

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2018 (15.11.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/206503 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G11B 7/24044 (2013.01) B42D 25/328 (2014.01)
G03H 1/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/061715

(22) Internationales Anmeldedatum:
07. Mai 2018 (07.05.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17170293.9 09. Mai 2017 (09.05.2017) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: KOSTROMINE, Serguei; Allmende 8, 53913
Swisttal-Buschhofen (DE). HERZBERG, Benjamin; Me-
latengürtel 75, 50825 Köln (DE). RÖLLE, Thomas; Neu-
enkamp 60, 51381 Leverkusen (DE). HÖNEL, Dennis; In
der Höhle 20, 53909 Zülpich-Wichterich (DE). FÄCKE,
Thomas; Tempelhofer Str. 16, 51375 Leverkusen (DE).
AUWEILER, Heinz-Günter; Veit-Stoß-Str. 6, 51371 Le-
verkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HOLOGRAPHIC MEDIUM CONTAINING A PHOTOPOLYMER LAYER FOR HOLOGRAPHIC EXPOSURE AND
A HIGHLY RESISTANT COATING LAYER

(54) Bezeichnung: HOLOGRAPHISCHES MEDIUM ENTHALTEND EINE PHOTOPOLYMERSCHICHT ZUR
HOLOGRAPHISCHEN BELICHTUNG UND EINE LACKSCHICHT HOHER BESTÄNDIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a holographic medium containing a layer structure comprising a curable protective layer C
and a photopolymer layer B, a method for producing a holographic medium of this kind, a method for producing a hologram using a
holographic medium of this kind, a sealed holographic medium, and the use of a holographic medium of this kind to produce a hologram.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein holographisches Medium enthaltend einen Schichtaufbau umfassend eine härtbare
Schutzschicht C und eine Photopolymerschicht B, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen holographischen Mediums, ein Verfah-
ren zur Herstellung eines Hologramms unter Verwendung eines solchen holographischen Mediums, ein versiegeltes holographisches
Medium und die Verwendung eines solchen holographischen Mediums zur Herstellung eines Hologramms.



WO 2018/206503 A1

Holographisches Medium enthaltend eine Photopolymerschicht zur holographischen Belichtung und eine Lackschicht hoher Beständigkeit

Die Erfindung betrifft ein holographisches Medium enthaltend einen Schichtaufbau umfassend eine härtbare Schutzschicht C und eine Photopolymerschicht B, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen holographischen Mediums, ein Verfahren zur Herstellung eines Hologramms unter Verwendung eines solchen holographischen Mediums, ein versiegeltes holographisches Medium und die Verwendung eines solchen holographischen Mediums zur Herstellung eines Hologramms.

Photopolymerschichten zur Herstellung holographischer Medien sind grundsätzlich z.B. aus der WO 2011/054797 und der WO 2011/067057 bekannt. Vorteile dieser holographischen Medien sind deren hohe diffraktive Lichtbeugungseffizienz und eine vereinfachte Verarbeitung, da nach der holographischen Belichtung keine weiteren chemischen und / oder thermischen Entwicklungsschritte nötig sind.

Der holographische Film (Bayfol® HX der Fa. Covestro Deutschland AG) besteht aus einem Filmsubstrat (A) und einer lichtempfindlichen Photopolymerschicht (B). Optische Hologramme werden in der Schicht (B) durch lokale Photopolymerisation gebildet und durch flächige UV-VIS-Belichtung fixiert. So entsteht aus der Schicht (B) eine nicht mehr photoempfindliche durchpolymerisierte Schicht (B') mit einem vorher eingeschriebenen Hologramm. Dieses Hologramm ist zwar an sich auf Dauer sehr stabil, kann aber durch mechanische Einflüsse und / oder bei Kontakt mit z.B. organischen Substanzen (Lösungsmitteln) seine Eigenschaften verändern.

Denkbare Schutz-Methoden sind dabei Lackieren, Laminiere, Aufkleben einer Schutzschicht und / oder einer Schutzfolie. Es entstehen jedoch mannigfaltige Probleme beim klassischen Lackieren oder bei dem Aufkleben verbunden mit flüssigen Lack und / oder Kleber-Komponenten, die bei dem Kontakt mit der (B')-Schicht das Hologramm ganz zerstören oder aufgrund starker optischer Verschiebung unbrauchbar machen.

In den Patentanmeldungen EP 2613318 A1 und EP 2962302 A1 ist beschrieben, dass durch geeignete Auswahl der Komponenten Schutzschichten auf eine belichtete Photopolymerschicht aufgebracht werden können. Diese Schutzschichten lassen sich durch Umsetzung wenigstens eines strahlungshärtenden Harzes I), eines Isocyanat-funktionellen Harzes II) und eines Photoinitatorsystem III) herstellen.

In der Patentanmeldung EP 2772917 A1 ist ein Schichtaufbau aus mindestens einer Schutzschicht und mindestens einer belichteten Photopolymerschicht beschrieben. Die Schutzschicht wird dabei als wässrige strahlenhärtbare Polymerdispersion auf die belichtete Photopolymerschicht aufgebracht und dann ausgehärtet.

- 2 -

Die in den Patentanmeldungen EP 2613318 A1, EP 2962302 A1 und EP 2772917 A1 beschriebenen Schichtaufbauten weisen zwar eine Schutzschicht auf der Photopolymerschicht auf, die die optischen Eigenschaften der belichteten Photopolymerschicht möglichst wenig beeinflusst, allerdings werden diese Schutzschichten immer erst nachträglich auf die belichtete Photopolymerschicht aufgetragen, sodass die unbelichtete Photopolymerschicht immer noch schädlichen Umwelteinflüssen ausgesetzt ist.

Die Patentanmeldung EP 2786378 A1 offenbart Schichtaufbauten aus einer unbelichteten Photopolymerschicht und einer Schutzschicht. Die Schutzschicht wird hierzu „nass“ d.h. als Lösung oder Dispersion auf die unbelichtete Photopolymerschicht aufgebracht. Es ist jedoch in der industriellen Praxis aufwendig, entsprechende Flüssigapplikationsanlagen aufzubauen und Personal bereitzustellen, das den Beschichtungsprozess kontrolliert. Laminierungsverfahren werden daher bevorzugt, haben aber den Nachteil, dass sie oft zu Folienverbänden mit nicht ausreichender Haftung führen.

Das Aufbringen einer ungehärteten Schutzschicht auf eine unbelichtete Photopolymerschicht ist immer mit dem Risiko verbunden, dass die Komponenten der Schutzschicht teilweise in die Photopolymerschicht migrieren, was beim späteren Einbelichten eines Hologramms in die Photopolymerschicht zu Hologrammen mit verminderter optischer Güte führen kann.

Es ist damit wünschenswert, dass eine Schutzschicht (C) die folgenden Anforderungen erfüllt:

- die Photoempfindlichkeit der Photopolymerschicht (B) darf weder spektral noch hinsichtlich der Dosis beeinflusst werden.
- Die eingeschriebenen Hologramme in einen Folienaufbau A-B-C-D sollen im identischen Aufbau und mit nur minimal abweichender Qualität so eingeschrieben werden, wie es im Aufbau A-B (Bayfol HX) ohne jegliche Schutzschichten geschieht.
- Optisches Fixieren des Hologramms durch UV/VIS-Belichtung soll die Schutzschicht (C) komplett aushärten und die Schicht (C') bilden.
- Die ausgehärtete Schutzschicht (C') soll auf der holographischen Schicht (B') sehr gut haften und zwar so gut, dass der Substratfilm (D) von dem A-B'-C'-Aufbau rückstandsfrei abgezogen werden kann.
- Als äußere Schicht des Schichtaufbaus soll die Schicht (C') eine dauerhafte Beständigkeit gegen gängige organische Lösungsmittel, wässrigen Säuren und Laugen, Kosmetika, Haushalts- und Industriereinigungsmittel und / oder eine ausreichende Kratzbeständigkeit gegen mechanische Einflüsse sicherstellen.

– 3 –

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein holographisches Medium bereitzustellen, indem bereits die unbelichtete Photopolymerschicht durch eine Schutzschicht geschützt ist, ohne dabei ihre Photoempfindlichkeit zu beeinflussen, die Schutzschicht nachträglich ausgehärtet werden kann und die ausgehärtete Schutzschicht eine dauerhafte Beständigkeit gegen gängige organische Lösungsmittel, wässrige Säuren und Laugen, Kosmetika, Haushalts- und Industriereinigungsmittel und / oder eine ausreichende Kratzbeständigkeit gegen mechanische Einflüsse sicherstellt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein holographisches Medium enthaltend einen Schichtaufbau umfassend eine Photopolymerschicht B enthaltend Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe und mindestens eine härtbare Schutzschicht C enthaltend mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv, wobei die Schutzschicht C zumindest teilweise mit der flächig vorliegenden Photopolymerschicht B verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen holographischen Mediums besteht darin, dass hierdurch bereits eine Versiegelung der unbelichteten Photopolymerschicht ermöglicht wird, ohne die Photoempfindlichkeit der Photopolymerschicht weder spektral noch hinsichtlich der benötigten Dosis für das Schreiben von Hologrammen in das Photopolymer negativ zu beeinflussen. Die Verwendung von Reaktivverdünnern in der Schutzschicht C, die gleichzeitig auch als Schreibmonomere in der Photopolymerschicht B verwendet werden, führt zu einer hohen optischen Güte der einbelichteten Hologramme. Ferner wird durch die „trockene“ Aufbringung der Schutzschicht auf die unbelichtete Photopolymerschicht die Bereitstellung von aufwändigen Maschinen und besonders geschultem Personal, wie beispielsweise zur „nass“-Aufbringung erforderlich, vermieden. Vorteilhaft ist weiterhin, dass beim optischen Fixieren des Hologramms durch UV/VIS-Belichtung die Schutzschicht ebenfalls aushärtet, sodass keine weiteren Arbeitsschritte erforderlich sind. Aufgrund der sehr guten Haftung der ausgehärteten Schutzschicht an der Photopolymerschicht kann nicht nur die ggf. vorhandene Substratschicht D rückstandsfrei abgezogen werden, sondern es wird auch eine dauerhafte Beständigkeit gegen gängige organische Lösungsmittel, wässrigen Säuren und Laugen, Kosmetika, Haushalts- und Industriereinigungsmittel und / oder eine ausreichende Kratzbeständigkeit gegen mechanische Einflüsse sichergestellt.

Unter „flächig vorliegend“ im Sinne der Erfindung wird eine Ausgestaltung als ebene Fläche oder auch als konkav oder konvex gewölbte oder wellige Fläche verstanden. Im Sinne der Erfindung muss das das Hologramm enthaltende Photopolymer B insofern eine ebene, gewölbte oder gewellte

– 4 –

Fläche aufweisen, damit eine Auflaminierung der Versiegelungsschicht zumindest im Bereich des Hologramms möglich wird.

Reaktivverdünner im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen, die die Anfangsviskosität der härtbaren Zusammensetzung herabsetzen und im Verlauf der Härtung der härtbaren Zusammensetzung mit dem thermoplastischem Harz und Härter eine chemische Bindung eingehen und dabei ein Netzwerk ausbilden.

Das Wort „ein“ im Zusammenhang mit zählbaren Größen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur dann als Zahlwort zu verstehen, wenn dies ausdrücklich gesagt wird (z. B. durch den Ausdruck „genau ein“). Wenn im Folgenden beispielsweise von „einem Polyisocyanat“ gesprochen wird, ist das Wort „ein“ lediglich als unbestimmter Artikel und nicht als Zahlwort aufzufassen, es ist also damit auch eine Ausführungsform umfasst, in der zwei oder mehr Polyisocyanate vorhanden sind die sich beispielsweise strukturell unterscheiden.

In einer weiteren Ausführungsform liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A vor, wobei die Photopolymerschicht B auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht A verbunden ist und die Photopolymerschicht B auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Schutzschicht C verbunden ist.

In einer weiteren Ausführungsform liegt die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D vor, wobei die Schutzschicht C auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht D verbunden ist und die Schutzschicht C auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Photopolymerschicht B verbunden ist.

In einer weiteren Ausführungsform liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A vor, wobei die Photopolymerschicht B auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht A verbunden ist und die Photopolymerschicht B auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Schutzschicht C verbunden ist, und die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D vorliegt, wobei die Schutzschicht C auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht D verbunden ist und die Schutzschicht C auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Photopolymerschicht B verbunden ist. Die Schichten sind dabei in der Reihenfolge A-B-C-D angeordnet.

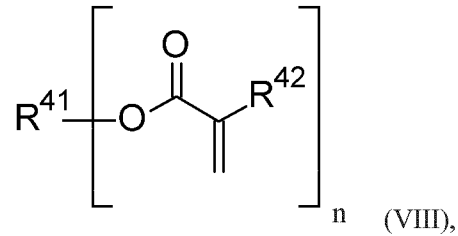
In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße holographische Medium aus mindestens vier zumindest teilweise miteinander verbunden Schichten, wobei die Schichten in der Reihenfolge Substratschicht A, Photopolymerschicht B, Schutzschicht C und Substratschicht D unmittelbar aufeinander angeordnet sind.

In einer weiteren Ausführungsform weist die Schutzschicht C eine Dicke von 1 bis 100 μm , bevorzugt von 2 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 25 μm auf.

- 5 -

In einer weiteren Ausführungsform enthält die Schutzschicht C einen UV-Absorber, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht C.

In einer weiteren Ausführungsform ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



wobei

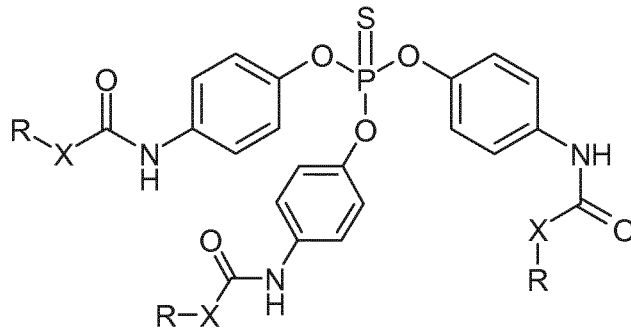
$n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugsweise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer

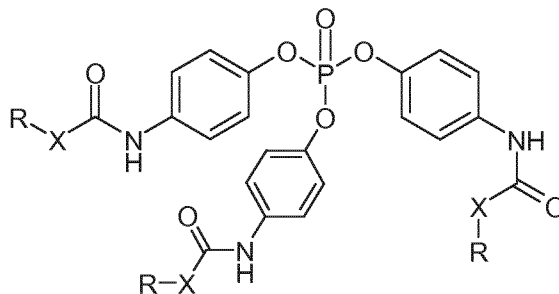
oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia),

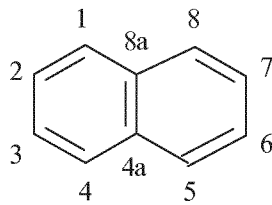
Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib),

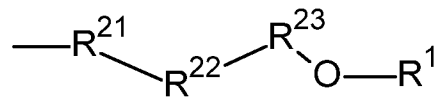
- 7 -

Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

- i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,

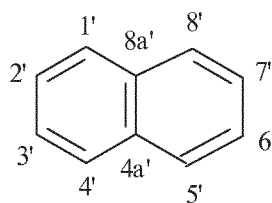


Formel (IV),

wobei in der Formel (IV)

 R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist, R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist, R^{22} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist, R^{23} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

- ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,

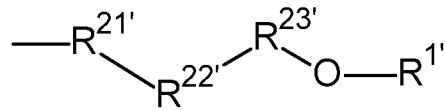


Formel (V),

wobei in der Formel (V)

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest $R_{\text{Acryl}'}$ der Formel (VI),

- 8 -



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

$R^{1'}$ wie R^1 in Formel (IV) definiert ist,

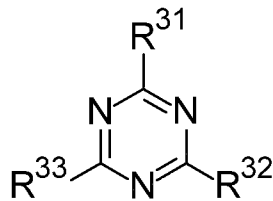
$R^{21'}$ Sauerstoff oder Schwefel ist,

$R^{22'}$ eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

$R^{23'}$ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

und Verbindung der Formel (VII)



(VII),

wobei in der Formel (VII)

R^{31} , R^{32} , R^{33} jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist.

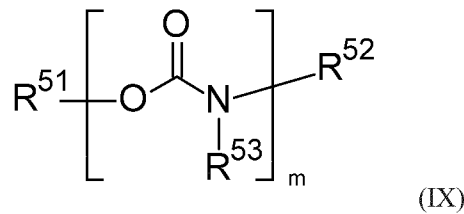
Bevorzugter ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer als eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), (VII) und/oder Mischungen davon, noch bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia) und/oder Mischungen davon, noch mehr bevorzugt eine Verbindung gemäß Formel (Ia).

In einer weiteren Ausführungsform ist das thermoplastische Harz der Schutzschicht C amorphes Polyester, amorphes Polycarbonat, amorphes Polysulfon, amorphes Polyvinylacetal, amorphes Polyacrylat, amorphes Polyamid, amorphes Polystyrol, amorphes Polystyrolmethacrylatcopolymer, Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilcopolymer, amorphes Acrylnitrilbutadiencopoly-

- 9 -

mer und/oder Mischungen davon ist, vorzugsweise amorphes Polyacrylat, amorphes Polyvinylacetal und/oder Mischungen davon, bevorzugter amorphes Polyvinylbutyral mit M_w über 100.000 g/mol, amorphes Polymethylmethacrylat mit M_w über 100.000 g/mol und/oder Mischungen davon.

5 In einer weiteren Ausführungsform enthält die Photopolymerschicht B zusätzlich Urethane als Weichmacher, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können, bevorzugter wobei die Urethane die allgemeinen Formel (IX)



10 Haben, in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^{51} , R^{52} , R^{53} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste sind, wobei noch bevorzugter mindestens einer der Reste R^{51} , R^{52} , R^{53} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^{51} ein organischer Rest mit wenigstens einem Fluoratom ist.

15 In einer weiteren Ausführungsform ist die Schutzschicht C im ungehärteten und gehärteten Zustand optisch klar und für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 800 nm transparent ausgebildet, vorzugsweise wobei die Schutzschicht C mindestens eine Oberfläche der Photopolymerschicht B vollständig bedeckt.

In einer weiteren Ausführungsform sind die Matrixpolymere der Photopolymerschicht B vernetzt, bevorzugter sind die Matrixpolymere dreidimensional vernetzt.

20 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen holographischen Mediums, wobei auf eine Photopolymerschicht B mindestens eine härtbare Schutzschicht C aufgebracht wird, wobei die Photopolymerschicht Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält und die mindestens eine härtbare Schutzschicht C mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv enthält, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind.

25

– 10 –

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A oder einen anderen Träger wie z.B. Glas oder Kunststoff vor.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D vor

5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A oder einen anderen Träger wie z.B. Glas oder Kunststoff vor und die Schutzschicht C liegt auf einer Substratschicht D vor.

10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A vor, wobei die Photopolymerschicht B auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht A verbunden ist und die Photopolymerschicht B auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Schutzschicht C verbunden ist.

15 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D vor, wobei die Schutzschicht C auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht D verbunden ist und die Schutzschicht C auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Photopolymerschicht B verbunden ist.

20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A vor, wobei die Photopolymerschicht B auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht A verbunden ist und die Photopolymerschicht B auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Schutzschicht C verbunden ist, und die Schutzschicht C liegt auf einer Substratschicht D vor, wobei die Schutzschicht C auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht D verbunden ist und die Schutzschicht C auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Photopolymerschicht B verbunden ist. Die Schichten sind dabei in der Reihenfolge A-B-C-D angeordnet.

25 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das erfindungsgemäße holographische Mediums aus mindestens vier zumindest teilweise miteinander verbunden Schichten, wobei die Schichten in der Reihenfolge Substratschicht A, Photopolymerschicht B, Schutzschicht C und Substratschicht D unmittelbar aufeinander angeordnet sind.

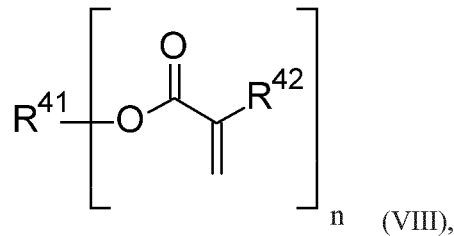
30 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem ersten Schritt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A aufgetragen, um einen Schichtverbund A-B zu ergeben, in einem zweiten Schritt die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D aufgetragen wird, um einen Schichtverbund C-D zu ergeben und in einem dritten Schritt der Schichtverbund A-B mit dem Schichtverbund C-D flächig verbunden um einen Schichtverbund A-B-C-D zu ergeben, wobei die Schichtverbund A-B mit dem Schichtverbund C-D vorzugsweise durch Laminierung verbunden wird.

- 11 -

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Schutzschicht C eine Dicke von 1 bis 100 μm , bevorzugt von 2 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 25 μm auf.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Schutzschicht C einen UV-Absorber, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht C.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



10

wobei

 $n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

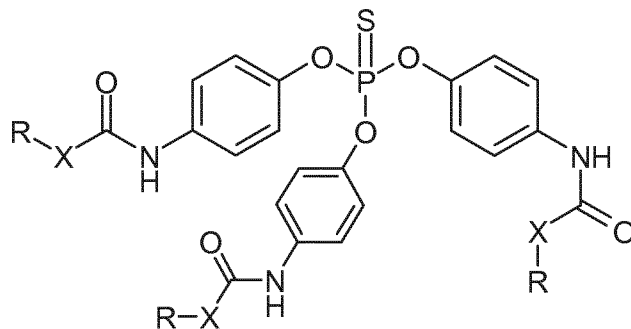
R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

15

R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugsweise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

20

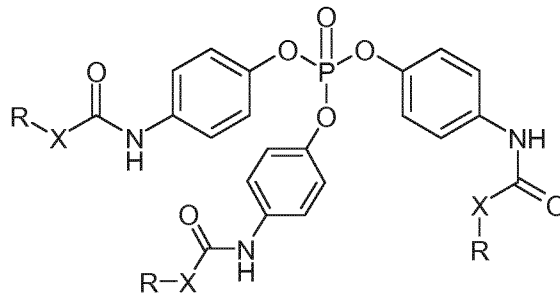
Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia),

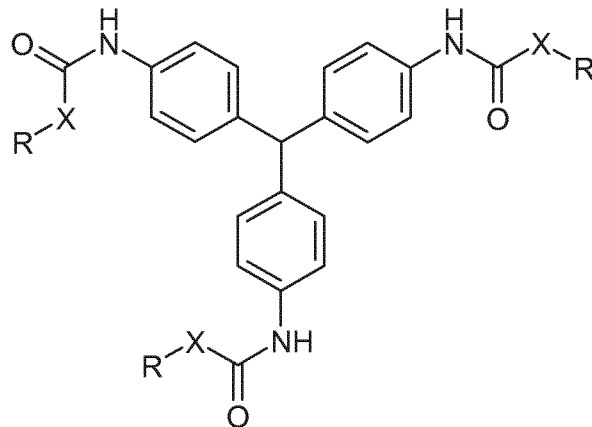
Verbindung gemäß Formel (Ib)

- 12 -



Formel (Ib),

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

5

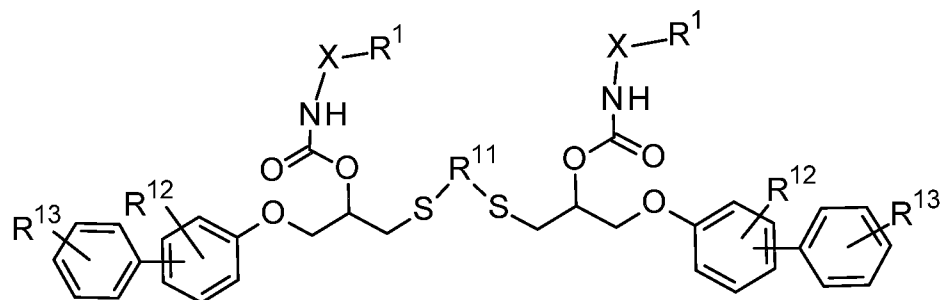
wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

10

Verbindung gemäß Formel (II)



Formel (II),

15

wobei in der Formel (II)

R¹ und X wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

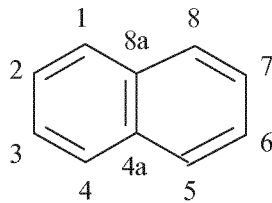
- 13 -

R¹¹ ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,

R¹² jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

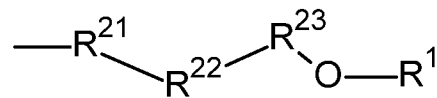
R¹³ jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

10 Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,



Formel (IV),

15 wobei in der Formel (IV)

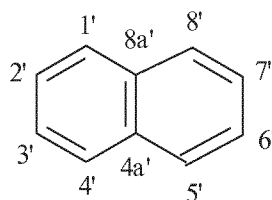
R¹ wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

R²¹ Sauerstoff oder Schwefel ist,

R²² eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

20 R²³ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

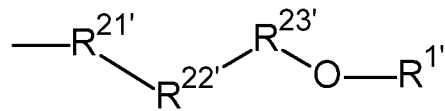
25 ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,



Formel (V),

wobei in der Formel (V)

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest R_{Acryl}¹ der Formel (VI),



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

R^{1'} wie R¹ in Formel (IV) definiert ist,

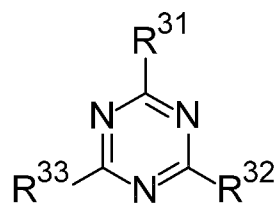
R^{21'} Sauerstoff oder Schwefel ist,

R^{22'} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

R^{23'} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

und Verbindung der Formel (VII)



(VII),

wobei in der Formel (VII)

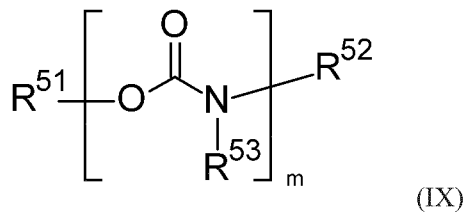
R³¹, R³², R³³ jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist, bevorzugter ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer

- 15 -

wie eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), (VII) und/oder Mischungen davon, noch bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia) und/oder Mischungen davon, noch mehr bevorzugt eine Verbindung gemäß Formel (Ia).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das thermoplastische Harz der Schutzschicht C amorphes Polyester, amorphes Polycarbonat, amorphes Polysulfon, amorphes Polyvinylacetal, amorphes Polyacrylat, amorphes Polyamid amorphes Polystyrol, amorphes Polystyrolmethylmethacrylatcopolymer, Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilcopolymer, amorphes Acrylnitrilbutadiencopolymer und/oder Mischungen davon ist, vorzugsweise amorphes Polyacrylat, amorphes Polyvinylacetal und/oder Mischungen davon, bevorzugter amorphes Polyvinylbutyral mit M_w über 100.000 g/mol, amorphes Polymethylmethacrylat mit M_w über 100.000 g/mol und/oder Mischungen davon.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Photopolymerschicht B zusätzlich Urethane als Weichmacher, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können, bevorzugter wobei die Urethane die allgemeinen Formel (IX)



haben, in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^{51} , R^{52} , R^{53} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste sind, wobei noch bevorzugter mindestens einer der Reste R^{51} , R^{52} , R^{53} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^{51} ein organischer Rest mit mindestens einem Fluoratom ist.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Schutzschicht C im ungehärteten und gehärteten Zustand optisch klar und für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 800 nm transparent ausgebildet, vorzugsweise wobei die Schutzschicht C mindestens eine Oberfläche der Photopolymerschicht B vollständig bedeckt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Matrixpolymere der Photopolymerschicht B vernetzt, bevorzugter sind die Matrixpolymere dreidimensional vernetzt.

– 16 –

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hologramms umfassend die folgenden Schritte:

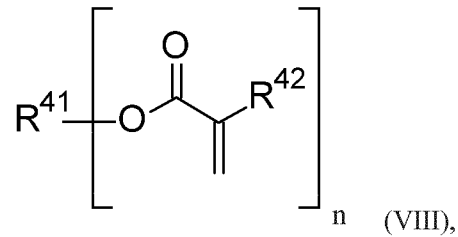
- a) Bereitstellen eines holographischen Mediums umfassend einen Schichtverbund A-B-C-D umfassend
- 5 I) eine Substratschicht A,
 II) eine Photopolymerschicht B enthaltend Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe,
- 10 III) eine Schutzschicht C enthaltend mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv
- IV) eine Substratschicht D,
- 15 wobei die Schichten in der Reihenfolge Substratschicht A, Photopolymerschicht B, Schutzschicht C und Substratschicht D unmittelbar aufeinander angeordnet sind, wobei alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind
- b) Einbelichten eines Hologramms in die Photopolymerschicht B, sodass ein Schichtverbund A-B*-C-D entsteht, wobei B* eine belichtete Photopolymerschicht B ist,
- 20 c) Beaufschlagen des Schichtverbunds A-B*-C-D aus Schritt (b) mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, sodass ein Schichtverbund A-B'-C'-D entsteht, wobei B' die geblichene, durchpolymerisierte und nicht mehr photoempfindliche Photopolymerschicht B mit einem fixiertem Hologramm ist und C' die ausgehärtete Schutzschicht C ist, und gegebenenfalls
- 25 d) Delaminieren der Substratschicht D des Schichtverbunds A-B'-C'-D aus Schritt (c), sodass ein Schichtverbund A-B'-C' entsteht.

30 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Schutzschicht C eine Dicke von 1 bis $100\ \mu\text{m}$, bevorzugt von 2 bis $50\ \mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt von 3 bis $25\ \mu\text{m}$ auf.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Schutzschicht C einen UV-Absorber, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht C.

- 17 -

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



5

wobei

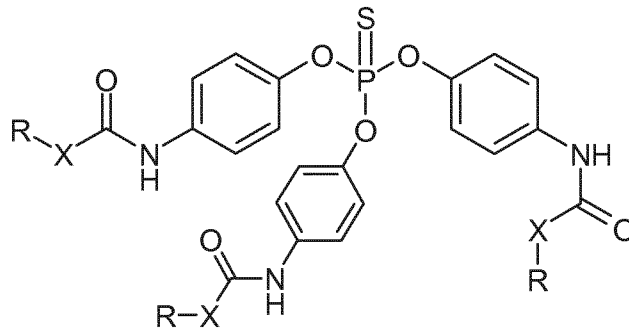
 $n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

10

R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugsweise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

Verbindung gemäß Formel (Ia)

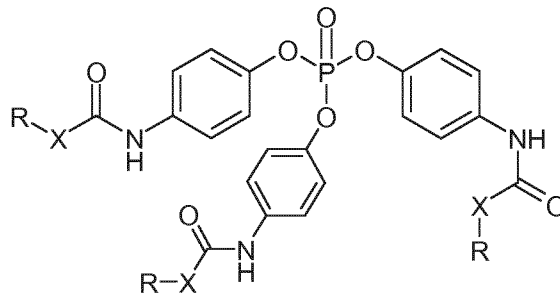


15

Formel (Ia),

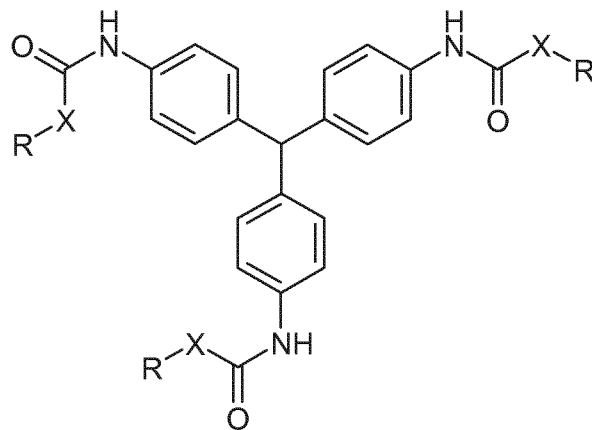
- 18 -

Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib),

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

5

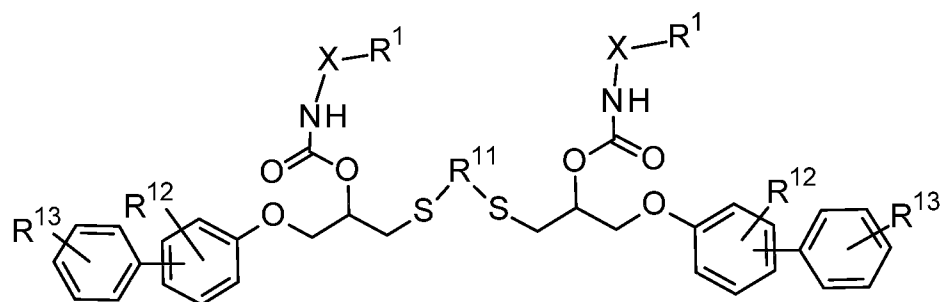
wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

10

Verbindung gemäß Formel (II)



Formel (II),

15

- 19 -

wobei in der Formel (II)

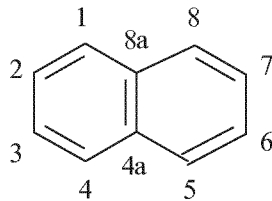
R^1 und X wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

R^{11} ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,

5 R^{12} jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

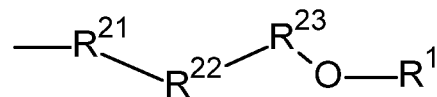
10 R^{13} jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

15 i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,



Formel (IV),

wobei in der Formel (IV)

R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

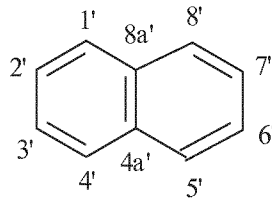
R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist,

20 R^{22} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

R^{23} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

25 ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,

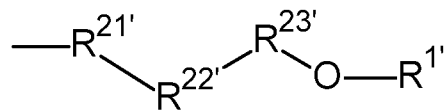
- 20 -



Formel (V),

wobei in der Formel (V)

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest $R_{Acryl'}$ der Formel (VI),



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

$R^{1'}$ wie R^1 in Formel (IV) definiert ist,

$R^{21'}$ Sauerstoff oder Schwefel ist,

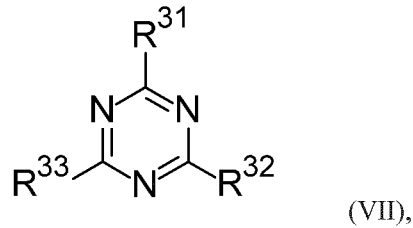
$R^{22'}$ eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

$R^{23'}$ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituiertes 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

- 21 -

und Verbindung der Formel (VII)

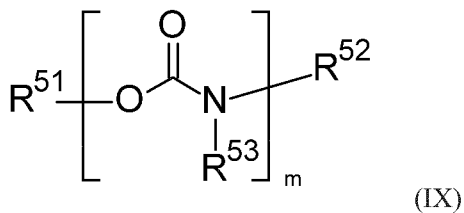


wobei in der Formel (VII)

5 R^{31} , R^{32} , R^{33} jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist, bevorzugter ist der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer wie eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), (VII) und/oder Mischungen davon ist, noch bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia) und/oder Mischungen davon, noch mehr bevorzugt eine Verbindung gemäß Formel (Ia).

10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das thermoplastische Harz der Schutzschicht C amorphes Polyester, amorphes Polycarbonat, amorphes Polysulfon, amorphes Polyvinylacetal, amorphes Polyacrylat, amorphes Polyamid amorphes Polystyrol, amorphes Polystyrolmethylmethacrylatcopolymer, Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilcopolymer, amorphes Acrylnitrilbutadiencopolymer und/oder Mischungen davon ist, vorzugsweise amorphes
 15 Polyacrylat, amorphes Polyvinylacetal und/oder Mischungen davon, bevorzugter amorphes Polyvinylbutyral mit M_w über 100.000 g/mol, amorphes Polymethylmethacrylat mit M_w über 100.000 g/mol und/oder Mischungen davon.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Photopolymer-
 20 schicht B zusätzlich Urethane als Weichmacher, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können, bevorzugter wobei die Urethane die allgemeinen Formel (IX)



haben, in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^{51} , R^{52} , R^{53} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste sind, wobei noch bevorzugter mindestens einer der Reste
 25 R^{51} , R^{52} , R^{53} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^{51} ein organischer Rest mit mindestens einem Fluoratom ist.

– 22 –

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Schutzschicht C im ungehärteten und gehärteten Zustand optisch klar und für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 800 nm transparent ausgebildet, vorzugsweise wobei die Schutzschicht C mindestens eine Oberfläche der Photopolymerschicht B vollständig bedeckt.

5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Matrixpolymere der Photopolymerschicht B vernetzt, bevorzugter sind die Matrixpolymere dreidimensional vernetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein versiegeltes holographisches Medium umfassend einen Schichtaufbau A-B'-C' erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines
10 Hologramms.

Das erfindungsgemäße holographische Medium kann wenigstens ein Hologramm einbelichtet werden.

Nach dem Einschreiben des Hologramms folgt der optische Fixierungsprozess bzw. das Beaufschlagen mit aktinischer Strahlung. Optisches Fixieren des Hologramms erfolgt vorzugsweise
15 durch flächige breitbandige UV/VIS-Belichtung des ganzen Schichtaufbaus A-B*-C-D mit einer Lichtenergie-Dosis von 5-10 J/cm². Bei dem Fixieren werden Reste von Schreibmonomeren, die bei der lokalen Entstehung des Hologramms nicht involviert waren, in der ganzen Schicht B* durchpolymerisiert. Die als Sensibilisatoren dienenden Farbstoffe werden ebenfalls photochemisch zerstört. Die durch Farbstoffe verursachte starke technologische Verfärbung der Schicht B (und der
20 nachfolgenden Schicht B*) verschwindet gänzlich. Die Schicht B* wird geblichen und verwandelt sich in eine nicht mehr photoaktive, farbstofffreie, stabile Schicht B' mit einem eingeschriebenen Hologramm. Schutzschicht C wird durch Polymerisation von Reaktivverdünner ausgehärtet wodurch die Schutzschicht C' gebildet wird. Die Schutzschicht C' haftet auf der holographischen Schicht (B') so gut, dass die Substratschicht (D) von dem A-B'-C'-Aufbau schadenlos abgezogen
25 werden kann.

Das Hologramm entsteht in der Schicht B bei direkter holographischen Belichtung des erfindungsgemäßen holographischen Mediums enthaltend einen Schichtaufbau A-B-C-D. Die Schicht B verwandelt sich dadurch in Schicht B*. Der Schichtaufbau A-B*-C-D mit einem eingeschriebenen Hologramm in der Schicht B ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

30 Die Qualität des Hologramms wird durch folgende Kriterien nach ISO-Norm 17901-1:2015(E) definiert. In einer vereinfachten Form versteht man das Hologramm als ein optisches Gitter, dessen Periode im Idealfall von Wellenlänge des Schreiblasers (λ_w) bestimmt ist. Als diffraktives Element reflektiert dieses Gitter das Licht mit der Wellenlänge (λ_w). Aufgrund der hohen Effizienz des Hologramms lässt sich diese Reflektion mit einem spektral in Transmission analysieren und erscheint

– 23 –

im Spektrum als Peak (bei λ_{peak}) mit reduzierter Transmission. Diese Reduzierung der Transmission

$$T_{\text{Red}} = (100\% - T_{\text{peak(A-B'-C')}}\%) \quad (1)$$

dient als Maß für die Reflektionskraft (sichtbare „Stärke“ oder „Qualität“) des Hologramms.

- 5 Im Sinne der Erfindung ist die „Stärke“ des Hologramms, die man im erfindungsgemäßen Aufbau A-B-C-D einschreiben kann, gar nicht oder nicht wesentlich schlechter, als dies im Aufbau A-B ohne jeglichen Schutzschichten der Fall ist. Diese Differenz ΔT lässt sich nach Formel (2) errechnen.:

$$\Delta T = (100\% - T_{\text{peak(A-B'-C')}}\%) - (100\% - T_{\text{peak(A-B)}}\%) \quad (2)$$

- 10 Es ist bevorzugt, dass diese Differenz $\Delta T < 20\%$, besonders bevorzugt $< 15\%$ und insbesondere bevorzugt $< 10\%$ ist.

Die spektrale Verschiebung des Transmissionsspektrums ist definiert als Differenz ($\Delta\lambda$) aus der Wellenlänge des einschreibenden Lasers (λ_w) und dem spektralen Peak des eingeschriebenen Hologramm(λ_{peak}) (ISO-Norm 17901-1:2015(E)):

$$15 \quad \Delta\lambda = \lambda_{\text{peak}} - \lambda_w \quad (3)$$

Vorzugsweise beträgt $\Delta\lambda$ des eingeschriebenen Hologramms im erfindungsgemäßen Schichtaufbau A-B'-C' +/- 10 nm, bevorzugter +/-5 nm, besonders bevorzugt +/-3 nm.

- In einer Ausführungsform ist das erfindungsgemäße versiegelte holographische Medium umfassend einen Schichtaufbau A-B'-C' dadurch gekennzeichnet, dass die Substratschicht A eine der
 20 unten genannten Folien ist, die Schicht B' eine vernetzte geblichene stabile Kunststoffbeschichtung ist, die mindestens ein Hologramm beinhaltet die Schicht C' eine vernetzte stabile Kunststoffbeschichtung ist, die als äußere Schicht des holographischen Schichtaufbaus die Eigenschaften der Schutzschicht zeigt und zwar eine dauerhafte Beständigkeit gegen gängige organische Lösungsmittel, wässrigen Säuren und Laugen, Kosmetika, Haushalts- und Industriereinigungsmittel und eine
 25 ausreichende Kratzbeständigkeit gegen mechanische Einflüsse aufweist.

Substratschicht A

- Die Substratschicht A ist vorzugsweise eine thermoplastische Substratschicht/Substratfolie oder ein anderer Träger wie z.B. Glas, Kunststoff, Metall oder Holz. Materialien oder Materialverbünde der thermoplastischen Substratschicht A basieren auf Polycarbonat(PC), Polyethylenterephthalat
 30 (PET), amorphe Polyester, Polybutylenterephthalat, Polyethylen, Polypropylen, Celluloseacetat, Cellulosehydrat, Cellulosenitrat, Cycloolefinpolymere, Polystyrol, hydriertem Polystyrol, Polyepo-

– 24 –

xide, Polysulfon, thermoplastisches Polyurethan (TPU), Cellulosetriacetat (CTA), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral oder Polydicyclopentadien oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt basieren sie auf PC, PET, PA, PMMA und CTA. Materialverbünde können Folienlamine oder Coextrudate sein. Bevorzugte Materialverbünde sind Duplex- und Triplexfolien aufgebaut nach einem der Schemata A/B, A/B/A oder A/B/C. Besonders bevorzugt sind PC/PMMA, PC/PA, PC/PET, PET/PC/PET und PC/TPU. Vorzugsweise ist Substratschicht A im spektralen Bereich von 400-800 nm transparent.

Photopolymerschicht B

Die Photopolymerschicht B umfasst Matrixpolymere, Schreibmonomere und Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe. Als Matrixpolymere können amorphe Thermoplaste wie z.B. Polyacrylate, Polymethylmethacrylate oder Copolymere von Methylmethacrylat, Methacrylsäure oder andere Alkylacrylate und Alkylmethacrylate sowie Acrylsäure, wie z.B. Polybutylacrylat, weiterhin Polyvinylacetat und Polyvinylbutyrat seine partiell hydrolysierten Derivate wie Polyvinylalkohole sowie Copolymerisate mit Ethylen und/oder weiteren (Meth)acrylaten, Gelatine, Celluloseester und Celluloseether wie Methylcellulose, Celluloseacetbutyrat, Silikone, wie z.B. Polydimethylsilicon, Polyurethane, Polybutadiene und Polyisoprene, sowie Polyethylenoxide,

Epoxyharze, insbesondere aliphatische Epoxyharze, Polyamide, Polycarbonate sowie die in US 4994347A und darin zitierten Systeme verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist aber, wenn die Matrixpolymere Polyurethane sind.

Besonders bevorzugt ist auch, wenn die Matrixpolymere vernetzt sind. Insbesondere bevorzugt ist dabei, wenn die Matrixpolymere dreidimensional vernetzt sind.

Epoxyharze können kationisch mit sich selbst vernetzt werden. Weiterhin können auch Säure/anhydride, Amine, Hydroxyalkylamide sowie Thiole als Vernetzer eingesetzt werden. Silicone können sowohl als Einkomponentensysteme durch Kondensation bei Anwesenheit von Wasser (und ggf. unter Broenstedtsäurenkatalyse) oder als zweikomponentige Systeme durch Zugabe von Kieselsäureester oder zinnorganische Verbindungen vernetzt werden. Ebenso ist die Hydrosilylierungen in Vinyl-Silansystemen möglich.

Ungesättigte Verbindungen, wie z.B. Acryloyl-funktionelle Polymere oder ungesättigte Ester können mit Aminen oder Thiolen vernetzt werden. Eine kationische Vinyletherpolymerisation ist auch möglich.

– 25 –

Insbesondere bevorzugt ist aber, wenn die Matrixpolymere vernetzt, bevorzugt dreidimensional vernetzt und ganz besonders bevorzugt dreidimensional vernetzte Polyurethane sind.

Polyurethan-Matrixpolymere sind insbesondere durch Umsetzung wenigstens einer Polyisocyanat-Komponente a) mit wenigstens einer Isocyanat-reaktiven-Komponente b) erhältlich.

- 5 Die Polyisocyanat-Komponente a) umfasst wenigstens eine organische Verbindung mit wenigstens zwei NCO-Gruppen. Bei diesen organischen Verbindungen kann es sich insbesondere um monomere Di- und Triisocyanate, Polyisocyanate und / oder NCO-funktionelle Prepolymere handeln. Die Polyisocyanat-Komponente a) kann auch Mischungen monomerer Di- und Triisocyanate, Polyisocyanate und / oder NCO-funktioneller Prepolymere enthalten oder daraus bestehen.
- 10 Als monomere Di- und Triisocyanate können alle dem Fachmann an sich gut bekannten Verbindungen oder deren Mischungen eingesetzt werden. Diese Verbindungen können aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Strukturen aufweisen. In untergeordneten Mengen können die monomeren Di- und Triisocyanate auch Monoisocyanate, d.h. organische Verbindungen mit einer NCO-Gruppe umfassen.
- 15 Beispiele für geeignete monomere Di- und Triisocyanate sind 1,4-Butandiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat (Hexamethyldiisocyanat, HDI), 2,2,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat und / oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat(TMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,8-Diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)-octan, Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methan und / oder Bis-(2,4isocyanatocyclohexyl)methan und /oder deren Mischungen beliebigen
- 20 Isomeregehalts, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, die isomeren Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexane, 2,4- und / oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, (Hexahydro-2,4- und / oder 2,6-toluylendiisocyanat, H6-TDI), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und / oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4'-und / oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI) und / oder das analoge 1,4-Isomere oder beliebige Mi-
- 25 schungen der vorgenannten Verbindungen.

Geeignete Polyisocyanate sind Verbindungen mit Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharnstoff-, Amid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintrion-, Uretidion- und/oder Iminooxidiazindionstrukturen, die aus den vorgenannten Di- oder Triisocyanaten erhältlich sind.

- 30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um oligomerisierte aliphatische und / oder cycloaliphatische Di- oder Triisocyanate, wobei insbesondere die oben stehenden aliphatischen und / oder cycloaliphatischen Di- oder Triisocyanate verwendet werden können.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate mit Isocyanurat-, Uretidion- und / oder Iminooxidiazindion-Strukturen sowie Biurete basierend auf HDI oder deren Mischungen.

– 26 –

Geeignete Prepolymere enthalten Urethan- und / oder Harnstoff-Gruppen sowie gegebenenfalls weitere durch Modifizierung von NCO-Gruppen entstandene Strukturen wie oben genannt. Derartige Prepolymere sind beispielsweise durch Umsetzung der oben genannten monomeren Di- und Triisocyanate und/oder Polyisocyanaten a1) mit isocyanatreaktiven Verbindungen b1) erhältlich.

5 Als isocyanatreaktive Verbindungen b1) können Alkohole, Amino oder Mercapto-Verbindungen, bevorzugt Alkohole, verwendet werden. Dabei kann es sich insbesondere um Polyole handeln. Ganz besonders bevorzugt können als isocyanatreaktive Verbindung b1) Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-, Poly(meth)acrylat- und/oder Polyurethan-Polyole verwendet werden.

10 Als Polyesterpolyole sind beispielsweise lineare Polyesterdiole oder verzweigte Polyesterpolyole geeignet, die in bekannter Weise durch Umsetzung von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- bzw. Polycarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen einer OH-Funktionalität ≥ 2 erhalten werden können. Beispiele für geeignete Di- bzw. Polycarbonsäuren sind mehrwertige Carbonsäuren wie Bernstein-, Adipin-, Kork-, Sebacin-, Decandicarbon-, Phthal-, Terephthal-, Isophthal- Tetrahydrophthal- oder Trimellithsäure sowie Säureanhydride wie
15 Phthal-, Trimellith- oder Bernsteinsäureanhydrid oder deren beliebige Gemische untereinander. Die Polyesterpolyole können auch auf natürlichen Rohstoffen wie Rizinusöl basieren. Es ist ebenfalls möglich, dass die Polyesterpolyole auf Homo- oder Mischpolymerisaten von Lactonen basieren, die bevorzugt durch Anlagerung von Lactonen bzw. Lactongemischen wie Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und / oder Methyl- ϵ -caprolacton an hydroxyfunktionelle Verbindungen wie mehrwertige
20 Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 beispielsweise der nachstehend genannten Art erhalten werden können.

Beispiele für geeignete Alkohole sind alle mehrwertigen Alkohole wie z.B. die $C_2 - C_{12}$ -Diole, die isomeren Cyclohexandiole, Glycerin oder deren beliebige Gemische untereinander.

25 Geeignete Polycarbonatpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von organischen Carbonaten oder Phosgen mit Diolen oder Diol-Mischungen zugänglich.

Geeignete organische Carbonate sind Dimethyl-, Diethyl- und Diphenylcarbonat.

30 Geeignete Diole bzw. Mischungen umfassen die an sich im Rahmen der Polyestersegmente genannten mehrwertigen Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 , bevorzugt Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und / oder 3-Methylpentandiol. Auch Polyesterpolyole können zu Polycarbonatpolyolen umgearbeitet werden.

Geeignete Polyetherpolyole sind gegebenenfalls blockweise aufgebaute Polyadditionsprodukte cyclischer Ether an OH- oder NH-funktionelle Startermoleküle.

– 27 –

Geeignete cyclische Ether sind beispielsweise Styroloxide, Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Butylenoxid, Epichlorhydrin sowie ihre beliebigen Mischungen.

Als Starter können die an sich im Rahmen der Polyesterpolyole genannten mehrwertigen Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 sowie primäre oder sekundäre Amine und Aminoalkohole verwendet werden.

5

Bevorzugte Polyetherpolyole sind solche der vorgenannten Art ausschließlich basierend auf Propylenoxid oder statistische oder Block-Copolymere basierend auf Propylenoxid mit weiteren 1-Alkylenoxiden. Besonders bevorzugt sind Propylenoxid-homopolymere sowie statistische oder Block-Copolymere, die Oxyethylen-, Oxypropylen- und / oder Oxybutyleneinheiten aufweisen, wobei der Anteil der Oxypropyleneinheiten bezogen auf die Gesamtmenge aller Oxyethylen-, Oxypropylen- und Oxybutyleneinheiten mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-% ausmacht. Oxypropylen- und Oxybutylen umfasst hierbei alle jeweiligen linearen und verzweigten C₃- und C₄-Isomere.

10

Daneben sind als Bestandteile der Polyol-Komponente b1) als polyfunktionelle, isocyanatreaktive Verbindungen auch niedermolekulare, d.h. mit Molekulargewichten ≤ 500 g/mol, kurzkettige, d.h. 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische di-, tri- oder polyfunktionelle Alkohole geeignet.

15

Dies können beispielsweise in Ergänzung zu den oben genannten Verbindungen Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropanediol, Trimethylpentandiol, stellungs-isomere Diethyloctandiole, Cyclohexandiole, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan oder 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl-ester sein. Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolpropan, Trimethylolpropan oder Glycerin. Geeignete höherfunktionelle Alkohole sind Di-(trimethylolpropan), Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Sorbit.

20

Besonders bevorzugt ist, wenn die Polyolkomponente ein difunktionaler Polyether-, Polyester oder ein Polyether-polyester-block-copolyester oder ein Polyether-Polyester-Blockcopolymer mit primären OH-Funktionen ist.

25

Es ist ebenfalls möglich, als isocyanatreaktive Verbindungen b1) Amine einzusetzen. Beispiele geeigneter Amine sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Diaminocyclohexan, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, Isophorondiamin (IPDA), difunktionelle Polyamine wie z.B. die Jeffamine[®], aminterminierte Polymere, insbesondere mit zahlenmittleren Molmassen ≤ 10000 g/Mol. Mischungen der vorgenannten Amine können ebenfalls verwendet werden.

30

– 28 –

Es ist ebenfalls möglich, als isocyanatreaktive Verbindungen b1) Aminoalkohole einzusetzen. Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind die isomeren Aminoethanole, die isomere Aminopropanole die isomeren Aminobutanole und die isomeren Aminohexanole oder deren beliebige Mischungen.

5 Alle vorgenannten isocyanatreaktiven Verbindungen b1) können untereinander beliebig vermischt werden.

Bevorzugt ist auch, wenn die isocyanatreaktiven Verbindungen b1) eine zahlenmittlere Molmasse von ≥ 200 und ≤ 10000 g/Mol, weiter bevorzugt ≥ 500 und ≤ 8000 g/Mol und ganz besonders bevorzugt ≥ 800 und ≤ 5000 g/Mol aufweisen. Die OH-Funktionalität der Polyole beträgt bevorzugt 1.5 bis 6.0, besonders bevorzugt 1.8 bis 4.0.

10 Die Prepolymere der Polyisocyanat-Komponente a) können insbesondere einen Restgehalt an freiem monomeren Di- und Triisocyanaten < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0.5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt < 0.3 Gew.-% aufweisen.

Es ist gegebenenfalls auch möglich, dass die Polyisocyanat-Komponente a) vollständig oder anteilmäßig organische Verbindung enthält, deren NCO-Gruppen ganz oder teilweise mit aus der Beschichtungstechnologie bekannten Blockierungsmitteln umgesetzt sind. Beispiel für Blockierungsmittel sind Alkohole, Lactame, Oxime, Malonester, Pyrazole sowie Amine, wie z.B. Butanoxim, Diisopropylamin, Malonsäurediethylester, Acetessigester, 3,5-Dimethylpyrazol, ϵ -Caprolactam, oder deren Mischungen.

15 Besonders bevorzugt ist, wenn die Polyisocyanat-Komponente a) Verbindungen mit aliphatisch gebundenen NCO-Gruppen umfasst, wobei unter aliphatisch gebundenen NCO-Gruppen derartige Gruppen verstanden werden, die an ein primäres C-Atom gebunden sind. Die isocyanatreaktive Komponente b) umfasst bevorzugt wenigstens eine organische Verbindung, die im Mittel wenigstens 1.5 und bevorzugt 2 bis 3 isocyanatreaktive Gruppen aufweist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als isocyanatreaktive Gruppen bevorzugt Hydroxy-, Amino- oder Mercapto-
25 Gruppen angesehen.

Die isocyanatreaktive Komponente kann insbesondere Verbindungen umfassen, die im Zahlenmittel wenigstens 1.5 und bevorzugt 2 bis 3 isocyanatreaktive Gruppen aufweisen.

Geeignete polyfunktionelle, isocyanatreaktive Verbindungen der Komponente b) sind beispielsweise die oben beschriebenen Verbindungen b1).

30 Erfindungsgemäß geeignete Photoinitiatoren sind üblicherweise durch aktinische Strahlung aktivierbare Verbindungen, die eine Polymerisation der Schreibmonomere auslösen können. Bei den Photoinitiatoren kann zwischen unimolekularen (Typ I) und bimolekularen (Typ II) Initiatoren

– 29 –

unterschieden werden. Des Weiteren werden sie je nach ihrer chemischen Natur in Photoinitiatoren für radikalische, anionische, kationische oder gemischte Art der Polymerisation unterschieden.

5 Typ I-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-I) für die radikalische Photopolymerisation bilden beim Bestrahlen durch eine unimolekulare Bindungsspaltung freie Radikale. Beispiele für Typ I-Photoinitiatoren sind Triazine, Oxime, Benzoinether, Benzilketale, Bis-imidazole, Aroylphosphinoxide, Sulfonium- und Iodoniumsalze.

10 Typ II-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-II) für die radikalische Polymerisation bestehen aus einem Farbstoff als Sensibilisator und einem Coinitiator und durchlaufen bei der Bestrahlung mit auf den Farbstoff angepasstem Licht eine bimolekulare Reaktion. Zunächst absorbiert der Farbstoff ein Photon und überträgt aus einem angeregten Zustand Energie auf den Coinitiator. Dieser setzt durch Elektronen- oder Protonentransfer oder direkte Wasserstoffabstraktion die polymerisationsauslösenden Radikale frei.

Im Sinne dieser Erfindung werden bevorzugt Typ II-Photoinitiatoren verwendet.

15 Farbstoff und Coinitiator der Typ II-Photoinitiatoren können entweder unmittelbar gemeinsam mit den weiteren Komponenten des Photopolymers vermischt werden oder aber auch jeweils mit Einzelkomponenten vorvermischt werden. Insbesondere wenn das Photopolymer Polyurethan-Matrixpolymere enthalten soll, kann der Farbstoff mit der Isocyanat-reaktiven Komponente und der Coinitiator mit der Isocyanat-Komponente vorvermischt werden. Ebenso ist es aber auch möglich den Coinitiator mit der Isocyanat-reaktiven Komponente und den Farbstoff mit der Isocyanat-Komponente vorzumischen.

20 Solche Photoinitiatoren sind prinzipiell in der EP 0 223 587 A beschrieben und bestehen bevorzugt aus einer Mischung von einem oder mehreren Farbstoffen mit Ammoniumalkylarylborat(en).

25 Geeignete Farbstoffe, die zusammen mit einem Ammoniumalkylarylborat einen Typ II-Photoinitiator bilden, sind die in der WO 2012062655 beschriebenen kationischen Farbstoffe in Kombination mit den eben dort beschriebenen Anionen.

30 Geeignete Ammoniumalkylarylborate sind beispielsweise (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998): Tetrabutylammonium Triphenylhexylborat, Tetrabutylammonium Triphenylbutylborat, Tetrabutylammonium Trinaphthylhexylborat, Tetrabutylammonium Tris(4-tert.butyl)-phenylbutylborat, Tetrabutylammonium Tris-(3-fluorphenyl)-hexylborat ([191726-69-9], CGI 7460, Produkt der BASF SE, Basel, Schweiz), 1-Methyl-3-octylimidazolium Dipentylidiphenylborat und Tetrabutylammonium Tris-(3-chlor-4-methylphenyl)-hexylborat ([1147315-11-4], CGI 909, Produkt der BASF SE, Basel, Schweiz).

– 30 –

Es kann vorteilhaft sein, Gemische dieser Photoinitiatoren einzusetzen. Je nach verwendeter Strahlungsquelle muss Typ und Konzentration an Photoinitiator in dem Fachmann bekannter Weise angepasst werden. Näheres ist zum Beispiel in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, S. 61 – 328 beschrieben.

Ganz besonders bevorzugt ist, wenn der Photoinitiator eine Kombination von Farbstoffen, deren Absorptionsspektren zumindest teilweise den Spektralbereich von 400 bis 800 nm abdecken, mit wenigstens einem auf die Farbstoffe abgestimmten Coinitiator umfasst.

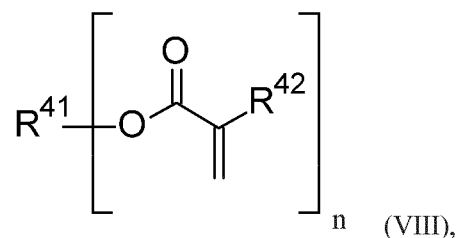
Bevorzugt ist auch, wenn wenigstens ein für eine Laserlichtfarbe ausgewählt aus blau, grün und rot geeigneter Photoinitiator in der Photopolymer-Formulierung enthalten ist.

Weiter bevorzugt ist auch, wenn die Photopolymer-Formulierung für wenigstens zwei Laserlichtfarben ausgewählt aus blau, grün und rot je einen geeigneten Photoinitiator enthält.

Ganz besonders bevorzugt ist schließlich, wenn die Photopolymer-Formulierung für jede der Laserlichtfarben blau, grün und rot jeweils einen geeigneten Photoinitiator enthält.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Schreibmonomere ein mono- und / oder ein multifunktionelles (Meth)acrylat-Schreibmonomere umfassen. Ganz besonders bevorzugt können die Schreibmonomere zusätzlich wenigstens ein mono- und / oder ein multifunktionelles Urethan(meth)acrylat umfassen.

In einer Ausführungsform ist das mindestens eine Schreibmonomere eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



wobei

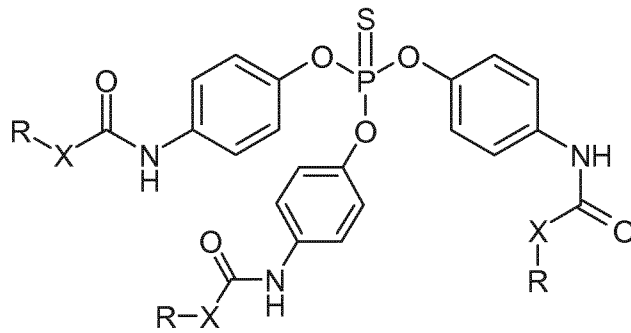
$n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugsweise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

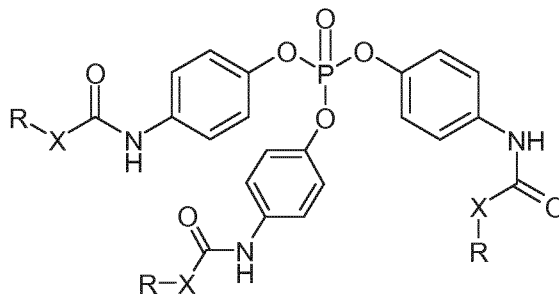
- 31 -

Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia),

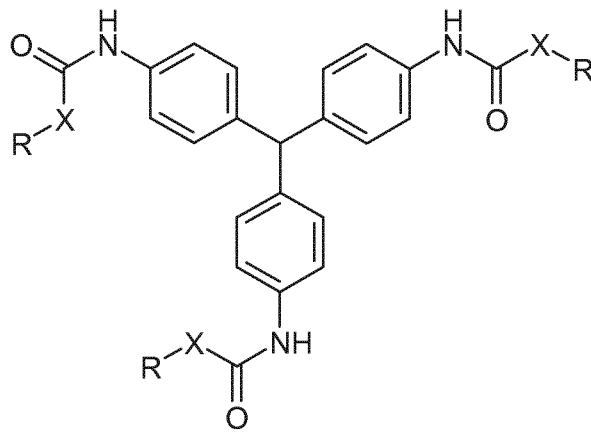
Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib),

5

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

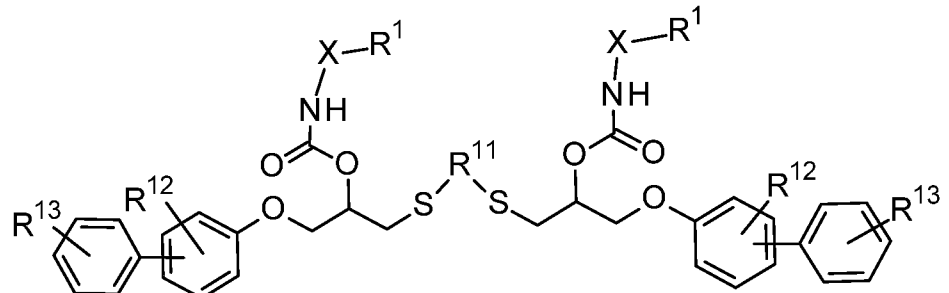
wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

10

Verbindung gemäß Formel (II)

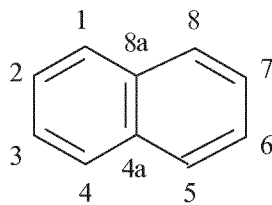


Formel (II),

wobei in der Formel (II)

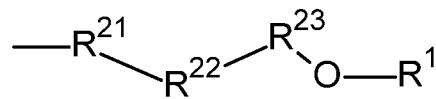
- 5 R^1 und X wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,
 R^{11} ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,
 R^{12} jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,
 10 R^{13} jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

15 Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

- i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,



Formel (IV),

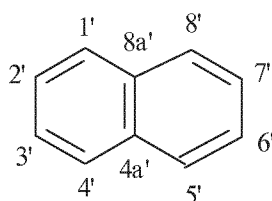
20 wobei in der Formel (IV)

- R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,
 R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist,
 R^{22} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

– 33 –

R²³ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

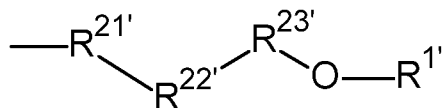
5 ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,



Formel (V),

wobei in der Formel (V)

10 die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest R_{Acryl}¹ der Formel (VI),



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

R^{1'} wie R¹ in Formel (IV) definiert ist,

20 R^{21'} Sauerstoff oder Schwefel ist,

R^{22'} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

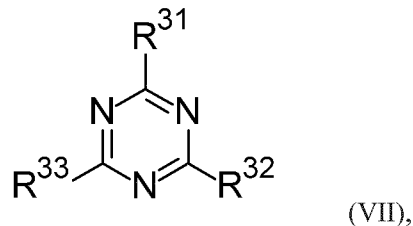
25 R^{23'} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

30 iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-

– 34 –

Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

und Verbindung der Formel (VII)

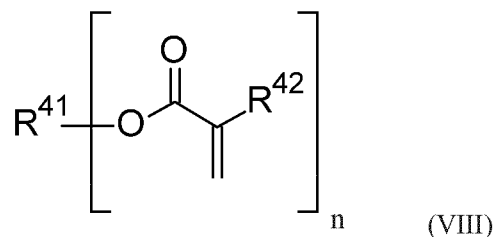


wobei in der Formel (VII)

R^{31} , R^{32} , R^{33} jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist.

Geeignete Acrylat-Schreibmonomere sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

10 (VIII)



bei denen $n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist und R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest und/oder R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder

15 gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist. Besonders bevorzugt ist R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest.

Als Acrylate bzw. Methacrylate werden vorliegend Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure bezeichnet. Beispiele bevorzugt verwendbarer Acrylate und Methacrylate sind Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Phenoxyethoxyethylacrylat, Phenoxyethoxyethylmethacrylat, Phenylthioethylacrylat, Phenylthioethylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat, 1,4-Bis-(2-thionaphthyl)-2-butylacrylat, 1,4-Bis-(2-thionaphthyl)-2-butylmethacrylat, Bisphenol A Diacrylat, Bisphenol A Dimethacrylat, sowie deren ethoxylierte Analogverbindungen, N-Carbazolylacrylate.

20

Als Urethanacrylate werden vorliegend Verbindungen mit mindestens einer Acrylsäureestergruppe und mindestens eine Urethanbindung verstanden. Solche Verbindungen können beispielsweise

25

– 35 –

durch Umsetzung eines Hydroxy-funktionellen Acrylats oder Methacrylats mit einer Isocyanat-funktionellen Verbindung erhalten werden.

Beispiele hierfür verwendbarer Isocyanat-funktionelle Verbindungen sind Monoisocyanate sowie die unter a) genannten monomeren Diisocyanate, Triisocyanate und / oder Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, die isomeren Methylthiophenylisocyanate. Di-, Tri- oder Polyisocyanate sind oben genannt sowie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und Tris-(p-isocyanatophenyl)thiophosphat oder deren Derivate mit Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharnstoff-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintron-, Uretdion-, Iminooxadiazindionstruktur und Mischungen derselben. Bevorzugt sind dabei aromatische Di-, Tri- oder Polyisocyanate.

Als hydroxyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate für die Herstellung von Urethanacrylaten kommen beispielsweise Verbindungen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenoxid-mono(meth)acrylate, Polypropylenoxidmono(meth)acrylate, Polyalkylenoxidmono(meth)-acrylate, Poly(ϵ -caprolacton)mono(meth)acrylate, wie z.B. Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, DE), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylsäure-(2-hydroxy-3-phenoxypropylester), die hydroxyfunktionellen Mono-, Di- oder Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische. Bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Poly(ϵ -caprolacton)mono(meth)acrylat.

Ebenfalls verwendet werden können die an sich bekannten hydroxylgruppenhaltigen Epoxy(meth)acrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g oder acrylierte Polyacrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g sowie deren Mischungen untereinander und Mischungen mit hydroxylgruppenhaltigen ungesättigten Polyestern sowie Mischungen mit Polyester(meth)acrylaten oder Mischungen hydroxylgruppenhaltiger ungesättigter Polyester mit Polyester(meth)acrylaten.

Bevorzugt sind insbesondere Urethanacrylate erhältlich aus der Umsetzung von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat und / oder m-Methylthiophenylisocyanat mit alkoholfunktionellen Acrylaten wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und / oder Hydroxybutyl(meth)acrylat.

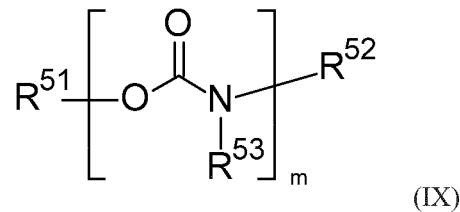
Ebenso ist es möglich, dass das Schreibmonomer weitere ungesättigte Verbindungen wie α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate wie beispielsweise Maleinate, Fumarate, Maleimide, Acrylamide, weiterhin Vinylether, Propenylether, Allylether und Dicyclopentadienyl-Einheiten enthaltende Ver-

– 36 –

bindungen sowie olefinisch ungesättigte Verbindungen wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und / oder Olefine, umfasst.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Photopolymer-Formulierung zusätzlich monomere Urethane als Additive enthält, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können.

Bevorzugt können die Urethane die allgemeine Formel (IX)



haben, in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^{51} , R^{52} und R^{53} lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste und/oder R^{52} , R^{53} unabhängig voneinander Wasserstoff sind, wobei bevorzugt mindestens einer der Reste R^{51} , R^{52} , R^{53} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^{51} ein organischer Rest mit wenigstens einem Fluoratom ist. Besonders bevorzugt ist R^{52} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen wie beispielsweise Fluor substituiertes organischer Rest.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Photopolymer 10 bis 89.999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% Matrixpolymere, 3 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Schreibmonomere, 0.001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 3 Gew.-% Photoinitiatoren und gegebenenfalls 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-% Katalysatoren, 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.001 bis 1 Gew.-% Stabilisatoren, 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% monomere Fluorurethane und 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 5 Gew.-% weitere Additive enthält, wobei die Summe aller Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugt werden Photopolymer mit 20 bis 70 Gew.-% Matrixpolymeren, 20 bis 50 Gew.-% Schreibmonomere, 0.001 bis 5 Gew.-% Photoinitiatoren, 0 bis 2 Gew.-% Katalysatoren, 0.001 bis 1 Gew.-% Radikalstabilisatoren gegebenenfalls 10 bis 30 Gew.-% Fluorurethane und gegebenenfalls 0.1 bis 5 Gew.-% weiterer Additive eingesetzt.

Als Katalysatoren können Urethanisierungskatalysatoren, wie z.B. organische oder anorganischen Derivate des Bismuths, des Zinns, des Zinks oder des Eisens (siehe dazu auch die in der US 2012/062658 genannten Verbindungen) verwendet werden. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind Butylzinn-tris(2-ethylhexanoat), Eisen(III) – tris-acetylacetonat, Bismuth(III)tris(2-ethylhexa-

– 37 –

noat), und Zinn(II) bis(2-ethylhexanoat). Weiterhin können auch sterisch gehinderte Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.

Als Stabilisatoren können Radikalinhibitoren wie HALS-Amine, N-Alkyl-HALS, N-Alkoxy-HALS- und N-Alkoxyethyl-HALS-Verbindungen sowie Antioxidantien und / oder UV Absorber zum Einsatz kommen.

Als weitere Additive können Verlaufshilfsmittel und / oder Antistatika und / oder Thixotropiermittel und / oder Verdicker und / oder Biozide eingesetzt werden.

Schutzschicht C

Die latente Schutzschicht C umfasst vor der Härtung mit aktinischer Strahlung mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv. Bevorzugt weist die latente Schutzschicht C zusätzlich einen UV Absorber in einer Menge von 0.01 bis 10 Gew. %, bevorzugter in einer Menge von 0.1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht C.

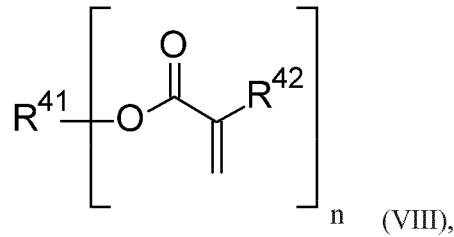
Vorzugsweise weist die Schutzschicht C eine Dicke von 1 bis 100 μm , bevorzugt von 2 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 25 μm auf.

Das thermoplastische Harz der Schutzschicht C ist vorzugsweise amorphes Polyester, amorphes Polycarbonat, amorphes Polysulfon, amorphes Polyvinylacetal, amorphes Polyacrylat, amorphes Polyamid, amorphes Polystyrol, amorphes Polystyrolmethylmethacrylatcopolymer, Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilcopolymer, amorphes Acrylnitrilbutadiencopolymer und/oder Mischungen davon ist, vorzugsweise amorphes Polyacrylat, amorphes Polyvinylacetal und/oder Mischungen davon, bevorzugter amorphes Polyvinylbutyral mit M_w über 100.000 g/mol, amorphes Polymethylmethacrylat mit M_w über 100.000 g/mol und/oder Mischungen davon. Das amorphe Polymethylmethacrylat mit $M_w \geq 100.000$ g/mol ist z.B., oder Degalan M345, Degalan M920, Degacryl M547, Degacryl M727, Degacryl MW730, Degacryl 6962 F, beide von Evonik Industries AG, Marl, Deutschland. Die Polyvinylbutyrale mit $M_w \geq 100.000$ g/mol ist z.B. Mowital B75H von Kuraray Europe GmbH, Hattersheim, Deutschland.

Der Reaktivverdünner enthält oder besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren strahlungshärtenden Verbindungen mit mindestens zwei vorzugsweise mindestens drei strahlungshärtenden, radikalisch polymerisierbaren Gruppen pro Molekül, wobei es sich bevorzugt um Acryl und / oder Methacrylgruppen und ganz besonders bevorzugt um Acrylgruppen handelt.

Weiterhin können auch die oben genannten Acrylsäureester als analoge Methacrylsäureester verwendet werden. Ebenfalls sind Mischungen der genannten Acrylate miteinander und der analogen Methacrylate untereinander und Mischungen von Acrylaten und Methacrylaten möglich.

In einer Ausführungsform ist der mindestens eine Reaktivverdünner eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



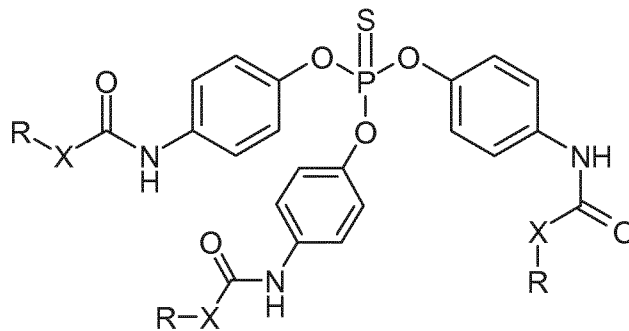
wobei

$n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

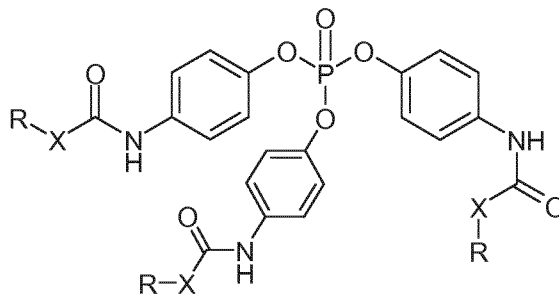
R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugsweise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia),

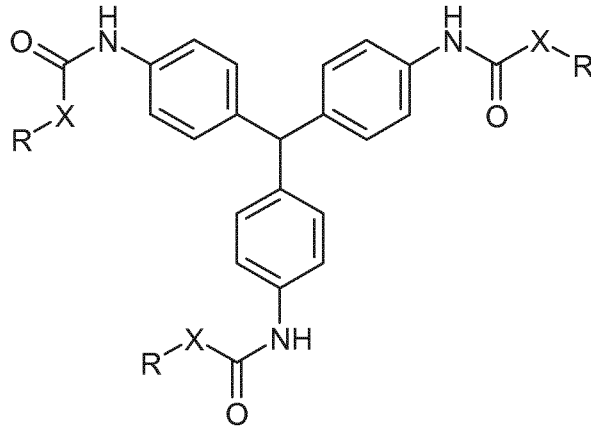
Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib),

- 39 -

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

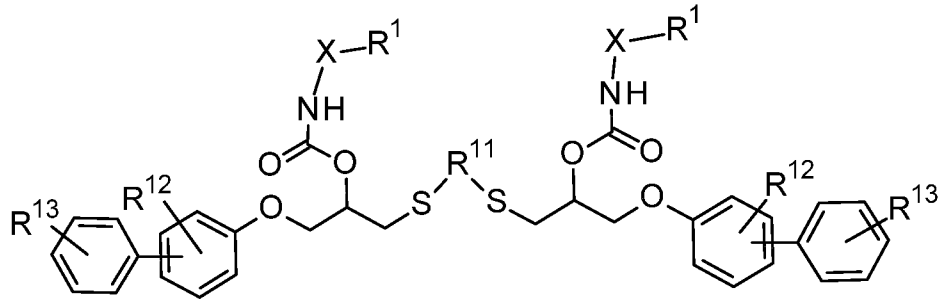
R^1 unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und

5

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R^1 und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

10

Verbindung gemäß Formel (II)



Formel (II),

wobei in der Formel (II)

R^1 und X wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

15

R^{11} ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,

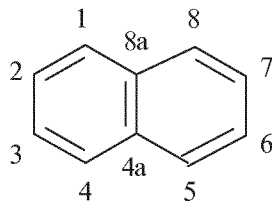
R^{12} jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

20

R^{13} jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

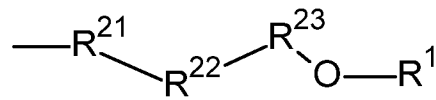
- 40 -

Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

- i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,

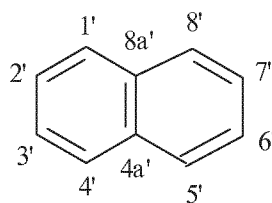


Formel (IV),

wobei in der Formel (IV)

 R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist, R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist, R^{22} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist, R^{23} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O)- oder (-C(CH₃)H-CH₂-O)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

- ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,

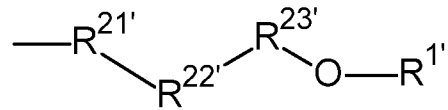


Formel (V),

wobei in der Formel (V)

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest $R_{\text{Acryl}'}$ der Formel (VI),

- 41 -



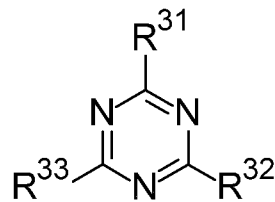
Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

R^{1'} wie R¹ in Formel (IV) definiert ist,R^{21'} Sauerstoff oder Schwefel ist,R^{22'} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,R^{23'} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

und Verbindung der Formel (VII)



(VII),

wobei in der Formel (VII)

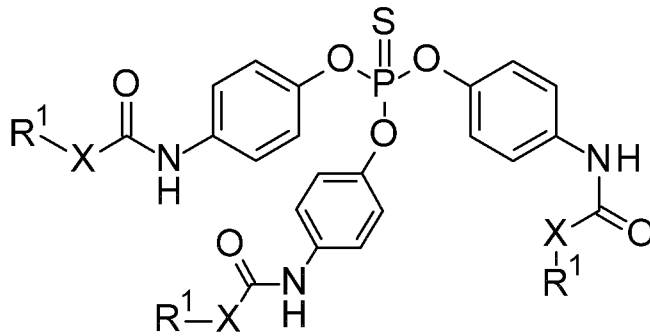
R³¹, R³², R³³ jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist.

Bevorzugt ist der mindestens eine Reaktivverdünner wie eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), (VII) und/oder Mischungen davon, noch bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia) und/oder Mischungen davon, noch mehr bevorzugt eine Verbindung gemäß Formel (Ia).

In einer weiteren Ausführungsform ist der Reaktivverdünner eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib) und/oder (Ic).

- 42 -

Besonders bevorzugt ist der mindestens eine Reaktivverdünner eine Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia), wobei

R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe und

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist, und/oder Mischungen davon.

Bevorzugt ist R¹ in Formel (Ia)-(Ic) eine Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylat-Gruppe, besonders bevorzugt eine Acrylatgruppe.

Grundsätzlich können einzelne oder mehrere der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome der Gruppe R¹ auch durch C₁- bis C₅-Alkylgruppen ersetzt sein, was allerdings nicht bevorzugt ist.

Bevorzugt weist die Gruppe X in Formel (Ia)-(Ic) 2 bis 40 Kohlenstoffatome sowie ein oder mehrere in Form von Etherbrücken vorliegende Sauerstoffatome auf. X kann dabei sowohl linear als auch verzweigt oder cyclisch sowie durch funktionelle Gruppen substituiert sein. Besonders bevorzugt ist die Gruppe X jeweils eine lineare oder verzweigte Oxyalkylen- oder Polyoxyalkylengruppe.

Bevorzugte Polyoxyalkylengruppen weisen bis zu 10, bevorzugt bis zu 8, Wiederholungseinheiten der jeweiligen Oxyalkylengruppe auf.

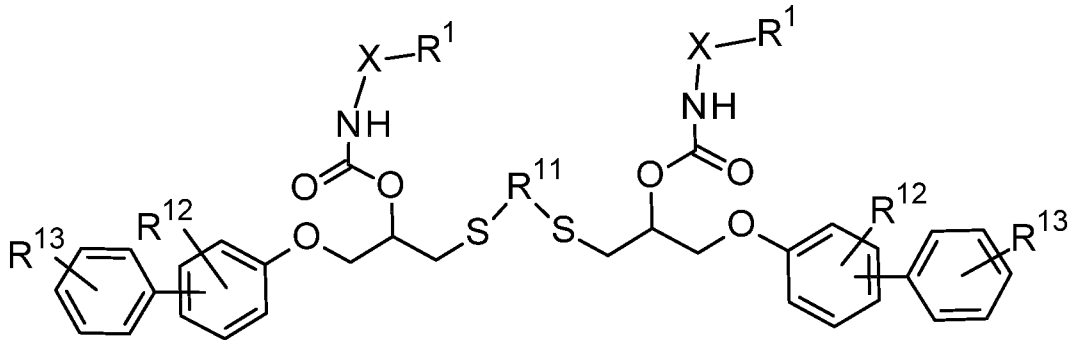
Grundsätzlich ist es möglich, dass X in Formel (Ia)-(Ic) gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen als Wiederholungseinheiten aufweist, wobei eine solche Wiederholungseinheit bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugte Oxyalkyleneinheiten sind Oxyethylen sowie jeweils die isomeren Oxypropylene oder Oxybutylene.

Die Wiederholungseinheiten innerhalb der jeweiligen Gruppe X können dabei ganz oder teilweise blockweise oder statistisch verteilt vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X unabhängig voneinander jeweils eine Oxyalkyleneinheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CHCH₃-O-, -CHCH₃-CH₂-O-, -(CH₂-CH₂-O)_n-, -O(CH₂-CHCH₃-O)_n- wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist, und -O-CH₂-CH₂-(O-(CH₂)₅-CO)_m-, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

Die Verbindungen gemäß Formel (Ia)-(Ic) können dargestellt werden, wie in WO2015091427A1 offenbart.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Reaktivverdünner eine Verbindung gemäß Formel (II)



5 Formel (II),

wobei in der Formel (II)

R¹ und X wie in Formel (Ia)-(Ic) definiert ist,

R¹¹ ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,

10 R¹² jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

R¹³ jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist.

Die Verbindungen gemäß Formel (II) können dargestellt werden, wie in WO2012/020061 A1 of-

15 fenbart.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass R¹¹ in Formel (II) ein linear oder verzweigte aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 2 bis 22 Kohlenstoff-Atomen ist, der bevorzugt mit einem oder mehreren Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefel-Atomen substituiert ist. Weiter bevorzugt ist, wenn R¹¹ 2 bis 16 Kohlenstoff-, 0 bis 4 Sauerstoff-, 0 bis 1 Stickstoff- und 0 bis 1 Schwefel-Atome aufweist. Möglich ist auch, dass R¹¹ in Formel (II) wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe Ether (-O-), Thioether (-S-), Ester (-O-CO), Urethan (NH-CO) umfasst. Es kann sich bei R¹¹ in diesem Fall also insbesondere um lineare oder verzweigte, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte aliphatische, aromatische oder araliphatische Ether, Thioether, Ester oder Urethane handeln, wobei diese Verbindungen wie-

25 derum bevorzugt aliphatischer Natur sein können.

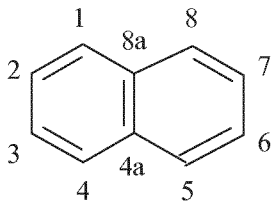
- 44 -

Ganz besonders bevorzugt ist, wenn R^{11} in Formel (II) $(CH_2)_l$ mit $l=2$ bis 10, $(CH_2CH_2-O)_m-CH_2-CH_2$ mit $m = 1$ oder 2, $CH(CH_3)-CH(CH_3)$, $CH_2-CO-OCH_2-CH_2-O-CO-CH_2$, Phenylen-S-Phenylen und/oder $CH_2-CH(CH_2-O-CO-NH-Phenylen-S-Phenyl)$ ist.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (II), bei denen die strahlenthärtende Gruppe Acrylat ist.

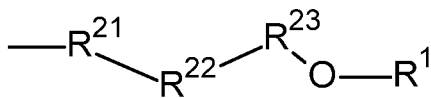
Die Substituenten R^{12} und R^{13} in Formel (II) können jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Phenyl, Methylthio oder Phenylthio und bevorzugt Wasserstoff sein.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Reaktivverdünner eine Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

- 10 i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,



Formel (IV),

wobei in der Formel (IV)

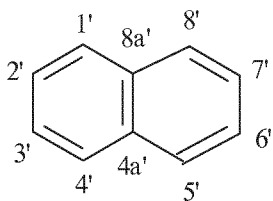
R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

- 15 R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist,

R^{22} eine Carbonamid ($-C(O)N-$) oder eine Carbonester ($-C(O)O-$) oder eine Sulfonamid ($-SO_2N-$) Gruppe ist,

- 20 R^{23} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf ($-CH_2-CH_2-O-$)- oder ($-C(CH_3)H-CH_2-O-$)-Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

- ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,

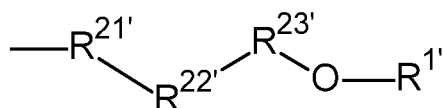


Formel (V),

- 25 wobei in der Formel (V)

– 45 –

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest $R_{Acryl'}$ der Formel (VI),



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

- 10 $R^{1'}$ wie R^1 in Formel (IV) definiert ist,
 $R^{21'}$ Sauerstoff oder Schwefel ist,
 $R^{22'}$ eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,
 $R^{23'}$ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituiertes 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,
- 15 iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind
- 20

Die Verbindungen gemäß Formel (III) können dargestellt werden wie in WO2016/091965 A1 offenbart.

- 25 Vorzugsweise sind die Verbindungen gemäß Formel (III) an dem Kohlenstoffatom der Position 5 in der Formel (III) mit dem Rest der Formel (V) substituiert, wobei der Rest der Formel (V) bevorzugt über das Kohlenstoffatom der Position 8' an das Kohlenstoffatom der Position 5 gebunden sein kann.

- 30 Ebenfalls bevorzugt ist, wenn die Verbindung an dem Kohlenstoffatom der Position 6 in der Formel (III) mit dem Rest $R_{Acryl'}$ der Formel (IV) substituiert ist.

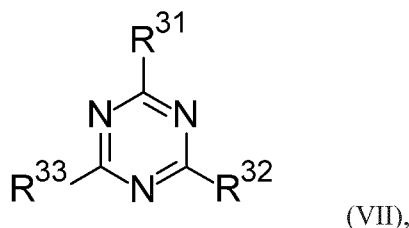
Vorteilhaft ist auch, wenn der Rest der Formel (V) an dem Kohlenstoffatom der Position 7' mit dem Rest $R_{Acryl'}$ der Formel (VI) substituiert ist.

- 47 -

binaphthyl-2-yl}oxy)carbonyl]amino}ethyl 2-methylacrylat, 2-[(2'-([3-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl acrylat, 2-[(2'-([3-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl methacrylat, 2-[(2'-([2-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl acrylat, 2-[(2'-([2-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl methacrylat, 2-[(2'-([4-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl acrylat, 2-[(2'-([4-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl methacrylat, 2-[(2'-([1-Naphthylcarbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl acrylat, 2-[(2'-([1-Naphthylcarbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl methacrylat, Hexan-1,6-diylbis(carbamoyloxy-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, Hexan-1,6-diylbis(carbamoyloxy-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (2,2,4-Trimethylhexane-1,6-diyl)bis(carbamoyloxy-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (2,2,4-Trimethylhexane-1,6-diyl)bis(carbamoyloxy-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), 2-[(2'-([3-([2'-([2-(Acryloyloxy)ethyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino)methyl)-3,5,5-trimethylcyclohexyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl acrylat, 2-[(2'-([3-([2'-([2-(Methacryloyloxy)ethyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino)methyl)-3,5,5-trimethylcyclohexyl]carbamoyleoxy)-1,1'-binaphthyl-2-yl]oxy}carbonyl]amino}ethyl methacrylat, (6-Fluor-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Fluor-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Chlor-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Chlor-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Brom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Brom-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Iod-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Iod-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Fluor-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Fluor-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Chlor-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Chlor-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Brom-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Brom-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat), (6-Iod-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bisacrylat, (6-Iod-6'-cyan-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)bis(oxycarbonyliminoethan-2,1-diyl) bis(2-methylacrylat).

– 48 –

In einer weiteren Ausführungsform ist der Reaktivverdünner eine Verbindung gemäß Formel (VII)



wobei in der Formel (VII)

5 R^{31} , R^{32} , R^{33} jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist.

Die Verbindungen der Formel (VII) können beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Amine oder Alkohole mit Cyanurchlorid erhalten werden. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Aminierung bzw. Veretherung. Die Reaktion kann unter Zuhilfenahme bekannten Katalysatoren wie z.B. tertiärer Amine, Aniline oder stickstoffhaltiger Heterocyclen oder anorganischer Basen durchgeföhrt werden.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist beispielsweise in SU 2006990 (1976) und JP 58004027 beschrieben.

15 Vorzugsweise sind der oder die organischen Reste der Verbindung gemäß Formel (VII) über ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom am Triazinring gebunden.

Bevorzugt ist weiterhin, wenn die strahlungshärtende Gruppe eine Acrylat- oder eine Methacrylat-Gruppe ist.

20 Bevorzugt sind R^{31} , R^{32} , R^{33} in Formel (VII) unabhängig voneinander Halogen, substituierte oder unsubstituierte Phenol-, Naphtol-, Anilin-, Naphthalin-, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat-, Hydroxypropyl(meth)acrylat- und / oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat-Reste, wobei wenigstens einer der Reste R^{31} , R^{32} , R^{33} ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat-, ein Hydroxypropyl(meth)acrylat- oder ein 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat-Rest ist.

25 Weiter bevorzugt ist, wenn wenigstens zwei der Reste R^{31} , R^{32} , R^{33} in Formel (VII) jeweils unabhängig voneinander ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat-, ein Hydroxypropyl(meth)acrylat- und /oder ein 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat-Rest sind.

Die eingesetzten Photoinitiatoren sind üblicherweise durch aktinische Strahlung aktivierbare Verbindungen, die eine Polymerisation der entsprechender Gruppen auslösen können.

– 49 –

Bei den Photoinitiatoren kann zwischen unimolekularen (Typ I) und bimolekularen (Typ II) Initiatoren unterschieden die eine radikalische Polymerisation auslösen, hier zu existiert ein breiter Stand der Technik.

5 Typ I-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-I) für die radikalische Photopolymerisation bilden beim Bestrahlen durch eine unimolekulare Bindungsspaltung freie Radikale.

Beispiele für Typ I-Photoinitiatoren sind Triazine, wie z. B. Tris(trichlormethyl)triazin, Oxime, Benzoinether, Benzilketale, alpha-alpha-Dialkoxyacetophenon, Phenylglyoxylsäureester, Bisimidazole, Aroylphosphinoxide, z.B. 2,4,6-Trimethyl-benzoyldiphenylphosphinoxid, Sulfonium- und Iodoniumsalze.

10 Typ II-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-II) für die radikalische Polymerisation durchlaufen bei der Bestrahlung eine bimolekulare Reaktion, wobei der Photoinitiator im angeregten Zustand mit einem zweiten Molekül, dem Coinitiator, reagiert und durch Elektronen- oder Protonentransfer oder direkte Wasserstoffabstraktion die polymerisationsauslösenden Radikale bildet.

15 Beispiele für Typ-II-Photoinitiatoren sind Chinone, wie z. B. Campherchinon, aromatische Ketoverbindungen, wie z. B. Benzophenone in Kombination mit tertiären Aminen, Alkylbenzophenone, halogenierte Benzophenone, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron, Methyl-p-(dimethylamino)benzoat, Thioxanthon, Ketocoumarine, alpha-Aminoalkylphenon, alpha-Hydroxyalkylphenon und kationische Farbstoffe, wie z. B. Methylenblau, in Kombination mit tertiären Aminen.

20 Für den UV- und kurzwelligen sichtbaren Bereich werden Typ-I- und Typ-II Photoinitiatoren eingesetzt, für den längerwelligen sichtbaren Lichtbereich kommen überwiegend Typ-II- Photoinitiatoren zum Einsatz.

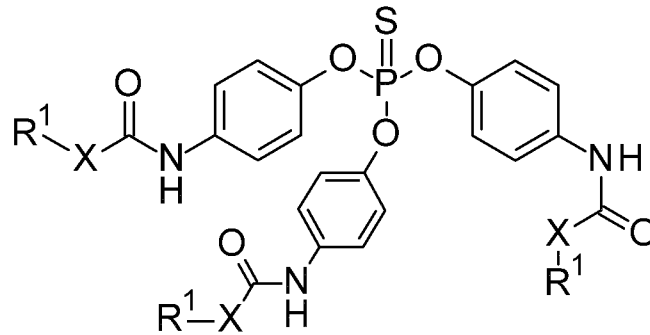
25 Bevorzugt werden 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton (z.B. Irgacure® 184 der BASF SE), 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (z.B. Irgacure® 1173 der BASF SE), 2-hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-benzyl]-phenyl}-2-methylpropan-1-on (z.B. Irgacure® 127 der BASF SE), 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl-1-propanon (z.B. Irgacure® 2959 der BASF SE); 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide (z.B. Lucirin® TPO der BASF SE); 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl phosphinat (z.B. Lucirin® TPO-L der BASF SE), bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxid (Lucirin® 819); [1-(4-phenylsulfanylbenzoyl)heptylideneamino]benzoat (z.B. Irgacure® OXE 01 der BASF SE); [1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)carbazol-3-yl]ethylideneamino] acetat (z.B. Irgacure® OXE 02 der BASF SE) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon und 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid sowie deren Mischungen.

Typische UV Absorber sind Benzotriazole, Cyanoacrylate, Benzophenone, Phenyltriazine, Hydroxyphenyltriazine oder Oxalanilide.

Weiterhin können Lichtschutzmittel wie Phenole oder HALS Amine enthalten sein.

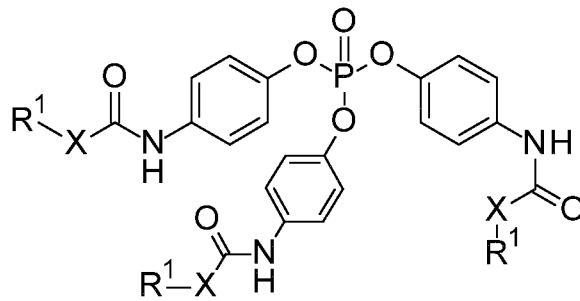
In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Schutzschicht C

- 5 I) mindestens ein thermoplastisches Harz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral mit $M_w \geq 100.000$ g/mol oder amorphem Polymethylmethacrylat mit $M_w \geq 100.000$ g/mol;
- II) mindestens einen Reaktivverdünner ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (Ia)



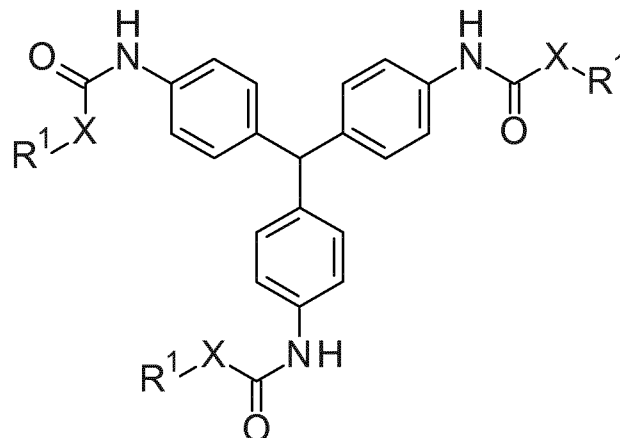
Formel (Ia),

Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib), und

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

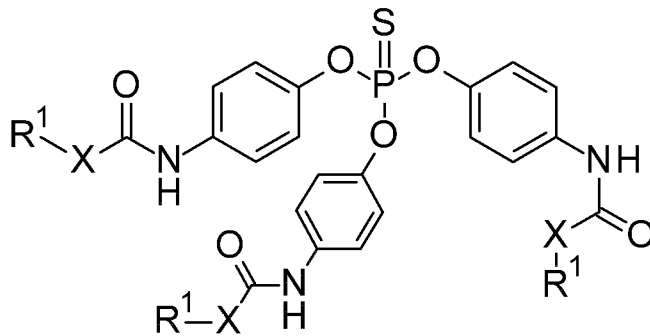
- 51 -

wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

- R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und
 X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist, und
 5 III) mindestens ein Photoinitiator.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die Schutzschicht C

- I) mindestens ein thermoplastisches Harz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral mit M_w ≥ 100.000 g/mol oder amorphem Polymethylmethacrylat mit M_w ≥ 100.000 g/mol;
 10 II) mindestens einen Reaktivverdünner ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (Ia)



Formel (Ia),

wobei

- 15 R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und
 X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist und
 III) mindestens ein Photoinitiator.

20

Substratschicht D

- Die Substratschicht D ist vorzugsweise eine thermoplastische Substratschicht/Substratfolie. Materialien oder Materialverbünde der thermoplastischen Substratschicht D basieren auf Polycarbonat(PC), Polyethylenterephthalat (PET), amorphe Polyester, Polybutylenterephthalat, Polyethylen,
 25 Polypropylen, Celluloseacetat, Cellulosehydrat, Cellulosenitrat, Cycloolefinpolymere, Polystyrol, hydriertem Polystyrol, Polyepoxide, Polysulfon, thermoplastisches Polyurethan (TPU), Cellulose-triacetat (CTA), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral oder Polydicyclopentadien oder deren Mischungen. Besonders bevor-

– 52 –

zugt basieren sie auf PC, PET, PA, PMMA und CTA. Materialverbünde können Folienlamine oder Coextrudate sein. Bevorzugte Materialverbünde sind Duplex- und Triplexfolien aufgebaut nach einem der Schemata A/B, A/B/A oder A/B/C. Besonders bevorzugt sind PC/PMMA, PC/PA, PC/PET, PET/PC/PET und PC/TPU. Vorzugsweise ist Substratschicht D im spektralen Bereich von 400-800 nm transparent.

Als Substratschicht D sind ganz besonders die mechanisch stabilen thermoplastischen Kunststoffsubstrate aus Polyester geeignet, insbesondere solche, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat mit einer Schichtdicke von $< 200 \mu\text{m}$, $< 100 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 45 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$, die durch Oberflächenmodifikation in ihren Adhäsionseigenschaften reduziert wurden. Hierfür kommen verschiedene Techniken in Betracht. So können anorganische Gleitadditive zugesetzt werden, wie z.B. Kaolin, Ton, Bleicherde, Calciumcarbonat, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Calciumphosphat welche in bis zu 3% zugesetzt werden.

Um die optischen Eigenschaften solcher Substrate zu verbessern werden auch Dreischichtkoextrudatfilme verwendet, bei denen nur die äußeren Schichten derartige anorganische Gleitadditive enthalten (z.B. Hostaphan RNK). Weiterhin können auch Silikone auf die Oberflächen aufgebracht werden (z.B. Hostaphan RN30 2PRK), die die Oberflächenspannung und damit die Hafteigenschaften reduzieren. Dies ermöglicht ein besonders leichtes Entfernen der Schicht D am Ende der technologischen Kette der Herstellung eines holographischen Produktes mit dem A-B'-C'-Aufbau.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen holographischen Mediums zur Herstellung von Hologrammen, insbesondere zur Herstellung von In-Line Hologrammen, Off-Axis Hologrammen, Full-Aperture Transfer Hologrammen, Weißlicht-Transmissionshologrammen, Denisyukhologrammen, Off-Axis Reflektionshologrammen, Edge-Lit Hologrammen sowie holographischen Stereogrammen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein versiegeltes holographisches Medium, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines holographischen Mediums zugänglich ist. In einer Ausführungsform enthält das holographische Medium eine ein Hologramm enthaltende Photopolymerschicht mit einer Schichtdicke von $0.3 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$, bevorzugt von $0.5 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt von $1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$. Das holographische Medium enthaltend ein Hologramm ist durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Hologramms in das erfindungsgemäße holographische Medium erhältlich. In die erfindungsgemäßen holographischen Medien können durch entsprechende Belichtungsprozesse für optische Anwendungen im gesamten sichtbaren und nahen UV-Bereich (300-800 nm) Hologramme einbelichtet werden.

Insbesondere kann das Hologramm ein Reflektions-, Transmissions-, In-Line-, Off-Axis-, Full-Aperture Transfer-, Weißlicht-Transmissions-, Denisyuk-, Off-Axis Reflektions- oder Edge-Lit Hologramm sowie ein holographisches Stereogramm und bevorzugt ein Reflektions-, Transmissi-

ons- oder Edge-Lit Hologramm sein. Bevorzugt sind Reflektionshologramme, Denisyukhologramme, Transmissionshologramme.

Mögliche optische Funktionen der Hologramme entsprechen den optischen Funktionen von Lichtelementen wie Linsen, Spiegel, Umlenkspiegel, Filter, Streuscheiben, gerichteten Streuelemente, Beugungselemente, Lichtleiter, Lichtlenker (waveguides), Projektionsscheiben und/oder Masken. Zudem können mehrere derartiger optischer Funktionen in einem solchen Hologramm kombiniert werden, z.B. so dass je nach Lichteinfall das Licht in eine andere Richtung abgelenkt wird. So kann man beispielweise mit derartigen Aufbauten autostereoskopische oder holographische elektronische Displays bauen, die es erlauben einen stereoskopischen visuellen Eindruck ohne weitere Hilfsmittel wie z.B. einer Polarisator- oder Shutterbrille zu erleben, der Verwendung in automobilen Head-up Displays oder Head-mounted Displays.

Häufig zeigen diese optischen Elemente eine spezifische Frequenzselektivität, je nachdem wie die Hologramme belichtet wurden und welche Dimensionen das Hologramm hat. Dies ist insbesondere wichtig, wenn man monochromatische Lichtquellen wie LED oder Laserlicht verwendet. So benötigt man ein Hologramm pro Komplementärfarbe (RGB), um Licht frequenzselektiv zu lenken und gleichzeitig vollfarbige Displays zu ermöglichen. Daher sind in bestimmten Displayaufbauten mehrere Hologramme ineinander im Medium zu belichten.

Zudem können mittels der erfindungsgemäßen versiegelten holographischen Medien auch holographische Bilder oder Darstellungen, wie zum Beispiel für persönliche Portraits, biometrische Darstellungen in Sicherheitsdokumenten, oder allgemein von Bildern oder Bildstrukturen für Werbung, Sicherheitslabels, Markenschutz, Markenbranding, Etiketten, Designelementen, Dekorationen, Illustrationen, Sammelkarten, Bilder und dergleichen sowie Bilder, die digitale Daten repräsentieren können u.a. auch in Kombination mit den zuvor dargestellten Produkten hergestellt werden. Holographische Bilder können den Eindruck eines dreidimensionalen Bildes haben, sie können aber auch Bildsequenzen, kurze Filme oder eine Anzahl von verschiedenen Objekten darstellen, je nachdem aus welchem Winkel, mit welcher (auch bewegten) Lichtquelle etc. diese beleuchtet wird. Aufgrund dieser vielfältigen Designmöglichkeiten stellen Hologramme, insbesondere Volumenhologramme, eine attraktive technische Lösung für die oben genannten Anwendung dar. Auch ist es möglich derartige Hologramme zur Speicherung digitaler Daten zu verwenden, wobei verschiedenste Belichtungsverfahren (Shift-, Spatial- oder Angular- Multiplexing) verwendet werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine optische Anzeige, umfassend ein erfindungsgemäßes versiegeltes holographisches Medium.

Beispiele für derartige optische Anzeigen sind bildgebende Anzeigen auf Basis von Flüssigkristallen, organischen lichtemittierenden Dioden (OLED), LED-Displaytafeln, Microelektromechanische Systeme (MEMS) auf Basis von diffraktiver Lichtselektion, Electrowettingdisplays (E-ink) und

– 54 –

5 Plasmabildschirmen. Derartige optische Anzeigen können autostereoskopische und/oder holographische Displays, transmittive und reflektive Projektionsleinwände oder Projektionsscheiben, Displays mit schaltbaren eingeschränkten Abstrahlverhalten für Privacyfilter und bidirektionalen Multiuserbildschirmen, virtuelle Bildschirme, Headup-Displays, Head-mounted Displays, Leuchtsymbole, Warnlampen, Signallampen, Scheinwerfer und Schautafeln sein.

10 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind autostereoskopische und/oder holographische Displays, Projektionsleinwände, Projektionsscheiben, Displays mit schaltbaren eingeschränkten Abstrahlverhalten für Privacyfilter und bidirektionalen Multiuserbildschirmen, virtuelle Bildschirme, Headup-Displays, Head-mounted Displays, Leuchtsymbole, Warnlampen, Signallampen, Scheinwerfer und Schautafeln umfassend ein erfindungsgemäßes holographisches Medium.

Noch weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Sicherheitsdokument und ein holographisch optisches Element umfassend ein erfindungsgemäßes versiegeltes holographisches Medium.

15 Darüber hinaus ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen holographischen Mediums zur Herstellung von Chipkarten, Ausweisdokumenten, 3D-Bildern, Produktschutzetiketten, Labeln, Banknoten oder holographisch optischen Elementen insbesondere für optische Anzeigen sind Gegenstand der Erfindung.

Beispiele

Im weiteren soll die vorliegende Erfindung detaillierter durch die folgenden Zeichnungen und Beispiele beschrieben werden.

Messmethoden:

- 5 Festkörpergehalt: Die angegebenen Festkörpergehalte wurden gemäß DIN EN ISO 3251 bestimmt.

Chemikalien:

In eckigen Klammern ist jeweils, soweit bekannt, die CAS-Nummer angegeben.

Rohstoffe der Photopolymerschicht B

- 10 Fomrez® UL 28 Urethanisierungskatalysator, Handelsprodukt der Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA.
- Borchi® Kat 22 Urethanisierungskatalysator, [85203-81-2] Handelsprodukt der OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Deutschland.
- 15 BYK-310 Silikonhaltiges Oberflächenadditiv, Produkt der BYK-Chemie GmbH, Wesel, Deutschland.
- Desmodur® N 3900 Produkt der Covestro AG, Leverkusen, DE, Hexandiisocyanatbasiertes Polyisocyanat, Anteil an Iminooxadiazindion mindestens 30 %, NCO-Gehalt: 23.5%.
- 20 CGI-909 Tetrabutylammonium-tris(3-chlor-4-methylphenyl)-(hexyl)borat, [1147315-11-4], Produkt der BASF SE.
- Farbstoff 1 (3,7-Bis(diethylamino)-phenoxazin-5-ium bis(2-ethylhexyl)sulfobernsteinsäureester) wurde wie in WO 2012062655 beschrieben hergestellt.
- Polyol 1 wurde wie in WO2015091427 beschrieben hergestellt.
- 25 Urethanacrylat 1 gleichzeitig auch RV 1, (Phosphorothioyltris(oxybenzol-4,1-diylcarbamoyloxy-ethan-2,1-diyl)trisacrylat, [1072454-85-3]) wurde wie in WO2015091427 beschrieben hergestellt.
- Urethanacrylat 2, (2-({3-(Methylsulfanyl)phenyl}carbamoyl}oxy)-ethylprop-2-enoat, [1207339-61-4]) wurde wie in WO2015091427 beschrieben hergestellt.

– 56 –

Additiv 1, Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluorheptyl)-(2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)biscarbat [1799437-41-4] wurde wie in WO2015091427 beschrieben hergestellt.

Rohstoffe der Schutzschicht C

Physikalisch trocknende Harze

- | | | |
|----|------------------------|---|
| 5 | Mowital B75H – Harz 1 | Ein lineares thermoplastisches, amorphes Polyvinylbutyral mit einem M_w von 240.000 der Fa Kuraray Europe GmbH, Hattersheim, Deutschland. |
| 10 | Degacryl M547 – Harz 2 | Ein lineares thermoplastisches, amorphes Polymethylmethacrylat mit einem $M_w=500.000$ der Fa. Evonik Industries, Marl, Deutschland. |

Acrylfunktionelle Reaktivverdünner (RV)

- | | | |
|----|-----------------------|--|
| 15 | RV 1 | Ein trifunktionelles Urethanacrylat erhältlich aus der Umsetzung von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat (Desmodur® RFE, 27%-ig in Ethylacetat, Produkt der Covestro DeutschlandAG, Leverkusen, Deutschland) mit Hydroxyethylacrylat. |
| 20 | Miramer M410 – RV 2 | [94108-97-1] Ditrिमethylolpropanetraacrylat der Miwon Specialty Chemical Co., Ltd., Gyeonggi-do, Korea. |
| 20 | Sartomer SR494 – RV 3 | 4-fach ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat (PPTTA) der SARTOMER Division der CRAY VALLEY, Paris, France (Arkema Group). |
| | Ebecryl 8465 – RV 4 | Ein aliphatisches Urethantriacylat-oligomer der Fa. Allnex, Brüssel, Belgien. |

Photoinitiatoren

- | | | |
|----|-----------------------------|---|
| 25 | Esacure One – Initiator 1 | [163702-01-0] Oligo-[2-Hydroxy-2-methyl-1-((4-(1-methylvinyl)phenyl) propanone)] der Fa. Lamberti S.p.A., Albizzate, Italien. |
| | Irgacure 4265 – Initiator 2 | Eine Mischung von Irgacure® TPO (50 Gew.-%) und Irgacure® 1173 (50 Gew.-%) der Fa. BASF, SE, Ludwigshafen, Deutschland. |

Tab. 1: Beschichtungsmittel* für die Herstellung der latenten Schutzschicht C

	Harz	RV	Gewichtsverhältnis zwischen Harz und RV im Lack	Festkörper (Gew.-%) und Lösungsmittel der Beschichtungslösung	Viskosität des Lacks bei 23°C [mPas]
Erfindungsgemäße Beispiele					
01	Harz 1	RV 1	20/80	28% in MP-ol	950
02	Harz 2	RV 1	20/80	28% in MP-ol	111
Nicht erfindungsgemäße Beispiele					
N 01	Harz 2	RV 3	25/75	25% in MP-ol	169
N 02	Harz 2	RV 2	20/80	28% in MP-ol	82
N 03	Harz 2	RV 4	20/80	28% in MP-ol	278

*Alle Beschichtungsmittel beinhalten Initiator 1 (3 Gew.-% zum Festkörper der Lackes), Initiator 2 (1.5 Gew.-% zum Festkörper des Lackes) und Verlaufsmittel (0.2 Gew.-% zum Festkörper des Lackes)

5

Die wie oben beschrieben hergestellten Lacke wurden in einer Rolle zu Rolle Beschichtungsanlage mittels eines Rakels auf eine 36 µm dicke PET Folie (RNK 36 der Fa. Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden, Deutschland) appliziert. Bei einer Trocknungstemperatur von 85 °C und einer Trocknungszeit von 5 Minuten wurde die beschichtete Folie getrocknet und anschließend mit einer 40 µm dicken Polyethylenfolie geschützt. Die Beschichtungsdicke betrug in der Regel 15-16 µm. Anschließend wurde dieser Film lichtdicht verpackt.

10

Herstellung eines lichtempfindlichen Foliensverbands mit dem Schichtaufbau A-B-C-D

Die Herstellung einer lichtempfindlichen Folie mit dem Schichtaufbau A-B-C-D, die für das Einschreiben von Hologrammen geeignet ist, beinhaltet zunächst das Laminieren der Seite B des Schichtverbund A-B auf die Seite C des Schichtverbunds C-D. Das erfolgt unter Lichtausschluss durch Zusammenpressen der beiden Folien zwischen den Gummiwalzen eines Laminators. Die Temperatur T_{Lam} der Walzen wurde auf 30 °C, 60 °C oder 90 °C voreingestellt. Das so erhaltene Laminat muss lichtgeschützt gelagert werden.

15

Herstellung von Testhologrammen im Schichtaufbau A-B-C-D

Die Testhologramme zur Bewertung des Schichtaufbaus A-B-C-D wurden wie folgt vorbereitet: die Photopolymerfolien mit dem Schichtaufbau A-B-C-D, wie auch die als Vergleich genommenen Photopolymerfolien mit dem Schichtaufbau A-B, wurden im Dunkeln auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten und mit Hilfe einer Gummiwalze auf eine Glasplatte der Maße 50 mm x 70 mm (3 mm Dicke) laminiert. Die Herstellung von Testhologrammen erfolgt durch eine Testapparatur, die mittels Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm Denisyuk-Reflektionshologramme erzeugt. Die

20

25

– 59 –

Testapparatur besteht aus einer Laserquelle, einem optischen Strahlführungssystem und einer Halterung für die Glascoupons. Die Halterung für die Glascoupons ist mit einem Winkel von 13° relativ zur Strahlachse montiert. Die Laserquelle generiert die Strahlung, die über einen speziellen optischen Strahlengang auf ca. 5 cm aufgeweitet zum Glascoupon geführt wird, der sich im optischen Kontakt zum Spiegel befand. Das holographierte Objekt war ein ca. 2 cm x 2 cm großer Spiegel, so dass bei der Rekonstruktion des Hologramms die Wellenfront des Spiegels rekonstruiert wurde. Alle Beispiele wurden mit einem grünen 532 nm Laser (Fa. Newport Corp., Irvine, CA, USA, Best.- Nr. EXLSR-532-50-CDRH) belichtet. Mittels Verschlussblende wurde der Aufzeichnungsfilm definiert für 2 Sekunden belichtet. So entsteht einen Folienverbund A-B*-C-D mit einem Hologramm in der Schicht B (Ausnahme – nicht erfindungsgemäßes Beispiel N 02, wobei kein Hologramm entstand)

Anschließend wurden die Proben mit der Substratseite D zur Lampe hin auf das Förderband eines UV-Strahlers gelegt und mit einer Bahngeschwindigkeit von 2,5 m/min zwei Mal belichtet. Als UV Strahler wurde eine eisendotierte Hg-Lampe vom Typ Fusion UV type "D Bulb" No. 558434 KR 85 mit 80 W / cm² Gesamtleistungsdichte verwendet. Die Parameter entsprechen einer Dosis von 2 x ca. 2.0 J/cm² (gemessen mit einem Light Bug des Typs ILT 490). Nach dieser Fixierungsschritt entsteht den Folienverbund A-B'-C'-D, wovon die Trägerfolie D abgetrennt werden könnte.

Die Tabelle 2 (Spalten „Haftung der C'-B' im Prozess“ und „Entfernbarkeit der Folie D“) zeigt die Ergebnisse dieses Schrittes für alle getesteten Schichtaufbauten. Alle erfindungsgemäßen Schutzschichten (01 bis 02) zeigen eine gute Haftung im erfindungsgemäßen Verfahren der Herstellung der Folienverbünde A-B-C-D, A-B*-C-D und A-B'-C'-D. Der folgende Schritt, die Entfernung der Folie D zur Herstellung des Schichtaufbaus A-B'-C' lässt sich ebenfalls bei allen erfindungsgemäßen Beispielen durchführen. Auch die nicht erfindungsgemäße Kompositionen N 01 bis N 03 lassen sich demgemäß verarbeiten.

25 **Charakterisierung von Schutzschicht C'**

Quantitative Untersuchung der Haftung der Schutzschicht C' auf der Schicht B' der holographischen Folie A-B' nach ISO 2409:2013-02 (E) (Gitterschnitt-Test):

Es wurde ein Klebebandabriss (verwendetes Klebeband 3M Scotch 898) mit Gitterschnitt (analog zu ISO 2409:2013-02 (E)) durchgeführt Die Kennwerte variieren von voller Haftung (ISO Kennwert: 0) bis mangelnder (nach ISO 2409:2013-02 (E)) Haftung (ISO Kennwert: 5).

Bewertung der Lösungsmittelbeständigkeit

Die Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtungen wurde üblicherweise mit N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP), Methyläthylketon (MEK), 1-Butanol und Ethylacetat (EA) in technischer Qualität geprüft.

– 60 –

Das Lösungsmittel wurden mit einem Wattebausch auf die Beschichtung aufgetragen und durch Abdecken gegen Verdunstung geschützt. Es wurde, wenn nicht anders beschrieben, eine Einwirkzeit von 60 Minuten bei ca. 23 °C eingehalten. Nach dem Ende der Einwirkzeit wird der Wattebausch entfernt und die Prüffläche mit einem weichen Tuch gereinigt. Die Abmusterung erfolgt
5 sofort visuell und nach leichten Kratzen mit dem Fingernagel.

Folgende Stufen werden unterschieden:

- 0 = unverändert; keine Veränderung sichtbar; durch Kratzen nicht verletzbar.
- 1 = leichte Anquellung sichtbar, aber durch Kratzen nicht verletzbar.
- 2 = Veränderung deutlich sichtbar, durch Kratzen kaum verletzbar.
- 10 • 3 = merklich verändert nach festem Fingernageldruck oberflächlich zerstört.
- 4 = stark verändert nach festem Fingernageldruck bis zum Untergrund durchgekratzt.
- 5 = zerstört; schon beim Abwischen der Chemikalie wird der Lack zerstört; die Testsubstanz ist nicht entfernbar (eingefressen).

15 Innerhalb dieser Bewertung wird der Test mit den Kennzahlen 0 und 1 üblicherweise bestanden. Kennwerte > 1 stehen für ein „nicht bestanden“. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen C' aus den Lacken 01 bis 02 weisen ein sehr hohes Maß der Lösungsmittelbeständigkeit auf. Im Gegenteil zeigen die Schichten C' aus der nicht erfindungsgemäße Zusammensetzung N 03 keine ausreichende Lösungsmittelbeständigkeit. Die Schichten
20 aus den Zusammensetzungen N 01 und N 02 bestehen zwar den Lösemitteltest, beeinflussen aber in ihrer latenten (nicht UV-ausgehärteten) Form die Photoempfindlichkeit der Schicht B so stark, dass diese Schicht damit als optisches Aufnahmematerial unbrauchbar wird (Tabelle 3).

Charakterisierung von Testhologrammen

25 Die Hologramme in Schicht B' der Folienverbund A-B'-C', hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Hologrammen, wurden nun spektroskopisch nach ihrer Qualität untersucht.

Die diffraktive Reflexion solcher Hologramme lässt sich aufgrund der hohen Beugungseffizienz des Volumen hologramms mit sichtbarem Licht mit einem Spektrometer (verwendet wird ein Gerät
30 vom Typ USB 2000, Ocean Optics, Dunedin, FL, USA) in Transmission analysieren und erscheint im Transmissionsspektrum als Peak mit reduzierter Transmission. Über die Auswertung der Transmissionskurve lässt sich die Qualität des Hologramms nach ISO-Norm 17901-1:2015(E) feststellen, dabei werden die folgenden Messgrößen betrachtet, alle Ergebnisse an den erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Beispielen sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

- 61 -

FWHM Die Breite des Transmissions-Peaks wird als „Full width at half maximum“ (FWHM) in Nanometern (nm) bestimmt.

$T_{\text{Red}}=100-T_{\text{peak(A-B'-C')}}$ Maximale Tiefe des Transmissions-Peaks, dies entspricht der höchsten Beugungseffizienz. Somit dient $100-T_{\text{peak(A-B'-C')}}$ als Maß für die Reflektivkraft (oder sichtbare „Stärke“ oder „Qualität“) des Hologramms. (1)

ΔT Errechnete Differenz der maximale Tiefe des Transmissions-Peaks des Hologramms im Schichtaufbau A-B'-C' zum Schichtaufbau A-B' als:

$$\Delta T = (100\% - T_{\text{peak(A-B'-C')}}\%) - (100\% - T_{\text{peak(A-B')}}\%) \quad (2)$$

λ_{peak} Spektrale Lage des Transmissionsminimums des Hologramms in Nanometer (nm).

$\Delta\lambda$ Differenz der Transmissionsminima im Schichtaufbau A-B'-C' zu λ_w des Schreiblasers als:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{peak}} - \lambda_w \quad (3)$$

Für die nicht erfindungsgemäße Probe V 1 als Bezugspunkt für den Schichtaufbau A-B' liegt die Transmission bei 91%, die FWHM bei 25 nm und das Transmissionsminimum bei 527 nm.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist, dass die optischen Kennzahlen FWHM, $100-T_{\text{min(A-B'-C')}}$ und $\Delta\lambda$ im Aufbau A-B'-C' gar nicht oder nur gering von diesen optischen Kennzahlen im Aufbau A-B abweichen. Erfindungsgemäß beträgt daher die Reduzierung der Transmission ($T_{\text{Red}} \%$) für Aufbau A-B-C-D 0 bis 20%, bevorzugt von 0 bis 10% als für Aufbau A-B (Probe V 1 in Tabelle 3). Für die erfindungsgemäßen Proben von 01-1 bis 02-2 liegen die T_{Red} -Werte zwischen 81 und 90% und weichen daher nur -1 bis -10% auf Transmissionskala in Bezug auf die Probe V 1 ab. Die Werte bleiben auch Lagerung bei Raumtemperatur für 3 Tagen unverändert erhalten.

Die Schichten C aus der nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzungen N 01 bis N 03 beeinflussen in ihrer latenten (nicht UV-ausgehärteten) Form die Photoempfindlichkeit der Schicht B so stark, dass diese Schicht eine bemerkenswerte Schwäche als optische Aufnahmematerial zeigt. Die T_{Red} -Werte der dort aufgenommenen Hologramme fallen wesentlich niedriger aus. In Falle von N 02 kann überhaupt kein Hologramm aufgenommen werden.

Ein weiterer Aspekt der Qualität der Hologramme betrifft λ_{peak} . Für die Anwendung der holographischen Materialien in anspruchsvollen optischen Funktionen ist es enorm wichtig, dass λ_{peak} des eingeschriebenen Hologramms so wenig wie möglich von λ_w des Schreiblasers abweicht. Es ist bevorzugt das $\Delta\lambda$ +/- 10 nm, bevorzugter +/-5 nm, besonders bevorzugt +/-3 nm ist.

Wie die Tabelle 3 zeigt, beträgt $\Delta\lambda$ der Vergleichsprobe V 1 -5 nm. Die erfindungsgemäßen Proben sehen in diesem Sinne mindestens nicht schlechter und in meisten Fällen sogar vorteilhafter aus. Deren Abweichung von $\Delta\lambda$ beträgt 0 bis 5 nm. Deutlich stärker weichen die nicht erfindungsgemäßen Proben ab.

COV 17 1 042-Ausland

- 62 -

Tab. 2: Übertragbarkeit der Schutzschicht C auf die holographische Folie A-B und die Schutz-Qualität der Beschichtungen C*

Schicht C	Probe	T _{Lam.} [°C]	Haftung C'-B' im Prozess	Entfernbarkeit der Folie D	Haftung C'-B' (Gitterschnitt)	Lösemittelbeständigkeit (1h) von C' gegen NEP/MEK/Butanol/EA
ohne [#]	V 1	-	-	-	-	5/5/1/5 (nach 10 min)
Erfindungsgemäße Beispiele						
01	01-1	30	+	+	0	0/0/0/0
01	01-2	30	+	+	0	0/0/0/0
01	01-3	60	+	+	1	0/0/0/0
01	01-4	60	+	+	0	0/0/0/0
01	01-5	90	+	+	0	0/0/0/0
02	02-1	30	+	+	5	0/0/0/0
02	02-2	30	+	+	5	0/0/0/0
Nicht erfindungsgemäße Beispiele						
N 01	N 01-1	30	+	+	5	0/1/0/0
N 02	N 02-1	30	+	+	5	0/0/0/0
N 03	N 03-1	30	+	+	0	5/5/4/5

Blindprobe

COV 17 1 042-Ausland

- 63 -

Tab. 3: Charakterisierung von Testhologrammen nach a) Einschreiben in den A-B-C-D-Folienverbund, b) Fixierung durch UV-VIS mit $\sim 5 \text{ J/cm}^2$.
Bewertet wird der Folienverbund A-B'-C', der aus in A-B'-C'-D durch Entfernen von D erhalten wird.

Schicht C	Probe	T _{Lam.} [°C]	Charakterisierung von Testhologrammen									
			1 h nach Aufbringen der Schutzschicht					3 Tage nach Aufbringen der Schutzschicht				
			T _{red} [%]	ΔT ₁ [%]	FWHM [nm]	λ _{peak} [nm]	Δλ [nm]	T _{red} [%]	ΔT ₁ [%]	FWHM [nm]	λ _{peak} [nm]	Δλ [nm]
ohne [#]	V 1	-	91**	-	25	527	-5					
Erfindungsgemäße Beispiele												
01	01-1	30	83	-8	17	527	-5	86	-5	17	527	-5
01	01-2	30	88	-3	19	529	-3	87	-4	19	530	-2
01	01-3	60	83	-8	16	530	-2	81	-10	15	530	-2
01	01-4	60	90	-1	19	529	-3	90	-1	19	529	-3
01	01-5	90	83	-8	16	528	-4	83	-8	16	528	-4
02	02-1	30	80	-11	15	532	0	82	-9	15	533	+1
02	02-2	30	85	-6	17	533	+1	84	-7	16	534	+2
Nicht erfindungsgemäße Beispiele												
N 01	N 01-1	30	41	-50	11	545	+13	39	-52	11	544	+12
N 02	N 02-1	30	*					*				
N 03	N 03-1	30	29	-62	13	560	+28	23	-68	14	559	+27

Blindprobe; *kein Hologramm einschreibbar; **im Schichtaufbau A-B' gemessen

Patentansprüche

1. Holographisches Medium enthaltend einen Schichtaufbau umfassend eine Photopolymerschicht B enthaltend Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls
5 mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe und mindestens eine härtbare Schutzschicht C enthaltend mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens
10 ein Additiv, wobei die Schutzschicht C zumindest teilweise mit der flächig vorliegenden Photopolymerschicht B verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind.
- 15 2. Holographisches Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A vorliegt, wobei die Photopolymerschicht B auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht A verbunden ist und die Photopolymerschicht B auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Schutzschicht C verbunden ist.
- 20 3. Holographisches Medium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D vorliegt, wobei die Schutzschicht C auf einer Seite zumindest teilweise mit der Substratschicht D verbunden ist und die Schutzschicht C auf der anderen Seite zumindest teilweise mit der Photopolymerschicht
25 B verbunden ist.
4. Holographisches Medium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtaufbau aus mindestens vier zumindest teilweise miteinander verbunden Schichten besteht, wobei die Schichten in der Reihenfolge Substratschicht A, Photopolymerschicht B, Schutzschicht C und Substratschicht D unmittelbar aufeinander angeordnet sind.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung eines holographischen Mediums gemäß einem der Ansprüche 1-4, wobei auf eine Photopolymerschicht B mindestens eine härtbare Schutzschicht C aufgebracht wird, wobei die Photopolymerschicht Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält und die mindestens eine härtbare Schutzschicht C min-
35

destens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv enthält, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt die Photopolymerschicht B auf einer Substratschicht A aufgetragen wird, um einen Schichtverbund A-B zu ergeben, in einem zweiten Schritt die Schutzschicht C auf einer Substratschicht D aufgetragen wird, um einen Schichtverbund C-D zu ergeben und in einem dritten Schritt der Schichtverbund A-B mit dem Schichtverbund C-D flächig verbunden wird um einen Schichtverbund A-B-C-D zu ergeben, wobei die Schichtverbund A-B mit dem Schichtverbund C-D vorzugsweise durch Laminierung verbunden wird.

10

15

7. Verfahren zur Herstellung eines Hologramms umfassend die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen eines holographischen Mediums umfassend einen Schichtverbund A-B-C-D umfassend

I) eine Substratschicht A,

II) eine Photopolymerschicht B enthaltend Matrixpolymere, Schreibmonomere, Photoinitiatoren, gegebenenfalls mindestens eine nicht photopolymerisierbare Komponente und gegebenenfalls Katalysatoren, Radikalstabilisatoren, Lösungsmittel, Additive sowie andere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe,

III) eine Schutzschicht C enthaltend mindestens ein thermoplastisches Harz mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 190°C , mindestens einen Reaktivverdünner, mindestens einen Photoinitiator und gegebenenfalls mindestens ein Additiv

IV) eine Substratschicht D,

wobei die Schichten in der Reihenfolge Substratschicht A, Photopolymerschicht B, Schutzschicht C und Substratschicht D unmittelbar aufeinander angeordnet sind,

wobei alle Reaktivverdünner der Schutzschicht C identisch mit mindestens einem Schreibmonomer der Photopolymerschicht B sind

20

25

30

b) Einbelichten eines Hologramms in die Photopolymerschicht B, sodass ein Schichtverbund A-B*-C-D entsteht, wobei B* eine belichtete Photopolymerschicht B ist,

c) Beaufschlagen des Schichtverbunds A-B*-C-D aus Schritt (b) mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, sodass ein Schichtverbund A-B'-C'-D entsteht, wobei B' die geblichene, durchpolymerisierte und nicht mehr photoempfindliche Photopolymerschicht B mit einem fixiertem Hologramm ist und C' die ausgehärtete Schutzschicht C ist, und gegebenenfalls

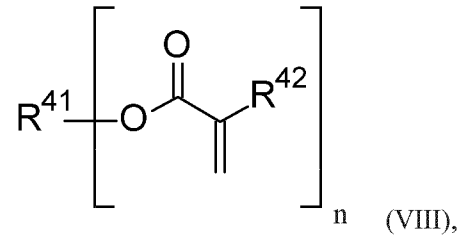
35

- 66 -

d) Delaminieren der Substratschicht D des Schichtverbunds A-B'-C'-D aus Schritt (c), sodass ein Schichtverbund A-B'-C' entsteht.

5

8. Holographisches Medium nach einem der Ansprüche 1-4, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5-7, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Reaktivverdünner und das mindestens eine Schreibmonomer eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindung gemäß Formel (VIII)



wobei

10

$n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist,

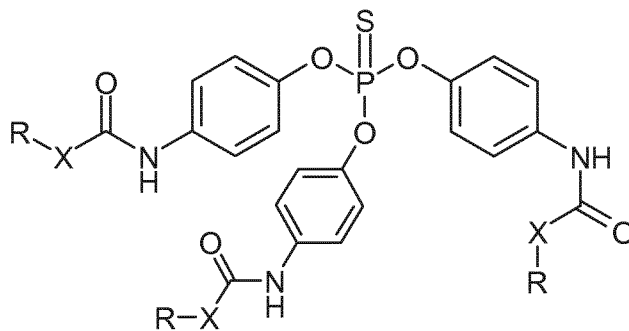
R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest, und

R^{42} Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist, vorzugs-

15

weise wobei R^{42} Wasserstoff oder Methyl und/oder R^{41} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist,

Verbindung gemäß Formel (Ia)

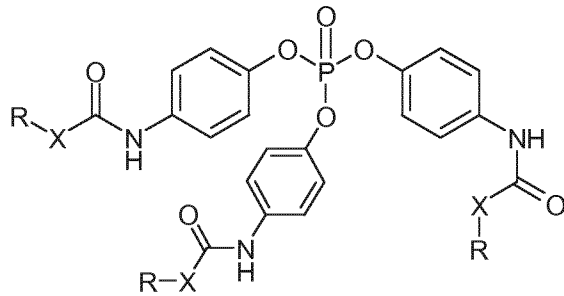


Formel (Ia),

20

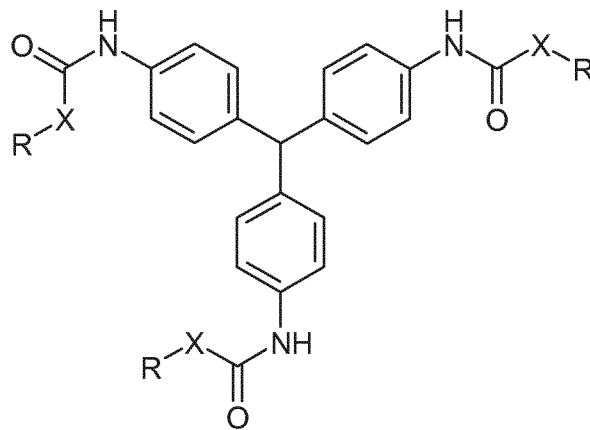
- 67 -

Verbindung gemäß Formel (Ib)



Formel (Ib),

Verbindung gemäß Formel (Ic)



Formel (Ic),

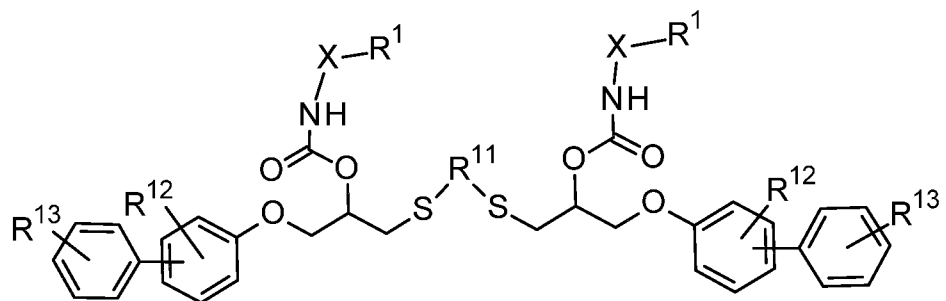
5 wobei in den Formeln (Ia) bis (Ic)

R¹ unabhängig voneinander jeweils eine strahlenhärtbare Gruppe ist und

X unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung zwischen R¹ und C=O oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer gegebenenfalls heteroatomhaltiger und/oder gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

10

Verbindung gemäß Formel (II)



Formel (II),

- 68 -

wobei in der Formel (II)

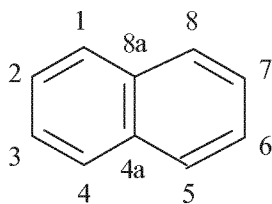
R^1 und X wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

R^{11} ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest ist,

5 R^{12} jeweils unabhängig voneinander bis zu vier Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

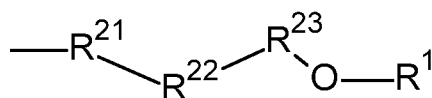
10 R^{13} jeweils unabhängig voneinander bis zu fünf Substituenten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Phenyl und / oder Phenylthio ist,

Verbindung gemäß Formel (III)



Formel (III),

i) die an wenigstens einem der Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest R_{Acryl} der Formel (IV) substituiert ist,



15 Formel (IV),

wobei in der Formel (IV)

R^1 wie in Formel (Ia) - (Ic) definiert ist,

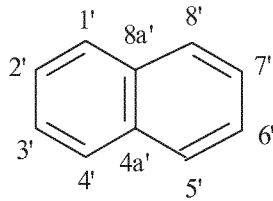
R^{21} Sauerstoff oder Schwefel ist,

20 R^{22} eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

25 R^{23} ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituierter 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist, und

- 69 -

- ii) die Verbindung der Formel (III) an wenigstens einem weiteren Kohlenstoffatom 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit einem Rest der Formel (V) substituiert ist,

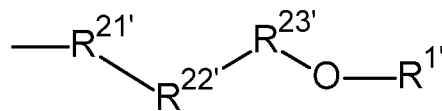


Formel (V),

5 wobei in der Formel (V)

die Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (V) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer beliebig substituierten Carbamoyl-Gruppe, die auch verbrückend an einen Rest der Formel (III) gebunden sein kann, oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe oder einem Rest $R_{Acryl'}$ der Formel (VI),

10



Formel (VI),

wobei in der Formel (VI)

15 $R^{1'}$ wie R^1 in Formel (IV) definiert ist,

$R^{21'}$ Sauerstoff oder Schwefel ist,

$R^{22'}$ eine Carbonamid (-C(O)N-) oder eine Carbonester (-C(O)O-) oder eine Sulfonamid (-SO₂N-) Gruppe ist,

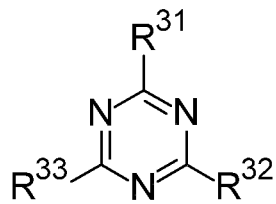
20 $R^{23'}$ ein gesättigter oder ungesättigter oder linearer oder verzweigter gegebenenfalls substituiertes 2-10 C-Atome aufweisender Rest oder ein bis zu fünf (-CH₂-CH₂-O-) oder (-C(CH₃)H-CH₂-O-) Gruppen aufweisender Polyether oder ein bis zu fünf Stickstoff-Atome aufweisendes Polyamin ist,

25 iii) die übrigen Kohlenstoffatome der Verbindung der Formel (III) jeweils unabhängig mit Wasserstoff, Halogen, einer Cyano-Gruppe, einer Nitro-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Hete-

– 70 –

roaryl-Gruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe oder einer Trifluormethyl-Gruppe oder einer Trifluormethoxy-Gruppe substituiert sind,

und Verbindung der Formel (VII)



(VII),

wobei in der Formel (VII)

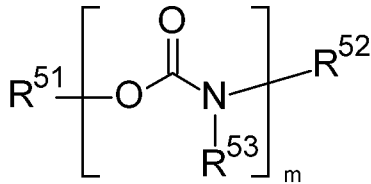
R³¹, R³², R³³ jeweils unabhängig voneinander OH, Halogen oder ein organischer Rest sind, wobei wenigstens einer der Reste ein eine strahlungshärtende Gruppe aufweisender organischer Rest ist,

bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia), (Ib), (Ic), (II), (III), (VII) und/oder Mischungen davon, noch bevorzugter eine Verbindung gemäß Formel (Ia) und/oder Mischungen davon, noch mehr bevorzugt eine Verbindung gemäß Formel (Ia).

9. Holographisches Medium nach einem der Ansprüche 1-4 oder 8, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5-8, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Harz der Schutzschicht C amorphes Polyester, amorphes Polycarbonat, amorphes Polysulfon, amorphes Polyvinylacetal, amorphes Polyacrylat, amorphes Polystyrol, amorphes Polystyrolmethylmethacrylatcopolymer, Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilcopolymer, amorphes Acrylnitrilbutatienpolymer und/oder Mischungen davon ist, vorzugsweise amorphes Polyacrylat, amorphes Polyvinylacetal und/oder Mischungen davon, bevorzugter amorphes Polyvinylbutyral mit M_w über 100.000 g/mol, amorphes Polymethylmethacrylat mit M_w über 100.000 g/mol und/oder Mischungen davon.

10. Holographisches Medium nach einem der Ansprüche 1-4, 8 oder 9, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Photopolymerschicht B zusätzlich Urethane als Weichmacher enthält, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können, bevorzugter wobei die Urethane die allgemeinen Formel (IX)

- 71 -



(IX)

haben in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^{51} , R^{52} , R^{53} unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste sind, wobei noch bevorzugter mindestens einer der Reste R^{51} , R^{52} , R^{53} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^{51} ein organischer Rest mit mindestens einem Fluoratom ist.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
11. Holographisches Medium nach einem der Ansprüche 1-4, 8, 9 oder 10, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5-10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht C im ungehärteten und gehärteten Zustand optisch klar und für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 800 nm transparent ausgebildet ist, vorzugsweise wobei die Schutzschicht C mindestens eine Oberfläche der Photopolymerschicht B vollständig bedeckt.
 12. Holographisches Medium nach einem der Ansprüche 1-4, 8-10 oder 11, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5-11, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixpolymere der Photopolymerschicht B vernetzt sind, vorzugsweise dreidimensional vernetzt.
 13. Versiegeltes holographisches Medium umfassend einen Schichtaufbau A-B'-C' erhältlich aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7-12.
 14. Optische Anzeige, umfassend ein versiegeltes holographisches Medium nach Anspruch 13, wobei die optische Anzeige vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Autostereoskopische und/oder holographische Displays, Projektionsleinwände, Projektionsscheiben, Displays mit schaltbaren eingeschränkten Abstrahlverhalten für Privacyfilter und bidirektionalen Multiuserbildschirmen, virtuelle Bildschirme, Headup-Displays, Head-mounted Displays, Leuchtsymbole, Warnlampen, Signallampen, Scheinwerfer und Schautafeln.
 15. Sicherheitsdokument, umfassend ein versiegeltes holographisches Medium nach Anspruch 13.

– 72 –

16. Verwendung eines holographischen Mediums nach einem der Ansprüche 1-4, 8-11 oder 12 zur Herstellung von Hologrammen, insbesondere zur Herstellung von In-Line Hologrammen, Off-Axis Hologrammen, Full-Aperture Transfer Hologrammen, Weißlicht-Transmissionshologrammen, Denisyukhologrammen, Off-Axis Reflektionshologrammen, Edge-Lit Hologrammen sowie holographischen Stereogrammen.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/061715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G11B7/24044 G03H1/02 B42D25/328
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G11B G03H B42D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/134105 A1 (TOSHINE TETSUYA [JP] ET AL) 17 July 2003 (2003-07-17) volume hologram for ensuring security of e.g. photograph, personal information attached to ID card; comprises reactive thinner in both holographic recording material and in protective layer material; example 1	1-16
A	US 2016/002487 A1 (WEISER MARC-STEPHAN [DE] ET AL) 7 January 2016 (2016-01-07) Layer structure useful e.g. in a label, a security card and a bill, comprises a protective layer and an exposed photopolymer layer; comprises reactive thinner in holographic recording material and in the protective layer material; examples 1-11	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <p align="center">4 July 2018</p>	Date of mailing of the international search report <p align="center">16/07/2018</p>
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p align="center">Stabel, Andreas</p>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/061715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003134105	A1	17-07-2003	NONE

US 2016002487	A1	07-01-2016	BR 112015020068 A2
			18-07-2017
			CN 105122368 A
			02-12-2015
			EP 2962302 A1
			06-01-2016
			JP 2016517530 A
			16-06-2016
			KR 20150123852 A
			04-11-2015
			TW 201446507 A
			16-12-2014
			US 2016002487 A1
			07-01-2016
			WO 2014131795 A1
			04-09-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G11B7/24044 G03H1/02 B42D25/328
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G11B G03H B42D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/134105 A1 (TOSHINE TETSUYA [JP] ET AL) 17. Juli 2003 (2003-07-17) volume hologram for ensuring security of e.g. photograph, personal information attached to ID card; comprises reactive thinner in both holographic recording material and in protective layer material; Beispiel 1	1-16
A	US 2016/002487 A1 (WEISER MARC-STEPHAN [DE] ET AL) 7. Januar 2016 (2016-01-07) Layer structure useful e.g. in a label, a security card and a bill, comprises a protective layer and an exposed photopolymer layer; comprises reactive thinner in holographic recording material and in the protective layer material; Beispiele 1-11	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juli 2018

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/061715

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003134105	A1	17-07-2003	KEINE

US 2016002487	A1	07-01-2016	BR 112015020068 A2
			18-07-2017
			CN 105122368 A
			02-12-2015
			EP 2962302 A1
			06-01-2016
			JP 2016517530 A
			16-06-2016
			KR 20150123852 A
			04-11-2015
			TW 201446507 A
			16-12-2014
			US 2016002487 A1
			07-01-2016
			WO 2014131795 A1
			04-09-2014
