



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월13일
(11) 등록번호 10-2089118
(24) 등록일자 2020년03월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B42D 25/328 (2014.01) B42D 25/387 (2014.01)
B42D 25/455 (2014.01) G03H 1/00 (2006.01)
G03H 1/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B42D 25/328 (2015.01)
B42D 25/387 (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7003895
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월15일
심사청구일자 2018년08월14일
- (85) 번역문제출일자 2015년02월13일
- (65) 공개번호 10-2015-0047487
- (43) 공개일자 2015년05월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/067075
- (87) 국제공개번호 WO 2014/029686
국제공개일자 2014년02월27일
- (30) 우선권주장
12181440.4 2012년08월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
EP02317511 A1*
JP3440334 B2*
US04304809 A*
US07316422 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
치오바라스, 게오르기오스
독일 42275 부페르탈 라우어 베르트 27
푸트라이너, 하인츠
독일 47800 크레펠트 베텔슈트라세 39
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

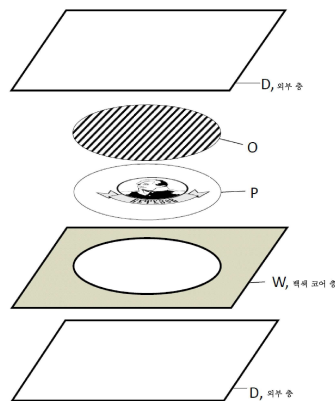
심사관 : 백남균

(54) 발명의 명칭 홀로그램을 갖는 시각적으로 변화가능한 윈도우를 함유하는 보안 문서 및/또는 중요 문서

(57) 요약

본 발명은 신규 보안 요소로서 시각적으로 변화가능한 윈도우 내에 홀로그램을 갖는 보안 문서 및/또는 중요 문서, 및 또한 그를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B42D 25/455 (2015.01)
G03H 1/0011 (2013.01)
G03H 1/0248 (2013.01)
G03H 1/0256 (2013.01)
B42D 2033/04 (2013.01)
B42D 2033/08 (2013.01)
B42D 2033/30 (2013.01)
G03H 2250/33 (2013.01)
G03H 2260/12 (2013.01)

(72) 발명자

플란켄, 키라

독일 47547 고흐 훔머-다이히 125

얀케, 슈테판

독일 41379 브뤼헨 슈티그슈트라쎄 56

바이저, 마르크-슈테판

독일 51377 레버쿠젠 앵슈텐베르거 베크 17

패케, 토마스

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 슈트라쎄 16

명세서

청구범위

청구항 1

다층 어셈블리로부터 형성된 적어도 하나의 윈도우를 포함하며, 다층 어셈블리가

- 적어도 하나의 광중합체를 포함하고 적어도 하나의 홀로그램 (H)을 포함하는 적어도 하나의 층 (P) 및
- 열 또는 조사에 의해 불투명해지는 적어도 하나의 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)을 가지며,

투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)이 적어도 하나의 광색성 또는 열변색성 물질 또는 조성물을 포함하는 적어도 하나의 투명 열가소성 폴리우레탄의 층이고,

층 (P)에서의 광중합체가 폴리올 성분, 폴리이소시아네이트 성분, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하는 광중합체 배합물로부터 제조된 광중합체인 것을 특징으로 하는, 보안 및/또는 중요 문서(document).

청구항 2

제1항에 있어서, 홀로그램 (H)이 체적 홀로그램, 또는 반사 홀로그램인 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)이 적어도 하나의 광색성 안료 또는 적어도 하나의 광색성 염료를 포함하는 적어도 하나의 투명 열가소성 물질의 층인 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서

청구항 4

삭제

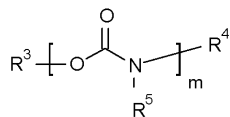
청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 광중합체 배합물이 첨가제, 또는 하기 화학식 III에 따른 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

<화학식 III>



상기 식에서, $m \geq 1$ 이며 $m \leq 8$ 이고, R^3 , R^4 및 R^5 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이고, 이는 비치환되거나 또는 다르게는 헤테로원자에 의해 임의로 치환되거나, 라디칼 R^3 , R^4 및 R^5 중 적어도 1개는 적어도 하나의 플루오린 원자에 의해 치환되거나, 또는 R^3 은 적어도 하나의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 광중합체 배합물에서의 기록 단량체가 적어도 하나의 일관능성 및/또는 하나의 다

관능성 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 신원 확인의 문서, 또는 ID 카드인 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 윈도우가 보안 및/또는 중요 문서에, 문서의 나머지 내부 부분 및 윈도우가 적어도 2개의 투명 외부 층들 사이에 위치하고 이들 층은 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하며 각각이 전체 문서를 2차원적으로 덮는 방식으로 도입되는 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 윈도우가, 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하며 층 (O)로부터 이격되는 층 (P)의 측면에 위치하는 적어도 하나의 추가의 투명 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 윈도우가 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 적어도 2개의 추가의 투명 층을 포함하고, 여기서 한 층은 층 (O)로부터 이격되는 층 (P)의 측면에 위치하고, 다른 층은 층 (P)로부터 이격되는 층 (O)의 측면에 위치하는 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 외부 층들 및 윈도우의 다층 어셈블리에서 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 추가의 투명 층이 적어도 하나의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함하는 층인 것을 특징으로 하는 보안 및/또는 중요 문서.

청구항 13

- a) 리세스를 보안 및/또는 중요 문서의 단일층 또는 다층 본체에 도입하고,
 - b) 리세스에, 리세스에 정합하도록 절단되며
 - 적어도 하나의 광중합체를 포함하고 적어도 하나의 홀로그램 (H)을 포함하는 적어도 하나의 층 (P), 및
 - 열 또는 조사에 의해 불투명해지는 적어도 하나의 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)을 포함하는 다층 어셈블리를 도입하고,
 - c) b)에 따라 얻어진 배열체를, 2차원적으로 적어도 동일한 크기이고 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 적어도 2개의 투명 필름들 사이에 위치시키고,
 - d) c)에 따라 얻어진 배열체를 적층하는 것
- 을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 청구된 바와 같은 보안 및/또는 중요 문서를 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, b)에서 리세스에 도입된 다층 어셈블리가 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 적어도 하나의 추가의 투명 층 (S)을 더 포함하고,

- 광중합체 배합물로부터, 층 (S)을 형성하는 기재 필름에 층 (P)을 적용하고,
- 홀로그램 (H)을 이 층 (P)에 도입시키고,
- 후속적으로 층 (P) 상에 중합체 필름을 위치시켜 층 (O)를 생성하고,
- 임의로, 층 (O)를 생성하기 위한 중합체 필름 상에 추가의 투명 중합체 필름을 위치시켜 추가의 투명 층을 생성하고,

- 생성된 필름 스택을 적층시켜 다층 어셈블리를 형성하고,

후속적으로, 적층체로부터, 리세스에 정합하는 부분을 편칭하거나 또는 절단하는 것에 의해 제조되는 것임을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혁신적 보안 요소로서 시각적으로 전환가능한 윈도우 내에 홀로그램을 갖는 보안 및/또는 중요 문서, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보안 및/또는 중요 문서, 보다 특히 신원 확인의 문서 (ID 문서)의 시장에서, 사용되는 보안 기능의 지속적인 개선에 대한 요구, 및 또한 잠재적 위조범보다 항상 한 발 앞서있기 위한 새로운 보안 기능의 개발에 대한 요구가 존재한다. 보안 기능은 위조가 기술적으로 어렵고 순수하게 시각적 측면에서 확인하기 매우 용이해야 한다.

[0003] 플라스틱-기재의 보안 및/또는 중요 문서, 보다 특히 신원 확인의 문서, 예컨대 ID 카드는, 바람직하게는 예를 들어 요즘에는 신원 확인 기능을 교체할 목적으로 층 구조를 나중에 분리하는 것을 방지하기 위해, 접착 층의 사용 없이, 고온 및 고압에서의 적층에 의해, 다층 어셈블리 형태로 제조된다. 상응하는 보안 기능부가 적층 작업 전에 또는 중에 이들 다층 어셈블리에 도입되며, 결과적으로 파괴를 겪지 않고 적층 작업의 파라미터를 견디는 종류여야 한다. 또한, 보안 기능부는 파괴하지 않고도 어셈블리를 나중에 개방할 수 있도록 할 수 있는 약한 지점을 다층 어셈블리에 도입하지 않아야 한다.

[0004] 보안 및/또는 중요 문서의 보안 기능부는 전형적으로 3개의 보안 등급으로 나누어진다:

[0005] - 등급 1 보안 기능부는 추가의 보조 수단의 사용 없이, 순수하게 시각적으로 인지가 가능한 것들이다.

[0006] - 등급 2 보안 기능부는 가시적으로 되기 위해 보조 수단 (예컨대 예를 들어, 확대경, 광학 필터, 판독 장치 등)이 요구되는 것들이다.

[0007] - 등급 3 보안 기능부는 단지 실험실에서만, 법의학 방법에 의해 확인될 수 있는 것들이다. 이 분석은 보통 문서의 적어도 부분적 파괴를 수반한다.

[0008] 등급 1 보안 기능부는 신속하게 인지될 수 있는 반면, 제한된 비용과 노력으로도 적절한 위조가 이루어질 수 있다는 점에서 불리하다.

[0009] 등급 3 보안 기능부는 매우 높은 비용과 노력이 있어야만 위조가능하지만, 그의 확인을 위해서 보안 문서의 적어도 부분적 파괴가 일반적으로 불가피하다.

[0010] 따라서, 적어도 부분적으로 등급 2에 할당될 수 있는 보안 기능부가 상기 언급된 단점을 갖지 않기 때문에 이들 기능에 대한 꾸준히 증가하는 요구가 존재한다.

[0011] 보안 및/또는 중요 문서에서 홀로그램의 사용은 수년 동안 이들 문서의 위조방지성을 증가시키는 인기있는 수단이었다. 여기서 홀로그램은 전형적으로 고온 엠보싱에 의해 문서에 접착된다. 대부분, 사용되는 홀로그램은 열-활성 접착제가 그의 반대 표면에 제공되는 엠보싱된 홀로그램이다. 고온 엠보싱 작업 동안, 접착제는 엠보싱 다이의 열에 의해 활성화되고, 홀로그램은 문서에 결합된 다음, 그의 백킹 필름으로부터 떨어질 수 있다.

[0012] 엠보싱된 홀로그램은 그 자체로 엠보싱 단계에서 정밀 금형 (니켈 심)으로부터 열가소성 물질로 성형된다. 이 종류의 표면 홀로그램은 전형적으로 1 마이크로미터 미만의 엠보싱된 두께를 갖는다. 그러나, 이들 홀로그램의 특성은 그들의 광 효율을 약 30%로 제한하고, 이는 입사광의 30% 이하가 뷰어 방향에서 홀로그램에 의해 회절됨을 의미한다. 이러한 이유로, 이들 홀로그램은 보통 가시성을 증가시키기 위해 후속적으로 금속화되거나 또는 금속화 필름 내로 실제로 엠보싱된다. 또한, 이들 홀로그램은 "무지개-유사" 다색 컬러 패턴을 나타낸다. 문서의 위조방지성 및 홀로그램의 수명을 증가시키기 위해, 홀로그램은 또한 플라스틱으로 제조된 문서로 적층된다. 그러한 경우에, 홀로그램은 내부 필름 상으로 엠보싱된 다음, 그들의 가시성을 보장하기 위해 투명 필름으로 덮인다.

[0013] 보다 최근에, 또한, 홀로그램의 새로운 부류가 보안 문서에 사용되어 왔고, 이는 그의 높은 광학 효율 (회절 효

율 > 90%) 및 그의 균일한 색상에 의해 구별된다. 이들 홀로그램은 그들의 회절 구조가 전체 층 두께 (보통 10 - 20 μm)에 기록되기 때문에 체적 홀로그램으로 불린다. 체적 홀로그램은 현저한 각 의존성을 갖는 빛-회절 행동을 나타낸다. 따라서, 그들은 특정 각에서는 투명하고 (오프-브래그(off-Bragg)), 다른 각에서는 명백하게 가시적이다 (온-브래그(on-Bragg)).

[0014] 추가로 위조에 대한 보안을 상승시키기 위해, 특정 보안 및/또는 중요 문서, 보다 특히 카드 형태는 한 부분에 투명한 윈도우를 포함하며, 예로 현재 스웨덴 운전 면허증이 있다. 이러한 윈도우의 보안 기능은, 몇몇의 다른 방법으로 카드를 층 분리하거나 또는 개방하려는 임의의 시도 시에, 투명한 윈도우 내의 필름 어셈블리가 파괴되어 흐림 또는 또 다른 시각적 결합이 나타나서 윈도우의 명료성의 부족이 즉시 명백해진다는 것이다.

[0015] 또한, 선행 기술은 보안 기능부로서 홀로그램과 함께 광학적으로 전환가능한 층을 갖는 보안 및/또는 중요 문서를 또한 기재한다. 이 종류의 광학적으로 전환가능한 층은 열변색성 및/또는 광색성 물질을 사용하여 제조된다.

[0016] 광색성 효과와 체적 홀로그램 조합의 사용은, 예를 들어 문헌 [Kim, Jeonghun; Kim, Eunkyong, Proceedings of SPIE (2008), 7118 (Optical Materials in Defence Systems Technology V), 71180F/1-71180F/10. Publisher: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, CODEN: PSISDG ISSN: 0277-786X]으로부터 공지되어 있다. 여기서는, 유색 안료가 직접적으로 광중합체에 첨가되었다. UV 노출에 의해, 물질은 청색이 되었고 홀로그램은 비가시적이 되었다. 이는 홀로그램이 인증된 물질로 기록되었고 이에 따라 위조되지 않았음을 나타내는 목적을 제공하였다. 그러나, 광중합체 배합물에 추가의 발색단을 도입하는 것은 상기 발색단이 노출 동안 그리고 후속적 UV 표백 단계 동안 파괴를 유발하지 않는 것으로부터 선택되어야 하기 때문에 매우 복잡하다.

[0017] 증진된 인증의 목적으로 엠보싱된 홀로그램과 함께 열변색성 물질의 사용은 출원 JP 2012008313 A 및 JP 2012008315 A로부터 공지되어 있다. 그러나, 이러한 홀로그램은 그들의 낮은 위조방지성 때문에 보안 및/또는 중요 문서에 사용하기에 적합하지 않다.

[0018] 따라서, 보안 및/또는 중요 문서에서의 새롭고 개선된 보안 기능부에 대한 요구, 보다 특히 순수하게 광학적으로 인지가 가능하고 - 이에 따라, 위조가 보다 용이하고 - 뿐만 아니라 보안 잠재성의 완전한 대처를 위한 보조적 수단을 요구하는 종류의 보안 기능부에 대한 개선 요구가 지속적으로 존재한다. 또한, 보안 및/또는 중요 문서는 제조가 용이해야 한다.

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 새롭고 개선된 보안 기능부를 갖는 보안 및/또는 중요 문서를 제공하는 것이다.

[0020] 이 목적은 놀랍게도 보안 및/또는 중요 문서에, 일 상태에서는 홀로그램이 단지 불량하게 가시적이며 윈도우는 실질적으로 투명한 반면, 또 다른 상태에서는 명백하게 분명한 홀로그램을 포함하는 시각적으로 전환가능한 윈도우를 도입함으로써 달성되었다.

발명의 내용

- [0021] 따라서, 본 발명은 다층 어셈블리로부터 형성된 적어도 하나의 윈도우를 포함하며, 다층 어셈블리가
- [0022] - 적어도 하나의 광중합체를 포함하고 적어도 하나의 홀로그램 (H)을 포함하는 적어도 하나의 층 (P) 및
- [0023] - 열 또는 조사에 의해 불투명해지는 적어도 하나의 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)
- [0024] 을 갖는 것을 특징으로 하는, 보안 및/또는 중요 문서를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서 내의 이 윈도우는 등급 1 보안 기능부 (윈도우의 투명성이 임의의 위조 시도 시에 흐려지기 때문에), 및 등급 2 보안 기능부 (광학적으로 전환가능한 층의 전환을 위해 보조 수단의 사용이 요구되기 때문에) 둘 다로 구성된다.

[0026] 홀로그램 (H)은 바람직하게는 체적 홀로그램, 보다 바람직하게는 반사 홀로그램이다.

[0027] 이 종류의 바람직한 홀로그램은 윈도우가 완전히 투명한 것으로 본질적으로 나타나도록 그의 각-의존성 광 회절 행동을 기초로 하여 특정 각에서는 완전히 투명하다는 장점을 갖는다 (오프-브래그). 다른 각에서는, 이러한

홀로그램은 적어도 가시적이며 등급 1 보안 기능부로서 보조 수단 없이 적어도 시각적으로 인지될 수 있는 충분한 구별성을 갖는다 (온-브래그).

- [0028] 본 발명과 관련하여 광학적으로 전환가능한 층 (0)은 보조 수단이 사용되는 경우, 층 (0)이 모든 시야각으로부터 육안으로 명확하게 인지되는 방식으로 변화한다는 것을 의미한다. 층 (0)은 바람직하게는 조사 또는 열에 대한 노출에 의해, 보다 바람직하게는 UV 방사선, 열 또는 다른 방사선에 대한 노출에 의해, 매우 바람직하게는 UV 방사선 또는 열에 대한 노출에 의해 완전히 투명함과 바람직하게는 어두운 배경과 함께 명확히 가시적인 홀로그램 사이에서 전환가능하다.
- [0029] 층 (P) 및 광학적으로 전환가능한 층 (0)은 바람직하게는 문서 내에서 동일한 곳에 위치하고 뷰어의 시야 방향에서 크게 중첩되는 방식으로 윈도우 내에 위치하며 - 즉, 결합된 광학 기능을 나타낸다.
- [0030] 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (0)은 바람직하게는 적어도 하나의 광색성 및/또는 열변색성 물질을 포함하고, 상기 물질은 광색성 및/또는 열변색성 안료, 광색성 및/또는 열변색성 염료, 액정 물질, 열변색성 겔, 또는 열변색성 페인트 또는 잉크로 이루어질 수 있다.
- [0031] 광색성 물질은 UV 광 또는 가시 광선에 의한 조사로 광 흡수 특성이 변화한다. 적외선 광 (열 방사선)에 의한 조사로 광 흡수 특성이 변화하는 경우, 물질은 일반적으로 열변색성인 것으로 불린다. 그러나, 열변색성 물질은 가열/냉각의 결과로서 마찬가지로 색이 변화하는 시스템을 추가로 포함한다.
- [0032] 고려되는 열변색성 무기 물질의 예는 하기를 포함한다: 3d 전이 금속 착물, 특히 코발트, 구리 또는 니켈을 기재로 하는 것들, 예컨대 디칼로로비스에탄올코발트(II), 비스(디알킬아미노)구리 테트라클로라이드, 디알킬아미노 구리 펜타클로라이드, 및 또한 N,N-디에틸에틸렌디아미노 3d 전이 금속 착물, 예컨대 M(N,N-디에틸에틸렌디아민)₂(x)₂ (M = Cu 또는 Ni, 및 X = 퍼클로레이트 또는 헥사플루오로보레이트), 구리 아이오다이드-피리딘 부가물의 사랑체, 예컨대 Cu₄I₄(py)₄, Sb-Sb 결합을 갖는 디스텔벤, Bi-Bi 결합을 갖는 디비스무탄, 은 디술피드, 혼합된 사마륨 란타넘 술피드 Sm(1-x)Ln(x)S, 바나듐 디옥사이드 및 디바나듐 트리옥사이드. 트리플루오로아세토네이트, 베타디케토네이트 및 벤조일아세토네이트의 유로퓸, 테르븀, 가돌리늄 및 네오디뮴 착물을 또한 사용할 수 있다.
- [0033] 열변색성이고 일부 경우에서 또한 동시에 광색성인 유기 물질은 문헌 [K. Nassau "The Physics and Chemistry of Color", John Wiley & sons Inc., New York 1983, pp 77 ff]에 언급되어 있는 것들을 포함한다. 이들은, 예를 들어 무색의 스피로헤테로시클릭 형태와 유색의 메로시아닌 형태 사이에서 전환가능한 스피로피란, 스피로옥사진: 따라서, 예를 들어 스피로[인돌린-나프토피란], 스피로[인돌린-나프토크사진], 스피로[인돌린-퀴녹사진], 스피로[인돌린-벤조피란], 2-옥사인단, 크로멘을 갖는 아자인단은, 5',7'-디메톡시벤조옥사진의 스피로피란; 디티올란의 스피로피란, 및 페리미딘-스피로시클로헥사디에논을 포함한다.
- [0034] 살리실알데히드의 쉬프 염기, 및 방향족 아민, 아미노피리딘, 아릴- 및 알킬티에닐아민을 또한 사용할 수 있다. 마찬가지로 적합한 염기는 또한 비안트론, 비안트릴렌 및 다른 입체 장애 에텐, 예컨대 예를 들어 디크산텐일리덴, 비티오크산트릴리덴, 9,9'-플루오레닐리덴안트론, 9-디페닐메틸렌안트론, 크산틸리덴안트론 및 (2-(티오 크산텐-9-일리덴)인단-1,3-디온, 인다노[1,2-b]아지린, 4,6,7-트리(알콕시페닐)-1,2,5-티아디아졸로[3,4-c]피리딘, 치환된 볼발렌 및 바바라렌, 3,3-디아릴-3H-나프토폐[2,1-b]피란 및 2,2-디아릴-2H-나프토폐[1,2-b]피란;
- [0035] 예를 들어, EP608019 A1 및 그에 기재된 바와 같은 아자메틴 염료, EP0613889 A2 및 그에 기재된 바와 같은 디시아노페닐티오 화합물, W02007147843에 기재된 바와 같은 디스아조 염료, W02007085636에 기재된 바와 같은 베타-페닐 비닐 케톤 및 오메가-페닐 포리아세틸 비닐 케톤, W02006131465에 기재된 바와 같은 6,11-디히드록시나프타센-5,12-디온, 및 US2011248224에 기재된 바와 같은 폴리티오펜이다.
- [0036] 열적으로 유도된 pH 변화에 반응하는 pH 지시약에 기반한 열변색성 조성물이 마찬가지로 적합하며, 이 경우에 캡슐이 소정 온도에서 용융되어 색상을 형성하며 냉각 시에 다시 캡슐로 고체화되는 가역적으로 열변색성인 류코 염료를 이용하는 것이 가능하다. 가능한 류코 염료는, 예를 들어 스피로락톤, 플루오란 (예컨대 에오신), 스피로피란 및 풀기드이다. 적합한 약산은 페놀 (비스페놀 A), 파라벤, 1,2,3-트리아졸 및 4-히드록시쿠마린을 포함한다. 이는 마찬가지로 온도 변화에 따라 색이 변화하는 pH 지시약을 갖는 겔-유사 시스템을 제공하는 것이 가능하다. 이와 관련하여 폴리비닐 알콜/보락스/계면활성제 또는 폴리알콕시드/리튬 클로라이드/(물) 시스템이 적합하다.
- [0037] 액정 조성물에 기반한 열변색성 층 구조는 순수한 액정, 액정 슬러리 또는 마이크로캡슐화 액정을 사용하여 적

용할 수 있다.

- [0038] 광학적으로 전환가능한 층 (0)이 유기 열변색성 물질, 액정 조성물 및 pH 지시약을 포함하는 조성물을 포함하는 경우가 특히 바람직하다.
- [0039] 고려되는 광색성 염료의 예는 특정 스피로 화합물, 예컨대 예를 들어 스피로[인돌린-나프토옥사진], 예컨대 예를 들어 1,3,3-트리메틸스피로[인돌린-2,3-[3H]-나프토[2,1-b][1,4]옥사진 (NISO), 스피로[인돌리노-퀴놀사진], 스피로[인돌린-나프토피란], 스피로[인돌린-벤조피란], 특히 2-치환된 아다만틸피란 스피로 화합물, 스피로[1,8a]디히드로인돌리진 (DHIs), 6-니트로-1',3',3'-트리메틸스피로[2H-1-벤조피란-2,2'인돌린] (6-니트로-BIPS), 추가로 풀기드 (아바크롬(Aberchrome) 540, 아바크롬 670, 아바크롬 850) 및 풀기미드, 숙신산 무수물 및 이미드 유도체 (3-위치에서 알킬 (에틸리덴), 벤질, 3-푸릴, 3-피릴, 3-티에닐, 벤조푸라닐, 인도닐, 벤조티에닐로의 치환, 4-위치에서 알킬 (예를 들어, 이소프로필리덴, 아다만틸리덴)로의 치환). 추가로 디아릴에텐 (BTFTT), 2-H-크로멘 및 그의 유도체, 예컨대 예를 들어 2,2-디페닐크로멘, 6,6-디페닐나프토(2,1:2,3)피란-4-d, 디아릴나프토피란, 아조벤젠 및 벤조트리아졸, 예컨대 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸을 이용하는 것이 가능하다
- [0040] 바람직한 실시양태에서, 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (0)은 적어도 하나의 광색성 안료 또는 적어도 하나의 광색성 염료, 매우 바람직하게는 광색성 안료를 포함하는 적어도 하나의 투명 열가소성 물질의 층이다.
- [0041] 층 (0)으로 고려되는 투명 열가소성 물질은 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체 및/또는 이관능성 반응성 화합물의 중축합물로부터 선택된 열가소성 물질을 포함한다.
- [0042] 특히 적합한 투명 열가소성 물질은 디페놀 기체의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트 또는 코폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 또는 코폴리메타크릴레이트, 예컨대 예로서 및 바람직하게는 폴리메틸 메타크릴레이트, 스티렌의 중합체 또는 공중합체, 예컨대 예로서 및 바람직하게는 투명 폴리스티렌 또는 폴리스티렌-아크릴로니트릴 (SAN), 투명 열가소성 폴리우레탄 및 또한 폴리올레핀, 예컨대 예로서 및 바람직하게는 투명 폴리프로필렌 등급 또는 시클릭 올레핀을 기재로 하는 폴리올레핀 (예를 들어, 토포스(TOPAS)®, 웨스트(Hoechst)), 테레프탈산 또는 나프탈렌디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물, 예컨대 예로서 및 바람직하게는 폴리- 또는 코폴리메틸렌 테레프탈레이트 (PET 또는 CoPET), 글리콜-개질된 PET (PETG) 또는 폴리- 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT 또는 CoPBT), 폴리- 또는 코폴리메틸렌 나프탈레이트 (PEN 또는 CoPEN) 또는 상기 언급된 것들의 혼합물이다.
- [0043] 열가소성 폴리우레탄이 층 (0)을 위한 투명 열가소성 물질로서 특히 바람직하다.
- [0044] 적합한 열가소성 폴리우레탄 (TPU)은, 예를 들어 선형 폴리올 (마크로디올), 예컨대 폴리에스테르 디올, 폴리에테르 디올 또는 폴리카르보네이트 디올, 유기 디이소시아네이트 및 임의로 단쇄, 보통 이관능성 알콜 (사슬 연장제)로부터 제조한다. 이들은 연속식 또는 회분식으로 제조할 수 있다. 가장 널리 공지된 제조 공정은 벨트 공정 (GB-A 1 057 018) 및 압출기 공정 (DE-A 19 64 834)이다.
- [0045] 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (0)은 보다 바람직하게는 적어도 하나의 광색성 또는 열변색성 물질 또는 조성물을 포함하는 적어도 하나의 투명 열가소성 물질의 층, 매우 바람직하게는 적어도 하나의 광색성 또는 열변색성 물질 또는 조성물을 포함하는 적어도 하나의 투명 열가소성 폴리우레탄의 층이다.
- [0046] 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서에서 층 K로 바람직한 열가소성 폴리우레탄은
- [0047] a) 유기 디이소시아네이트
- [0048] b) 폴리에스테르 디올 및/또는 폴리에테르 디올, 바람직하게는 폴리에테르 디올, 및
- [0049] c) 임의로 사슬 연장제
- [0050] 의 반응 생성물이다.
- [0051] 디이소시아네이트 a)로서 방향족, 지방족, 아르지지방족, 헤테로시클릭 및 시클로지방족 디이소시아네이트 또는 이들 디이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다 (문헌 [HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", volume E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, pp. 1587-1593 또는 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 to 136] 참조).
- [0052] 언급될 수 있는 구체적 예는 하기를 포함한다: 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트,

시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산 디이소시아네이트 및 1-메틸-2,6-시클로헥산 디이소시아네이트, 및 또한 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성질체 혼합물, 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트의 혼합물, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물, 우레탄-개질된 액체 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,2-비스(4-이소시아네이트토페닐)에탄 및 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트. 언급된 디이소시아네이트는 개별적으로 또는 이들 서로와의 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 이들은 또한 15 중량% 이하 (디이소시아네이트의 총량에 대해 계산됨)의 폴리이소시아네이트, 예를 들어 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 또는 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트와 함께 사용할 수도 있다.

[0053] 반응하여 190℃ 또는 미만의 압출 온도를 갖는 열가소성 폴리우레탄을 제공하는 디이소시아네이트 및 폴리디올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0054] 열가소성 폴리우레탄이 높은 내광성에 의해 구별되는 경우가 또한 바람직하다. 따라서, 지방족 또는 시클로지방족 디이소시아네이트와, 또한 지방족 폴리디올, 보다 바람직하게는 폴리에테르 디올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0055] 바람직한 유기 디이소시아네이트 a)는 지방족 또는 시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,5-트리메틸렌-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI) 및 또한 그의 이성질체, 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산 디이소시아네이트 및 1-메틸-2,6-시클로헥산 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성질체 혼합물, 4,4'-디시클로헥실메탄-디이소시아네이트, 2,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 또한 상응하는 이성질체 혼합물이다.

[0056] 바람직한 폴리에테르 디올 b)는 바람직하게는 500 내지 10 000 g/mol, 보다 바람직하게는 500 내지 6000 g/mol 의 수-평균 분자량 \overline{M}^n 을 갖는다. 이들은 개별적으로 또는 이들 서로와의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0057] 수-평균 분자량은 ASTM D 4274에 따라 OH가 결정에 의해 결정될 수 있다.

[0058] 적합한 폴리에테르 디올은 알킬렌 라디칼에 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬렌 옥시드를 결합 형태의 2개의 활성 수소 원자를 함유하는 출발 분자와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 알킬렌 옥시드의 예는 하기를 포함한다: 에틸렌 옥시드, 1,2-프로필렌 옥시드, 에폭시프로판, 1,2-부틸렌 옥시드 및 2,3-부틸렌 옥시드. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 연속해서 교대로, 또는 혼합물로서 사용할 수 있다. 고려되는 출발 분자는, 예를 들어 하기를 포함한다: 물, 아미노 알콜, 예컨대 N-알킬디에탄올아민, 예를 들어 N-메틸디에탄올아민 및 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올. 임의로 출발 분자의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 또한, 적합한 폴리에테르 디올은 테트라히드로푸란 및/또는 1,3-프로필렌 글리콜의 히드록실 기-함유 중합 생성물이다. 삼관능성 폴리에테르를 이관능성 폴리에테르를 기준으로 하여 0 내지 30 중량%의 분율로, 그러나 최대로는 생성된 생성물이 여전히 열가소성 물질로서 가공될 수 있는 정도의 양으로 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0059] 바람직한 폴리에테르 디올은 평균적으로 적어도 1.8 내지 3.0개 이하, 바람직하게는 1.8 내지 2.2개의 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 제레비티노프-활성 폴리에테르 디올이다.

[0060] 제레비티노프-활성인 것으로 칭해지는 수소 원자는 제레비티노프에 의해 발견된 방법에 따라 메틸마그네슘 할라이드와의 반응에 의해 메탄을 제공하는 N, O 또는 S에 결합된 모든 수소 원자이다. 분석하는 화합물에 메틸마그네슘 아이오다이드가 첨가되고, 반응이 산성 수소와 함께 일어나 마그네슘 염 및 상응하는 탄화수소를 형성하는 제레비티노프 반응에 따라 결정된다. 생성된 메탄은 기체 부피측정법에 의해 결정된다.

[0061] 바람직한 사슬 연장제 c)는 평균적으로 1.8 내지 3.0개의 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 제레비티노프-활성 사슬 연장제이다. 아미노 기, 티올 기 또는 카르복실 기를 함유하는 화합물 뿐만 아니라, 이들은 2 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실 기를 갖는 것들을 의미한다. 2 내지 3개, 바람직하게는 2개의 히드록실 기를 갖는 히드록실 화합물이 사슬 연장제로서 특히 바람직하다.

[0062] 사용된 쇠-연장제는, 예를 들어 및 바람직하게는 60 내지 500 g/mol의 분자량을 갖는 디올 또는 디아민, 바람직

하계는 2 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올, 예컨대 예를 들어 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이다. 그러나, 테레프탈산과 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디올과의 디에스테르, 예를 들어 테레프탈산 비스에틸렌 글리콜 또는 테레프탈산 비스-1,4-부탄디올, 히드로퀴논의 히드록시알킬렌 에테르, 예를 들어 1,4-디(β-히드록시에틸)히드로퀴논, 에톡실화 비스페놀, 예를 들어 1,4-디(β-히드록시에틸)비스페놀 A, (시클로)지방족 디아민, 예컨대 이소포론디아민, 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, N-메틸프로필렌-1,3-디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 및 방향족 디아민, 예컨대 2,4-톨루일렌디아민, 2,6-톨루일렌디아민, 3,5-디에틸-2,4-톨루일렌디아민 또는 3,5-디에틸-2,6-톨루일렌디아민, 또는 1급 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬-치환된 4,4'-디아미노디페닐메탄이 또한 적합하다. 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-디(β-히드록시에틸)히드로퀴논 또는 1,4-디(β-히드록시에틸)비스페놀 A 를 사슬 연장제로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 언급된 사슬 연장제의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 이들 외에, 상대적으로 적은 양의 트리오이 또한 첨가될 수 있다.

[0063] 특히 바람직한 사슬 연장제 c)는, 예를 들어 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 또는 그의 혼합물이다.

[0064] 화합물 b) 및 c)의 상대량은 바람직하게는 a) 내의 이소시아네이트 기의 함과 b) 및 c) 내의 제레비티노프-활성 수소 원자의 함의 비가 0.85:1 내지 1.2:1, 보다 바람직하게는 0.9:1 내지 1.1:1이도록 선택된다.

[0065] 열가소성 폴리우레탄은 임의로 촉매 d)를 포함할 수 있다. 적합한 촉매는 선행 기술에 따라 공지된 통상적인 3 급 아민, 예컨대 예를 들어 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자비스클로[2.2.2]옥탄 등, 및 또한, 특히 유기금속 화합물, 예컨대 티타늄산 에스테르, 철 화합물 또는 주석 화합물, 예컨대 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트 또는 지방족 카르복실산의 디알킬 염, 예컨대 디부틸주석 디아세테이트 또는 디부틸주석 디라우레이트 등이다. 바람직한 촉매는 유기금속 화합물, 보다 특히 티타늄산 에스테르, 철 화합물 및 주석 화합물이다. 열가소성 폴리우레탄 내의 촉매의 총량은 일반적으로 TPU의 총 중량을 기준으로 하여 약 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%이다.

[0066] 열가소성 폴리우레탄 (TPU)은, 보조제 및 아주반트로서, TPU의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 최대 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%의 통상의 보조제 및 아주반트인 e)를 임의로 포함할 수 있다. 전형적인 보조제 및 아주반트는 안료, 염료, 난연제, 노화 및 내후성의 효과에 대응하기 위한 안정화제, 가소제, 윤활제, 이형제, 사슬 종결제, 정진균 및 정박테리아 효과를 갖는 물질, 및 또한 충전제 및 그의 혼합물이다.

[0067] 이러한 아주반트로서, 그 중에서도, 사슬 종결제 또는 이형 보조제로 불리는 이소시아네이트에 대해 일관능성인 화합물을, 열가소성 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 하여 2 중량% 이하 분율로 사용하는 것이 바람직하게 가능하다. 적합한 예는 모노아민, 예컨대 부틸아민 및 디부틸아민, 옥틸아민, 스테아릴아민, N-메틸스테아릴아민, 피롤리딘, 피페리딘 또는 시클로헥실아민, 모노알콜, 예컨대 부탄올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올, 스테아릴 알콜, 다양한 아밀 알콜, 시클로헥산올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 포함한다.

[0068] 다른 아주반트의 예는 윤활제, 예컨대 지방산 에스테르, 그의 금속 비누, 지방산 아미드, 지방산 에스테르 아미드 및 실리콘 화합물, 블로킹방지제, 억제제, 가수분해, 광, 열 및 변색에 대응하기 위한 안정화제, 난연제, 염료, 안료, 유기 및/또는 무기 충전제, 예를 들어 폴리카르보네이트, 및 또한 가소제 및 강화제이다. 특히, 강화제는, 예를 들어 선행 기술에 따라 제조될 수 있고 또한 사이징제로 처리될 수 있는 섬유-유사 강화 물질, 예컨대 무기 섬유이다. 언급된 보조제 및 아주반트에 관한 추가의 상세한 내용은 기술 문헌, 예를 들어 문헌 [J.H. Saunders and K.C. Frisch "High Polymers", Volume XVI, Polyurethane, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 and 1964, respectively; the Taschenbuch fuer Kunststoff-Additive by R. Gaechter and H. Mueller (Hanser Verlag Munich 1990)]; 또는 DE A 29 01 774에서 찾아볼 수 있다.

[0069] 층 (O)에서 투명 열가소성 물질로서 TPU를 사용하는 것의 이점 중 하나는 TPU가 핫-멜트 접착제이며, 이에 따라 층 (P) 및 윈도우 내의 또는 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서 내의 임의의 다른 외부 층 둘 다에 충분한 접착을 생성하는 것이 가능하고, 이 층 내에 통합된 광색성 또는 열변색성 물질의 접착을 포함하는 이유 때문에 이 접착은 파괴 없이는 다시 수행될 수 없다는 것이다.

[0070] 본 발명과 관련하여 투명성은 70% 초과, 바람직하게는 80% 초과, 보다 바람직하게는 85% 초과, 380 nm 내지 800 nm의 파장을 갖는 광에 대한 투과를 의미한다. 투과는 BYK 애디티브즈 & 인스트루먼트(BYK Additives &

Instruments)로부터의 BYK 헤이즈-가드 플러스(BYK Haze-gard plus)를 사용하여 ASTM D 1003에 따라 측정할 수 있다.

- [0071] 층 (P)에서의 광중합체는 바람직하게는 이소시아네이트-반응성 성분 A), 폴리이소시아네이트 성분 B), 기록 단량체 C) 및 광개시제 D)를 포함하는 광중합체 배합물로부터 제조된 광중합체이다.
- [0072] 폴리이소시아네이트 성분 A)는 적어도 2개의 NCO 기 (폴리이소시아네이트)를 갖는 적어도 하나의 유기 화합물을 포함한다.
- [0073] 폴리이소시아네이트로서, 통상의 기술자에게 그 자체로 널리 공지된 모든 화합물, 또는 그의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 이들 화합물은 방향족, 아르지방족, 지방족 또는 시클로지방족 기반을 가질 수 있다. 소량으로, 폴리이소시아네이트 성분 A)는 또한 모노이소시아네이트, 즉 하나의 NCO 기를 갖는 유기 화합물 및/또는 불포화 기를 함유하는 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다.
- [0074] 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 그의 이성질체 (TMDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 바람직한 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 이소시아네이트메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 또는 상기 언급된 화합물의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0075] 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체성 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트를 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0076] 바람직한 폴리이소시아네이트는 지방족 및/또는 시클로지방족 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트를 기체로 하는 것들이다.
- [0077] 폴리이소시아네이트가 이량체화 또는 올리고머화 지방족 및/또는 시클로지방족 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트인 것이 특히 바람직하다.
- [0078] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트는 HDI를 기체로 하는 이소시아누레이트, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온, TMDI, 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄 또는 그의 혼합물이다.
- [0079] 폴리이소시아네이트 성분 A)는 또한 NCO-관능성 예비중합체를 포함하거나 또는 이들로 이루어질 수 있다. 예비중합체는 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및/또는 아미드 기를 가질 수 있다. 이 종류의 예비중합체는, 예를 들어 폴리이소시아네이트 A1)과 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)의 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0080] 적합한 폴리이소시아네이트 A1)는 널리 공지된 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 아르지방족 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트를 포함한다. 추가로, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체성 디이소시아네이트 및/또는 트리이소시아네이트의 공지된 고분자량 유도체를, 각 경우에 개별적으로 또는 이들 서로와의 임의의 목적하는 혼합물로 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0081] 폴리이소시아네이트 a1)로서 사용될 수 있는 적합한 단량체성 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 이소시아네이트메틸옥탄 1,8-디이소시아네이트 (TIN), 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트이다.
- [0082] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)로서 OH-관능성 화합물을 사용하는 것이 바람직하게 가능하다. 보다 바람직하게는 폴리올일 수 있다. 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)로서, 이후 하기에 기재된 바와 같은 성분 B) 폴리올을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하게 가능하다.
- [0083] 마찬가지로, 아민을 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)로서 사용하는 것이 가능하다. 적합한 아민의 예는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로헥산, 디아미노벤젠, 디아미노비스페닐, 이관능성 폴리아민, 예컨대 예를 들어 제파민(Jeffamine)®, 아민-중결 중합체, 특히 10 000 g/mol 이하의 수-평균 몰 질량을 갖는 것들이다. 상기 언급된 아민의 혼합물을 마찬가지로 사용할 수 있다.

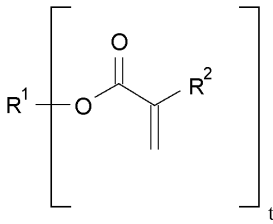
- [0084] 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)가 ≥ 200 및 $\leq 10\,000$ g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 500 및 ≤ 8500 g/mol, 매우 바람직하게는 ≥ 1000 및 ≤ 8200 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는 경우가 또한 바람직하다.
- [0085] 특히, 폴리이소시아네이트 성분 A)의 예비중합체는 < 1 중량%, 보다 바람직하게는 < 0.5 중량%, 매우 바람직하게는 < 0.2 중량%의 잔류 자유 단량체성 이소시아네이트 함량을 가질 수 있다.
- [0086] 폴리이소시아네이트 성분 A)는 또한 상기 언급된 폴리이소시아네이트 및 예비중합체의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0087] 폴리이소시아네이트 성분 A)는 이소시아네이트-반응성인, 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응하는 폴리이소시아네이트의 일정 비율을 포함하는 것이 또한 임의로 가능하다. 이와 관련하여 이소시아네이트-반응성인, 에틸렌계 불포화 화합물은 α, β -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레레이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 및 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르, 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하고 적어도 하나의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물이다. 적어도 하나의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0088] 이소시아네이트-반응성인, 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응하는 폴리이소시아네이트 성분 A) 내의 폴리이소시아네이트의 분율은 0 내지 99 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 25 중량%, 매우 바람직하게는 0 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0089] 임의로는, 폴리이소시아네이트 성분 A)에 대해, 코팅 기술로부터 공지된 블로킹제와 완전 또는 부분적으로 반응하는 폴리이소시아네이트를 완전히 또는 비례하여 포함하는 것이 또한 가능하다. 블로킹제의 예는 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예컨대 예를 들어 부타논 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸, ϵ -카프로락탐, N-tert-부틸벤질아민, 시클로펜타논 카르복시에틸 에스테르 또는 그의 혼합물이다.
- [0090] 폴리이소시아네이트 성분 A)에 대해, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지방족 예비중합체, 바람직하게는 1급 NCO 기를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지방족 예비중합체를 포함하거나 또는 이들로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.
- [0091] 이소시아네이트-반응성 성분 B)는 적어도 2개의 이소시아네이트-반응성 기 (이소시아네이트-반응성 화합물)를 갖는 적어도 하나의 유기 화합물을 포함한다. 본 발명과 관련하여, 이소시아네이트-반응성 기는 히드록실, 아미노 또는 티오 기인 것으로 간주된다. 사용되는 바람직한 이소시아네이트-반응성 기는 히드록실 및 아미노 기이고, 특히 바람직한 사용되는 이소시아네이트-반응성 기는 히드록실 기이다.
- [0092] 이소시아네이트-반응성 성분으로서, 평균적으로 적어도 1.5, 바람직하게는 2 내지 3개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 모든 시스템을 사용하는 것이 가능하다.
- [0093] 적합한 이소시아네이트-반응성 화합물의 예는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 폴리올을 포함한다.
- [0094] 특히 적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 ≥ 2 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜과의 반응에 의해 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물로부터 수득가능한 선형 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올이다.
- [0095] 폴리에스테르 폴리올은 또한 천연 원료, 예컨대 피마자 오일을 기재로 할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올이 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 하는 것이 마찬가지로 가능하다. 이들 중합체는 바람직하게는 히드록시-관능성 화합물, 예컨대 ≥ 2 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜, 예컨대 상기 언급된 유형의 것들 상에, 예를 들어 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤, ϵ -카프로락톤 및/또는 메틸- ϵ -카프로락톤을 첨가함으로써 수득할 수 있다.
- [0096] 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 ≥ 400 및 ≤ 4000 g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 500 및 ≤ 2000 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는다.
- [0097] 폴리에스테르 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 3.5, 보다 바람직하게는 1.8 내지 3.0이다.
- [0098] 폴리에스테르를 제조하는데 특히 적합한 디카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 및/또는 무수물의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 테레프탈

산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 트리멜리트산 및 또한 산 무수물, 예컨대 o-프탈산, 트리멜리트산 또는 숙신산 무수물 또는 그의 혼합물이다.

- [0099] 폴리에스테르를 제조하는데 특히 적합한 알콜의 예는 에탄디올, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 및 테트라프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-2,3-디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디히드록시시클로헥산, 1,4-디메틸올시클로헥산, 옥탄-1,8-디올, 데칸-1,10-디올, 도데칸-1,12-디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 그의 혼합물이다.
- [0100] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은 유기 카르보네이트 또는 포스젠과 디올 또는 디올 혼합물의 반응에 의해 통상적인 방식으로 수득가능하다.
- [0101] 상기 목적에 적합한 유기 카르보네이트는, 예를 들어 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0102] 적합한 다가 알콜은 폴리에스테르 폴리올의 논의와 관련하여 상기 확인된 ≥ 2 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜을 포함한다. 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 사용하는 것이 바람직하게 가능하다.
- [0103] 폴리에스테르 폴리올은 또한 폴리카르보네이트 폴리올으로 전환될 수 있다. 폴리카르보네이트 폴리올을 제공하기 위해 언급된 알콜의 반응에서, 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0104] 폴리카르보네이트 폴리올은 바람직하게는 ≥ 400 및 ≤ 4000 g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 500 및 ≤ 2000 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는다.
- [0105] 폴리카르보네이트 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3.2, 보다 바람직하게는 1.9 내지 3.0이다.
- [0106] 적합한 폴리에테르 폴리올은, 임의로는 블록방식 구성의, OH- 또는 NH-관능성 출발 분자를 갖는 시클릭 에테르의 중부가물이다. 적합한 시클릭 에테르의 예는 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린 및 또한 임의의 바람직한 그의 혼합물이다. 사용될 수 있는 출발 분자는, 폴리에스테르 폴리올의 논의와 관련하여 상기 확인된 ≥ 2 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜, 및 또한 1급 또는 2급 아민 및 아미노 알콜이다.
- [0107] 바람직한 폴리에테르 폴리올은 오로지 프로필렌 옥시드만을 기재로 하는 상기 언급된 종류의 것들이다. 1-알킬렌 옥시드 분획이 특히 80 중량% 이하인 추가의 1-알킬렌 옥시드를 갖는 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체인 상기 언급된 종류의 폴리에테르 폴리올이 마찬가지로 바람직하다. 옥시프로필렌 단위의 분획이 모든 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 단위의 총량을 기준으로 하여 특히 ≥ 20 중량%, 바람직하게는 ≥ 45 중량%인 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 단위를 갖는 프로필렌 옥시드 단독중합체 및 또한 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체가 특히 바람직하다. 여기서 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌은 모든 선형 및 분지형 C3 및 C4 이성질체를 포함한다.
- [0108] 폴리에테르 폴리올은 바람직하게는 ≥ 250 및 $\leq 10\ 000$ g/mol, 보다 바람직하게는 ≥ 500 및 ≤ 8500 g/mol, 가장 바람직하게는 ≥ 600 및 ≤ 4500 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는다. 그의 OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 4.0, 보다 바람직하게는 1.8 내지 3.1이다.
- [0109] 추가의 바람직한 폴리에테르 폴리올은 $Y(X_i-H)_n$ 유형 (여기서, $i = 1$ 내지 10, 및 $n = 2$ 내지 8, 세그먼트 X_i 는 각 경우에 하기 화학식 I의 옥시알킬렌 단위로부터 형성됨, Y는 모 출발물질임)의 히드록시-관능성 멀티블록 공중합체를 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분으로 이루어진다.
- [0110] <화학식 I>
- [0111] $-CH_2-CH(R)-O-$
- [0112] 상기 식에서, R은 수소이거나, 알킬 또는 아릴 라디칼이며, 이는 또한 헤테로원자 (예컨대, 에테르 산소)에 의해 치환될 수 있거나 또는 다르게는 개재될 수 있다.
- [0113] 라디칼 R은 바람직하게는 수소, 메틸, 부틸, 헥실, 옥틸 또는 에테르-기-함유 알킬 라디칼일 수 있다. 바람직한 에테르-기-함유 알킬 라디칼은 옥시알킬렌 단위를 기재로 한다.
- [0114] 바람직하게는 n은 2 내지 6의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3, 매우 바람직하게는 2이다.
- [0115] i가 1 내지 6의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 3, 매우 바람직하게는 1인 경우가 마찬가지로 바람직하다.

- [0116] 세그먼트 X_i 의 분율은 세그먼트 X_i 및 Y의 총량을 기준으로 하여 > 50 중량%, 바람직하게는 \geq 66 중량%인 경우가 추가로 바람직하다.
- [0117] 세그먼트 Y의 분율은 세그먼트 X_i 및 Y의 총량을 기준으로 하여 < 50 중량%, 바람직하게는 < 34 중량%인 경우가 또한 바람직하다.
- [0118] 멀티블록 공중합체 $Y(X_i-H)_n$ 은 바람직하게는 > 1200 g/mol, 보다 바람직하게는 > 1950 g/mol, 그러나 바람직하게는 < 12 000 g/mol, 보다 바람직하게는 < 8000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는다.
- [0119] 블록 X_i 는 오로지 동일한 반복 옥시알킬렌 단위로만 이루어진 단독중합체일 수 있다. 이는 또한 상이한 옥시알킬렌 단위로부터 랜덤으로 구성될 수 있거나, 또는 다르게는 상이한 옥시알킬렌 단위로부터 블록방식으로 구성될 수 있다.
- [0120] 바람직하게는, 세그먼트 X_i 는 오로지 프로필렌 옥시드만을 기재로 하거나, 또는 프로필렌 옥시드와, 다른 1-알킬렌 옥시드의 랜덤 또는 블록방식 혼합물을 기재로 하며, 이 경우에 다른 1-알킬렌 옥시드의 분율은 바람직하게는 80 중량%를 초과하지 않는다.
- [0121] 특히 바람직한 세그먼트 X_i 는 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 또한 옥시에틸렌 및/또는 옥시프로필렌 단위를 갖는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체이다. 이 경우에 옥시프로필렌 단위의 분율은 모든 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 단위의 총량을 기준으로 하여 \geq 20 중량%, 보다 바람직하게는 여전히 \geq 40 중량%인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0122] 상기-기재된 알킬렌 옥시드의 개환 중합에 의해, n배 히드록시-관능성 또는 아미노-관능성 출발물질 $Y(H)_n$ 상에 블록 X_i 이 첨가될 수 있다.
- [0123] 출발물질 $Y(H)_n$ 은 시클릭 에테르를 기재로 하는 디- 및/또는 폴리-히드록시-관능성 중합체 구조, 또는 디- 및/또는 폴리-히드록시-관능성 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 에폭시 수지 및/또는 폴리우레탄 구조 단위 또는 상응하는 하이브리드로 이루어질 수 있다.
- [0124] 적합한 출발물질 $Y(H)_n$ 의 예는 상기 언급된 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리에테르 폴리올이다.
- [0125] 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 200 내지 2000 g/mol, 보다 바람직하게는 400 내지 1400 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는다.
- [0126] 폴리카르보네이트 폴리올은 바람직하게는 400 내지 2000 g/mol, 보다 바람직하게는 500 내지 1400 g/mol, 매우 바람직하게는 650 내지 1000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0127] 폴리에테르 폴리올은 바람직하게는 200 내지 2000 g/mol, 보다 바람직하게는 400 내지 1400 g/mol, 매우 바람직하게는 650 내지 1000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0128] 특히 바람직한 출발물질 $Y(H)_n$ 은 특히 < 3100 g/mol, 바람직하게는 \geq 500 g/mol 및 \leq 2100 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는, 특히 테트라히드로푸란의 이관능성 중합체, 특히 이관능성 지방족 폴리카르보네이트 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올, 및 또한 ϵ -카프로락톤의 중합체이다.
- [0129] 적합한 폴리에테르의 추가의 예 및 그의 제조 방법은 EP 2 172 503 A1에 기재되어 있으며, 이와 관련하여 그의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.
- [0130] 추가의 바람직한 실시양태는 적어도 하나의 일관능성 및 하나의 다관능성 기록 단량체를 포함하는 기록 단량체 C)를 제공하며, 보다 특히 일관능성 및 다관능성 아크릴레이트 기록 단량체일 수 있다. 특히 바람직하게는, 기록 단량체는 적어도 하나의 일관능성 및 하나의 다관능성 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0131] 아크릴레이트 기록 단량체는 보다 특히 하기 화학식 II의 화합물일 수 있다.

[0132] <화학식 II>



[0133]

[0134] 상기 식에서, $n \geq 1$ 이며 $n \leq 4$ 이고, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 비치환된 또는 다르게는 임의로 헤테로원자-치환된 유기 라디칼이다. R^2 가 수소 또는 메틸이고/거나 R^1 이 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭의, 비치환된 또는 다르게는 임의로 헤테로원자-치환된 유기 라디칼인 것이 특히 바람직하다.

[0135]

유사하게, 추가의 불포화 화합물, 예컨대 α, β -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및 디시클로펜타디에닐 단위-함유 화합물 및 또한 올레핀계 불포화 화합물, 예컨대 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 올레핀, 예를 들어 1-옥텐 및/또는 1-데센, 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산, 아크릴산을 첨가하는 것이 가능하다. 그러나, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0136]

일반적으로, 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르는 각각 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 지정된다. 사용할 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는, 사용할 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 선택만을 언급하자면, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, p-클로로페닐 아크릴레이트, p-클로로페닐 메타크릴레이트, p-브로모페닐 아크릴레이트, p-브로모페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모벤질 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 메타크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 페닐티오에틸 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 메타크릴레이트, 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-([3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일)옥시)프로판-3,1-디일)옥시]에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 그의 에톡실화 유사체 화합물, N-카르바졸릴 아크릴레이트이다.

[0137]

물론, 추가의 우레탄 아크릴레이트를 또한 사용할 수 있다. 우레탄 아크릴레이트는 적어도 하나의 아크릴산 에스테르 기를 갖고, 추가로 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 화합물은 히드록시-관능성 아크릴산 에스테르를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시킴으로써 수득할 수 있는 것으로 공지되어 있다.

[0138]

이 목적으로 사용할 수 있는 이소시아네이트-관능성 화합물의 예는 방향족, 아르지방족, 지방족 및 시클로지방족 및 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트이다. 이러한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 적합한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 바람직한 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디

이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, m-메틸티오페닐 이소시아네이트, 트리페닐 메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 및 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노 옥사디아진디온 구조를 갖는 그의 유도체 및 그의 혼합물이다. 방향족 또는 아르지방향족 디-, 트리- 또는 폴리 이소시아네이트가 이 경우에 바람직하다.

[0139] 우레탄 아크릴레이트의 제조를 위한 적합한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물은, 예를 들어 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 예컨대 예를 들어 톤(Tone)®M100 (다우(Dow) (독일 슈발바흐)), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 다가 알콜의 히드록시관능성 모노-, 디- 또는 테트라아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 그의 산업용 혼합물이다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 추가로, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 단독으로 또는 상기 언급된 단량체성 화합물과 조합하여 함유하는 이소시아네이트-반응성 올리고머 또는 중합 불포화 화합물이 적합하다. 히드록실 기를 함유하고 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 그 자체로 공지된 에폭시 (메트)아크릴레이트, 또는 히드록실 기를 함유하고 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 아크릴화 폴리아크릴레이트, 및 그의 서로와의 혼합물, 및 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와의 혼합물과, 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물, 또는 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와 혼합물은 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 마찬가지로 사용할 수 있다.

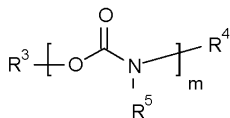
[0140] 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트 및 m-메틸티오페닐 이소시아네이트를 알콜-관능성 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 수득가능한 우레탄 아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0141] HDI를 기재로 하는 이소시아누레이트, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 함께 200 내지 4000 g/mol의 수-평균 몰 질량을 갖는 1.8 내지 3.1의 관능가를 갖는 폴리에테르 폴리올에 대한 부티로락톤, ε-카프로락톤 및/또는 메틸-ε-카프로락톤의 부가 생성물로 이루어진 성분 A) 및 B)의 조합이 특히 바람직하다. HDI를 기재로 하는 올리고머, 이소시아누레이트 및/또는 이미노옥사디아진디온과 함께 1.9 내지 2.2의 관능가 및 500 내지 2000 g/mol (보다 특히 600 내지 1400 g/mol)의 수-평균 몰 질량을 갖고, 수-평균 총 몰 질량이 800 내지 4500 g/mol, 보다 특히 1000 내지 3000 g/mol인 폴리(테트라히드로푸란)에 대한 ε-카프로락톤의 부가 생성물이 특히 바람직하다.

[0142] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 첨가제로서 추가로 우레탄을 포함하는 광중합제 배합물이 제공되며, 우레탄은 보다 특히 적어도 하나의 플루오린 원자로 치환되는 것이 가능하다.

[0143] 우레탄은 바람직하게는 하기 화학식 III을 가질 수 있다.

[0144] <화학식 III>



[0145] 상기 식에서, $m \geq 1$ 이며 $m \leq 8$ 이고, R^3 , R^4 및 R^5 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이고, 이는 비치환되거나 또는 다르게는 헤테로원자에 의해 임의로 치환되고, 바람직하게는 라디칼 R^3 , R^4 및 R^5 중 적어도 1개는 적어도 하나의 플루오린 원자에 의해 치환되고, 보다 바람직하게는 R^3 은 적어도 하나의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다. R^4 가 비치환되거나 또는 다르게는 헤테로원자, 예컨대 예를 들어 플루오린에 의해 임의로 또한 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭

유기 라디칼인 것이 특히 바람직하다.

- [0147] 사용된 광개시제 D)는 전형적으로 화학 방사선에 의해 활성화될 수 있고 상응하는 기의 중합을 유도할 수 있는 화합물이다.
- [0148] 광개시제는 단분자 개시제 (유형 I) 및 이분자 개시제 (유형 II)로 구별될 수 있다. 이들은 추가로 그의 화학적 특징에 따라 중합의 라디칼, 음이온성, 양이온성 또는 혼합된 유형을 위한 광개시제로 구별된다.
- [0149] 라디칼 광중합을 위한 유형 I 광개시제 (노리쉬(Norrish) 유형 I)는 조사 시 단분자 결합 절단에 의해 자유 라디칼을 형성한다.
- [0150] 유형 I 광개시제의 예는 트리아진, 예를 들어 트리스(트리클로로메틸)트리아진, 옥심, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 알파-알파-디알콕시아세토페논, 페닐글리옥실산 에스테르, 비스이미다졸, 아로일포스핀 옥시드, 예를 들어 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 술포늄 및 아이오도늄 염이다.
- [0151] 라디칼 중합을 위한 유형 II 광개시제 (노리쉬 유형 II)는 조사 시 이분자 반응을 겪고, 여기서 광개시제는 여기 상태에서 광개시제인 제2분자와 반응하고, 전자 또는 양성자 전달 또는 직접 수소 추출에 의해 중합-유도 라디칼을 형성한다.
- [0152] 유형 II 광개시제의 예는 퀴논, 예를 들어 캄포르퀴논, 방향족 케토 화합물, 예를 들어 3급 아민에 결합된 벤조페논, 알킬벤조페논, 할로겐화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미힐러의 케톤), 안트론, 메틸 p-(디메틸아미노)벤조에이트, 티오크산톤, 케토쿠마린, 알파-아미노알킬페논, 알파-히드록시알킬페논 및 양이온성 염료, 예를 들어 3급 아민과 조합된 메틸렌 블루이다.
- [0153] 유형 I 및 유형 II 광개시제는 UV 및 단파장 가시 영역에 대해 사용되고, 반면에 유형 II 광개시제는 비교적 장파장 가시 광선 영역에 대부분 사용된다.
- [0154] 암모늄 알킬아릴보레이트 및 하나 이상의 염료의 혼합물로 이루어진, EP 0 223 587 A에 기재되어 있는 광개시제 시스템은 라디칼 중합을 위한 유형 II 광개시제로서 또한 유용하다. 적합한 암모늄 알킬아릴보레이트의 예는 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트, 테트라메틸암모늄 트리페닐벤질보레이트, 테트라(n-헥실)암모늄 (sec-부틸)트리페닐보레이트, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 디펜틸디페닐보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트이다 (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998).
- [0155] 음이온 중합에 대해 사용된 광개시제는 일반적으로 유형 I 시스템이고, 제1 열의 전이 금속 착물로부터 유래된다. 여기서 언급될 수 있는 예는 크로뮴 염, 예를 들어 트랜스-Cr(NH₃)₂(NCS)₄⁻ (Kutal et al, Macromolecules 1991, 24, 6872) 또는 페로세닐 화합물 (Yamaguchi et al. Macromolecules 2000, 33, 1152)이다.
- [0156] 음이온 중합에 대한 추가 옵션은 염료, 예컨대 크리스탈 바이올렛 류코니트릴 또는 말라카이트 그린 류코니트릴을 사용하는 것이고, 이는 광분해성 분해를 통해 시아노아크릴레이트를 중합시키는 것이 가능하다 (Neckers et al. Macromolecules 2000, 33, 7761). 여기서 발색단이 생성된 중합체 안으로 도입되어 본질적으로 착색되게 만든다.
- [0157] 양이온 중합에 유용한 광개시제는 3개 부류로 본질적으로 이루어진다: 아릴디아조늄 염, 오늄 염 (여기서 특히: 아이오도늄, 술포늄 및 셀레노늄 염) 및 또한 유기금속 화합물. 페닐디아조늄 염은, 조사 시 수소 공여자의 존재 하에 뿐만 아니라 부재 하에 중합을 개시하는 양이온을 생성할 수 있다. 전체 시스템의 효율은 디아조늄 화합물에 사용되는 반대이온의 특성에 의해 결정된다. 여기서 반응성이 거의 없지만 상당히 값비싼 SbF₆⁻, AsF₆⁻ 또는 PF₆⁻이 바람직하다. 이들 화합물은, 노출 후에 방출된 질소가 표면 품질을 감소시키기 때문에 (핀홀), 일반적으로 박막 코팅에는 사용이 덜 적합하다 (Li et al., Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84, 139).
- [0158] 오늄 염, 특히 술포늄 및 아이오도늄 염은 매우 광범위하게 사용되며, 또한 매우 다양한 형태로 상업적으로 입수가능하다. 이들 화합물의 광화학은 지속된 조사의 대상이었다. 여기 시 아이오도늄 염은 처음에 균질분해성으로 분해되고, 이에 따라 1개의 라디칼 및 1개의 라디칼 양이온을 생성하고, 이는 먼저 수소 추출에 의해 양이

온으로 전이되고, 최종적으로 양성자를 방출하고 이에 따라 양이온 중합을 개시한다 (Dektar et al. J. Org. Chem. 1990, 55, 639; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838). 이 메카니즘은 아이오도늄 염이 마찬가지로 라디칼 광중합에 사용되는 것을 가능하게 한다. 반대이온의 선택은 여기서 다시 매우 중요하다. 마찬가지로, SbF_6^- , AsF_6^- 또는 PF_6^- 를 사용하는 것이 바람직하다. 이 구조적 부류는 다른 측면에서 방향족의 치환의 선택면에서 매우 자유롭고, 기본적으로 적합한 합성단위체의 이용가능성 의해 결정된다. 술포늄 염은 노리쉬 유형 II 메카니즘에 의해 분해되는 화합물이다 (Crivello et al., Macromolecules, 2000, 33, 825). 반대이온의 선택은 또한 술포늄 염에서 결정적으로 중요하며, 이는 중합체의 경화 속도에 실질적으로 반영된다. 최상의 결과는 일반적으로 SbF_6^- 염으로 달성된다.

- [0159] 아이오도늄 및 술포늄 염의 고유 흡수가 < 300 nm이기 때문에, 이들 화합물은 광중합을 위해 근 UV 또는 단파장 가시 광선으로 적절하게 증감화되어야 한다. 이는 보다 장파장에서 흡수하는 방향족, 예를 들어 안트라센 및 유도체 (Gu et al., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41 (2), 1266) 또는 페노티아진 및/또는 그의 유도체 (Hua et al, Macromolecules 2001, 34, 2488-2494)를 사용함으로써 성취된다.
- [0160] 이러한 증감제 또는 다른 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 사용되는 방사선원에 따라, 광개시제의 유형 및 농도는 통상의 기술자에게 공지된 방식으로 적합화되어야 한다. 추가의 상세사항은 문헌 [P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pp. 61 - 328]에 기재되어 있다.
- [0161] 바람직한 광개시제는 테트라부틸암모늄 테트라헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 ([191726-69-9], CGI 909, 바스프 에스이(BASF SE) (스위스 바젤)로부터의 제품) 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트 ([1147315-11-4], CGI 7460, 바스프 에스이 (스위스 바젤)로부터의 제품)과, 예를 들어 문헌 [H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008]에 기재된 바와 같은 양이온성 염료의 혼합물이다.
- [0162] 양이온성 염료의 예는 아스트라존 오렌지 G, 베이직 블루 3, 베이직 오렌지 22, 베이직 레드 13, 베이직 바이올렛 7, 메틸렌 블루, 뉴 메틸렌 블루, 아주레 A, 피릴륨 I, 사프라닌 O, 시아닌, 갈로시아닌, 브릴리언트 그린, 크리스탈 바이올렛, 에틸 바이올렛 및 티오닌이다.
- [0163] 본 발명의 광중합체 배합물이 화학식 F^+An^- 의 양이온성 염료를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0164] 화학식 F^+ 의 양이온성 염료는 바람직하게는 하기 부류의 양이온성 염료이다: 아크리딘 염료, 크산텐 염료, 티오 크산텐 염료, 페나진 염료, 페녹사진 염료, 페노티아진 염료, 트리(헥트)아릴메탄 염료 - 특히 디아미노- 및 트리아미노(헥트)아릴메탄 염료, 모노-, 디- 및 트리메틴시아닌 염료, 헤미시아닌 염료, 외부 양이온성 메로시아닌 염료, 외부 양이온성 뉴트로시아닌 염료, 놀메틴 염료 - 특히 나프토티움 염료, 스트렙토시아닌 염료. 이러한 염료는, 예를 들어 문헌 [H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008, H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008, T. Gessner, U. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000]에 기재되어 있다.
- [0165] An^- 는 음이온을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 바람직한 음이온 An^- 는 특히 C_8^- 내지 C_{25} -알칸술포네이트, 바람직하게는 C_{13} - 내지 C_{25} -알칸술포네이트, C_3^- 내지 C_{18} -퍼플루오로알칸술포네이트, 알킬 쇠에 적어도 3개의 수소 원자를 보유하는 C_4^- 내지 C_{18} -퍼플루오로알칸술포네이트, C_9^- 내지 C_{25} -알카노에이트, C_9^- 내지 C_{25} -알케노에이트, C_8^- 내지 C_{25} -알킬 술포네이트, 바람직하게는 C_{13} - 내지 C_{25} -알킬 술포네이트, C_8^- 내지 C_{25} -알케닐 술포네이트, 바람직하게는 C_{13} - 내지 C_{25} -알케닐 술포네이트, C_3^- 내지 C_{18} -퍼플루오로알킬 술포네이트, 알킬 쇠에 적어도 3개의 수소 원자를 보유하는 C_4^- 내지 C_{18} -퍼플루오로알킬 술포네이트, 적어도 4 당량의 에틸렌 옥시드 및/또는 적어도 4 당량의 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 폴리에테르 술포네이트, 비스- C_4^- 내지 C_{25} -알킬 술포숙시네이트, 비스- C_5^- 내지 C_7^- -시클로알킬 술포숙시네이트, 비스- C_3^- 내지 C_8^- -알케닐 술포숙시네이트, 비스- C_7^- 내지 C_{11} -아르알킬 술포

숙시네이트, 적어도 8개의 플루오린 원자에 의해 치환된 비스-C₂- 내지 C₁₀-알킬 술포숙시네이트, C₈- 내지 C₂₅-알킬 술포아세테이트, 벤젠술포네이트 (할로젠, C₄- 내지 C₂₅-알킬, 퍼플루오로-C₁- C₈-알킬 및/또는 C₁- 내지 C₁₂-알콕시카르보닐의 군으로부터 적어도 1개의 모이어티에 의해 치환됨), 임의로 니트로-, 시아노-, 히드록실-, C₁- 내지 C₂₅-알킬-, C₁- 내지 C₁₂-알콕시-, 아미노-, C₁- 내지 C₁₂-알콕시카르보닐- 또는 염소-치환된 나프탈렌- 또는 비페닐술포네이트, 임의로 니트로-, 시아노-, 히드록실-, C₁- 내지 C₂₅-알킬-, C₁- 내지 C₁₂-알콕시-, C₁- 내지 C₁₂-알콕시카르보닐- 또는 염소-치환된 벤젠-, 나프탈렌- 또는 비페닐디술포네이트, 디니트로-, C₆- 내지 C₂₅-알킬-, C₄- 내지 C₁₂-알콕시카르보닐-, 벤조일-, 클로로벤조일- 또는 톨루오일-치환된 벤조에이트, 나프탈렌 디카르복실산의 음이온, 디페닐 에테르 디술포네이트, 지방족 C₁- 내지 C₈-알콜 또는 글리세롤의 술포화 또는 황산화된, 임의로 모노- 또는 다중불포화된 C₈- 내지 C₂₅-지방산 에스테르, 비스(술포-C₂- 내지 C₆-알킬) C₃ 내지 C₁₂ 알칸디카르복실산 에스테르, 비스(술포-C₂ 내지 C₆-알킬) 이타콘산 에스테르, (술포-C₂- 내지 C₆-알킬) C₆- 내지 C₁₈-알칸카르복실산 에스테르, (술포-C₂- 내지 C₆-알킬) 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 임의로 12개 이하의 할로젠 모이어티로 치환된 트리스카테콜 포스페이트, 테트라페닐보레이트, 시아노트리페닐보레이트, 테트라페녹시보레이트, C₄- 내지 C₁₂-알킬트리페닐보레이트- (여기서, 페닐 또는 페녹시 모이어티는 할로젠-, C₁- 내지 C₄-알킬 및/또는 C₁- 내지 C₄-알콕시-치환될 수 있음), C₄- 내지 C₁₂-알킬트리나프틸보레이트, 테트라-C₁- 내지 C₂₀-알콕시보레이트, 7,8- 또는 7,9-디카르바니도운데카보레이트(1-) 또는 (2-) (이는 B 및/또는 C 원자 상에서 1 또는 2개의 C₁- 내지 C₁₂-알킬 또는 페닐 기에 의해 임의로 치환됨), 도데카히드로디카르바도데카보레이트(2-) 또는 B-C₁- 내지 C₁₂-알킬-C-페닐-도데카히드로디카르바도데카보레이트(1-)의 군으로부터의 음이온 (여기서, 다가 음이온, 예컨대 나프탈렌디술포네이트에서의 An⁻는 1 당량의 이 음이온을 나타내고, 알칸 및 알킬 기는 분지될 수 있고/거나 할로젠-, 시아노-, 메톡시-, 에톡시-, 메톡시카르보닐- 또는 에톡시카르보닐-치환될 수 있음)이다.

[0166] 특히 바람직한 음이온은 sec-C₁₁- 내지 C₁₈-알칸술포네이트, C₁₃- 내지 C₂₅-알킬 술포에이트, 분지형 C₈- 내지 C₂₅-알킬 술포에이트, 임의로 분지형 비스-C₆- 내지 C₂₅-알킬 술포숙시네이트, sec- 또는 tert-C₄- 내지 C₂₅-알킬벤젠술포네이트, 지방족 C₁- 내지 C₈-알콜 또는 글리세롤의 술포화 또는 황산화된, 임의로 단일불포화 또는 다중불포화된 C₈- 내지 C₂₅-지방산 에스테르-, 비스(술포-C₂- 내지 C₆-알킬) C₃- 내지 C₁₂-알칸디카르복실산 에스테르, (술포-C₂- 내지 C₆-알킬) C₆- 내지 C₁₈-알칸카르복실산 에스테르, 12개 이하의 할로젠 모이어티로 치환된 트리스카테콜 포스페이트, 시아노트리페닐보레이트, 테트라페녹시보레이트, 부틸트리페닐보레이트이다.

[0167] 염료의 음이온 An⁻가 1-30, 보다 바람직하게는 1-12, 보다 더 바람직하게는 1-6.5 범위의 AClogP를 갖는 것이 또한 바람직하다. AClogP는 문헌 [J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>]에 기재된 바와 같이 계산된다.

[0168] ≤ 5 중량%의 수팽윤도를 갖는 염료 F⁺An⁻가 특히 바람직하다.

[0169] 수팽윤도는 하기 식 F-1에 의해 제공된다.

[0170] <식 F-1>

[0171]
$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\%$$

[0172] 상기 식에서, m_f는 수분 포화 후의 염료의 질량이고, m_t는 건조 염료의 질량이다. m_t는, 예를 들어 승온에서 진공에서 특정 양의 염료를 일정한 질량으로 건조시킴으로써 확인할 수 있다. m_f는 한정된 습도의 공기 중에서 특정 양의 염료를 일정한 질량까지 정치시킴으로써 결정된다.

[0173] 광개시제가 해당 염료에 대해 조정된 적어도 하나의 광개시제와 염료의 조합물을 포함하고, 염료의 흡수 스펙트럼이 400 내지 800 nm의 스펙트럼 영역을 적어도 부분적으로 포괄하는 것이 특히 바람직하다.

[0174] 층 (P)은 바람직하게는 5 μm 내지 100 μm, 보다 바람직하게는 5 μm 내지 30 μm, 매우 바람직하게는 10 μm 내지 25 μm의 두께를 갖는다.

- [0175] 윈도우는 바람직하게는, 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하며 층 (O)으로부터 이격되는 층 (P)의 측면에 위치하는 적어도 하나의 추가의 투명 층을 포함한다. 이 층은 특히 층 (P)과 존재하는 임의의 외부 층 사이의 접착을 개선시키고, 투명 윈도우의 파괴 없이 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서가 분리되는 것을 방지할 수 있다.
- [0176] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 층 (P)은, 정확하게 이러한 하나의 추가의 투명 층으로서, 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서의 윈도우에 도입된 기재 층 (S)에 적용되었을 수도 있다. 이러한 경우에, 기재 층 (S)은 바람직하게는 적어도 하나의 투명 열가소성 물질, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 투명 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함하는 층이다.
- [0177] 열가소성 물질로 이루어진 기재 층 (S)의 사용은 투명 외부 층의 것과 비교하여 하기 이점을 갖는다: 적층 후에, 층 S는 외부 층과 분리할 수 없는 연결을 형성하고, 이에 따라 문서의 위조방지성을 추가로 증가시킨다.
- [0178] 이러한 실시양태에서, 층 (P)은 층 (O)과 기재 층 (S) 사이에 위치하고, 기재 층 (S)은 바람직하게는 기재 층 (S)에 접해있는 투명 외부 층과 유사하거나 또는 동일한 열가소성 물질을 포함한다. 여기서 유사한 가소성이란 적층 시에 분리할 수 없는, 바람직하게는 다른 플라스틱과의 단일체 층 어셈블리를 형성하는 것을 의미한다.
- [0179] 보다 바람직하게는, 적어도 기재 층 (S)에 접해있는 투명 외부 층, 특히 바람직하게는 투명 외부 층 및 또한 기재 층 (S) 둘 다는 적어도 하나의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함한다.
- [0180] 또한, 윈도우는 적어도 하나의 열가소성 물질의 추가의 투명 층을 포함할 수도 있다.
- [0181] 한 바람직한 실시양태에서 윈도우는 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 적어도 2개의 추가의 투명 층을 포함하며, 이들 층 중 하나는 층 O로부터 이격되는 층 P의 측면에 위치하고 바람직하게는 TPU 필름 (K)이고, 다른 층은 층 P로부터 이격되는 층 O의 측면에 위치하고 마찬가지로 TPU 필름 (K)이다. TPU 필름의 기능은 외부 층 D와 층 P 또는 층 O 각각의 사이의 접착을 증가시키는 것이다. (도 6).
- [0182] 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 외부 층, 및 또한 윈도우의 다층 어셈블리에서 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 추가의 투명 층은 바람직하게는 적어도 하나의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함하는 층들이다.
- [0183] 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서는 바람직하게는 신원 확인의 문서, 바람직하게는 신분증 (ID 카드), 예컨대 예를 들어 개인 신분증, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 보험 카드 및 다른 신분증 등이다.
- [0184] 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서는 바람직하게는 150 μm 내지 1500 μm , 보다 바람직하게는 500 μm 내지 1000 μm 의 전체 두께를 가질 수 있다.
- [0185] 상기 명시된 층 뿐만 아니라, 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서는 추가의 열가소성 중합체 층, 바람직하게는 적어도 하나의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함하는 층을 가질 수 있다.
- [0186] 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서는 다층 어셈블리를 형성하기 위해 상응하는 층 스택을 적층함으로써 간단한 방식으로 제조할 수 있다.
- [0187] 따라서,
- [0188] a) 보안 및/또는 중요 문서에 대한 단일층 또는 다층 본체에 리세스를 도입하고,
- [0189] b) 리세스에, 리세스에 정합하도록 절단되며
- [0190] ○ 적어도 하나의 광중합체를 포함하고 적어도 하나의 홀로그램 (H)을 포함하는 적어도 하나의 층 (P), 및
- [0191] ○ 열 또는 조사에 의해 불투명해지는 적어도 하나의 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)
- [0192] 을 포함하는 다층 어셈블리를 도입하고,
- [0193] c) b)에 따라 얻어진 배열체를, 적어도 하나의 열가소성 물질을 포함하는 적어도 2개의 투명 필름들 사이에 위치시키며, 상기 필름은 b)에 따라 얻어진 배열체와 2차원적으로 적어도 동일한 크기이고,
- [0194] d) c)에 따라 얻어진 배열체를 적층하는 것
- [0195] 을 특징으로 하는, 본 발명의 보안 및/또는 중요 문서를 제조하는 방법이 본 발명에 의해 추가로 제공된다.
- [0196] 본 발명의 방법의 한 바람직한 실시양태에서, b)에서 리세스에 도입된 다층 어셈블리는 적어도 하나의 열가소성

물질을 포함하는 적어도 하나의 추가의 투명 층 (S)을 더 포함하고,

- [0197] • 광중합체 배합물로부터, 바람직하게는 폴리카르보네이트 및/또는 카드 본체와 동일한 물질로 이루어진 층 (S)을 형성하는 기재 필름에 층 (P)을 적용하고,
- [0198] • 홀로그래프 (H)을 이 층 (P)에 도입시키고,
- [0199] • 후속적으로 층 (P) 상에 중합체 필름을 위치시켜 층 (O)을 생성하고,
- [0200] • 임의로, 층 (O)를 생성하기 위한 중합체 필름 상에 추가의 투명 중합체 필름을 위치시켜 추가의 투명 층을 생성하고,
- [0201] • 생성된 필름 스택을 적층시켜 다층 어셈블리를 형성하고,
- [0202] • 후속적으로, 적층체로부터, 리세스에 정합하는 부분을 편칭하거나 또는 절단하는 것에 의해 제조된다.
- [0203] 본 발명은 하기 예에 의해 보다 밀접하게 예시된다.
- [0205] 도면에서,
- [0206] 도 1은 광중합체 필름을 제조하기 위한 필름 코팅 라인의 도식적 표현을 나타내고;
- [0207] 도 2는 광중합체 필름에서 633 nm (적색) 파장의 노출에 대해 홀로그래프를 생성하는 장치의 도식적 표현을 나타내고;
- [0208] 도 3은 도 2의 장치를 사용하여 기록된 홀로그래프의 타원 형태를 나타내고;
- [0209] 도 4는 본 발명의 제1 보안 문서의 도식적 표현을 나타내고;
- [0210] 도 5는 본 발명의 제2 보안 문서의 도식적 표현을 나타내고;
- [0211] 도 6은 본 발명의 제3 보안 문서의 도식적 표현을 나타내고;
- [0212] 도 7은 본 발명의 제4 보안 문서의 도식적 표현을 나타내고;
- [0213] 도 1은 광중합체 필름을 제조하기 위한 필름 코팅 라인의 도식적 표현을 나타낸다. 도면에서, 개별 요소는 하기의 참조 번호를 갖는다:
- [0214] 1 저장소 용기
- [0215] 2 계량 장치
- [0216] 3 진공 탈기 장치
- [0217] 4 필터
- [0218] 5 정적 혼합기
- [0219] 6 코팅 장치
- [0220] 7 강제 공기 건조기
- [0221] 8 캐리어 기재
- [0222] 9 라이너 층
- [0223] 라인의 기능은 섹션 "필름 코팅 라인 상의 홀로그래픽 매체의 제조"에 기재되어 있다. 도 2는 광중합체 필름에서 633 nm (적색) 파장의 노출에 대해 홀로그래프를 생성하는 장치를 나타낸다. 장치의 기능은 섹션 "광중합체 내의 반사 홀로그래프의 제조"에 기재되어 있다.
- [0224] 도 3은 도 2의 장치를 사용하여 생성된 홀로그래프를 예로서 나타낸다.
- [0225] 본 발명의 제1 보안 문서가 도 4에서 도식적으로 표현된다. 이 문서는 2개의 외부 층 (D), 백색 코어 층 (W), 광중합체 층 (P) 및 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O)을 포함한다. 2개의 외부 층 (D)은 투명한 디자인

을 갖는다. 홀로그램은 노출에 의해 광중합체 층 (P)에 도입된다.

- [0226] 타원형 리세스를 갖는 백색 코어 층 (W)이 외부 층들 (D) 사이에 배치된다. 광중합체 층 (P) 및 광학적으로 전환가능한 층 (O)이 리세스에 배치된다. 층들은 서로 적층된다.
- [0227] 도 5는 추가의 본 발명의 보안 문서를 나타낸다. 도 4의 예시적 실시양태와 다르게, 이 문서는 또한 도면에서 백색 코어 층 (W)의 리세스에서 광중합체 층 (P) 아래에 배치된 추가의 투명 층 (K)을 갖는다. 층 (K)의 효과는 광중합체 층 (P)과 하부 외부 층 (D) 사이의 접촉을 개선시키는 것이다.
- [0228] 도 6은 다시 본 발명의 보안 문서의 한 실시양태를 나타내고, 여기서 추가로 기재 층 (S)이 존재한다. 도면에서, 이 층은 백색 코어 층 (W)의 리세스에서 광중합체 층 (P) 아래에 배치된다.
- [0229] 마지막으로, 도 7은 본 발명의 보안 문서의 또 다른 실시양태를 나타낸다. 도 5의 실시양태에 대한 추가로, 이 문서는 또한 도면에서 백색 코어 층의 리세스에서 투명하고 광학적으로 전환가능한 층 (O) 위에 배치된 추가의 투명 층 (K)을 포함한다.
- [0230] 실시예
- [0231] 사용된 필름:
- [0232] 필름 1 (D): 마크로폴(Makrofol)® ID 6-2, 투명 폴리카르보네이트 필름, 한 면 - 무광 (6), 한 면 - 미세하게 무광 (2번째 면); 300 μm 두께 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터).
- [0233] 필름 2 (O): 텍신(Texin)® DP7-3007은 바이엘 머티리얼사이언스 LLC (미국 디어필드)의 상업적 제품이다 (투명 TPU 필름, 100 μm 두께, UV-광색성 안료 함유).
- [0234] 필름 3 (P+S): 체적 반사 홀로그램을 포함하는 광중합체 층. 이 층은 143 μm의 총 층 두께를 갖는, 하기 기재된 바와 같이 제조된 광중합체 층으로 코팅된 투명한 폴리카르보네이트 캐리어 필름이다 (바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터). 하기 기재된 바와 같이, 체적 반사 홀로그램이 노출에 의해 광중합체 층 내로 도입된다.
- [0235] 필름 4 (W): 마크로폴® ID 44-010207, 백색 폴리카르보네이트 필름, 240 μm 두께 (바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터). 필름 4의 두께는, 필름 2 및 3을 사용하여 편칭에 의해 4의 리세스에 위치되는 필름 섹션을 제조하기 때문에, 2 및 3의 총 두께에 대략적으로 상응해야 한다.
- [0236] 필름 5 (D):
- [0237] 마크로폴® ID 6-2, 투명 폴리카르보네이트 필름, 한 면 - 무광 (6), 한 면 - 미세하게 무광 (2번째 면); 300 μm 두께 (바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터).
- [0238] 광중합체 필름은 하기 기재된 바와 같은 필름 코팅 라인 상의 홀로그래픽 매체의 제조 하에 제조된다.
- [0239] 홀로그래픽 매체로 사용된 물질:
- [0240] 성분 D: 파스카트(Fascat) 4102 0.07%, 우레탄화 촉매, 부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 아르케마 게엠베하(Arkema GmbH) (독일 뒤셀도르프)의 제품.
- [0241] Byk® 310 (BYK-케미 게엠베하(BYK-Chemie GmbH) (독일 베셀)로부터의 실리콘-기재 표면 첨가제, 크실렌 중 25% 농도 용액) 0.3%
- [0242] 성분 E: 용액으로서 5.8% 에틸 아세테이트 중에 용해된, C. I. 베이직 블루 3 (비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트 염으로 전환됨) 0.26%, 사프라닌 O (비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트 염으로 전환됨) 0.13%, 및 아스트라존 오렌지 G (비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트 염으로 전환됨) 0.13%와 CGI 909 (바스프 에스이(BASF SE) (스위스 바젤)로부터의 실형적 제품) 1.5%. 백분율은 매체의 전체 배합물을 기준으로 한다.
- [0243] 성분 F: 에틸 아세테이트 (CAS 번호 141-78-6).
- [0244] 성분 G: 데스모두르(Desmodur)® N 3900, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 상업적 제품, 헥산 디이소시아네이트-기재 폴리이소시아네이트, 이미노옥사디아진디온 분율 적어도 30%, NCO 함량: 23.5%.
- [0245] 담체 기재: 마크로폴® DE 1-1 CC 125 μm (바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)).
- [0246] I. 홀로그래픽 광중합체 필름에 사용되는 추가 물질의 제조 절차:

- [0247] 폴리올 성분 B의 제조:
- [0248] 1 l 플라스크에 주석 옥토에이트 0.18 g, ε-카프로락톤 374.8 g 및 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르 폴리올 (당량 500 g/mol OH) 374.8 g을 충전하고, 이 최초 충전물을 120℃로 가열하고, 고체 함량 (비-휘발성 성분의 분율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 그 온도에서 유지하였다. 이어서, 이를 냉각시켜 생성물을 왁스 상 고체로서 제공하였다.
- [0249] 기록 단량체 C1의 제조 (인 티오일트리스(옥시-4,1-페닐렌이미노카르보닐옥시에탄-2,1-디일) 트리아크릴레이트):
- [0250] 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.1 g, 디부틸주석 디라우레이트 (데스모라피드® Z, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)) 0.05 g 및 또한 에틸 아세테이트 중의 트리스(p-이소시아네이토페닐) 티오포스페이트의 27% 농도 용액 (데스모두르® RFE, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 제품) 213.07 g을 도입하고, 60℃로 가열하였다. 이어서, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 42.37 g을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 60℃에 추가로 두었다. 이어서, 이를 냉각시키고, 감압 하에 에틸 아세테이트를 완전히 제거하였다. 부분 결정질 고체의 형태로 생성물을 수득하였다.
- [0251] 기록 단량체 C2의 제조 (2-([3-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일)옥시)에틸 프로프-2-에노에이트):
- [0252] 100 ml 둥근 바닥 플라스크에, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.02 g, 데스모라피드® Z 0.01 g 및 3-(메틸티오)페닐 이소시아네이트 11.7 g을 도입하고, 60℃로 가열하였다. 이어서, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 8.2 g을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 60℃에 추가로 두었다. 이어서, 이를 냉각시켰다. 연황색 액체의 형태로 생성물을 수득하였다.
- [0253] 첨가제의 제조 (비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸)(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일) 비스카르바메이트):
- [0254] 2000 ml 둥근 바닥 플라스크에, 데스모라피드® Z 0.02 g 및 2,4,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트 (TMDI) 3.60 g을 도입하고, 70℃로 가열하였다. 이어서, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탄-1-올 11.39 g을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 70℃에 추가로 두었다. 이어서, 이를 냉각시켰다. 무색 오일의 형태로 생성물을 수득하였다.
- [0255] II. 필름 코팅 라인 상의 홀로그래픽 매체의 제조
- [0256] 도 1의 라인 상의 광중합체 배합물로부터 필름 형태의 홀로그래픽 매체의 연속 제조가 하기 기재되어 있다.
- [0257] 광중합체 배합물을 제조하기 위해, 교반 용기에서 성분 B (폴리올) 304.3 g을 단계적으로 C1 138 g 및 C2 138 g의 기록 단량체 혼합물, 첨가제 191 g, 성분 D 0.60 g, BYK® 310 2.55 g 및 성분 F 101 g과 혼합하고, 이들 성분을 혼합하였다. 이어서, 성분 E 66.5 g을 암소에서 혼합물에 첨가하고, 조성물을 혼합하여 투명한 용액을 얻었다. 필요한 경우, 배합물을 60℃로 짧은 시간 동안 가열하여 성분들이 보다 신속하게 용액으로 되게 하였다. 이 혼합물을 코팅 라인의 2개의 저장소 용기 (1) 중 하나에 도입하였다. 성분 A (폴리이소시아네이트)는 제2 저장소 용기 (1)에 도입하였다. 이어서, 성분 둘 다를 각 경우에 계량 장치 (2)에 의해 942.2 대 57.8의 비로, 진공 탈기 장치 (3)로 운반하고, 탈기를 수행하였다. 그곳에서부터, 이어서 필터 (4)를 거쳐 정적 혼합기 (5)로 각각 이동시키고, 여기서 성분들을 혼합하여 광중합체 배합물을 얻었다. 이어서, 수득된 액체 물질을 암소에서 코팅 장치 (6)에 공급하였다.
- [0258] 본 경우의 코팅 장치 (6)는 통상의 기술자에게 익숙한 슬롯 다이이다. 그러나, 대안적으로는 닥터 블레이드 시스템을 사용하는 것이 또한 가능하다. 코팅 장치 (6)를 사용하여, 광중합체 배합물을 20℃의 가공 온도에서 캐리어 기재 (마크로폴 1-1 DE, 125 μm)에 적용하고, 강제 공기 건조기 (7)에서 80℃의 가교 온도에서 5.8분 동안 건조시켰다. 필름 형태의 매체를 얻었고, 이어서 40 μm 두께의 폴리에틸렌 필름 라이너 층 (9)을 필름에 제공하고, 권취하였다.
- [0259] 획득된 필름에서의 층 두께는 18 μm였다.
- [0260] III. 광중합체 내의 반사 홀로그램의 제조:
- [0261] 도 2의 측정 설정을 사용하여 노출에 의해 홀로그램을 II의 홀로그래픽 매체에 도입할 수 있다. 이들 홀로그램은 633 nm 레이저 파장을 갖는 단색 홀로그램이다. 이를 제조하기 위해, 필름의 섹션을 암소에서 절단하고, 라

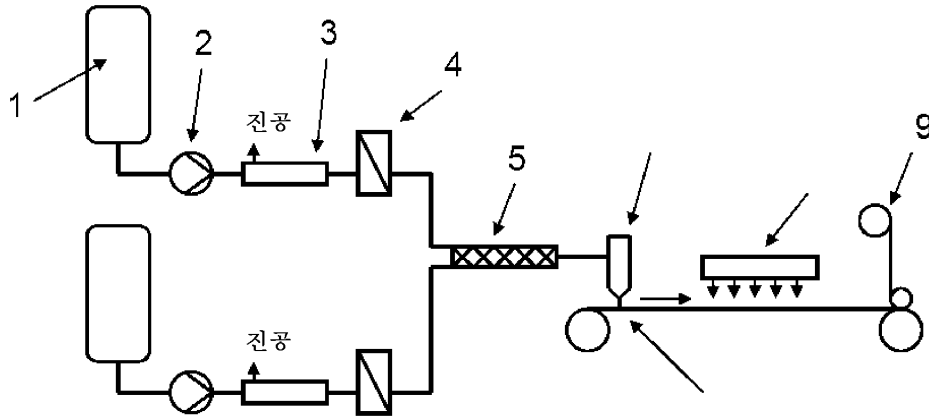
이닝 필름을 제거하고, 50 x 75 mm의 크기 및 1 mm 두께의 유리 상에 광중합체 측면을 아래쪽으로 하여 필름을 기포 없이 적층하였다. 사용된 유리는 쇼트 아게(Schott AG) (독일 마인츠)로부터의 코닝(Corning) 유리였다.

- [0262] 레이저 (방출 파장 633 nm)의 빔을 임의적 확대 렌즈 (AF) 및 시준 렌즈 (CL)에 의해 ~ 3-4 cm 직경으로 확대시키고, 이를 서터 S 다음에 위치시켰다. 이 경우에 확대된 레이저 빔의 직경은 개방 서터의 개구에 의해 결정하였다. 불균일한 강도 분포가 확대된 레이저 빔 내에서 의도적으로 확인되었다. 따라서, 예지 강도 P_R 은 확대된 레이저 빔의 중심부에서의 강도 P_2 의 단지 절반 정도였다. 여기서 P는 파워/영역으로서 이해되어야 한다. 확대된 레이저 빔은 먼저 빔에 경사각으로 설치된, 전단 플레이트 (SP)의 역할을 하는 유리 플레이트를 통과한다. SP의 2개의 유리 표면 반사에 의해 발생하는 상향 반사된 간섭 패턴을 기초로 하여, 레이저가 단일 방식으로 안정적으로 방출되고 있는지 여부를 확인하는 것이 가능하다. 이러한 경우에 SP 위에 놓인 무광 판넬 상에 명암 줄무늬가 나타날 수 있다. 방출이 단일 방식인 경우에만 홀로그램 노출이 수행된다. DPSS 레이저의 경우, 단일 방식은 펄프 유량을 조정함으로써 달성할 수 있다. 확대된 빔은 대략 15°의 경사각으로 설치된 홀로그래픽 매체 (P)를 통과하고 - 이 부분에서 참조 빔을 형성함 - 그 후에 이어서 P와 평행하게 배열된 대상체 (O)에 의해 P로 재반사된다. 이어서, 이 부분은 데니슈크(Denisyuk) 배열의 신호 빔을 형성한다.
- [0263] P에서 신호 빔 및 참조 빔의 간섭은 홀로그래픽 매체에 홀로그램을 생성한다. O는 백색 종이로 덮인 금속 플레이트로 이루어지고, 종이 면 P가 앞을 향한다. 종이 위에 흑색 선에 의해 생성된 정사각형 그리드가 위치한다. 한 정사각형의 모서리 길이는 0.5 cm이다. 이 그리드는 P의 홀로그램 노출 동안 홀로그램 내에 또한 이미지 형성된다.
- [0264] 평균 노출 선량 E_{ave} 는 S의 개방 시간 t를 통해 설정된다. 고정된 레이저 파워 I에 대해, t는 따라서 E_{ave} 에 비례하는 파라미터를 나타낸다. 확대된 레이저 빔의 강도 분포가 불균일하기 때문에 (벨-모양), P에서 홀로그램 생성을 위한 국소 선량 E에 변화가 존재한다. 광학 축을 기준으로 P 및 O의 경사 배치와 함께, 이는 기록된 홀로그램이 도 5에 나타난 바와 같은 타원 형태를 보유하도록 한다.
- [0265] O가 확산 반사체라면, 홀로그램은 점 광원 (예를 들어, 포켓 램프 또는 LED 램프)을 사용한 조명에 의해 용이하게 재구성될 수 있다.
- [0266] IV. 보안 문서의 제조:
- [0267] a) 제조된 보안 문서는 도 4에 도시되며, 하기와 같이 제조된다: 지엠퍼 라미나트(GMP Laminart)로부터의 470 LSI 롤 라미네이터를 사용하여 하기 필름 시트를 적층하였다. 선택된 적층 온도: 120°C, 적층 속도: 2.4 m/분:
- [0268] 필름 2 (O)
- [0269] 필름 3 (P+S) 필름 2와 접촉하는 광중합체 코팅을 포함
- [0270] b) 노출에 의해 도입된 홀로그램을 포함하는 원형 필름 섹션을 a)로부터의 적층된 필름 구조로부터 편칭하였다.
- [0271] c) 후속적으로 b)로부터의 필름 섹션의 형상과 정합하는 리세스를 필름 4 (W)에서 편칭하였다. b) 하에 제조된 필름 섹션을 리세스에 위치시켰다.
- [0272] d) c)로부터의 배열체의 상하면 상에 각 경우에 필름 1 (TD)이 필름 3의 기재 면 S와 접촉하고, 필름 5 (TD)가 필름 2 (O)와 접촉하는 방식으로 필름 4 (W)의 치수에 상응하는 치수의 투명 필름을 위치시켰다.
- [0273] e) d)으로부터의 배열체를 압력 및 온도 하에 결합하여 단일체 적층체를 형성하였다. 버클(Buerckle)로부터의 카드 라미네이팅 프레스를 사용하여 적층을 수행하였다. 적층 온도는 190°C로, 그리고 압력은 240 N/cm²로 설정하였다. 190°C에서의 프레싱 시간은 4분이었다. 이어서 15분 동안 냉각시켰다. 38°C의 온도에서 적층체를 프레스로부터 꺼냈다.
- [0274] 완료된 적층체를 검토했을 때, 적층체의 나머지에 이음선없이 연결된 투명 윈도우는 b)로부터의 필름 섹션의 영역 중에서 가시적이었다. 윈도우를 보통의 실내 등 하에서 검토했을 때, 홀로그램은 단지 매우 희미하게 보였다. 울트라파이어(Ultrafire)로부터의 WF 501 B UV 포켓 램프로 비추었을 때, 윈도우는 어두워지고 홀로그램의 가시도는 유의하게 개선되었다. 광학적으로 전환된, 암흑 상태에서, 홀로그램은 단지 뷰어에 직면하는 방향에서만 볼 수 있고, 다시 말해서 필름 1을 통해서 볼 수 있다. 다른 면으로부터는, 필름 3 상에서 직접 보았을 때도 홀로그램은 가시적이지 않았다. UV 조사 수 분 후에, 광색성 효과는 사라지고, 윈도우는 다시

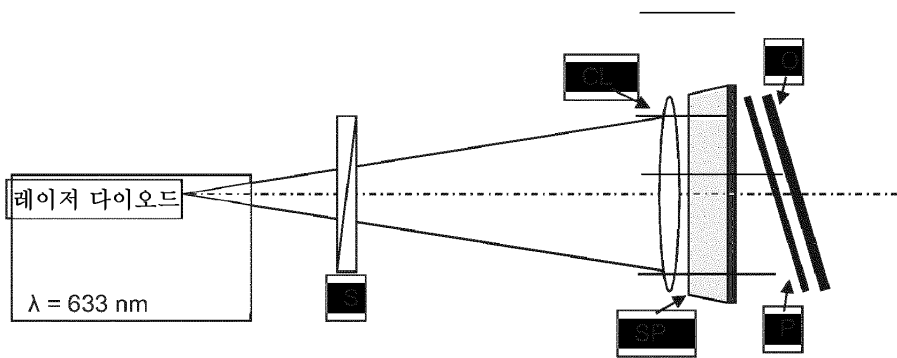
투명해진다.

도면

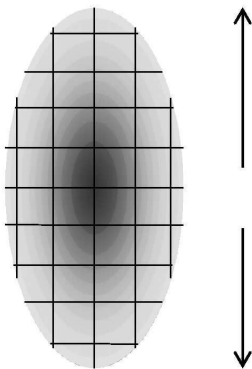
도면1



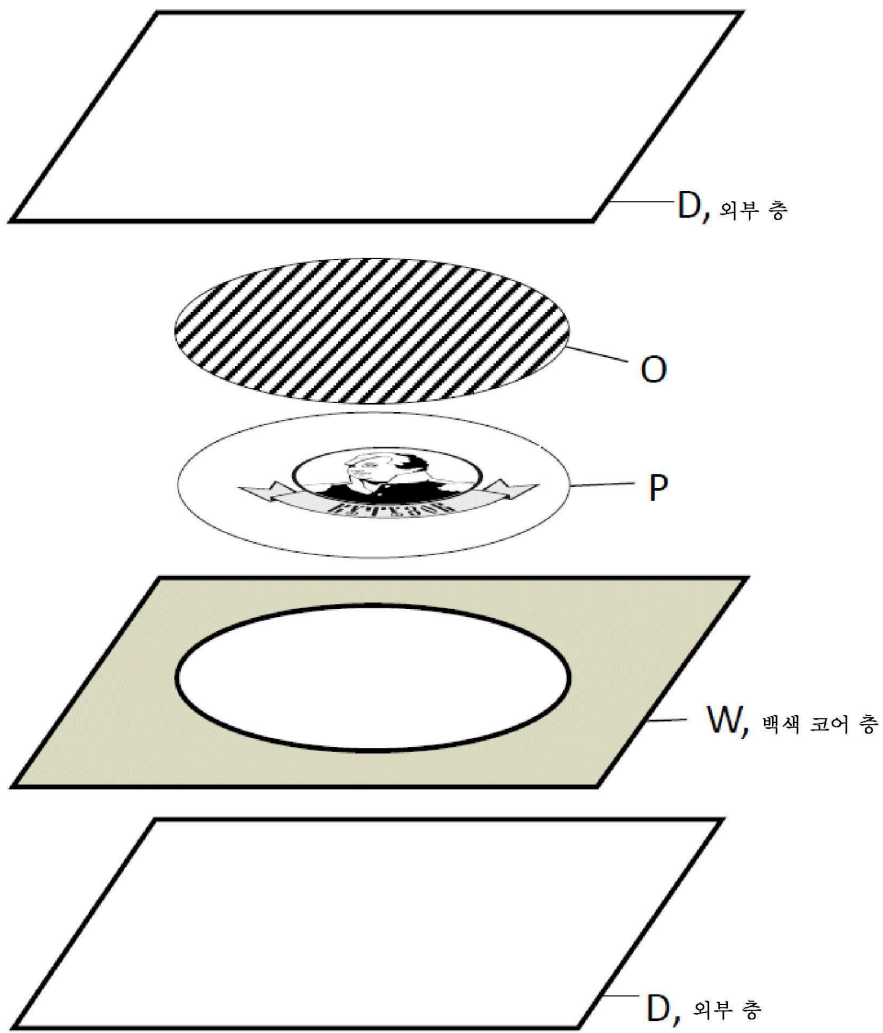
도면2



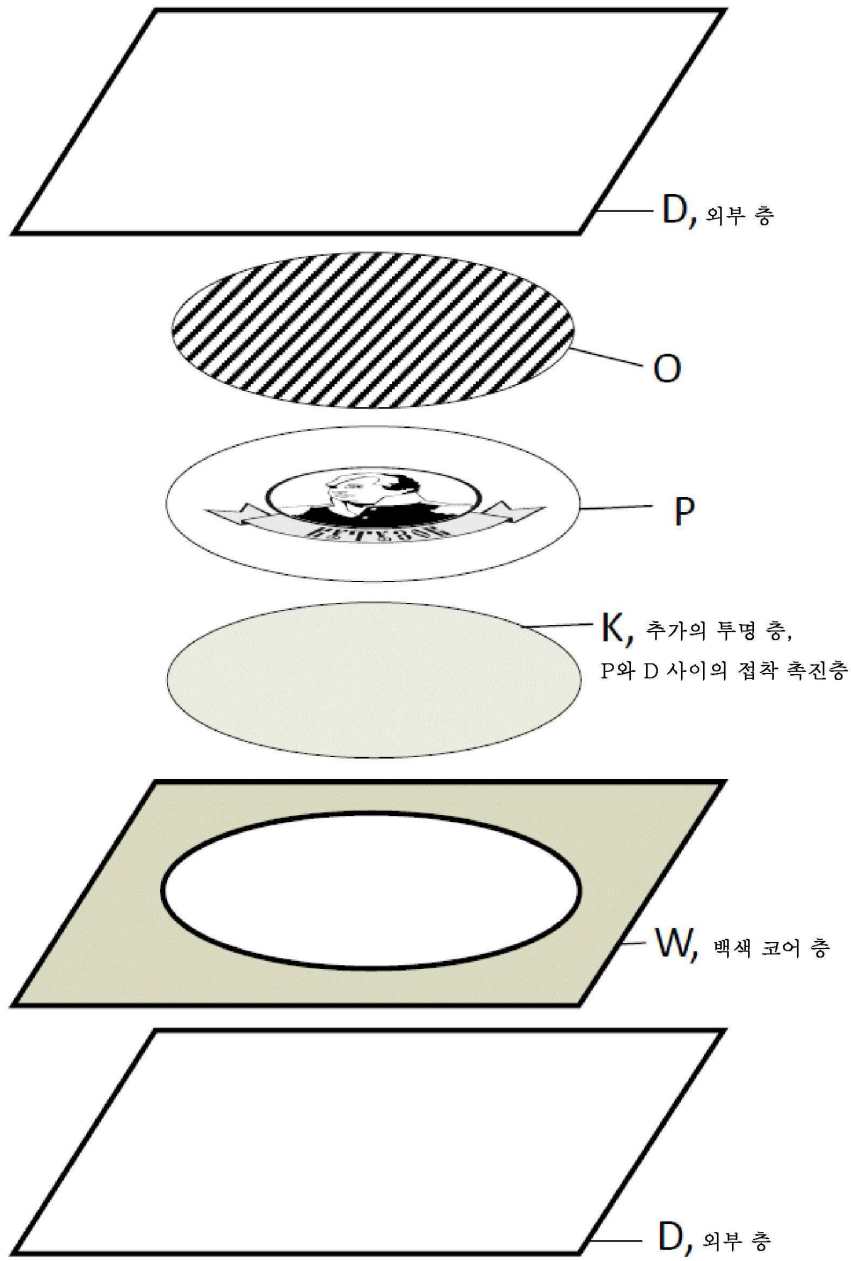
도면3



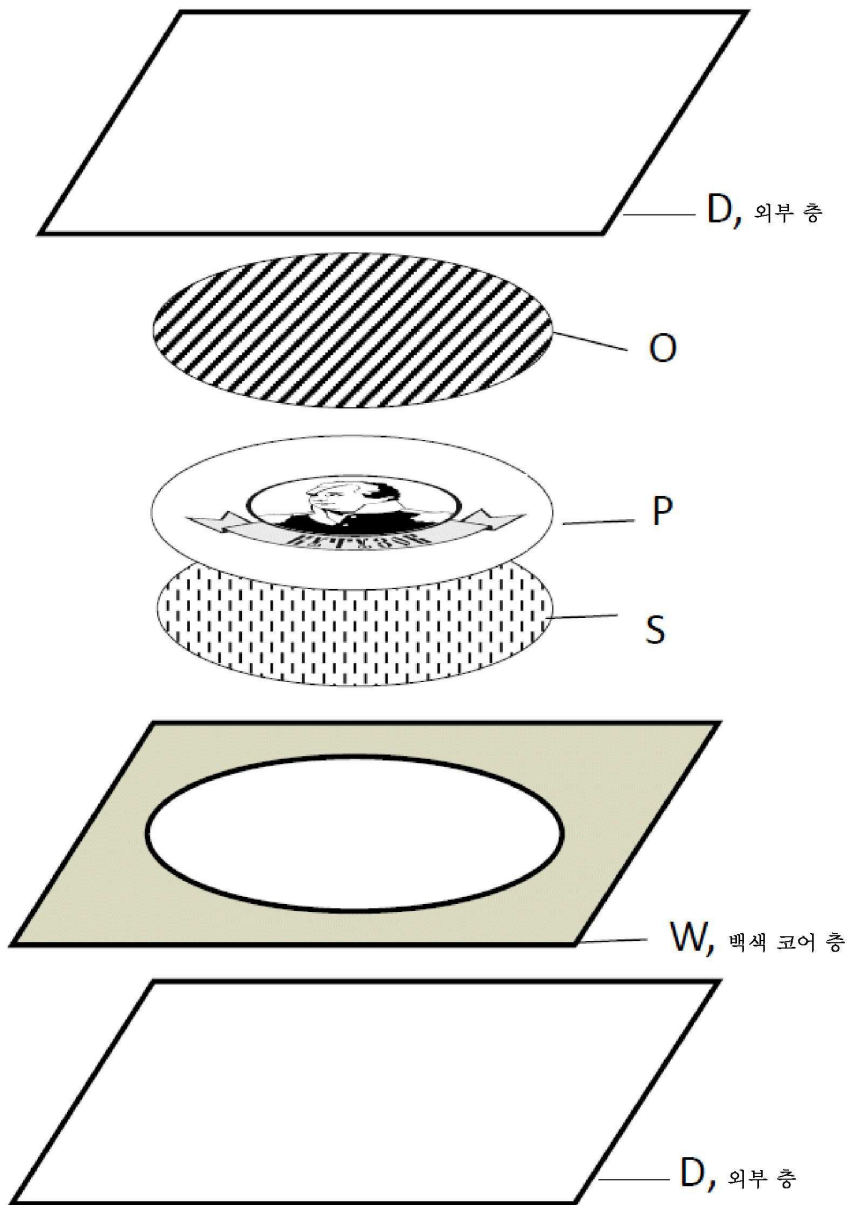
도면4



도면5



도면6



도면7

