



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104040629 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201280066056.6

T.费克 T.罗勒 H.贝内特

(22)申请日 2012.12.27

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104040629 A

代理人 石克虎 林森

(43)申请公布日 2014.09.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12150277.7 2012.01.05 EP

G11B 7/245(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

G11B 7/24044(2013.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.04

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/076985 2012.12.27

TW 201135361 A, 2011.10.16,

US 2003134072 A1, 2003.07.17,

TW 201132662 A, 2011.10.01,

CN 1048756 A, 1991.01.23,

US 7173744 B1, 2007.02.06,

TW 201133139 A, 2011.10.01,

WO 2011054795 A1, 2011.05.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/102603 DE 2013.07.11

审查员 李珊珊

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 M-S.魏泽尔 S.塔德杰巴赫

U.弗莱姆 D.赫内尔 F-K.布鲁德

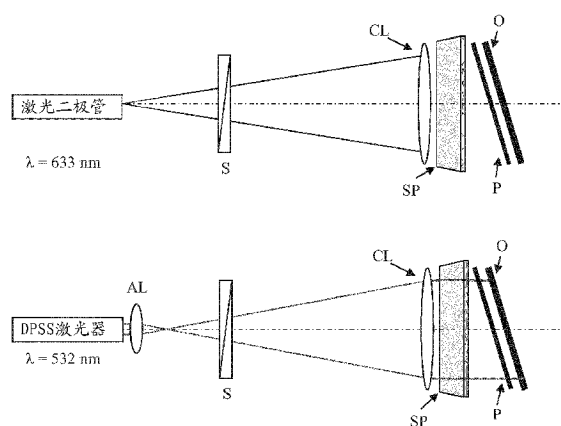
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

由光聚合物薄膜和粘合剂层构成的层复合材料

(57)摘要

本发明涉及包含曝光的光聚合物薄膜和至少局部与所述光聚合物薄膜粘接的粘合剂层的层复合材料,其中所述光聚合物薄膜包含交联的聚氨酯基质聚合物A)、交联的书写单体B)和单体氟代氨基甲酸酯添加剂C),其中所述粘合剂层形成成为氟代氨基甲酸酯添加剂C)的扩散屏障。本发明的另一主题是所述层复合材料用于制造芯片卡、身份证件或3D图像;作为产品保护标签;作为标签;以条带或窗口形式在钞票中;或作为显示器中的全息光学元件的用途。

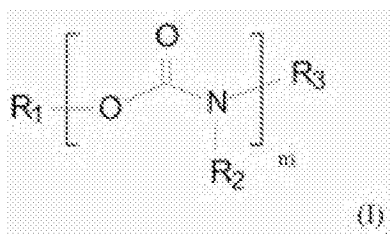


1. 包含曝光的光聚合物薄膜和至少局部与所述光聚合物薄膜粘接的粘合剂层的层复合材料, 其中所述光聚合物薄膜包含交联的聚氨酯基质聚合物A)、交联的书写单体B) 和单体氟代氨基甲酸酯添加剂C), 其特征在于所述粘合剂层形成为氟代氨基甲酸酯添加剂C) 的扩散屏障, 且所述粘合剂层包含选自下述的至少一种化合物或由其构成: 合成橡胶、氯丁橡胶、聚酯基热熔粘合剂和任选地具有附加的辐射固化基团或基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的高交联密度的氨基甲酸酯基粘合剂。

2. 根据权利要求1的层复合材料, 其特征在于如此形成所述粘合剂层, 以致当所述粘合剂层被氟代氨基甲酸酯添加剂C) 润湿时, 在ATR-IR测量时不产生吸收光谱随时间的变化。

3. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述粘合剂层包含选自下述的至少一种化合物或由其构成: 合成橡胶、聚酯基热熔粘合剂和含氨基甲酸酯丙烯酸酯的氨基甲酸酯基粘合剂。

4. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述氟代氨基甲酸酯添加剂C) 包含至少一种式(I)的化合物或由其构成



其中 $m \geq 1$ 且 $m \leq 8$ 且 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为氢、未被取代或任选被杂原子取代的直链、支链、环状或杂环有机基团。

5. 根据权利要求4的层复合材料, 其特征在于基团 R_1 、 R_2 和 R_3 的至少一个被至少一个氟原子取代。

6. 根据权利要求5的层复合材料, 其特征在于 R_1 是具有至少一个氟原子的有机基团。

7. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述光聚合物薄膜另外包含光引发剂D) 和/或催化剂E)。

8. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述书写单体B) 是光化学交联的丙烯酸酯。

9. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述粘合剂层具有3至100微米范围的厚度。

10. 根据权利要求9的层复合材料, 其特征在于所述粘合剂层具有10至75微米范围的厚度。

11. 根据权利要求9的层复合材料, 其特征在于所述粘合剂层具有15至55微米范围的厚度。

12. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述聚氨酯基质聚合物A) 通过多异氰酸酯a) 和多元醇b) 的反应获得。

13. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于全息图曝光在所述光聚合物薄膜中。

14. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于所述粘合剂层全面积地与所述光聚合物薄膜粘接。

15. 根据权利要求1或2的层复合材料, 其特征在于其另外具有至少一个覆盖层, 其中所

述覆盖层与所述粘合剂层粘接。

16. 根据权利要求15的层复合材料,其特征在于所述覆盖层与所述粘合剂层以可分开的方式粘接。

17. 根据权利要求1至16任一项的层复合材料用于制造芯片卡、身份证件或3D图像;作为产品保护标签;作为标签;以条带或窗口形式在钞票中;或作为显示器中的全息光学元件的用途。

由光聚合物薄膜和粘合剂层构成的层复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及包含曝光的光聚合物薄膜和至少局部与所述光聚合物薄膜粘接的粘合剂层的层复合材料,其中所述光聚合物薄膜包含交联的聚氨酯基质聚合物A)、交联的书写单体B)和单体氟代氨基甲酸酯添加剂C)。本发明的另一主题是所述层复合材料用于制造芯片卡、身份证件或3D图像;作为产品保护标签;作为标签;以条带或窗口形式在钞票中;或作为显示器中的全息光学元件的用途。

背景技术

[0002] 从WO 2011/054797和WO 2011/067057中获知用于制造全息介质的开头提及类型的光聚合物薄膜。这些全息介质的优点是它们的高衍生效光折射效果和在全息曝光后不需要后续加工步骤(Nachprozessierungsschritte),例如化学或热显影步骤。

[0003] 在许多情况中,将曝光的光聚合物薄膜集成到更复杂的产品,如芯片卡或身份证件中。为此,通常将光聚合物薄膜粘合到基底上。为了这种粘合,可以使用液体粘合剂制剂或胶粘片(Klebefolien)。

[0004] 但是,实验已经表明,大量市售胶粘箔和粘合剂制剂在与上述曝光的光聚合物薄膜接触时在全息图中产生色移。但是,特别在RGB全息图和全色(“true colour”)全息图的情况中,> 20纳米的微小波长偏移(“色移”)已成问题,因为会歪曲该全息图的总体色彩印象。

发明内容

[0005] 因此本发明的目的是提供可粘合到基底上而在曝光到光聚合物薄膜中的全息图中没有大于20纳米的波长偏移的开头提及种类的层复合材料。

[0006] 通过这样的层结构实现该目的,其该层结构中粘合剂层形成为氟代氨基甲酸酯添加剂C)的扩散屏障。

[0007] 根据本发明的一个优选实施方案,提出如此形成所述粘合剂层,以致当所述粘合剂层被氟代氨基甲酸酯添加剂C)润湿时,在ATR-IR测量时不产生吸收光谱随时间的变化。为进行测量,在第一步骤中,用带有ATR测量元件(ATR:衰减全反射)的红外光谱仪记录氟代氨基甲酸酯添加剂和粘合剂层的红外光谱。随后,将一片粘合剂层以给定的层厚度均匀粘贴到ATR测量元件上。然后将氟代氨基甲酸酯添加剂施加到该粘合剂层的自由顶面上。在此必须如此安排添加剂的量,使得在该添加剂流出后,位于ATR测量元件上的粘合剂层的面积被完全覆盖。为了监测添加剂在粘合剂层中的扩散,在足够的时期内以预定时间间隔记录粘合剂层的IR光谱。由于全反射辐射的渗透深度位于微米范围内,该氟代氨基甲酸酯添加剂只有当其通过扩散到达位于ATR测量元件上的粘合剂层的底面时才能在IR光谱中检出。通过从氟代氨基甲酸酯添加剂扩散期间的时间依赖性光谱中减去测量开始时该粘合剂层的IR光谱得到差异光谱。如果使这种差异光谱与氟代氨基甲酸酯添加剂的IR光谱相关联,可以估计在粘合剂层底面上的氟代氨基甲酸酯添加剂的时间依赖性浓度。

[0008] 如果在测量持续期间在该差异光谱中没有出现 $> 3.2\%$, 优选 $> 2.5\%$, 和特别优选 $> 1.5\%$ 的吸光度变化的峰, 是特别优选的。

[0009] 对于本发明的粘合剂层, 在任何时间点都没有发现该差异光谱中的吸收峰的大于 3% 的强度差。

[0010] 根据本发明的层复合材料的另一优选实施方案提供, 所述粘合剂层包含选自下述的至少一种化合物或由其构成: 合成橡胶、氯丁橡胶、聚酯基热熔粘合剂、有机硅基粘合剂、任选具有附加的辐射固化基团或基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的高交联密度 (Netzwerkdicke) 的氨基甲酸酯基粘合剂、聚烯烃基粘合剂和氰基丙烯酸酯粘合剂。特别优选的是, 其包含选自下述的至少一种化合物或由其构成: 合成橡胶、聚酯基热熔粘合剂、含氨基甲酸酯丙烯酸酯的氨基甲酸酯基粘合剂和氰基丙烯酸酯粘合剂。

[0011] 合成橡胶被理解为除了聚(异戊二烯)外还包括共聚物, 所述共聚物包含丙烯腈和衍生物、丁二烯、苯乙烯、异丁烯等等作为另外的单体或由其构成。典型的共聚物是丁二烯-腈橡胶 (NBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 和异戊二烯-异丁烯橡胶 (IIR)。进一步信息在 Müller/Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtrohstoffen, 2009, ISBN: 978-3-86630-862-6, 1.1.2.3 和 1.2.2 章中。特别优选的是在粘合剂 9、10、14 和 15 下提及的实施例。

[0012] 氯丁橡胶是 2-氯-1,3-丁二烯和任选可与氯丁二烯共聚的烯属不饱和单体的聚合物。它们优选以分散体形式使用, 其可通过如 W002/24825 (第 3 页第 26 行 - 第 7 页第 4 行)、DE-A 3 002 734 (第 8 页第 23 行 - 第 12 页第 9 行)、W02005035683 (A1) (第 16 页及其后) 或 US-A 5 773 544 (第 2 栏第 9 行至第 4 栏第 45 行) 中所述通过在碱性介质中的乳液聚合获得。在 BMS 11 1 206, 第 29 页及其后描述了优选使用的分散体。

[0013] 聚酯基热熔粘合剂是指包含 $> 30\%$, 优选 $> 50\%$ 的显著重量分数的聚酯单元的那些。例如, 在本申请的 b) 部分中描述了聚酯, 为了用作热熔粘合剂, 可以使用任意端基, 如酯-、醚-、酰胺-或酸端基等。优选使用其组成也基于其它聚合物单元, 如氨基甲酸酯-、聚醚-、聚酰胺-或乙酸乙烯酯键的共聚酯类型。特别优选使用作为粘合剂 6 描述的实施例。

[0014] 有机硅基粘合剂是指其连接单元包含有机硅基团或仅由此类基团构成的那些。有机硅是在骨架中只有 Si-O 键的硅有机化合物。有机硅通常以具有聚醚或聚酯或其它聚合物单元的(嵌段或接枝)共聚物的形式使用(改性有机硅)。通过硅原子上的有机侧基进行改性。进一步信息在 Müller/Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtrohstoffen, 2009, ISBN: 978-3-86630-862-6, 3.2.3 章中。特别优选使用例如实施例 5 中提及的有机硅基压敏粘合剂。

[0015] 具有高交联密度的氨基甲酸酯基粘合剂是形成高交联密度的三维网络的双组分聚氨酯, 如其原则上也用在基质聚合物 A) 中。高交联密度的三维网络结构尤其可通过具有 $< 1500 \text{ g/mol}$, 和特别优选 $< 1200 \text{ g/mol}$ 的数均分子量摩尔质量的组分反应获得。一个优选实例是粘合剂 8。

[0016] 优选使用异氰酸酯和异氰酸酯官能的辐射固化组分, 特别是氨基甲酸酯丙烯酸酯的混合物。合适的组合物可通过至少一种辐射固化组分与至少一种异氰酸酯官能的树脂和至少一种光引发剂的反应获得。就此而言, 特别优选的是, 如果在该辐射固化组分中含有 ≤ 5 重量%的重均分子量 < 500 的化合物和 ≥ 75 重量%的重均分子量 > 1000 的化合物, 且该异

氰酸酯官能的树脂中含有 ≤ 5 重量%的重均分子量 < 500 的化合物。

[0017] 聚烯烃基粘合剂是优选基于单体丙烯和乙烯的聚合物并通常用作热熔粘合剂。它们可以用作压敏粘合剂。可以使用其它纯C-H-基共聚单体,但相反,不适合如聚烯烃共聚物中常见的那样的添加乙酸乙烯酯。

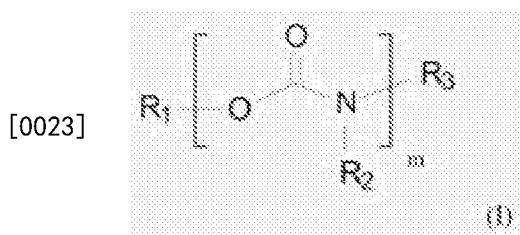
[0018] 氰基丙烯酸酯是市场上已知的“强力胶”的化学基础。其是按照阴离子机制,通常由空气湿度引发的特别快固化的反应性单组分体系。关于所用原材料和关于固化化学的另外的信息可见于Müller/Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtrohstoffen, 2009, ISBN: 978-3-86630-862-6, 2.3.2章。特别合适的氰基丙烯酸酯粘合剂是作为粘合剂17、18和20提及的实施例。

[0019] 本发明的粘合剂优选以压敏粘合剂(作为压敏胶带或-胶粘片)、热熔粘合剂(热熔体、热熔胶粘片)或作为物理、热、化学或辐射固化干燥的液体粘合剂制剂使用。

[0020] 压敏粘合剂(PSA = pressure-sensitive adhesive)是其与基底接触在施加轻微压力的情况下就已建立粘附力的永久粘性产品。该粘合过程的进行不取决于施加粘合剂(通常施加在载体材料,如离型衬纸、剥离纸或(膜-)载体上)的时间。因此,由于该工艺造成可有利地在高温下加工压敏粘合剂。进一步信息在Müller/Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtrohstoffen, 2009, ISBN: 978-3-86630-862-6, 第3章中。

[0021] 热熔粘合剂是其玻璃化转变温度或结晶点位于室温以上的非晶或半结晶聚合物。在加热至超过这一温度范围时,(在一些情况下缓慢)发生液化并获得适合粘接的粘度性能。在冷却时,随后重结晶或固化。原则上,玻璃化转变温度低于室温的高分子聚合物也可以以此方式充当热熔粘合剂。此类聚合物例如可通过分散体或物理溶液的干燥获得。进一步信息在Müller/Rath, Formulierung von Kleb- und Dichtrohstoffen, 2009, ISBN: 978-3-86630-862-6, s 1.1.2.3和1.3.1章中。

[0022] 同样优选的是,如果氟代氨基甲酸酯添加剂C)包含至少一种式(I)的化合物或由其构成



[0024] 其中 $m \geq 1$ 且 $m \leq 8$ 且 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为氢、未被取代或任选被杂原子取代的直链、支链、环状或杂环有机基团,其中基团 R_1 、 R_2 和 R_3 的至少一个优选被至少一个氟原子取代,和特别优选 R_1 是具有至少一个氟原子的有机基团。

[0025] 异氰酸酯组分a) 优选包含多异氰酸酯。可用的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的所有这样的化合物或其混合物,其每分子平均具有两个或更多个NCO官能团。它们可具有芳族、芳脂族、脂族或脂环族基础。也可以以次要量共同使用单异氰酸酯和/或含有不饱和基团的多异氰酸酯。

[0026] 例如亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及其任意异构体含量的混合物、异

氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、异构的环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和/或三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯是合适的。

[0027] 也可以使用具有氨基甲酸酯-、脲-、碳二亚胺-、酰基脲-、异氰脲酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-、噁二嗪三酮-、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪二酮结构的单体的二异氰酸酯或三异氰酸酯的衍生物。

[0028] 优选使用基于脂族和/或脂环族二异氰酸酯或三异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0029] 组分a)的多异氰酸酯特别优选是二聚或低聚的脂族和/或脂环族二异氰酸酯或三异氰酸酯。

[0030] 尤其优选的是基于HDI以及1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷或其混合物的异氰脲酸酯、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪二酮。

[0031] 作为组分a),还可以使用具有氨基甲酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-和/或酰胺基团的NCO官能预聚物。组分a)的预聚物以技术人员非常熟悉的方式通过单体、低聚或多异氰酸酯a1)与异氰酸酯反应性化合物a2)以合适的化学计量反应获得,任选使用催化剂和溶剂。

[0032] 合适的多异氰酸酯a1)包括本身为技术人员已知的所有脂族、脂环族、芳族或芳脂族二异氰酸酯和三异氰酸酯,其中它们是借助光气化还是通过无光气的方法获得是不重要的。此外,也可以使用本身为技术人员公知的较高分子量的具有下述结构的单体二异氰酸酯和/或三异氰酸酯的后续产物:氨基甲酸酯-、脲-、碳二亚胺-、酰基脲-、异氰脲酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-、噁二嗪三酮-、脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮,它们可以各自独立使用或以相互的任意混合物使用。

[0033] 可用作组分a1)的合适的单体二异氰酸酯或三异氰酸酯的实例是亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(TIN)、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯。

[0034] 作为用于构建该预聚物的异氰酸酯反应性化合物a2),优选使用OH-官能的化合物。这些类似于如下文对组分b)描述的OH官能化合物。

[0035] 脲基甲酸酯也可以与组分a1)的其它预聚物或低聚物混合使用。在这些情况下,使用具有1至3.1的官能度的OH官能化合物是有利的。在使用单官能醇时,具有3至20个碳原子的那些是优选的。

[0036] 也可以使用胺制备预聚物。合适的胺的实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二氨基环己烷、二氨基苯、二氨基联苯、双官能多胺,例如Jeffamine[®],数均摩尔质量最多10000 g/mol的胺封端的聚合物,或它们相互的任意混合物。

[0037] 为了制备含有缩二脲基团的预聚物,使过量异氰酸酯与胺反应,由此形成缩二脲基团。在这种情况下适合与上述二-、三-和多异氰酸酯反应的胺是上述种类的所有低聚或聚合的伯或仲双官能胺。实例是基于脂族胺和脂族异氰酸酯,特别是HDI和TMDI的脂族缩二脲。

[0038] 优选的预聚物是脂族异氰酸酯官能化合物和具有200至10000 g/mol的数均摩尔质量的低聚或聚合异氰酸酯反应性化合物的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲。

[0039] 上述预聚物优选具有小于2重量%,特别优选小于1.0重量%,非常特别优选小于0.5

重量%的游离单体异氰酸酯的残余含量。

[0040] 该异氰酸酯组分除上述预聚物外当然还可以以一定比例包含其它异氰酸酯组分。异氰酸酯组分a) 任选也可以以一定比例包含已与异氰酸酯反应性烯属不饱和化合物部分反应的异氰酸酯。

[0041] 上述异氰酸酯组分a) 还可以任选完全或以一定比例包含已与技术人员从涂料技术中获知的封端剂发生完全或部分反应的异氰酸酯。封端剂的实例可提及：醇、内酰胺、脞、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑类、酚、咪唑类、吡唑类以及胺，例如丁酮脞、二异丙基胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮脞、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄基胺、环戊酮羧酸乙酯或这些封端剂的任意混合物。

[0042] 作为组分b)，本身可以使用平均每分子具有至少1.5个异氰酸酯反应性基团的所有异氰酸酯反应性多官能化合物。

[0043] 异氰酸酯反应性基团在本发明范围内优选是羟基、氨基或巯基，特别优选的是羟基化合物。

[0044] 合适的异氰酸酯反应性多官能化合物的实例是聚酯-、聚醚-、聚碳酸酯-、聚(甲基)丙烯酸酯-和/或聚氨酯多元醇。

[0045] 此外，低分子量，换言之具有小于500 g/mol的分子量的短链化合物，换言之含有2至20个碳原子的脂族、芳脂族或脂环族二-、三-或多官能醇也适合作为组分b)的成分作为异氰酸酯反应性多官能化合物。

[0046] 这些可以是例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置异构的二乙基辛二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-和1,4-环己二醇、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羟基丙酸(2,2-二甲基-3-羟基丙基酯)。合适的三醇的实例是三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷或甘油。合适的更高官能的醇是双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇或山梨糖醇。

[0047] 合适的聚酯多元醇是例如以已知方式由脂族、脂环族或芳族二羧酸和/或多羧酸和/或它们的酐与OH官能度 ≥ 2 的多元醇获得的线型聚酯二醇或支化聚酯多元醇。优选的聚酯多元醇基于脂族醇与脂族和芳族酸的混合物并具有500至10000 g/mol的数均摩尔质量和1.8至6.1的官能度。

[0048] 该聚酯多元醇也可以基于天然原材料，如蓖麻油。该聚酯多元醇也可以基于内酯的均聚物或共聚物，如其优选可通过内酯和/或内酯混合物(在开环内酯聚合的范围内)，如丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯加成到羟基-官能化合物，如OH官能度 ≥ 2 的多元醇或例如上述种类的官能度大于1.8的多元醇上获得。

[0049] 此处用作起始物的多元醇的实例是具有1.8至3.1的官能度和200至4000 g/mol的数均摩尔质量的聚醚多元醇，优选的是具有1.9至2.2的官能度和500至2000 g/mol的数均摩尔质量的聚(四氢呋喃)。特别优选的加成产物是丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯， ϵ -己内酯特别优选。

[0050] 合适的聚碳酸酯多元醇可以以已知方式通过有机碳酸酯或光气与二醇或二醇混合物的反应获得。

[0051] 合适的有机碳酸酯是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二苯酯。

[0052] 合适的二醇及其混合物包含本身在聚酯部分的上下文中提及的OH官能度>2的多元醇,优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或3-甲基戊二醇,或者也可以将聚酯多元醇转化成聚碳酸酯多元醇。

[0053] 合适的聚醚多元醇是环醚在OH-或NH-官能起始物分子上的任选嵌段构建的加聚产物。

[0054] 合适的环醚的实例是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇以及它们的任意混合物。

[0055] 作为起始物,可以使用本身在聚酯多元醇的上下文中提及的OH官能度 ≥ 2 的多元醇,以及伯胺或仲胺和氨基醇。

[0056] 优选的聚醚多元醇是仅基于环氧丙烷的上述种类的那些,或基于环氧丙烷与其它1-环氧烷的无规或嵌段共聚物,其中1-环氧烷比例不高于80重量%。特别优选的是环氧丙烷均聚物以及具有氧乙烯-、氧丙烯-和/或氧丁烯单元的无规或嵌段共聚物,其中氧丙烯单元在所有氧乙烯-、氧丙烯-和氧丁烯单元的总量中的比例为至少20重量%,优选至少45重量%。氧丙烯和氧丁烯在此包括各自所有线型和支化的C3-和C4-异构体。

[0057] 作为特定的聚醚多元醇,优选使用由包含Y (Xi-H) n 类型(其中 $i = 1$ 至10且 $n = 2$ 至8)的羟基-官能的多嵌段共聚物并具有大于1500 g/mol的数均分子量的异氰酸酯反应性组分构成的那些,链段Xi各由式(X)的氧化烯单元构成,

[0058] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-$ 式(X)

[0059] 其中R是氢、烷基或芳基,其也可以被取代或被杂原子(如醚氧)中断,Y是基础起始物,链段Xi在链段Xi和Y总量中的比例为至少50重量%。

[0060] 在式(X)中,R优选是氢、甲基、丁基、己基或辛基或含有醚基团的烷基。优选的含有醚基团的烷基是基于氧化烯单元的那些。

[0061] 多嵌段共聚物Y (Xi-H) n 优选具有大于1200 g/mol,特别优选大于1950 g/mol,但优选不大于12000 g/mol,特别优选不大于8000 g/mol的数均分子量。

[0062] 优选使用的结构Y (Xi-H) n 的嵌段共聚物在大于50重量%的程度上由上述嵌段Xi构成并具有大于1200 g/mol的数均总摩尔质量。

[0063] 在基质聚合物制备中组分a)和b)的优选组合如下:

[0064] I) 丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯与具有1.8至3.1的官能度和200至4000 g/mol的数均摩尔质量的聚醚多元醇的加成产物,与基于HDI的异氰脲酸酯、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮和/或其它低聚物结合。特别优选 ϵ -己内酯与具有1.9至2.2的官能度和500至2000 g/mol(特别是600至1400 g/mol)的数均摩尔质量的聚(四氢呋喃)的加成产物,其数均总摩尔质量为800至4500 g/mol,特别是1000至3000 g/mol,与基于HDI的低聚物、异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮结合。

[0065] II) 具有500至8500 g/mol的数均摩尔质量和1.8至3.2的OH官能度、仅基于环氧丙烷的聚醚多元醇,或基于环氧丙烷和环氧乙烷的无规或嵌段共聚醇,其中环氧乙烷比例不高于60重量%,与脂族异氰酸酯官能的化合物和低聚或聚合异氰酸酯反应性化合物的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲(具有200至6000 g/mol的数均摩尔质量)结合。特别优选的是具有1800至4500 g/mol的数均摩尔质量和1.9至2.2的OH官能度的环氧丙烷均聚物,与HDI或TMDI与双官能聚醚多元醇(特别是聚丙二醇)的脲基甲酸酯(具有200至2100 g/mol的

数均摩尔质量)结合。

[0066] III) 式(I)的聚醚嵌段或-多嵌段共聚物,其中Y是纯脂族聚碳酸酯多元醇或四氢呋喃的聚合物,在每种情况中具有1.8至3.1的OH官能度和400至2000 g/mol的数均摩尔质量, $n=2$, $i=1$ 或2且R=甲基或H,具有1950至9000 g/mol的总数均摩尔质量,与脂族异氰酸酯官能的化合物和低聚或聚合的异氰酸酯反应性化合物的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲(具有200至6000 g/mol的数均摩尔质量)结合,或与基于HDI的异氰脲酸酯、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮和/或其它低聚物结合。特别优选的是式(I)的聚醚嵌段或-多嵌段共聚物,其中Y是基于1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇与碳酸二甲酯或碳酸二乙酯的纯脂族聚碳酸酯多元醇或具有1.8至2.2的OH官能度和600至1400 g/mol(特别是最多1000 g/mol)的数均摩尔质量的四氢呋喃的聚合物, $n=2$, $i=1$ 或2且R=甲基或H,其中环氧乙烷单元占Xi总量的比例不高于60重量%,与HDI或TMDI与双官能聚醚多元醇(特别是聚丙二醇)的脲基甲酸酯(具有200至2100 g/mol的数均摩尔质量)结合,与基于脂族二胺或多胺和脂族二异氰酸酯(特别是HDI和TMDI)的具有200至1400 g/mol的数均摩尔质量的缩二脲(特别也与双官能脂族异氰酸酯的其它低聚物混合)结合,与基于丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯(更特别是 ϵ -己内酯)与含有2至20个碳原子的脂族、芳脂族或脂环族二-、三-或多官能醇(特别与具有3至12个碳原子的双官能脂族醇)的加成产物的HDI或TMDI的氨基甲酸酯(具有200至3000 g/mol,特别优选1000至2000 g/mol的数均摩尔质量)(特别与双官能脂族异氰酸酯的其它低聚物混合)结合,或与基于HDI的异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或其它低聚物结合。

[0067] 交联书写单体B) 优选通过一种或多种不同的具有辐射固化基团的化合物在光化辐射的作用下的反应获得。

[0068] 具有辐射固化基团的化合物可以是如下化合物: α , β -不饱和羧酸衍生物,如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺以及乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚和含有二环戊二烯基单元的化合物,以及烯属不饱和化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烯炔,例如1-辛烯和/或1-癸烯,乙烯基酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸。

[0069] 优选的是丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0070] 非常特别优选但是,如果该书写单体B)是光化学交联的丙烯酸酯。

[0071] 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯通常指丙烯酸和甲基丙烯酸的酯。可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸对氯苯酯、甲基丙烯酸对氯苯酯、丙烯酸对溴苯酯、甲基丙烯酸对溴苯酯、丙烯酸-2,4,6-三氯苯酯、甲基丙烯酸-2,4,6-三氯苯酯、丙烯酸-2,4,6-三溴苯酯、甲基丙烯酸-2,4,6-三溴苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苄酯、甲基丙烯酸五溴苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸-2-萘基酯、甲基丙烯酸-2-萘基酯、丙烯酸-1,4-双(2-硫萘基)-2-丁基酯、甲基丙烯酸-1,4-双(2-硫萘基)-2-丁基酯、丙烷-2,2-二基双

[(2,6-二溴-4,1-亚苯)氧基(2-[[3,3,3-三-(4-氯苯基)丙酰]氧基)-丙烷-3,1-二基)氧乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、四溴双酚A二丙烯酸酯、四溴双酚A二甲基丙烯酸酯和它们的乙氧基化的类似化合物、N-咔唑基丙烯酸酯,以仅提及可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一些选择。

[0072] 优选使用具有大于1.450的折射率 n_{D20} (在405纳米波长下测量)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。特别优选使用包含至少一个芳族结构单元并具有大于1.500的折射率 n_{D20} (405纳米)的丙烯酸酯。其特别合适的实例包括基于双酚A或其衍生物的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯以及含有硫代芳基的那些丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0073] 当然也可以使用氨基甲酸酯丙烯酸酯作为具有辐射固化基团的化合物。氨基甲酸酯丙烯酸酯被理解是指另外具有至少一个氨基甲酸乙酯键的具有至少一个丙烯酸酯基团的化合物。这种化合物已知可通过使羟基-官能丙烯酸酯与异氰酸酯-官能化合物反应获得。

[0074] 氨基甲酸酯丙烯酸酯和/或氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯的实例是芳族三异氰酸酯(非常优选是三-(4-苯基异氰酸根合)硫代磷酸酯或芳族二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯的三聚物)与丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸-4-羟丁酯的加成产物;3-硫甲基苯基异氰酸酯与丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸-4-羟丁酯的加成产物;以及不饱和缩水甘油醚丙烯酸酯氨基甲酸酯(如申请W0 2008/125229 A1和EP 2 154 129中所述)或它们相互的任意混合物。

[0075] 在本发明的一个扩展方案中,提供此外包含光引发剂D)和/或催化剂E)的光聚合物薄膜。

[0076] 作为组分D),可以使用一种或多种光引发剂。所用光引发剂体系优选包含阴离子型、阳离子型或中性染料和共引发剂。实例是三苯基己基硼酸四丁铵、三苯基丁基硼酸四丁铵、三萘基丁基硼酸四丁铵、三-(4-叔丁基)苯基丁基硼酸四丁铵、三-(3-氟苯基)己基硼酸四丁铵和三-(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁铵与染料,例如染料碱性橙G(Astrazon Orange G)、亚甲蓝、新亚甲蓝、天青A、Pyrrillium I、藏红O、花青、梣花青、亮绿、结晶紫、乙基紫和硫堇的混合物。

[0077] 可以使用一种或多种催化剂E)。这些是用于加速氨基甲酸酯形成的催化剂。用于此用途的已知催化剂的实例包括辛酸锡、辛酸锌、二月桂酸二丁基锡、二甲基双[(1-氧代新癸基)氧基]锡烷、二甲酸二甲基锡、双(乙基己酸)锆、乙酰丙酮锆或叔胺,例如1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二氮杂双环壬烷、二氮杂双环十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氢-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶和三-(2-乙基己酸)单丁基锡。

[0078] 优选的是二月桂酸二丁基锡、二甲基双[(1-氧代新癸基)氧基]锡烷、二甲酸二甲基锡、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二氮杂双环壬烷、二氮杂双环十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氢-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶和三-(2-乙基己酸)单丁基锡。

[0079] 该光聚合物薄膜的其它成分可以是自由基稳定剂或其它助剂和添加剂,如增塑剂。

[0080] 自由基稳定剂的合适的实例是例如“Methoden der organischen Chemie”(Houben-Weyl),第4版,第XIV/1卷,第433页及其后,Georg Thieme Verlag,Stuttgart 1961中描述的抑制剂和抗氧化剂。合适的物质类别是例如酚,例如2,6-二-叔丁

基-4-甲基苯酚、甲酚、氢醌、苄基醇,如二苯甲醇,任选以及醌,例如2,5-二-叔丁基醌,任选以及芳胺,如二异丙基胺或吩噻嗪。

[0081] 优选的是2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、吩噻嗪、对甲氧基苯酚、2-甲氧基-对-氢醌和二苯甲醇。

[0082] 全息图特别可以曝光到该光聚合物薄膜中。可以通过适当的曝光方法制造用于在整个可见光范围和近UV范围(300 - 800nm)内的光学用途的全息图。视觉全息图包括可通过技术人员已知的方法记录的所有全息图;它们尤其包括同轴(Gabor)全息图、离轴全息图、全孔径转移全息图、白光透射全息图(“彩虹全息图”)、丹尼苏克(Denisyuk)全息图、离轴反射全息图、边缘照明全息图以及全息立体图;优选的是反射全息图、丹尼苏克全息图和透射全息图。优选的是光学元件,如透镜、镜子、偏转镜、滤光器、漫射屏、衍射元件、光导体、波导管(waveguides)、投影屏和/或掩模。这些光学元件常常根据全息图如何曝光和全息图的尺寸表现出频率选择性。

[0083] 根据另一优选实施方案,提供具有3至100微米,优选10至75微米,和特别优选15至55微米范围的厚度的粘合剂层。

[0084] 该粘合剂层还优选全面积地与该光聚合物薄膜粘接。

[0085] 本发明的层复合材料还可包含其它层。例如,该粘合剂层可以可分开地与所述粘合剂层粘接。该层复合材料也可以具有第二粘合剂层。在这种情况下,这两个粘合剂层尤其与所述光聚合物薄膜的相对面粘接。

[0086] 可以特别用层压装置或通过辊对辊法将粘合剂层施加到光聚合物薄膜上。

[0087] 可以通过转移法或以液体粘合剂形式施加该粘合剂层。

[0088] 在液体施加的情况下,该制剂可以由一种或多种组分构成,它们可以在施加前通过合适的技术混合。关于施加到光聚合物薄膜上的程序,技术人员已知的所有各种常见技术都合适,如特别是刮刀涂布、浇注、印刷、丝网印刷、喷涂、经喷嘴施加微滴或条带、喷射或喷墨印刷。优选合适的是经喷嘴施加微滴或条带、刮刀涂布、喷涂、印刷法,和特别是丝网印刷,以及狭缝喷嘴。根据粘合剂,合适的干燥参数是可行的(物理、热干燥、蒸发、用于辐射固化的紫外线、借助大气氧固化)。干燥或固化可以完全与光聚合物薄膜和与粘合剂基底接触进行,或在(部分)固化的形式下,仅与这两个基底之一(光聚合物层或粘合剂基底)接触,随后完全接触。

[0089] 在处理非液体化学品时或在要精确设定粘合剂层的厚度时,粘合剂层转移法尤其合适。在此,在预备步骤中,将粘合剂层施加到可剥离基底上并任选用另一可剥离层压膜保护。在该粘合剂层转移法中,然后除去层压膜并将该粘合剂直接层压到光聚合物薄膜上。粘合剂基底可以保留在产品中;在另一情况中,其在该层构造用于最终用途之前充当转移基底。

[0090] 该粘合剂层当然也可以通过液体施加法或通过粘合剂层转移法施加到待粘合的基底上。合适的基底是纸、热塑性塑料、热固性塑料、金属、玻璃、木材和上漆、涂装、层压或印刷的基底等。在此可以有利地预处理基底。此类处理的实例包括用溶剂化学预处理以预先清洁如脱脂、物理预处理如等离子体处理或电晕处理、辐射活化、沉积或施加增粘层。

[0091] 根据本发明的另一优选实施方案中,可将全息图曝光到该光聚合物薄膜中。该全息图可以是根据技术人员已知的方法记录的任意的全息体全息图。这些尤其包括单色曝光

的或使用具有不同发射波长的多个激光器生成的下列种类的全息图：多色或全彩色反射全息图、同轴 (Gabor) 全息图、离轴全息图、全孔径转移全息图、白光透射全息图 (“彩虹全息图”)、李普曼全息图、丹尼苏克全息图、离轴反射全息图、边缘照明全息图以及全息立体图。

[0092] 该全息图的可能的光学功能对应于光学元件，如透镜、镜子、偏转镜、滤光器、漫射屏 (具有和没有有限视野区 (eye box))、衍射元件、光导体、波导管 (waveguides)、投影屏、掩模，用于光谱色分割、波导和光导以及光整形的光学棱镜的光学功能。这些光学元件常常根据全息图如何曝光和全息图的尺寸表现出频率选择性。此外，使用本发明的层构造，可以制造全息图像或再现，例如用于个人肖像、安全文件中的生物表现，或通常用于广告、安全标签、品牌保护、产品品牌、标签、设计元素、装饰、图例、采集卡、图片等的图像或图像结构，以及能够显示数字数据的图像，尤其也与上述产品结合。全息图像可提供三维图像的印象，或可以根据从什么角度照射和用什么光源 (包括移动光源) 照射等表现图像序列、短片或许多不同的物体。基于这些各式各样的设计可能性，全息图，特别是体全息图是用于上述用途的有吸引力的技术解决方案。

[0093] 在每种产品中，一般而言，本发明的层复合材料可以与全息用途整合。其优选结合到芯片卡或身份证件中。还优选用作产品保护标签、用作标签、以条带或窗口形式用在钞票中。还优选根据所述层构造将全息光学元件集成到显示器之类的构造中。此外，可以使用 (黑色) 背景膜将 3D 全息图粘贴到本发明的层复合材料中，而在该全息图中没有任何色移。

[0094] 本发明还提供本发明的层复合材料用于制造芯片卡、身份证件或 3D 图像；作为产品保护标签；作为标签；以条带或窗口形式在钞票中；或作为显示器中的全息光学元件的用途。

附图说明

[0095] 图1显示用于在633纳米和532纳米波长下测试全息性质的测量装置。

[0096] 图2显示在图1下记录的全息图的椭圆形。

[0097] 图3显示对于不同粘合剂，通过ATR-IR测量获得的差异光谱的评估，以及添加剂1的对比光谱。

具体实施方式

[0098] 实施例：

[0099] 下面使用实施例详细说明本发明。

[0100] 方法：

[0101] 固体含量或固含量：

[0102] 测定未涂布的罐盖和回形针的皮重。然后初始称出大约1克待研究的样品并使用适当弯曲的回形针均匀分布在罐盖中。为了测量，回形针留在样品中。测定初始重量，接着在实验室烘箱中在125°C下加热1小时，此后确定最终重量。根据下列公式测定固含量：最终重量 [g] * 100 / 初始重量 [g] = 固体的重量%。

[0103] 异氰酸酯含量

[0104] 根据DIN EN ISO 11909测定所给出的NCO值 (异氰酸酯含量)。

[0105] 光聚合物干膜厚度的测量

[0106] 使用市售白光干涉仪,例如来自Ingenieurbüro Fuchs的仪器FTM-Lite NIR层厚度仪器测定物理层厚度。

[0107] 层厚度的测定原则上基于薄层上的干涉现象。在此,已在不同光学密度的两个界面上反射的光波叠加。反射的分光束的未受干扰的叠加随后造成在白色连续光源(例如卤素灯)的光谱中的周期性增亮和消光。这种叠加被技术人员称作干涉。测量并数学评价这些干涉光谱。

[0108] 用于测定差异光谱的ATR-IR测量

[0109] 制造用于测量的液体粘合剂的试样。为此在玻璃板上用螺旋刮刀或箱形刮刀(Kastenraker)施加20微米干燥厚度的薄膜,并如章节“粘合剂层的施加”中所述般固化该粘合剂。将所用转移粘胶带(从制造商处获得的形式)施加到测量元件上。

[0110] 使用来自BrukerOptik GmbH, Ettlingen, 德国的ALPHA FT-IR光谱仪,其具有由ZnSe制成的ATR(衰减全反射)测量元件。在550至4000 cm^{-1} 波数范围内以4 cm^{-1} 的分辨率记录光谱。

[0111] 如上所述,在粘合剂层上记录ATR-IR光谱,此后将氟代氨基甲酸酯添加剂1逐滴施加到粘合剂层的自由顶面上,以完全润湿位于ATR测量元件上的区域。为了监测添加剂1在粘合剂层中的扩散,经足够的时期以1、3和5天的预定时间间隔记录粘合剂层的IR光谱。

[0112] 通过从1、3和5天后获得的粘合剂膜的光谱中减去测量开始时记录的该粘合剂膜的光谱,获得所选差异光谱。在一些情况下,出于实验原因,在仅3天后就已结束测量。

[0113] 为了确保差异峰实际上确实来自添加剂1的扩散和为了评估该添加剂在粘合剂层底面上的浓度,将该差异光谱与氟代氨基甲酸酯添加剂1的红外光谱进行比较。

[0114] 为制造光聚合物薄膜使用的原料:

[0115] 聚氨酯基质聚合物A): 得自Desmodur® N 3900(多异氰酸酯a), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的产品,基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮的比例为至少30%,NCO含量:23.5%和多元醇1(多元醇b))。

[0116] 多元醇1: Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品;下面描述其制备。

[0117] 书写单体1: Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品;下面描述其制备。

[0118] 书写单体2: Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品;下面描述其制备。

[0119] 添加剂1: Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品;下面描述其制备。

[0120] 光引发剂1: 新亚甲蓝0.20%、藏红O 0.10%和染料碱性橙G 0.10%,含CGI 909 (BASF SE, Basle, 瑞士的产品)1.5%,作物溶解在N-乙基吡咯烷酮(NEP)中的溶液,NEP比例3.5%。

[0121] 催化剂1: Fomrez® UL28 0.5%,氨基甲酸酯化催化剂,二甲基双[(1-氧代新癸基)氧基]锡烷,Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA的商品(作为在N-乙基吡咯烷酮中的10%的溶液使用)。

[0122] 催化剂2: Fascat 4102,三-(2-乙基己酸)单丁基锡,Arkema GmbH, Düsseldorf,

德国的产品。

[0123] Byk® 310(来自BYK-Chemie GmbH, Wesel, 德国的有机硅基表面添加剂,在二甲苯中的25%的溶液)0.3%。

[0124] 基底1: Makrofol DE 1-1 CC 175 µm (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国)。

[0125] 基底2: 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜, 36 µm, Hostaphan® RNK, 来自Mitsubishi Chemicals, 德国。

[0126] 基底3: Makrofol DE 1-1 CC 125 µm (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国)。

[0127] 组分的制备:

[0128] 多元醇1:

[0129] 在1升烧瓶中预先置入0.18克辛酸锡、374.8克ε-己内酯和374.8克双官能聚四氢呋喃聚醚多元醇(当量重量500 g/mol OH)并加热至120℃,使该混合物保持在此温度下直至固含量(非挥发性成分的比例)为99.5重量%或更高。然后冷却并获得蜡质固体形式的产物。

[0130] 书写单体1 (硫代磷酸基三(氧基-4,1-亚苯基亚氨基羰氧基乙烷-2,1-二基)三丙烯酸酯):

[0131] 在500毫升圆底烧瓶中,先引入0.1克2,6-二-叔丁基-4-甲基酚、0.05克二月桂酸二丁基锡(Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)以及和213.07克三(对异氰酸酯根合苯基)硫代磷酸酯在乙酸乙酯中的27%浓度溶液(Desmodur RFE, Bayer MaterialScience AG的产品)并加热至60℃。此后,逐滴加入42.37克丙烯酸-2-羟乙酯并使该混合物继续保持在60℃直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。此后,进行冷却并在真空中完全除去乙酸乙酯。获得作为半结晶固体的产物。

[0132] 书写单体2 2-([3-(甲基硫烷基)苯基]氨基甲酰基)氧基)乙基丙-2-烯酸酯:

[0133] 在100毫升圆底烧瓶中,先引入0.02克2,6-二-叔丁基-4-甲基酚、0.01克Desmorapid® Z、11.7克3-(甲基硫代)苯基异氰酸酯并加热至60℃。此后,逐滴加入8.2克丙烯酸-2-羟乙酯并使该混合物继续保持在60℃直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。然后进行冷却。获得浅黄色液体形式的产物。

[0134] 添加剂1 (双(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)双氨基甲酸酯):

[0135] 在2000毫升圆底烧瓶中预先放入0.02克Desmorapid® Z和3.60克2,4,4-三甲基己烷1,6-二异氰酸酯(TMDI)并加热至70℃。然后逐滴加入11.39克2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚-1-醇并使该混合物继续保持在70℃下直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。然后冷却。获得无色油状的产物。

[0136] 光聚合物薄膜的制造:

[0137] 光聚合物薄膜1:

[0138] 16.57克多元醇1在暗处相继与7.50克书写单体1、7.50克书写单体2和12.50克添加剂1,然后0.050克催化剂1和0.15克Byk® 310,最后与0.75克CGI 909、0.10克新亚甲蓝(四苯基硼酸盐的形式)、0.050克藏红O(四苯基硼酸盐的形式)和0.050克染料碱性橙G(四

苯基硼酸盐的形式)在1.705克N-乙基吡咯烷酮中的溶液(统称为光引发剂1)混合,由此得到清澈溶液。然后在30℃下加入3.070克组分a)并重新混合。然后将所得液体组合物施加到基底1上并在80℃下干燥4.5分钟。干膜厚度:16微米。

[0139] 光聚合物薄膜2:

[0140] 16.57克多元醇1在暗处相继与7.50克书写单体1、7.50克书写单体2和12.50克添加剂1,然后0.050克催化剂1和0.15克Byk® 310,最后与0.75克CGI 909、0.10克新亚甲蓝(四苯基硼酸盐的形式)、0.050克藏红0(四苯基硼酸盐的形式)和0.050克染料碱性橙G(四苯基硼酸盐的形式)在1.705克N-乙基吡咯烷酮中的溶液(统称为光引发剂1)混合,由此得到清澈溶液。然后在30℃下加入3.070克组分a)并重新混合。然后将所得液体组合物施加到基底2上并在80℃下干燥4.5分钟。干膜厚度:23微米。

[0141] 光聚合物薄膜3:

[0142] 6.63克多元醇1在暗处相继与3.50克书写单体1、3.50克书写单体2和4.00克添加剂1,然后0.020克催化剂1和0.060克Byk® 310,最后与0.30克CGI 909、0.40克新亚甲蓝(十二烷基苯磺酸盐的形式)、0.020克藏红0(十二烷基苯磺酸盐的形式)和0.020克染料碱性橙G(十二烷基苯磺酸盐的形式)在0.682克N-乙基吡咯烷酮中的溶液(统称为光引发剂1)混合,由此得到清澈溶液。然后在30℃下加入1.228克组分a)并重新混合。然后将所得液体组合物施加到基底2上并在80℃下干燥4.5分钟。干膜厚度:15.5微米。

[0143] 光聚合物薄膜4:

[0144] 6.63克多元醇1在暗处相继与3.50克书写单体1、3.50克书写单体2和4.00克添加剂1,然后0.020克催化剂1和0.060克Byk® 310,最后与0.30克CGI 909、0.40克新亚甲蓝(十二烷基苯磺酸盐的形式)、0.020克藏红0(十二烷基苯磺酸盐的形式)和0.020克染料碱性橙G(十二烷基苯磺酸盐的形式)在0.682克N-乙基吡咯烷酮中的溶液(统称为光引发剂1)混合,由此得到清澈溶液。然后在30℃下加入1.228克组分a)并重新混合。然后将所得液体组合物施加到基底1上并在80℃下干燥4.5分钟。干膜厚度:17微米。

[0145] 光聚合物薄膜5:

[0146] 397.2克多元醇1在暗处相继与195.0克书写单体1、195.0克书写单体2和270.0克添加剂1,然后0.84克催化剂2和3.60克Byk® 310,最后与18.0克CGI 909、2.4克新亚甲蓝(十二烷基苯磺酸盐的形式)、1.2克藏红0(十二烷基苯磺酸盐的形式)和1.2克染料碱性橙G(十二烷基苯磺酸盐的形式)在42.0克N-乙基吡咯烷酮中的溶液(统称为光引发剂1)混合,由此得到清澈溶液。然后在30℃下加入73.57克组分a)并重新混合。然后将所得液体组合物施加到基底1上并在80℃下干燥4.5分钟。干膜厚度:23微米。

[0147] 光聚合物薄膜的全息曝光:

[0148] 借助根据图1的测量装置将全息图曝光在光聚合物薄膜中。所涉全息图是具有633纳米或532纳米激光波长的单色全息图。为此,在暗处切下薄膜片段,除去层压膜,并将这些薄膜——光聚合物面朝下——无气泡地层压到尺寸为50 x 75毫米且厚度为1毫米的玻璃板上。所用玻璃板是来自Schott AG, Mainz, 德国的Corning玻璃板。

[0149] 借助光学扩张透镜(AF)和位于快门S后的准直透镜(CL)使激光束(发射波长633纳米或532纳米)扩张至~ 3 - 4厘米直径。扩张激光束的直径由打开的快门的孔径给定。有意识地注意到扩张激光束的不均匀强度分布。因此边缘强度PR为扩张激光束中心的强度PZ的

大约仅一半。P在此被理解为是功率/面积。该扩张激光束首先经过倾斜于该光束放置并充当剪切板(SP)的玻璃板。借助由SP的两个玻璃表面反射生成的向上反射的干涉图中可以看出该激光器是否以单模式稳定发射。在这种情况下,在位于SP上方的亚光玻璃板上可看见明暗条纹的图案。只有在发射为单模式的情况下才能进行全息曝光。在DPSS激光器的情况下,可通过调节泵电流实现单模式。扩张光束经过倾斜大约 15° 放置的光聚合物薄膜(P),这一部分形成参考光束,用以随后被平行于P布置的物体(O)又反射回P中。这一部分随后形成丹尼苏克布置的信号光束。

[0150] 信号光束和参考光束在P中的干涉在光聚合物薄膜中产生全息图。O由被白纸覆盖的金属板构成,其中纸面朝向P。在纸上有由黑线生成的方网格。方格的边长为0.5厘米。在P的全息曝光时,这一网格成像在该全息图中。

[0151] 通过S的打开时间t调节平均曝光剂量 E_{ave} 。因此,在固定的激光强度I下,t代表与 E_{ave} 成比例的变量。由于该扩张激光束具有不均匀的(钟形)强度分布,局部剂量E变化以在P中生成全息图。与P和O相对于光轴的倾斜位置一起,这导致记录的全息图具有椭圆形。这显示在图2中。

[0152] 由于O是漫反射体,通过用点光源(例如手电筒或LED灯)照射,容易重构该全息图。

[0153] 在曝光全息图后,将该光聚合物薄膜进一步层压到玻璃上并在紫外线辐射下漂白。为此,从具有耐光包装的铝袋中将样品放在UV装置的传送带上,玻璃面朝上,并在标称功率密度为 80 W/cm^2 的型号Fusion UV 558434 KR 85的灯下方用2.5米/分钟的带速度曝光两次,该光聚合物上的能量密度为大约 2 J/cm^2 。

[0154] 为制造粘合剂层使用的粘合剂产品:

[0155] 粘合剂1是来自Aslan, Schwarz GmbH & Co. KG, Overath, 德国的产品代码为C 114的胶带(类型:丙烯酸酯基压敏胶带)。

[0156] 粘合剂2是来自3M Deutschland GmbH, Neuss, 德国的产品代码为Scotch K 9485的转移粘胶带(类型:基于改性丙烯酸酯的压敏胶带)。

[0157] 粘合剂3是来自3M Deutschland GmbH, Neuss, 德国的产品代码为Scotch 9482 PC的转移粘胶带(类型:基于改性丙烯酸酯的压敏胶带)。

[0158] 粘合剂4是来自LANXESS Deutschland GmbH的Levameit® 700(类型:基于聚(乙烯-共聚-乙酸乙烯酯)的热熔粘合剂)。

[0159] 粘合剂5是来自Epurex Films GmbH & Co. KG, Walsrode, 德国的Platilon HU2(类型:基于热塑性聚氨酯的熔体片)。

[0160] 粘合剂6是CoPET VA 334 080/09 - 来自Epurex Films GmbH & Co. KG, Walsrode, 德国的实验产品(类型:基于共聚酯的熔体片)。

[0161] 粘合剂7是来自CarTell UK Ltd., Corby, United Kingdom的MXCur 350(类型:基于丙烯酸酯的UV固化液体粘合剂)。

[0162] 粘合剂8是来自Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA, Everberg, Belgium的Araldite 2026 A(基于聚氨酯的双组分液体粘合剂)。

[0163] 粘合剂9是来自nolax AG, Sempach-Station, 瑞士的产品代码为S11.628的胶带(类型:橡胶基压敏胶带)。

[0164] 粘合剂10是来自VITO Irmén GmbH & Co. KG, Remagen, 德国的产品代码为Vito

4050的转移粘胶带(类型:基于橡胶的压敏胶带)。

[0165] 粘合剂11是来自AF Adhäsive Formteile GmbH, Pfinztal, 德国的产品代码为AF 24.449的胶带(类型:有机硅基压敏胶带)。

[0166] 粘合剂12是来自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品, Dispercoll C VP LS 2372-1, 基于氯丁二烯的液体粘合剂分散体。

[0167] 粘合剂13是90重量% Desmolux U 100和10重量% Desmolux VP LS 2396的混合物, 基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的液体粘合剂, 来自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的实验产品。

[0168] 粘合剂14是来自3M, St. Paul (Minnesota), USA的产品代码为E5016C-DACH的转移粘胶带(类型:基于合成橡胶的压敏胶带)。

[0169] 粘合剂15是来自BASF SE, Ludwigshafen, 德国的Oppanol® B 15 SFN(类型:基于聚(异丁烯)的热熔粘合剂)。

[0170] 粘合剂16是来自Bühnen GmbH & Co. KG, Bremen, 德国的产品代码为D41544的热熔粘合剂(类型:基于聚烯烃的热熔粘合剂)。

[0171] 粘合剂17是来自Wekem GmbH, Werne, 德国的WK-20(类型:基于氰基丙烯酸酯的液体粘合剂)。

[0172] 粘合剂18是来自Cyberbond Europe GmbH, Wunstorf, 德国的Cyberbond 2006(类型:基于氰基丙烯酸酯的液体粘合剂)。

[0173] 粘合剂19是59.3重量% Desmodur N 3800和40.7重量% Desmophen 1100的混合物, 基于双组分聚氨酯的液体粘合剂, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的商品。

[0174] 粘合剂20是来自Parker Hannifin GmbH, Pleidelsheim, 德国的Parker IA 25(类型:基于氰基丙烯酸酯的液体粘合剂)。

[0175] 粘合剂层的施加:

[0176] 将不同粘合剂层施加到曝光的光聚合物薄膜上。使用下述方法:

[0177] i) 与粘合剂/胶粘片直接粘接, 借手动辊或用手施加。

[0178] ii) 将液体粘合剂混合物层施加到基底(光聚合物薄膜将与该基底接合)上。此后立即将光聚合物薄膜施加到该粘合剂层上, 在高温下和/或借助UV辐射进行干燥/固化。可以通过用手动刮刀或用自动刮刀涂铺进行施加。

[0179] iii) 将液体粘合剂混合物施加到要实现粘合的面积/片材上; 在80℃下干燥。可以通过用手动刮刀或用自动刮刀涂铺进行施加。在干燥后, 使该光聚合物层与具有合适的压力/温度的层压装置或压机接触, 并加压。

[0180] iv) 使用辊层压机或压机, 在适当压力下, 在高温下直接粘合到胶粘片上。

[0181] 在粘合后, 在室温下储存7天和在60℃下储存3天后, 在通过单色LED(红、绿、蓝)、白光LED或卤素灯的适当照射下, 用肉眼评估全息图中的颜色变化。

[0182]

实施例	粘合剂	施加方法	色移	ATR-IR测量, 吸收光谱随时间的变化
V1	1	i)	是	—
V2	2	i)	是	是

V3	3	i)	是	是
V4	4	iii)	是	-
V5	5	iv)	是	-
V6	7	ii)	是	-
V7	19	ii)	是	是
1	6	iv)	否	-
2	8	ii)	否	否
3	9	i)	否	-
4	10	i)	否	否
5	11	i)	否	-
6	12	iii)	否	-
7	13	ii)	否	否
8	14	i)	否	-
9	15	iii)	否	否
10	16	iii)	否	否
11	17	ii)	否	-
12	18	ii)	否	-
13	20	ii)	否	否

[0183] 实施例1至13的本发明的层复合材料没有表现出大于20纳米的任何波长偏移;换言之,没有观察到色移。相反,在对比例V1至V7的层复合材料的情况下,观察到明显的色移。

[0184] 在本发明的层复合材料中,粘合剂层充当氟代氨基甲酸酯添加剂C)的扩散屏障。这通过相应的示例性ATR-IR测量证实。

[0185] 图3显示所得差异光谱。在本发明的粘合剂层的情况下,在测量持续期内在差异光谱中没有> 3.2%的吸光度变化的峰。

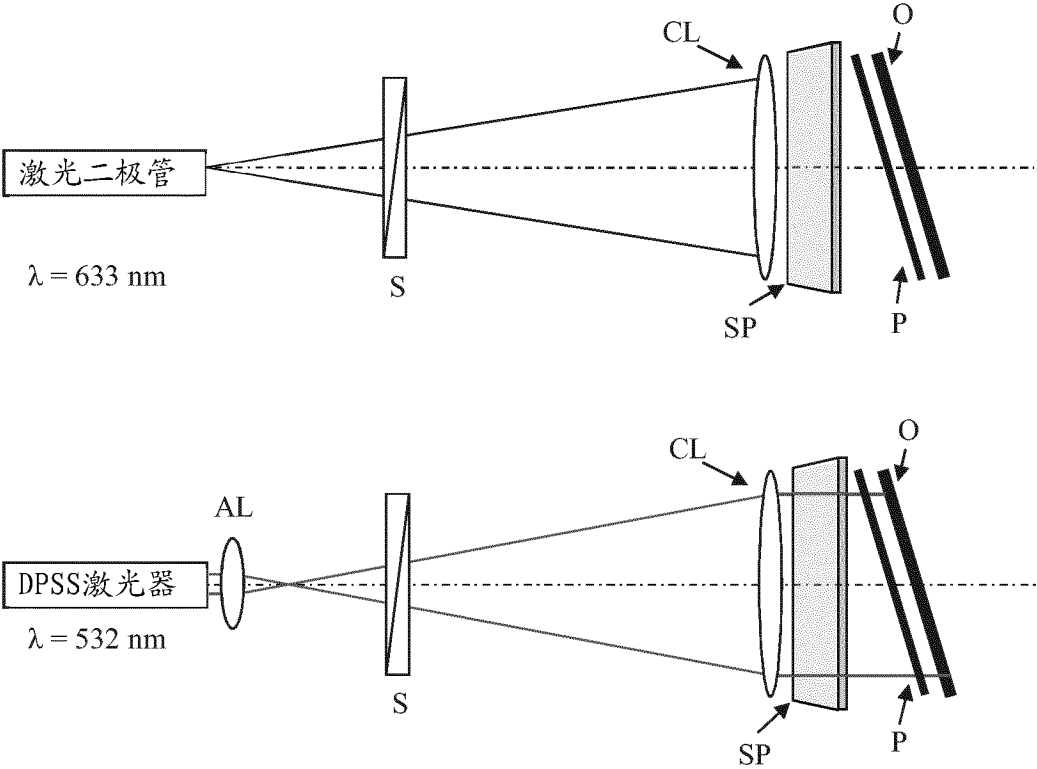


图 1

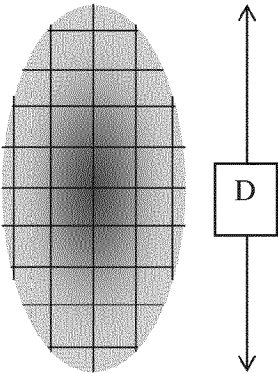


图 2

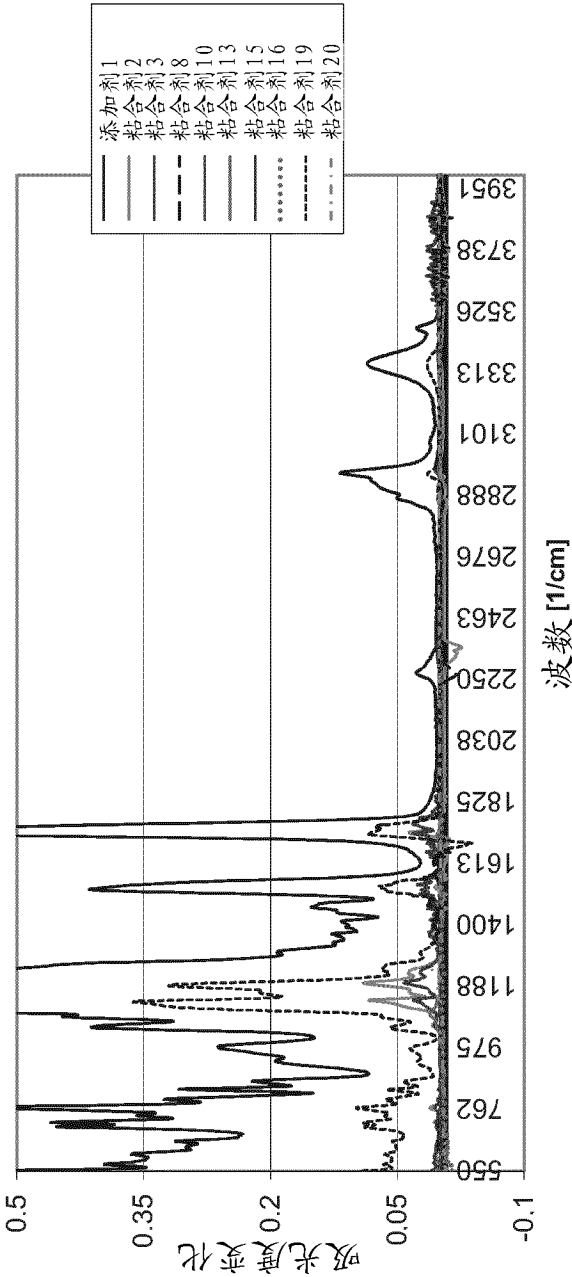


图 3