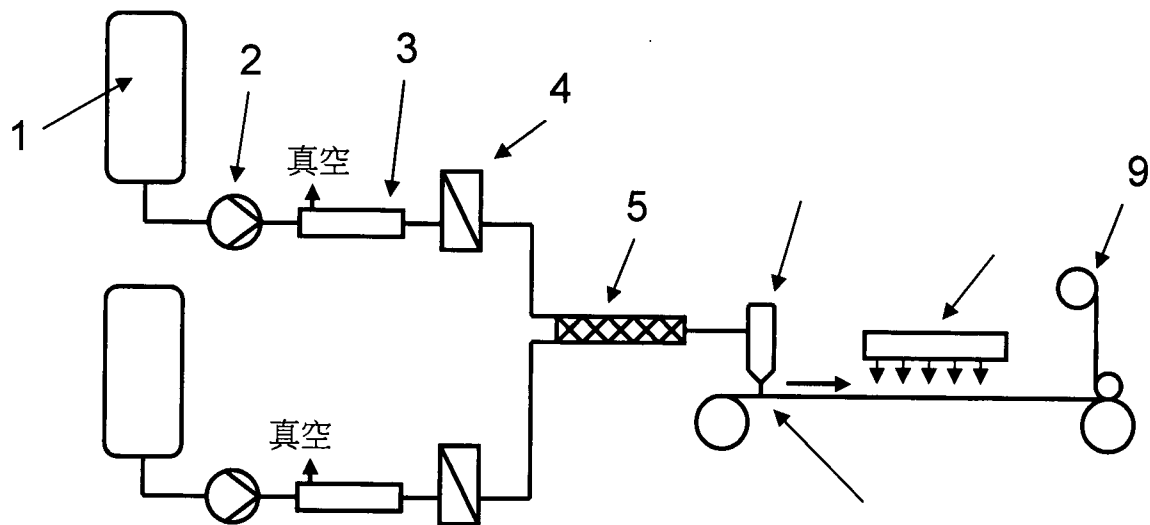


圖 1

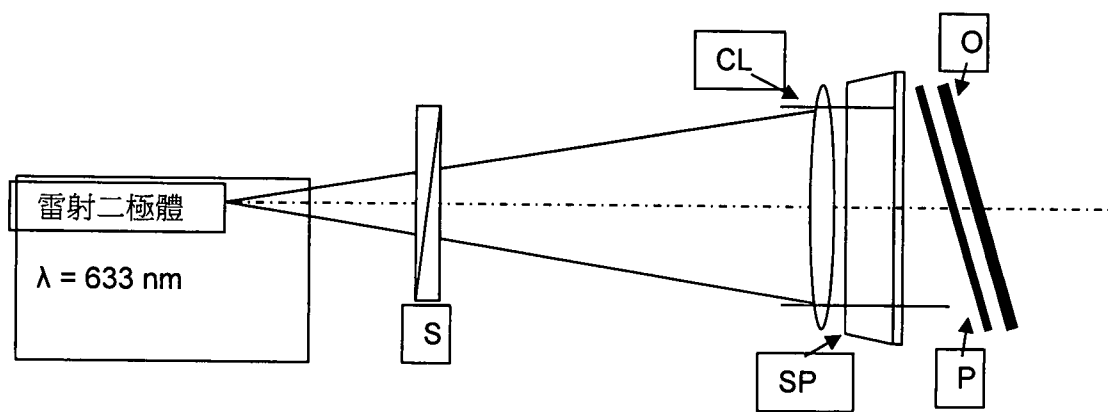


圖 2

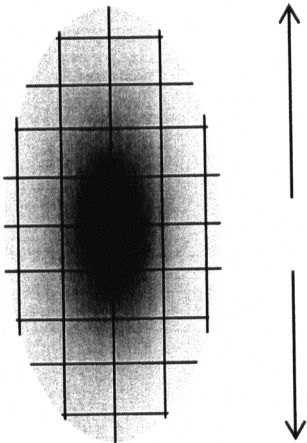


圖 3

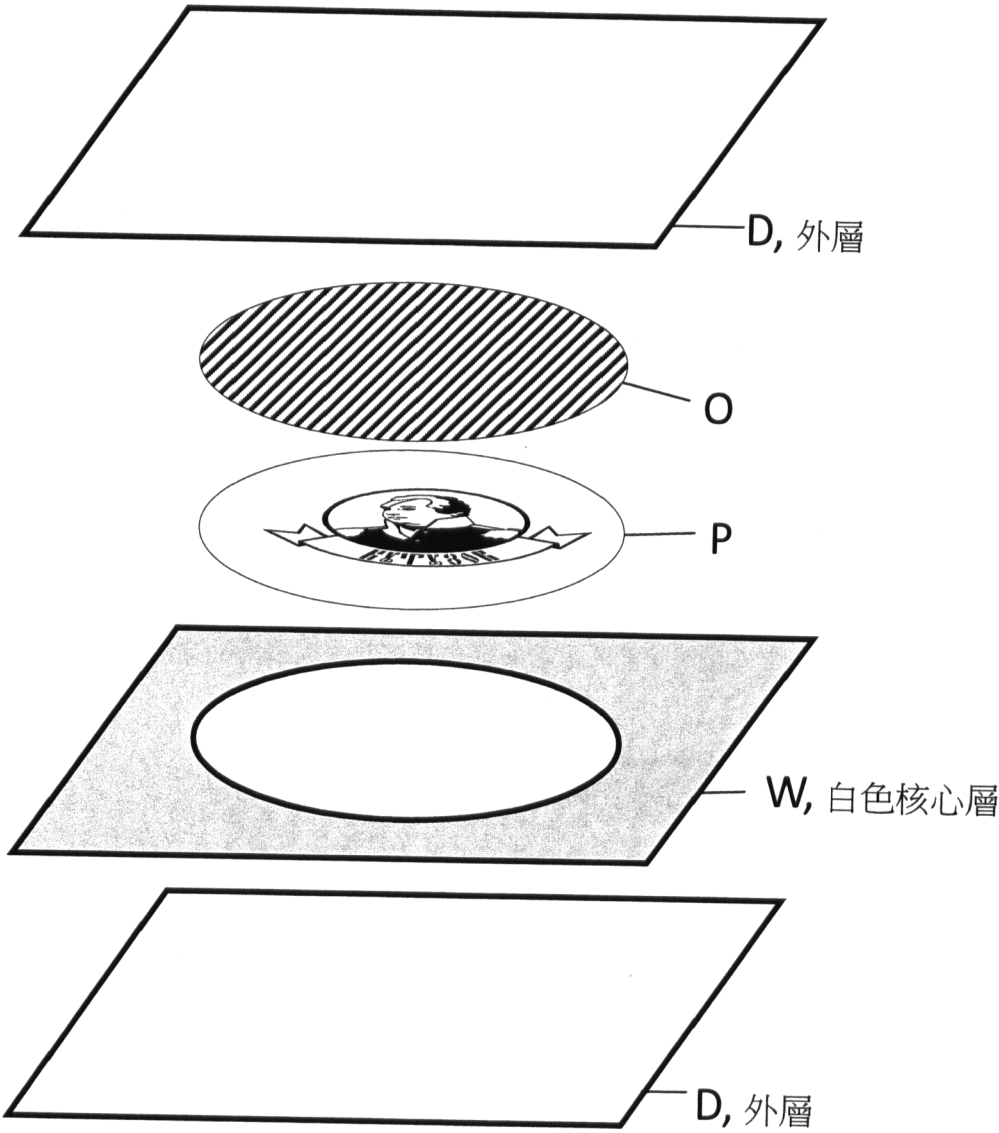


圖 4

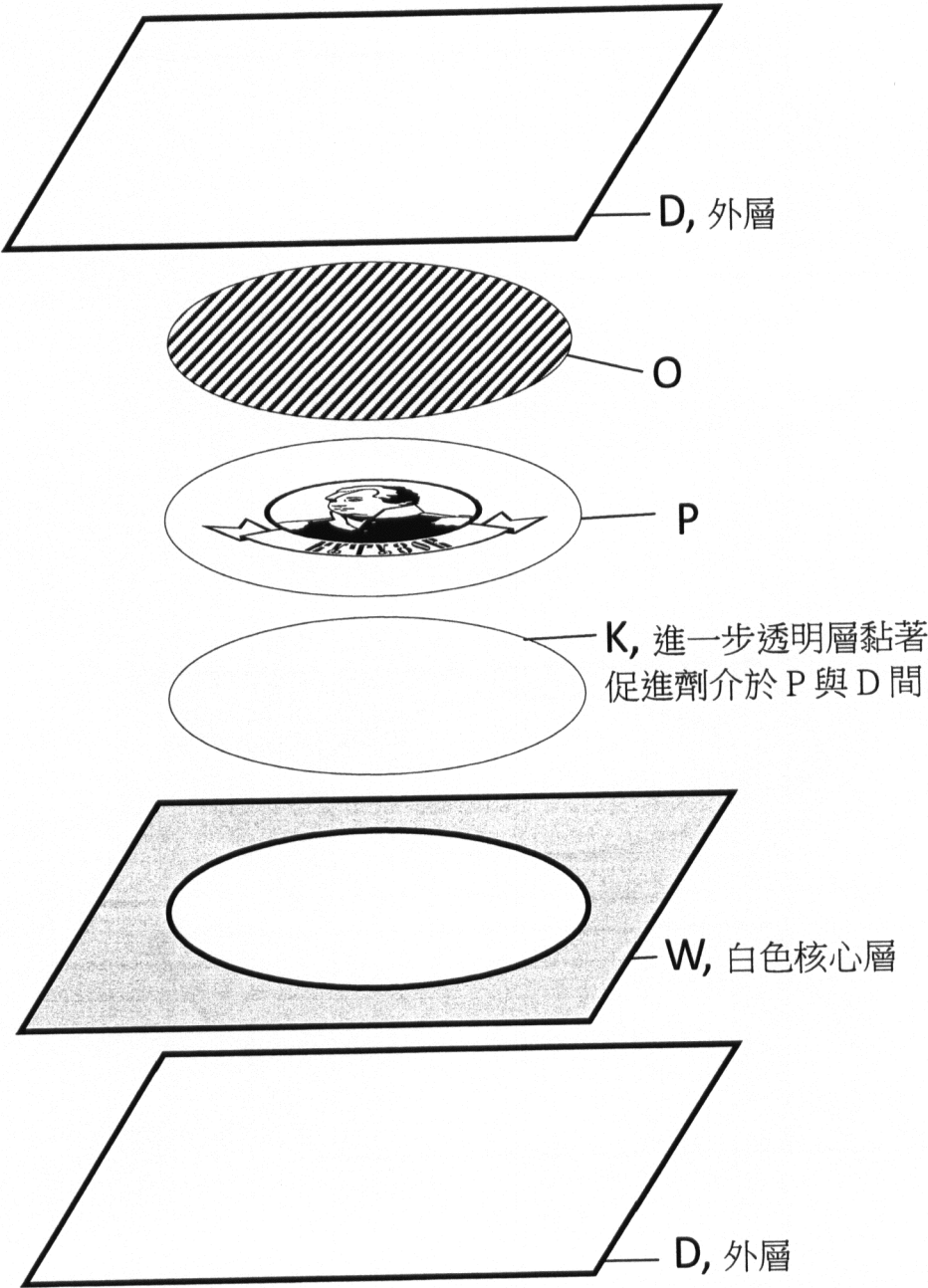


圖 5

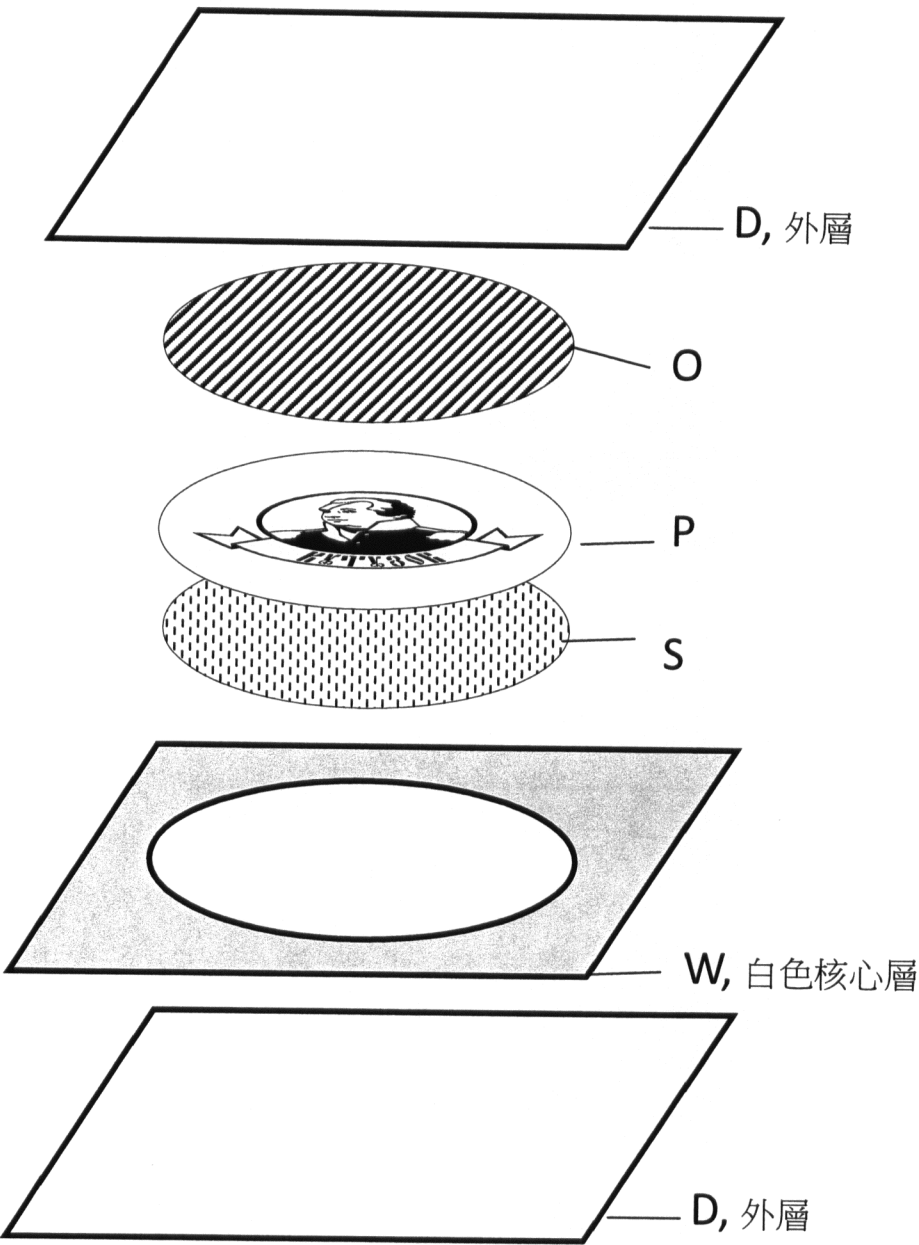


圖 6

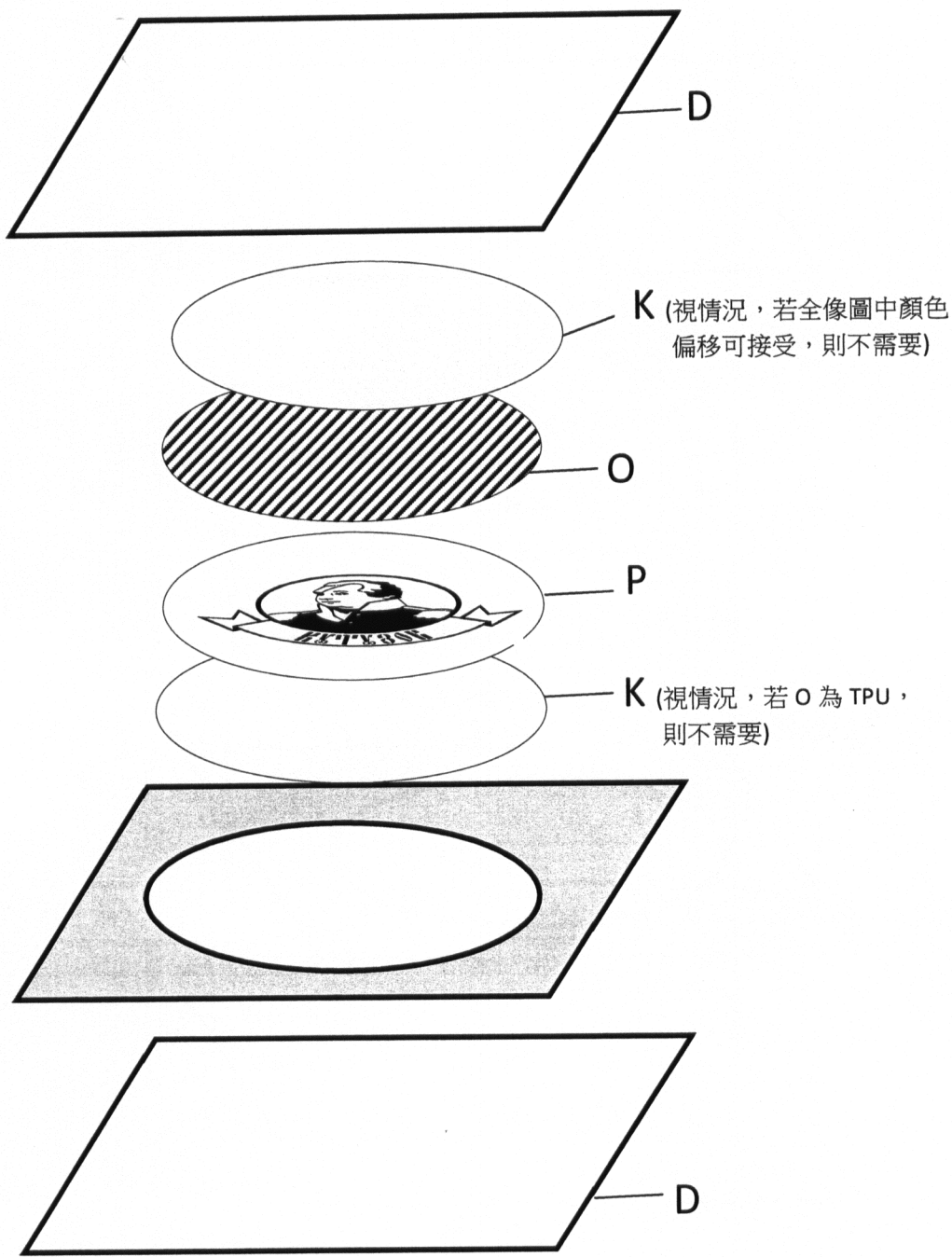


圖 7

發明摘要

※ 申請案號：

B42D 15/10 (2006.01)

※ 申請日：

※IPC 分類：B42D 15/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及/或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A
VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

【中文】

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及有關其製造方法。

【英文】

The present invention relates to a document of security and/or value having a hologram in a visually switchable window as an innovative security element, and to a method for producing it.

發明摘要

※ 申請案號：

B42D 15/10 (2006.01)

※ 申請日：

※IPC 分類：B42D 15/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包含具全像圖之目視可轉換窗的保全及/或有價文件

DOCUMENT OF SECURITY AND/OR VALUE, COMPRISING A
VISUALLY SWITCHABLE WINDOW WITH A HOLOGRAM

【中文】

本發明有關一種在目視可轉換窗中具有全像圖之保全及/或有價文件作為創新保全元件，及有關其製造方法。

【英文】

The present invention relates to a document of security and/or value having a hologram in a visually switchable window as an innovative security element, and to a method for producing it.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（4）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

D 外層

O 透明、光學可轉換層

P 光聚合物層

W 白色核心層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無