



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104540685 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201380044418.6

T.费克

(22)申请日 2013.08.15

(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 104540685 A

代理人 周铁 石克虎

(43)申请公布日 2015.04.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12181440.4 2012.08.23 EP

B42D 25/42(2014.01)

B42D 25/29(2014.01)

B42D 25/328(2014.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.25

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/067075 2013.08.15

CN 101137515 A, 2008.03.05,

CN 1538913 A, 2004.10.20,

CN 101329546 A, 2008.12.24,

CN 1222455 A, 1999.07.14,

JP 2012-8315 A, 2012.01.12,

US 5795643 A, 1998.08.18,

JP 2012-8313 A, 2012.01.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/029686 DE 2014.02.27

审查员 吴辉

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72)发明人 G.乔瓦拉斯 H.普德莱纳

K.普兰肯 S.彦克 M-S.魏泽

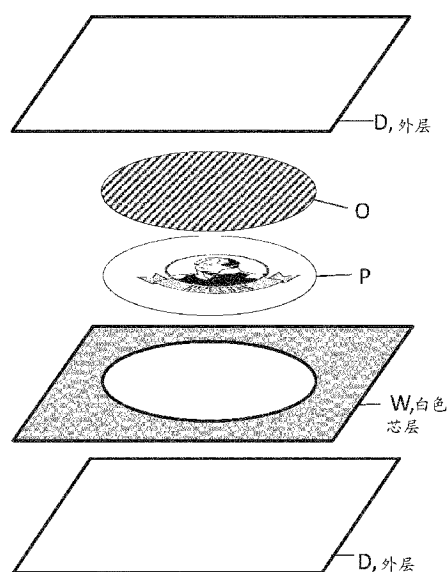
权利要求书2页 说明书21页 附图5页

(54)发明名称

含有具有全息图的视觉可变窗口的安全文件和/或有价文件

(57)摘要

本发明涉及具有在视觉可切换窗口内的全息图作为新颖的安全元件的安全文件和/或有价文件,及其制造方法。



1. 一种文件, 其是安全文件、有价文件或者安全和有价文件, 其包含至少一个窗口, 其中所述窗口由多层复合结构构成, 其特征在于, 所述多层复合结构具有

- 至少一个第一层 (P), 其包含至少一种光聚合物, 在其中引入至少一个全息图 (H) 和
- 至少一个透明的第二层 (O), 其通过热或辐照变得不透明, 其中

全息图 (H) 是体积全息图, 其特征在于, 所述透明的第二层 (O) 是包含至少一种透明热塑性聚氨酯的层, 第一层 (P) 中的光聚合物是由包含多元醇组分、多异氰酸酯组分、书写单体和光引发剂的光聚合物制剂制成的光聚合物。

2. 根据权利要求1所述的文件, 其特征在于, 全息图 (H) 是反射全息图。

3. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述透明的第二层 (O) 是包含至少一种光致变色或热致变色材料的层。

4. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述透明的第二层 (O) 是包含至少一种光致变色或热致变色的材料的至少一种透明热塑性塑料的层。

5. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述透明的第二层 (O) 是包含至少一种光致变色或热致变色的组合物的至少一种透明热塑性塑料的层。

6. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述光聚合物制剂另外包含根据通式 (III) 的添加剂



其中 $m \geq 1$ 且 $m \leq 8$, 且 R^3 、 R^4 、 R^5 彼此独立地为氢、或是未取代或任选也被杂原子取代的直链、支链、环状或杂环有机基团。

7. 根据权利要求6所述的文件, 其中基团 R^3 、 R^4 、 R^5 的至少一个被至少一个氟原子取代。

8. 根据权利要求7所述的文件, 其中 R^3 是具有至少一个氟原子的有机基团。

9. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述光聚合物制剂中的书写单体包含至少一种单官能和/或一种多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

10. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 其是识别文件。

11. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 其是ID-卡。

12. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 将所述窗口如此引入所述文件中以使所述文件的其余内部和所述窗口位于至少两个包含至少一种热塑性塑料的在平面上各自覆盖整个文件的透明覆盖层之间。

13. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述窗口包含至少一个另外的透明层, 所述透明层包含至少一种热塑性塑料, 其位于第一层 (P) 的背离第二层 (O) 的那面上。

14. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 所述窗口包含至少两个包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层, 其中之一位于第一层 (P) 的背离第二层 (O) 的那面上, 另一层位于第二层 (O) 的背离第一层 (P) 的那面上。

15. 根据权利要求1或2所述的文件, 其特征在于, 在所述窗口的多层复合结构中包含至少一种热塑性塑料的覆盖层和包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层是包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯的层。

16. 制造根据权利要求1至15的任一项所述的文件的方法,其特征在于,

- a) 在用于文件的单层或多层基体中引入凹槽,
- b) 在所述凹槽中引入相应于所述凹槽裁剪的多层复合结构,所述多层复合结构包括
 - 至少一个第一层 (P),其包含至少一种光聚合物,在其中引入至少一个全息图 (H),和
 - 至少一个透明的第二层 (O),其通过热或辐照变得不透明,
- c) 将根据b)获得的组合体置于至少两个在平面上相同或不同大小的包含至少一种热塑性塑料的透明薄膜之间,
- d) 层压根据c)获得的组合体。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,在b)中引入所述凹槽中的多层复合结构另外包括至少一个包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层 (S),并如下制造

- 由光聚合物制剂,在构成层 (S) 的基底薄膜上施加第一层 (P),
- 将全息图 (H) 引入所述第一层 (P) 中
- 随后将塑料薄膜置于第一层 (P) 上,以制造第二层 (O)
- 任选将另外的透明塑料薄膜置于用于制造第二层 (O) 的塑料薄膜上,以制造另外的透明层
- 层压如此得到的薄膜堆叠体以形成多层复合结构和
- 随后,由所述层压件冲压或裁切出相应于所述凹槽的部件。

含有具有全息图的视觉可变窗口的安全文件和/或价文件

[0001] 本发明涉及具有在视觉可切换窗口内的全息图作为新颖的安全元件的安全文件和/或价文件,及其制造方法。

[0002] 在安全文件和/或价文件,特别是识别文件(ID-文件)的市场上,存在对所用安全特征的不断改进以及对新型安全特征的开的需求,以始终比潜在伪造者领先一步。安全特征应该使得伪造在技术上困难并尽可能易于纯视觉识别。

[0003] 基于塑料的安全文件和/或价文件,特别是识别文件,例如ID-卡,现今优选借助在高温和高压下的层压而不使用粘合剂层制成为多层复合结构,以防止事后分离该层构造以更换识别特征。在层压过程之前或期间在这些多层复合结构中引入相应的安全特征,其因此必须能够无损地耐受层压过程的参数。此外,不允许通过该安全特征在该多层复合结构中引入事后又能够无损地打开该复合结构的薄弱处。

[0004] 安全文件和/或价文件中的安全特征通常分成三个安全等级:

[0005] - 1级安全特征是不使用附加辅助手段,可纯视觉感知的那些。

[0006] - 2级安全特征是需要辅助手段(例如放大镜、滤光器、读取装置等)才变得可见的那些。

[0007] - 3级安全特征是只能在实验室中通过法证方法识别的那些。这种分析通常伴随该文件的至少部分损毁。

[0008] 1级安全特征尽管可快速感知,但具有如下缺点,即以有限的耗费就可以足够好地伪造。

[0009] 3级安全特征只能以极高耗费来伪造,但为了识别它们,通常不可避免该安全文件的至少部分损毁。

[0010] 因此,对于可至少部分归入2级的安全特征的需求增多,因为其没有上述缺点。

[0011] 多年来,在安全文件和/或价文件中使用全息图已成为提高这些文件的防伪安全性的常用手段。全息图在此通常借助热压印粘附到文件上。所用全息图大部分是在它们的背面上带有可热活化的粘合剂的模压全息图。在热压印过程中,通过压印模头的热活化该粘合剂,全息图接合到该文件上,然后可以与其载体膜分离。

[0012] 在压印步骤中将模压全息图本身从精密模具(镍垫片)模压到热塑性塑料中。这种类型的表面全息图通常具有小于1微米的模压厚度。但这些全息图的性质使它们的光效率局限在大约30%,即最多30%的入射光被该全息图沿观察者的方向衍射。因此,这些全息图大都事后金属化或立即压印到金属化膜中以提高它们的视觉可见性。此外,这些全息图表现出“彩虹状”多色彩色图样。为了提高文件的防伪安全性和全息图的寿命,也将全息图层压到由塑料制成的文件中。在这种情况下,将全息图压印到内置膜上,然后用透明薄膜覆盖以确保它们的可见性。

[0013] 此外,最近在安全文件中也使用一类新型全息图,其特征不在于,它们的高光学效率(衍射效率 $> 90\%$)和它们的均匀有色性。这些全息图被称作体积全息图,因为已在整个层厚度(大多数10-20微米)中写入它们的衍射结构。体积全息图表现出显著的角度依赖性的光衍射行为。相应地,它们在某些角度下透明(布拉格失配(off Bragg))并在另一些角度下明

显可见 (on-Bragg)。

[0014] 为了进一步提高防伪造的安全性,某些安全文件和/或有价文件(特别是以卡片形式)在一个位置包含透明窗口,例如瑞典的现行驾照。这种窗口具有安全功能,即在试图将该卡片分层或以任一方式打开时将破坏该透明窗口中的薄膜复合结构并出现浑浊或另一可见缺陷,其借助于该窗口中缺乏清澈性而显而易见。

[0015] 此外,现有技术中还描述了具有与全息图结合的光学可切换层作为安全特征的安全文件和/或有价文件。使用热致变色和/或光致变色材料制造相应的光学可切换层。

[0016] 例如从Kim, Jeonghun;Kim, Eunyoung, 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中已知与体积全息图结合使用光致变色效应。在此,将有色颜料直接添加到光聚合物中。通过UV曝光,该材料变蓝且全息图变得不可见。这有助于表明下述目的,即在真品材料中写入该全息图,因此不是伪造的。但是,将附加发色团引入光聚合物制剂中是极其复杂的,因为必须选择所述发色团以使其在曝光过程中和在随后的UV漂白步骤的过程中都不会损毁。

[0017] 从申请JP 2012008313 A和JP 2012008315 A中已知与模压全息图结合使用热致变色材料用以更好地证实。但是,由于它们的低防伪安全性,此类全息图不适用于安全文件和/或有价文件。

[0018] 因此仍然需要安全文件和/或有价文件中的新颖和改进的安全特征,特别需要不仅可纯光学感知 - 因此又更容易伪造 - 而且另外也需要辅助手段才能完全充分利用它们的安全潜力的安全特征。此外,该安全文件和/或有价文件还应容易制造。

[0019] 本发明的目的因此是提供具有这样的新颖和改进的安全特征的安全文件和/或有价文件。

[0020] 令人惊讶地,通过在安全文件和/或有价文件中引入包含全息图的视觉可切换窗口实现了这一目的,其中该全息图在一种状态下仅可见不佳且该窗口近乎透明,而在另一状态下显而易见。

[0021] 本发明因此提供包含至少一个窗口的安全文件和/或有价文件,其中所述窗口由多层复合结构构成,其特征在于,所述多层复合结构具有

[0022] - 至少一个层(P),其包含至少一种光聚合物,在其中引入至少一个全息图(H)和

[0023] - 至少一个透明的光学可切换层(O),其通过热或辐照变得不透明。

[0024] 本发明的安全文件和/或有价文件中的该窗口在此不仅是1级安全特征(因为在试图伪造时该窗口的透明度变浑浊),还是2级安全特征(因为为切换该光学可切换层需要使用辅助手段)。

[0025] 全息图(H)优选是体积全息图,特别优选是反射全息图。

[0026] 这种优选的全息图的优点在于,由于它们的角度依赖性的光衍射行为,它们在某些角度(布拉格失配)下完全透明,由此该窗口本身显得完全透明。在其它角度下,此类全息图则至少如此清楚可见,以致就像1级安全特征一样,它们不用辅助手段就可至少视觉感知(on-Bragg)。

[0027] 光学可切换层(O)在本发明范围内是指当使用辅助手段时,层(O)如此改变,以致

其可用肉眼从所有视角清楚感知。层(O)优选可通过辐照或热的作用,特别优选在UV辐射、热或其它辐射作用下,非常特别优选在UV辐射或热的作用下在完全透明和具有优选深色背景的可清楚可见的全息图之间切换。

[0028] 层(P)和光学可切换层(O)优选如此位于窗口中,以使它们位于该文件中的相同位置并在观察者的视线方向上在很大程度上重叠,也就是说,表现出组合光学功能。

[0029] 透明的光学可切换层(O)优选是包含至少一种光致变色和/或热致变色材料的层,其中所述材料可由光致变色和/或热致变色颜料、光致变色和/或热致变色染料、液晶材料、热致变色凝胶或热致变色漆或墨水构成。

[0030] 光致变色材料在被紫外线或可见光照射时改变它们的光吸收性质。如果在被红外线照射(热辐射)时伴随光吸收性质的改变,则通常被成为热致变色物质。但是,热致变色物质另外包含由于加热/冷却而同样改变颜色的体系。

[0031] 作为热致变色无机物质例如可使用:3d过渡金属配合物,特别是基于钴、铜、镍的那些,如二氯双乙醇钴(II)、四氯化双-(二烷基氨基)-铜、五氯化二烷基氨基-铜以及N,N-二乙基乙二氨基3d-过渡金属配合物,如M(N,N-二乙基乙二胺)₂(x)₂,其中M = Cu、Ni且X = 高氯酸根和六氟硼酸根,碘化铜-吡啶加合物的四聚物,如Cu₄I₄(py)₄,具有Sb-Sb键的Distilbene、具有Bi-Bi键的二铋烷(Dibismuthane)、二硫化银、混合钐镧硫化物Sm(1-x)Ln(x)S、二氧化钒、三氧化二钒。还可以使用三氟丙酮酸、β-二酮酸和苯甲酰丙酮酸的铈、铋、钒和钨配合物。

[0032] 作为热致变色和部分也同时光致变色的有机物质可提及K. Nassau "The Physics and Chemistry of Color", John Wiley & sons Inc., New York 1983, 第77页及其下各页中提到的那些。在此适合的是例如螺吡喃、螺噁嗪,它们可在无色螺杂环形式和有色部花青形式之间切换;相应地,例如螺[吲哚啉-萘并吡喃]、螺[吲哚啉-萘并噁嗪]、螺[吲哚啉-喹啉并噁嗪(quinoxazin)]、螺[吲哚啉-苯并吡喃]、2-氧杂茛满(Oxaindan)的螺吡喃、具有色烯的氮杂茛满酮(azaindanon)的螺吡喃、5',7'-二甲氧基苯并噁嗪的螺吡喃;二硫戊环的螺吡喃,萘嵌间二氮杂苯-螺环己二烯酮。

[0033] 此外可以使用水杨醛类和芳胺、氨基吡啶类、芳基-和烷基噻吩基胺的席夫碱。同样合适的是例如二蒽酮类、二蒽亚基类(bianthrylidene)和其它位阻烯,例如二亚咕吨基(Dixantheneylidene)、Bithioxanthrylidene、9,9'-亚苄基蒽酮、9-二苯基亚甲基蒽酮、亚咕吨基蒽酮和(2-(亚噻吨-9-亚基)茛-1,3-二酮、茛满并(Indano)[1,2-b]氮杂环丙烯类、4,6,7-三(烷氧基苯基)-1,2,5-噻二唑并[3,4-c]吡啶类、取代的瞬烯和Barbaralane、3,3-二芳基-3H-萘并[2,1-b]吡喃、2,2-二芳基-2H-萘并[1,2-b]吡喃;如EP608019 A1中和其中描述的氮杂次甲基(Azamethin)染料、如EP0613889 A2中和其中描述的二氰基苯基硫化化合物、如W02007147843中所述的双偶氮染料、如W02007085636中所述的β-苯基乙烯基酮和ω-苯基多乙酰乙烯基酮、如W02006131465中所述的6,11-二羟基萘并萘(naphthacene)-5,12-二酮和如US2011248224中所述的聚噻吩。

[0034] 同样合适的是基于响应热诱发的pH变化的pH指示剂的热致变色组合物,在这种情况下可以使用可逆热致变色的隐色染料,其中在某一温度下熔融的胶囊形成颜色并在冷却时再凝固成这种胶囊。可能的隐色染料是例如螺内酯、荧烷(如曙红)、螺吡喃和俘精酸酐(Fulgide)。合适的弱酸包括酚(双酚A)、对羟基苯甲酸酯类、1,2,3-三唑类和4-羟基香豆素

类。同样可以提供含有在温度变化时变色的pH指示剂的凝胶状体系。聚乙烯醇/硼砂/表面活性剂或聚烷氧化物/氯化锂/(水)体系适用于这种情况。

[0035] 可以通过使用纯液晶、液晶浆或通过微囊化液晶施加基于液晶组合物的热致变色层构造。

[0036] 特别优选的是光学可切换层 (0) 包含有机热致变色物质、液晶组合物和包含pH指示剂的组合物。

[0037] 作为光致变色染料可以使用例如某些螺环化合物,例如螺[吡啶啉-萘并噁嗪],例如1,3,3-三甲基螺[吡啶啉-2,3-[3H]-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪(NISO)、螺[吡啶啉-喹啉并噁嗪]、螺[吡啶啉-萘并吡喃]、螺[吡啶啉-苯并吡喃],尤其是2-取代的金刚烷基吡喃螺环化合物,螺[1,8a]二氢吡啶类(dihydroindolizines)(DHIs)、6-硝基-1',3',3'-三甲基螺[2H-1-苯并吡喃-2,2'-吡啶啉](6-硝基-BIPS),另外俘精酸酐(Aberchrome 540、Aberchrome 670、Aberchrome 850)和俘精酰亚胺(Fulgimide),在3-位被烷基(亚乙基)、苄基、3-呋喃基、3-吡咯基、3-噻吩基取代的琥珀酸酐和酰亚胺衍生物,在4-位被烷基(例如亚异丙基、亚金刚烷基)取代的苯并呋喃基、茚满酮基(indonyl)、苯并噻吩基。另外可以使用二芳基乙烯(BTFTT)、2-H-色烯类及其衍生物,例如2,2-二苯基色烯,6,6-二苯基萘并(2,1:2,3)吡喃-4-d、二芳基萘并吡喃、偶氮苯类和苯并三唑类,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑。

[0038] 在优选实施方案中,该透明的光学可切换层 (0) 是包含至少一种光致变色颜料或至少一种光致变色染料,非常特别优选光致变色颜料的至少一种透明热塑性塑料的层。

[0039] 作为用于层 (0) 的透明热塑性塑料可以使用选自烯属不饱和单体的聚合物和/或双官能反应性化合物的缩聚物的热塑性塑料。

[0040] 特别合适的透明热塑性塑料是基于二酚的聚碳酸酯或共聚碳酸酯、聚丙烯酸酯或共聚聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或共聚甲基丙烯酸酯,例如和优选地,聚甲基丙烯酸甲酯,与苯乙烯的聚合物或共聚物,例如和优选地,透明聚苯乙烯或聚苯乙烯-丙烯腈(SAN),透明热塑性聚氨酯,以及聚烯烃,例如和优选地,透明聚丙烯类型,或基于环烯烃的聚烯烃(例如TOPAS[®], Hoechst),对苯二甲酸或萘二甲酸的缩聚物或共缩聚物,例如和优选地,聚-或共聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET或CoPET)、二醇改性的PET(PETG)或聚-或共聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT或CoPBT)、聚-或共聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN或CoPEN)或上述这些的混合物。

[0041] 热塑性聚氨酯非常特别优选作为层 (0) 的透明热塑性塑料。

[0042] 合适的热塑性聚氨酯(TPU)例如由线性多元醇(大二醇),如聚酯二醇、聚醚二醇或聚碳酸酯二醇,有机二异氰酸酯和任选短链的通常双官能的醇(扩链剂)构建。它们可以连续或分批制备。公知的制备方法是带式法(Bandverfahren)(GB-A 1 057 018)和挤出机法(DE-A 19 64 834)。

[0043] 该透明的光学可切换层 (0) 特别优选是包含至少一种光致变色或热致变色材料或组合物的至少一种透明热塑性塑料的层,非常特别优选是包含至少一种光致变色或热致变色材料或组合物的至少一种透明热塑性聚氨酯的层。

[0044] 用于本发明的安全文件和/或有价文件中的层K的优选热性聚氨酯是下列成分的反应产物

[0045] a) 有机二异氰酸酯

[0046] b) 聚酯二醇和/或聚醚二醇,优选聚醚二醇,和

[0047] c) 任选扩链剂。

[0048] 作为二异氰酸酯a),可以使用芳族、脂族、芳脂族、杂环和脂环族二异氰酸酯或这些二异氰酸酯的混合物(参见Houben-Weyl “Methoden der organischen Chemie”, 卷E20 “Makromolekulare Stoffe”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, 第1587-1593页或Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, 第75至136页)。

[0049] 具体可提及例如:脂族二异氰酸酯,如六亚甲基二异氰酸酯,脂环族二异氰酸酯,如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物,芳族二异氰酸酯,如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯,2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的混合物,氨基甲酸酯改性的液体4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯或2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸根合二苯基乙烷-(1,2)和1,5-萘二异氰酸酯。所提及的二异氰酸酯可以单独使用或以相互的混合物形式使用。它们也可以与最多15重量%(基于二异氰酸酯的总量计算)的多异氰酸酯一起使用,例如三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯或多苯基多亚甲基多异氰酸酯。

[0050] 优选使用二异氰酸酯和聚二醇,它们反应产生具有190℃或更低的挤出温度的热塑性聚氨酯。

[0051] 同样优选的是,该热塑性聚氨酯以高耐光性为特征。因此优选使用脂族或脂环族二异氰酸酯以及脂族聚二醇,特别优选聚醚二醇。

[0052] 优选的有机二异氰酸酯a)是脂族或脂环族二异氰酸酯,如六亚甲基二异氰酸酯、2,2,5-三亚甲基-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)及其异构体、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物。

[0053] 优选的聚醚二醇b)优选具有500至10000 g/mol,特别优选500至6000 g/mol的数均分子量 $\bar{M}_n$ 。它们可以单独使用或以相互的混合物形式使用。

[0054] 可以借助根据ASTM D 4274的OH值测定法测定数均分子量。

[0055] 合适的聚醚二醇可通过使一种或多种在亚烷基中具有2至4个碳原子的环氧烷与键合含有两个活泼氢原子的起始物分子反应来制备。环氧烷的实例例如可提及:环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、表氯醇、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷。这些环氧烷可以单独地、彼此交替地或作为混合物使用。作为起始物分子考虑例如:水、氨基醇,如N-烷基二乙醇胺,例如N-甲基二乙醇胺,和二醇,如乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇。任选也可以使用起始物分子的混合物。合适的聚醚二醇此外是四氢呋喃和/或1,3-丙二醇的含羟基的聚合产物。也可以使用三官能聚醚,其比例为基于双官能聚醚计0至30重量%,但最多为产生仍可热塑性加工的产物的量。

[0056] 优选的聚醚二醇是具有平均至少1.8至最多3.0,优选1.8至2.2个泽列维季诺夫活性氢原子的泽列维季诺夫活性聚醚二醇。

[0057] 作为泽列维季诺夫活性氢原子是指根据泽列维季诺夫发现的方法通过与甲基氯化镁反应产生甲烷的键合到N、O或S上的所有氢原子。根据泽列维季诺夫反应进行测定,其中将甲基碘化镁添加到待分析的化合物中,并与酸性氢反应生成镁盐和相应的烃。通过气体容量法测定所得甲烷。

[0058] 优选的扩链剂c)是具有平均1.8至3.0个泽列维季诺夫活性氢原子的泽列维季诺夫活性扩链剂。这些除具有氨基、硫醇基或羧基的化合物外还指具有2至3个,优选2个羟基的那些。具有2至3个,优选2个羟基的羟基化合物特别优选作为扩链剂。

[0059] 所用扩链剂是,例如和优选地,具有60至500 g/mol的分子量的二醇或二胺,优选为具有2至14个碳原子的脂族二醇,例如1,2-乙二醇(乙二醇)、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇和二丙二醇。但是,对苯二甲酸与具有2至4个碳原子的二醇的二酯也合适,例如对苯二甲酸双乙二醇酯或对苯二甲酸双-1,4-丁二醇酯、氢醌的羟基亚烷基醚,例如1,4-二(β-羟基乙基)氢醌,乙氧基化双酚,例如1,4-二(β-羟基乙基)双酚A,(环)脂族二胺,如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基丙-1,3-二胺、N,N'-二甲基乙二胺和芳族二胺,如2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺或3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺,或伯单-、二-、三-或四-烷基取代的4,4'-二氨基二苯基甲烷。特别优选用作扩链剂的是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟基乙基)氢醌或1,4-二(β-羟基乙基)双酚A。也可以使用上述扩链剂的混合物。除这些外,也可以添加少量的三醇。

[0060] 特别优选的扩链剂c)是例如二醇,如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或其混合物。

[0061] 优选如此选择化合物b)和c)的相对量,以使a)中的异氰酸酯基团的总和与b)和c)中的泽列维季诺夫活性氢原子的总和的比率为0.85:1至1.2:1,特别优选0.9:1至1.1:1。

[0062] 该热塑性聚氨酯可任选包含催化剂d)。合适的催化剂是根据现有技术已知的且常用的叔胺,例如三乙胺、二甲基环己基胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环[2.2.2]辛烷等,以及特别是有有机金属化合物,如钛酸酯、铁化合物或锡化合物,如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡,或脂族羧酸的二烷基锡盐,如二乙酸二丁基锡或二月桂酸二丁基锡等。优选催化剂是有有机金属化合物,特别是钛酸酯、铁化合物和锡化合物。热塑性聚氨酯中的催化剂的总量通常为基于TPU的总重量计大约0至5重量%,优选0至2重量%。

[0063] 该热塑性聚氨酯(TPU)可任选包含基于TPU的总重量计0至最多20重量%,优选0至10重量%的常用助剂和添加物作为助剂和添加物e)。典型的助剂和添加物是颜料、染料、阻燃剂、抗老化和风化影响的稳定剂、增塑剂、润滑剂和脱模剂、链终止剂、具有抑真菌和抑菌作用的物质以及填料和它们的混合物。

[0064] 作为这样的添加物,优选尤其可以使用基于热塑性聚氨酯总重量计最多2重量%的比例的对异氰酸酯为单官能的化合物作为所谓的链终止剂或脱模助剂。合适的例如是单胺,如丁胺和二丁基胺、辛胺、硬脂胺、N-甲基硬脂胺、吡咯烷、哌啶或环己胺,一元醇,如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、硬脂醇、各种戊醇、环己醇和乙二醇单甲醚。

[0065] 其它添加物的实例是润滑剂,如脂肪酸酯、它们的金属皂、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯酰胺和有机硅化合物,防粘连剂、抑制剂,抗水解、光、热和变色的稳定剂,阻燃剂、染料、颜

料、有机和/或无机填料,例如聚碳酸酯,以及增塑剂和增强剂。增强剂特别是纤维类增强物质,例如无机纤维,其根据现有技术制备并且也可加载浆料。所述助剂和添加物的进一步细节可见于专业文献,例如J.H. Saunders和K.C. Frisch的专著“High Polymers”,第XVI卷, Polyurethane, 第1和2部分, Interscience Publishers 1962和1964; Taschenbuch für Kunststoff-Additive, R. Gächter和H. Müller著 (Hanser Verlag慕尼黑1990); 或 DE-A 29 01 774。

[0066] 使用TPU作为层(O)中的透明热塑性塑料的优点尤其在于,TPU是热熔粘合剂,因此可以既充分粘合到层(P)上又充分粘合到该窗口或本发明的安全文件和/或有价文件中的任何其它外层上,并且由于整合到这一层中的光致变色或热致变色材料,这种粘合尤其不能在不损毁的情况下再解除。

[0067] 透明在本发明范围内是指大于70%,优选大于80%,特别优选大于85%的对波长380纳米至800纳米的光的透射率。可以使用来自BYK Additives & Instruments的BYK Haze-gard plus根据ASTM D 1003测量该透射率。

[0068] 层(P)中的光聚合物优选是由包含异氰酸酯反应性组分A)、多异氰酸酯组分B)、书写单体C)和光引发剂D)的光聚合物制剂制成的光聚合物。

[0069] 多异氰酸酯组分A)包含至少一种具有至少两个NCO基团的有机化合物(多异氰酸酯)。

[0070] 作为多异氰酸酯,可以使用本身为技术人员公知的所有化合物或其混合物。这些化合物可具有芳族、芳脂族、脂族或脂环族基础。多异氰酸酯组分A)还可包含次要量的单异氰酸酯(即具有一个NCO基团的有机化合物)和/或含有不饱和基团的多异氰酸酯。

[0071] 合适的多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)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯及其异构体(TMDI)、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、异构的双-(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及其具有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-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-和/或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、三苯甲烷4,4',4'-三异氰酸酯或上述化合物的任意混合物。

[0072] 也可以使用具有下述结构的单体二异氰酸酯或三异氰酸酯: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。

[0073] 优选基于脂族和/或脂环族的二异氰酸酯或三异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0074] 该多异氰酸酯特别优选是二聚或低聚脂族和/或脂环族二异氰酸酯或三异氰酸酯。

[0075] 非常特别优选的多异氰酸酯是基于HDI、TMDI、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。

[0076] 多异氰酸酯组分A)还可包含NCO-官能的预聚物或由其构成。该预聚物可具有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和/或酰胺基团。这些类型的预聚物可例如通过多异氰酸酯A1)与异氰酸酯反应性化合物A2)的反应获得。

[0077] 合适的多异氰酸酯A1)是所有已知的脂族、脂环族、芳族或芳脂族二异氰酸酯和三

异氰酸酯。除这些外,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二异氰酸酯和/或三异氰酸酯的更高分子量的已知后续产物,在每种情况下单独使用或以相互的任意混合物使用。

[0078] 可用作多异氰酸酯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、异佛尔酮二异氰酸酯、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。

[0079] 作为异氰酸酯反应性化合物A2),优选可以使用OH-官能化合物。这些特别可以是多元醇。作为异氰酸酯反应性化合物A2),可以非常特别优选使用下文描述的组分B)的多元醇。

[0080] 也可以使用胺作为异氰酸酯反应性化合物A2)。合适的胺的实例是乙二胺、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[®]、胺封端聚合物,尤其是数均摩尔质量为最多10000 g/mol的那些。也可以使用上述胺的混合物。

[0081] 异氰酸酯反应性化合物A2)也优选具有 ≥ 200 和 ≤ 10000 g/mol,进一步优选 ≥ 500 和 ≤ 8500 g/mol,非常特别优选 ≥ 1000 和 ≤ 8200 g/mol的数均摩尔质量。

[0082] 多异氰酸酯组分A)的预聚物特别可具有 < 1 重量%,特别优选 < 0.5 重量%,非常特别优选 < 0.2 重量%的游离单体异氰酸酯的残留含量。

[0083] 多异氰酸酯组分A)还可包含上述多异氰酸酯和预聚物的混合物。

[0084] 多异氰酸酯组分A)任选还可以按比例包含已与异氰酸酯反应性的烯属不饱和化合物发生部分反应的多异氰酸酯。作为本文中的异氰酸酯反应性的烯属不饱和化合物,优选使用 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具有至少一个异氰酸酯反应性基团的化合物。特别优选的是具有至少一个异氰酸酯反应性基团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0085] 与异氰酸酯反应性的烯属不饱和化合物发生部分反应的多异氰酸酯在多异氰酸酯组分A)中的比例可以为0至99重量%,优选0至50重量%,特别优选0至25重量%,非常特别优选0至15重量%。

[0086] 任选还可以,多异氰酸酯组分A)完全或成比例地包括已与从涂料技术中已知的封闭剂发生完全或部分反应的多异氰酸酯。封闭剂的实例是醇、内酰胺、脲、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、酚、咪唑类、吡唑类和胺,例如丁酮脲、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、乙酰乙酸酯、丙酮脲、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄基胺、环戊酮羧乙酯或它们的混合物。

[0087] 多异氰酸酯组分A)特别优选包含脂族多异氰酸酯或脂族预聚物,优选具有伯NCO基团的脂族多异氰酸酯或脂族预聚物或由它们构成。

[0088] 异氰酸酯反应性组分B)包含至少一种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的有机化合物(异氰酸酯反应性化合物)。在本发明范围内,异氰酸酯反应性基团被认为是羟基、氨基或巯基。所用的优选异氰酸酯反应性基团是羟基和氨基,所用的特别优选的异氰酸酯反

反应性基团是羟基。

[0089] 作为异氰酸酯反应性组分,可以使用平均具有至少1.5个,优选2至3个异氰酸酯反应性基团的所有体系。

[0090] 合适的异氰酸酯反应性化合物例如是聚酯-、聚醚-、聚碳酸酯-、聚(甲基)丙烯酸酯-和/或聚氨酯多元醇。

[0091] 特别合适的聚酯多元醇是例如可由脂族、脂环族或芳族二羧酸和/或多羧酸和/或它们的酐通过与具有 ≥ 2 的OH官能度的多元醇反应获得的线型或支化的聚酯多元醇。

[0092] 所述聚酯多元醇也可以基于天然原材料,如蓖麻油。所述聚酯多元醇也可以基于内酯的均聚物或混合聚合物。这些聚合物优选通过内酯或内酯混合物(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(如具有 ≥ 2 的OH官能度的多元醇,例如上述类型的那些)上获得。

[0093] 该聚酯多元醇优选具有 ≥ 400 和 ≤ 4000 g/mol,特别优选 ≥ 500 和 ≤ 2000 g/mol的数均摩尔质量。

[0094] 该聚酯多元醇的OH官能度优选为1.5至3.5,特别优选1.8至3.0。

[0095] 特别适用于制备所述聚酯的二羧酸和/或多羧酸和/或酐的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二甲酸、癸烷二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或偏苯三酸以及酸酐,如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐或琥珀酸酐或其混合物。

[0096] 特别适用于制备所述聚酯的醇例如是乙二醇、二-、三-、四乙二醇、1,2-丙二醇、二-、三-、四丙二醇、1,3-丙二醇、丁-1,4-二醇、丁-1,3-二醇、丁-2,3-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟基甲基环己烷、辛-1,8-二醇、癸-1,10-二醇、十二烷-1,12-二醇、三羟基甲基丙烷、甘油或其混合物。

[0097] 合适的聚碳酸酯多元醇可以以本身已知的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。

[0098] 适用于此的有机碳酸酯是例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二苯酯。

[0099] 合适的多元醇包括上文在聚酯多元醇的论述中提及的具有 ≥ 2 的OH官能度的多元醇。优选可以使用1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或3-甲基戊二醇。

[0100] 也可以将聚酯多元醇转化成聚碳酸酯多元醇。特别优选在使所述醇转化成聚碳酸酯多元醇时使用碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。

[0101] 该聚碳酸酯多元醇优选具有 ≥ 400 和 ≤ 4000 g/mol,特别优选 ≥ 500 和 ≤ 2000 g/mol的数均摩尔质量。

[0102] 该聚碳酸酯多元醇的OH官能度优选为1.8至3.2,特别优选1.9至3.0。

[0103] 合适的聚醚多元醇是环醚在OH-或NH-官能的起始物(starter)分子上任选以嵌段方式构建的加聚产物。合适的环醚例如是氧化苯乙烯、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。可用的起始物分子是上文在聚酯多元醇的论述中提及的OH官能度 ≥ 2 的多元醇,以及伯胺或仲胺和氨基醇。

[0104] 优选的聚醚多元醇是仅基于环氧丙烷的上述类型的那些。同样优选的是基于环氧丙烷与其它1-环氧烷的无规共聚物或嵌段共聚物的上述类型的聚醚多元醇,其中所述1-环氧烷比例特别不多于80重量%。非常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共聚物或嵌段共聚物,其中基于所有氧乙烯-、氧丙烯-和氧丁烯单元的总量计,氧丙烯单元的比例特别 ≥ 20 重量%,优选 ≥ 45 重量%。氧丙烯和氧丁烯在此包括所有的线型 and 支化C3-和C4-异构体。

[0105] 该聚醚多元醇优选具有 ≥ 250 和 ≤ 10000 g/mol,特别优选 ≥ 500 和 ≤ 8500 g/mol,非常特别优选 ≥ 600 和 ≤ 4500 g/mol的数均摩尔质量。它们的OH官能度优选为1.5至4.0,特别优选1.8至3.1。

[0106] 进一步优选的聚醚多元醇由包含Y (X_i-H)_n类型的羟基官能多嵌段共聚物的异氰酸酯反应性组分构成,其中i = 1至10且n = 2至8,其中链段X_i在每种情况下由式(I)的氧化烯单元构成



[0108] 其中R是烷基或芳基,它们也可以被取代或被杂原子(如醚氧)中断,或是氢,Y是作为基础的起始物。

[0109] 基团R优选是氢、甲基、丁基、己基、辛基或含有醚基团的烷基。优选的含有醚基团的烷基基于氧化烯单元。

[0110] n优选是2至6的整数,特别优选2或3,非常特别优选2。

[0111] i也优选是1至6的整数,特别优选1至3的整数,非常特别优选是1。

[0112] 进一步优选地,基于链段X_i和Y的总量计,链段X_i的比例 > 50 重量%,优选 ≥ 66 重量%。

[0113] 也优选地基于链段X_i和Y的总量计,链段Y的比例 < 50 重量%,优选 < 34 重量%。

[0114] 多嵌段共聚物Y (X_i-H)_n优选具有 >1200 g/mol,特别优选 >1950 g/mol,但优选 <12000 g/mol,特别优选 <8000 g/mol的数均分子量。

[0115] 嵌段X_i可以是仅由相同的氧化烯重复单元构成的均聚物。它们也可以由不同的氧化烯单元无规构成或由不同的氧化烯单元按嵌段构成。

[0116] 嵌段X_i优选仅基于环氧丙烷或基于环氧丙烷与其它1-环氧烷的无规或嵌段混合物,在这种情况下其它1-环氧烷的比例优选不大于80重量%。

[0117] 特别优选的链段X_i是环氧丙烷均聚物以及具有氧乙烯-和/或氧丙烯单元的无规共聚物或嵌段共聚物。非常特别优选地,在这种情况下,基于所有氧乙烯-和氧丙烯单元的总量计,氧丙烯单元的比例 ≥ 20 重量%,还更优选 ≥ 40 重量%。

[0118] 嵌段X_i可通过上述环氧烷的开环聚合加成到n-重羟基官能或氨基官能的起始物Y (H)_n上。

[0119] 起始物Y (H)_n可以由基于环醚的二-和/或更高-羟基官能的聚合物结构或由二-和/或更高-羟基官能的聚碳酸酯-、聚酯-、聚(甲基)丙烯酸酯-、环氧树脂-和/或聚氨酯结构单元或相应的杂化物构成。

[0120] 合适的起始物Y (H)_n的实例是上述聚酯-、聚碳酸酯-和聚醚多元醇。

[0121] 该聚酯多元醇优选具有200至2000 g/mol,特别优选400至1400 g/mol的数均摩尔质量。

[0122] 该聚碳酸酯多元醇优选具有400至2000 g/mol,特别优选500至1400 g/mol,非常特别优选650至1000 g/mol的数均摩尔质量。

[0123] 该聚醚多元醇优选具有200至2000 g/mol,特别优选400至1400 g/mol,非常特别

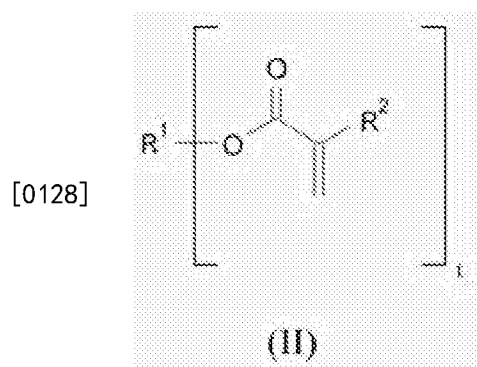
优选650至1000 g/mol的数均摩尔质量。

[0124] 特别优选的起始物Y(H)_n特别是四氢呋喃的双官能聚合物,特别是双官能脂族聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇,以及ε-己内酯的聚合物,特别具有< 3100 g/mol,优选≥ 500 g/mol和≤ 2100 g/mol的数均摩尔质量。

[0125] 在EP 2 172 503 A1中描述了合适的聚醚的另一些实例及其制备方法,其相关的公开内容经此引用引入本文。

[0126] 在另一优选实施方案提出,书写单体C)包含至少一种单官能和/或一种多官能书写单体,其特别可以是单官能和多官能丙烯酸酯书写单体。该书写单体特别优选可包含至少一种单官能和一种多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0127] 该丙烯酸酯书写单体特别可以是通式(II)的化合物



[0129] 其中 $n \geq 1$ 和 $n \leq 4$,且 R^1 和 R^2 彼此独立地为氢、直链、支链、环状或杂环的未取代或任选也被杂原子取代的有机基团。特别优选地, R^2 是氢或甲基和/或 R^1 是直链、支链、环状或杂环的未取代或任选也被杂原子取代的有机基团。

[0130] 同样可以添加其它不饱和化合物,如 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,此外乙烯基醚、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。但优选的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0131] 丙烯酸和甲基丙烯酸的酯通常分别被称作丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。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、丙烯酸十二烷基酯、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、丙烯酸苯基硫乙酯、甲基丙烯酸苯基硫乙酯、丙烯酸-2-萘酯、甲基丙烯酸-2-萘酯、丙烯酸-1,4-双(2-硫萘基)-2-丁酯、甲基丙烯酸-1,4-双(2-硫萘基)-2-丁酯、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类似化合物、丙烯酸N-咔唑酯,仅提及可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一些选择。

[0132] 当然也可以使用其它氨基甲酸酯丙烯酸酯。氨基甲酸酯丙烯酸酯被理解是指具有至少一个丙烯酸酯基团并另外具有至少一个氨基甲酸酯键的化合物。已知这种化合物可通过使羟基官能的丙烯酸酯与异氰酸酯官能化合物反应获得。

[0133] 可用于此的异氰酸酯官能化合物的实例是芳族、芳脂族、脂族和脂环族二-、三-或多异氰酸酯。也可以使用这样的二-、三-或多异氰酸酯的混合物。合适的二-、三-或多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)、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-苯二异氰酸酯、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、1,5-萘二异氰酸酯、异氰酸间甲基硫苯酯、三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯和三(对异氰酸酯根合苯基)硫代磷酸酯或具有下述结构的衍生物及其混合物: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、亚氨基噁二嗪二酮。芳族或芳脂族二-、三-或多异氰酸酯在这种情况下是优选的。

[0134] 适用于制备氨基甲酸酯丙烯酸酯的羟基-官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯例如可以考虑如下化合物:(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丁烷单(甲基)丙烯酸酯、聚(ε-己内酯)单(甲基)丙烯酸酯,例如Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, 德国)、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基-2,2-二甲基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸-(2-羟基-3-苯氧基丙酯),多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇或它们的工业混合物的羟基官能的单-、二-或四丙烯酸酯。丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸-4-羟基丁酯和聚(ε-己内酯)单(甲基)丙烯酸酯是优选的。此外,单独或与上述单体化合物组合的含有丙烯酸酯-和/或甲基丙烯酸酯基团的异氰酸酯反应性低聚或聚合不饱和化合物是合适的。也可以使用本身已知的含有羟基并具有20至300 mg KOH/g的OH含量的环氧(甲基)丙烯酸酯或含有羟基并具有20至300 mg KOH/g的OH含量的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或具有20至300 mg KOH/g的OH含量的丙烯酸化聚丙烯酸酯和它们彼此的混合物和与含羟基的不饱和聚酯的混合物和与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物或含羟基的不饱和聚酯与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。

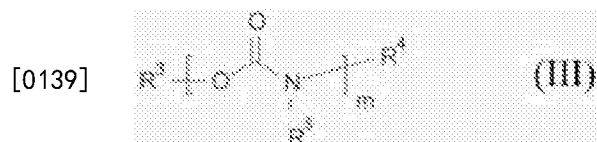
[0135] 特别优选的是可由三(对异氰酸酯根合苯基)硫代磷酸酯和异氰酸间甲基硫苯酯与醇官能的丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯和(甲基)丙烯酸羟基丁酯的反应获得的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0136] 特别优选的是由丁内酯、ε-己内酯和/或甲基-ε-己内酯加成到具有200至4000 g/mol的数均摩尔质量的官能度为1.8至3.1的聚醚多元醇上的加合产物与基于HDI的异氰脲酸酯、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮和/或其它低聚物结合构成的组分A)和B)的组合。非常特

别优选的是 ϵ -己内酯加成到具有1.9至2.2的官能度和500至2000 g/mol (特别600至1400 g/mol)的数均摩尔质量的聚(四氢呋喃)上的加合产物,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。

[0137] 根据另一优选实施方案提出,该光聚合物制剂另外包含氨基甲酸酯作为添加剂,其中该氨基甲酸酯特别可以被至少一个氟原子取代。

[0138] 该氨基甲酸酯可优选具有通式(III)



[0140] 其中 $m \geq 1$ 且 $m \leq 8$,且 R^3 、 R^4 、 R^5 彼此独立地为氢、未取代或任选也被杂原子取代的直链、支链、环状或杂环有机基团,其中优选基团 R^3 、 R^4 、 R^5 的至少一个被至少一个氟原子取代,且特别优选 R^3 是具有至少一个氟原子的有机基团。特别优选 R^4 是未取代或任选也被杂原子,例如氟取代的直链、支链、环状或杂环有机基团。

[0141] 所用光引发剂D)通常是能够引发相应基团的聚合的可通过光化辐射活化的化合物。

[0142] 光引发剂可分成单分子引发剂(I型)和双分子引发剂(II型)。它们还可根据它们的化学性质分成用于自由基、阴离子、阳离子或混合型的聚合的光引发剂。

[0143] 用于自由基光聚合的I型光引发剂(诺里什I型)在照射时通过单分子键断裂形成自由基。

[0144] I型光引发剂的实例是三嗪类,例如三(三氯甲基)三嗪、脲、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α - α -二烷氧基苯乙酮、苯基乙醛酸酯、双咪唑类、芳酰基氧化膦,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,铊盐和碘鎓盐。

[0145] 用于自由基聚合的II型光引发剂(诺里什II型)在照射时进行双分子反应,其中该光引发剂在受激状态下与第二分子——共引发剂反应并通过电子-或质子传递或直接夺氢形成引发聚合的自由基。

[0146] II型光引发剂的实例是醌,例如樟脑醌,芳族酮基化合物,例如与叔胺结合的二苯甲酮类、烷基二苯甲酮、卤化二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、蒽酮、对(二甲基氨基)苯甲酸甲酯、噻吨酮、香豆素酮、 α -氨基烷基苯酮、 α -羟基烷基苯酮和与叔胺结合的阳离子染料,例如亚甲蓝。

[0147] I型和II型光引发剂适用于UV和短波可见光区,而II型光引发剂主要用于较长波的可见光区。

[0148] EP 0 223 587 A中描述的由烷基芳基硼酸铵和一种或多种染料的混合物构成的光引发剂体系也可用于自由基聚合的II型光引发剂。合适的烷基芳基硼酸铵的实例是三苯基己基硼酸四丁基铵、三苯基丁基硼酸四丁基铵、三萘基己基硼酸四丁基铵、三-(4-叔丁基)苯基丁基硼酸四丁基铵、三-(3-氟苯基)己基硼酸四丁基铵、三苯基苄基硼酸四丁基铵、(仲丁基)三苯基硼酸四(正己基)铵、二戊基二苯基硼酸-1-甲基-3-辛基咪唑鎓和三-(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基铵(Cunningham等人, RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, 1998年4月19-22日)。

[0149] 用于阴离子聚合的光引发剂通常是I型体系并衍生自第一行的过渡金属配合物。此处可提到的例如是铬盐,例如反式- $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ (Kutal等人, *Macromolecules* 1991, 24, 6872)或二茂铁基化合物(Yamaguchi等人, *Macromolecules* 2000, 33, 1152)。

[0150] 阴离子聚合的另一可能性在于使用能通过光分解使氰基丙烯酸酯聚合的染料,如结晶紫Leuconitril或孔雀绿Leuconitril (Neckers等人, *Macromolecules* 2000, 33, 7761)。在此将发色团引入该聚合物中,以使所得聚合物遍体着色。

[0151] 可用于阳离子聚合的光引发剂基本由三类构成:芳基重氮盐、鎗盐(在此尤其是:碘鎗、铊和硒鎗盐)以及有机金属化合物。苯基重氮盐在存在以及不存在氢给体的情况下都能在照射下产生引发聚合的阳离子。整个体系的效率取决于用于重氮化合物的抗衡离子的性质。在此优选的是反应性低但相当昂贵的 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。这些化合物通常较不适用于涂布薄膜,因为曝光后释放的氮气降低表面品质(针孔) (Li等人, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139)。

[0152] 鎗盐,尤其是铊和碘鎗盐,非常广泛使用并也可以以多种多样的形式购得。已长期研究这些化合物的光化学。碘鎗盐在激发后最初均裂分解,并由此产生自由基和自由基阳离子,其首先通过夺氢转变成阳离子,最终释放质子并由此引发阳离子聚合 (Dektar等人, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838)。这种机制允许碘鎗盐也用于自由基光聚合。抗衡离子的选择在此也非常重要。同样优选使用 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。这种结构类别在其它方面就芳基的取代的选择而言相当自由,基本取决于适用于合成的起始结构单元的可得性。铊盐是通过诺里什II型分解的化合物 (Crivello等人, *Macromolecules*, 2000, 33, 825)。在铊盐中抗衡离子的选择也至关重要并基本体现在该聚合物的固化速率中。通常用 SbF_6^- 盐实现最佳结果。

[0153] 由于在 $< 300 \text{ nm}$ 下发生碘鎗和铊盐的本征吸收,这些化合物应该用近紫外线或短波可见光适当敏化以供光聚合。这通过使用吸收更长波长的芳族化合物,例如蒽和衍生物 (Gu等人, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266)或吩噻嗪和/或其衍生物 (Hua等人, *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494)实现。

[0154] 可以有利地使用这些敏化剂或光引发剂的混合物。根据所用辐射源,必须以本领域技术人员已知的方式调节光引发剂的类型和浓度。例如在P. K. T. Oldring (编辑), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, 第3卷, 1991, SITA Technology, London, 第61 - 328页中描述了更多细节。

[0155] 优选的光引发剂是四己基硼酸四丁基铵、三苯基己基硼酸四丁基铵、三苯基丁基硼酸四丁基铵、三-(3-氯苯基)己基硼酸四丁基铵 ([191726-69-9], CGI 7460, 来自BASF SE, Basle, 瑞士的产品)和三-(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基铵 ([1147315-11-4], CGI 909, 来自BASF SE, Basle, 瑞士的产品)与例如H. Berneth in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes*, Wiley-VCH Verlag, 2008中描述的阳离子染料的混合物。

[0156] 阳离子染料的实例是Astrazon 橙G、碱性蓝3、碱性橙22、碱性红13、碱性紫7、亚甲基蓝、新亚甲基蓝、天青A、Pyrrillium I、藏红O、花青、梣花青、亮绿、结晶紫、乙基紫和硫堇。

[0157] 本发明的光聚合物制剂特别优选含有式 F^+An^- 的阳离子染料。

[0158] 式F⁺的阳离子染料优选是下列类别的阳离子染料：吡啶染料、咕吨染料、噻吨染料、吩嗪染料、吩噻嗪染料、吩噻嗪染料、三(杂(het))芳基甲烷染料,尤其是二氨基-和三氨基(杂)芳基甲烷染料,单-、二-和三次甲基花青染料、半花青染料、外部阳离子部花青染料、外部阳离子中心花青(Neutrocyanin)染料、零次甲基染料,尤其是蔡内酰亚胺染料、Streptocyanin-染料。例如在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中描述了这样的染料。

[0159] An⁻被理解为是指阴离子。优选的阴离子An⁻尤其是C₈-至C₂₅-链烷磺酸根,优选C₁₃-至C₂₅-链烷磺酸根、C₃-至C₁₈-全氟链烷磺酸根、在烷基链中带有至少3个氢原子的C₄-至C₁₈-全氟链烷磺酸根、C₉-至C₂₅-链烷酸根、C₉-至C₂₅-链烯酸根、C₈-至C₂₅-烷基硫酸根,优选C₁₃-至C₂₅-烷基硫酸根、C₈-至C₂₅-链烯基硫酸根,优选C₁₃-至C₂₅-链烯基硫酸根、C₃-至C₁₈-全氟烷基硫酸根、在烷基链中带有至少3个氢原子的C₄-至C₁₈-全氟烷基硫酸根、基于至少4当量环氧乙烷和/或4当量环氧丙烷的聚醚硫酸根、双-C₄-至C₂₅-烷基磺基丁二酸根、C₅-至C₇-环烷基磺基丁二酸根、C₃-至C₈-链烯基磺基丁二酸根、C₇-至C₁₁-芳烷基磺基丁二酸根、被至少8个氟原子取代的双-C₂-至C₁₀-烷基磺基丁二酸根、C₈-至C₂₅-烷基磺基乙酸根,被选自卤素、C₄-至C₂₅-烷基、全氟-C₁-至C₈-烷基和/或C₁-至C₁₂-烷氧基羰基的至少一个取代的苯磺酸根,任选被硝基、氰基、羟基、C₁-至C₂₅-烷基、C₁-至C₁₂-烷氧基、氨基、C₁-至C₁₂-烷氧基羰基或氯取代的蔡-或联苯磺酸根,任选被硝基、氰基、羟基、C₁-至C₂₅-烷基、C₁-至C₁₂-烷氧基、C₁-至C₁₂-烷氧基羰基或氯取代的苯-、蔡-或联苯二磺酸根,被二硝基、C₆-至C₂₅-烷基、C₄-至C₁₂-烷氧基羰基、苯甲酰基、氯苯甲酰基或甲基取代的苯甲酸根,蔡二甲酸的阴离子、二苯基醚二磺酸根,脂族C₁-至C₈-醇或甘油的磺酸化或硫酸化的任选至少单不饱和的C₈-至C₂₅-脂肪酸酯,双(磺基-C₂-至C₆-烷基)-C₃-至C₁₂-链烷二羧酸酯、双(磺基-C₂-至C₆-烷基)衣康酸酯、(磺基-C₂-至C₆-烷基)-C₆-至C₁₈-链烷羧酸酯、(磺基-C₂-至C₆-烷基)丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯、任选被最多12个卤素基团取代的三邻苯二酚磷酸根,选自四苯基硼酸根、氰基三苯基硼酸根、四苯氧基硼酸根、C₄-至C₁₂-烷基三苯基硼酸根(其苯基或苯氧基可以被卤素、C₁-至C₄-烷基和/或C₁-至C₄-烷氧基取代)、C₄-至C₁₂-烷基三蔡基硼酸根、四-C₁-至C₂₀-烷氧基硼酸根,任选在B-和/或C-原子上被一个或两个C₁-至C₁₂-烷基或苯基取代的7,8-或7,9-二碳代巢式(nido)十一硼酸根⁽¹⁻⁾或⁽²⁻⁾、十二氢二碳代十二硼酸根⁽²⁻⁾或B-C₁-至C₁₂-烷基-C-苯基十二氢二碳代十二硼酸根⁽¹⁻⁾,其中多价阴离子如蔡二磺酸根中的An⁻代表1当量的这种阴离子,且其中链烷基和烷基可以是支链的和/或可以被卤素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代。

[0160] 特别优选的阴离子是仲-C₁₁-至C₁₈-链烷磺酸根、C₁₃-至C₂₅-烷基硫酸根、支化的C₈-至C₂₅-烷基硫酸根、任选支化的双-C₆-至C₂₅-烷基磺基丁二酸根、仲-或叔-C₄-至C₂₅-烷基苯磺酸根、脂族C₁-至C₈-醇或甘油的磺酸化或硫酸化的任选至少单不饱和的C₈-至C₂₅-脂肪酸酯、双(磺基-C₂-至C₆-烷基)-C₃-至C₁₂-链烷二羧酸酯、(磺基-C₂-至C₆-烷基)-C₆-至C₁₈-链烷羧酸酯、被最多12个卤素基团取代的三邻苯二酚磷酸根、氰基三苯基硼酸根、四苯氧基硼酸

根、丁基三苯基硼酸根。

[0161] 所述染料的阴离子 An^- 还优选具有1-30范围的,特别优选1-12范围的,特别优选1-6.5范围的AClogP。根据J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453;Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>计算AClogP。

[0162] 特别优选的是具有 ≤ 5 重量%的吸水率的染料 F^+An^- 。

[0163] 由公式(F-1)给出吸水率

[0164] $W = (m_f/m_t - 1) * 100\%$ (F-1),

[0165] 其中 m_f 是水饱和后的染料质量且 m_t 是干燥染料的质量。通过例如在真空中在升高的温度下将特定量的染料干燥至恒定质量,确定 m_t 。通过使特定量的染料在空气中在给定空气湿度下静置至恒重,确定 m_f 。

[0166] 该光引发剂非常特别优选包含吸收光谱至少部分覆盖400至800纳米光谱区的染料与适合该染料的至少一种共引发剂的组合。

[0167] 层(P)优选可具有5微米至100微米,特别优选5微米至30微米,非常特别优选10微米至25微米的厚度。

[0168] 该窗口优选包含至少一个另外的透明层,其包含至少一种热塑性塑料并位于层(P)的背离层(O)的那面上。该层特别可改进层(P)和任选存在的外覆盖层之间的粘附并防止在不损毁该透明窗口的情况下分离本发明的安全文件和/或有价文件。

[0169] 在本发明的优选实施方案中,可以将层(P)施加到基底层(S)上,该基底层(S)正好作为一个这样的另外的透明层引入到本发明的安全文件和/或有价文件的窗口中。在这种情况下,基底层(S)优选是包含至少一种透明热塑性塑料,特别优选至少一种透明聚碳酸酯或共聚碳酸酯的层。

[0170] 由与透明外观层相当的热塑性塑料构成的基底层(S)的使用提供下列优点:在层压后,形成层S与覆盖层的不可分离的接合,其进一步提高该文件的防伪安全性。

[0171] 在这一实施方案中,层(P)位于层(O)和基底层(S)之间,其中基底层(S)优选包含与毗邻基底层(S)的透明覆盖层类似或相同的热塑性塑料。类似的塑料在此是指在层压时与另一塑料形成不可分离的,优选一体的层复合结构的塑料。

[0172] 特别优选地,该毗邻基底层(S)的透明覆盖层,非常特别优选两个透明覆盖层,以及基底层(S),至少包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0173] 该窗口还可包含由至少一种热塑性塑料构成的另外的透明层。

[0174] 在一个优选实施方案中,该窗口包含至少两个包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层,这些层之一位于层P的背离层O的那面上并优选是TPU膜(K),另一层位于层O的背离层P的那面上并同样是TPU膜(K)。该TPU膜的功能是提高覆盖层D与层P或层O之间的粘附(图6)。

[0175] 在该窗口的多层复合结构中包含至少一种热塑性塑料的覆盖层以及包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层优选是包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯的层。

[0176] 本发明的安全文件和/或有价文件优选是识别文件,优选识别卡(ID-卡),例如身份证、护照、驾照、银行卡、信用卡、保险卡、其它证明卡等。

[0177] 本发明的安全文件和/或有价文件可优选具有150微米至1500微米,特别优选500微米至1000微米的总厚度。

[0178] 除上文提及的层外,本发明的安全文件和/或有价文件还可具有其它热塑性塑料层,优选包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯的层。

[0179] 本发明的安全文件和/或有价文件可以以简单方式通过借助层压相应的层堆叠体形成多层复合结构来制造。

[0180] 因此,本发明还提供制造本发明的安全文件和/或有价文件的方法,其特征在于,

[0181] a) 在用于安全文件和/或有价文件的单层或多层基体中引入凹槽(Aussparung),

[0182] b) 在所述凹槽中引入相应于所述凹槽裁剪的多层复合结构,所述多层复合结构包含

[0183] ○ 至少一个层(P),其包含至少一种光聚合物,在其中引入至少一个全息图(H),和

[0184] ○ 至少一个透明的光学可切换层(O),其通过热或辐照变得不透明,

[0185] c) 将根据b)获得的组合体置于至少两个包含至少一种热塑性塑料的透明薄膜之间,所述薄膜至少在平面上与根据b)获得的组合体相同尺寸,

[0186] d) 将根据c)获得的组合体层压。

[0187] 在本发明的方法的一个优选实施方案中,在b)中引入凹槽中的多层复合结构另外包含至少一个包含至少一种热塑性塑料的另外的透明层(S),并如下制造

[0188] • 由光聚合物制剂在构成层(S)的基底薄膜上施夹层(P),层(S)优选由聚碳酸酯和/或与卡片体相同的材料构成,

[0189] • 将全息图(H)引入这一层(P)中

[0190] • 随后将塑料薄膜置于层(P)上,以制造层(O)

[0191] • 任选将另外的透明塑料薄膜置于用于制造层(O)的塑料薄膜上,以制造另外的透明层

[0192] • 将如此得到的薄膜堆叠体层压成多层复合结构和

[0193] • 随后,由该层压件冲压或裁切出与所述凹槽匹配的部件。

[0194] 下面借助实施例更详细例示本发明。

[0195] 在附图中

[0196] 图1显示用于制造光聚合物薄膜的薄膜涂布装置的图示;

[0197] 图2显示用于在633纳米的曝光波长(红光)的光聚合物薄膜中制备全息图的装置的图示;

[0198] 图3显示用图2的装置写入的全息图的椭圆形式;

[0199] 图4显示第一种本发明的安全文件的图示;

[0200] 图5显示第二种本发明的安全文件的图示;

[0201] 图6显示第三种本发明的安全文件的图示;

[0202] 图7显示第四种本发明的安全文件的图示;

[0203] 图1以图示法显示用于制造光聚合物薄膜的薄膜涂布装置。在该图中,各组件具有下列标号:

[0204] 1 储存容器

[0205] 2 计量装置

[0206] 3 真空脱气装置

- [0207] 4 过滤器
- [0208] 5 静态混合器
- [0209] 6 涂布装置
- [0210] 7 风循环干燥器
- [0211] 8 载体基底
- [0212] 9 覆盖层。

[0213] 在章节“在薄膜涂布装置上制造全息介质”中描述了该装置的功能。图2显示了用于在633纳米的曝光波长(红光)的光聚合物薄膜中生成全息图的装置。在章节“在光聚合物中制造反射全息图”中描述了该装置的功能。

[0214] 图3举例显示了使用图2的装置制成的全息图。

[0215] 图4中图示了第一种本发明的安全文件。这一文件包含两个覆盖层(D)、一个白色芯层(W)、一个光聚合物层(P)和一个透明的光学可切换层(O)。这两个覆盖层(D)为透明设计。在光聚合物层(P)中曝光引入全息图。

[0216] 在覆盖层(D)之间布置白色芯层(K),其具有椭圆形凹槽。在该凹槽中布置光聚合物层(P)和光学可切换层(O)。将这些层互相层压。

[0217] 图5显示本发明的另一安全文件。不同于图4中的实施例,这一文件还具有另外的透明层(K),其在该图中布置在白色芯层(K)的凹槽中的光聚合物层(P)下方。层(K)的作用是改进光聚合物层(P)和下部覆盖层(D)之间的粘附。

[0218] 图6中又显示了本发明的安全文件的一个实施方案,其中另外存在基底层(S)。在该图中,这层布置在白色芯层(K)的凹槽中的光聚合物层(P)的下方。

[0219] 图7最后示出本发明的安全文件的又一实施方案。除图5的实施方案外,这一文件还包括另外的透明层(K),其在该图中布置在白色芯层的凹槽中的透明的光学可切换层(O)的上方。

实施例

[0220] 所用薄膜:

[0221] 薄膜1 (D): Makrofol® ID 6-2,透明聚碳酸酯薄膜,一面-亚光(6),一面细亚光(fine matt)(第二面);300微米厚度(来自Bayer MaterialScience AG)。

[0222] 薄膜2 (O): Texin® DP7-3007是Bayer MaterialScience LLC, Deerfield, USA的商品(透明TPU薄膜,100微米厚度,含有UV-光致变色颜料)。

[0223] 薄膜3 (P+S): 包含体积反射全息图的光聚合物层。这一层是被如下所述制成的光聚合物层涂布的透明聚碳酸酯载体薄膜,总层厚度为143微米(来自Bayer MaterialScience AG)。通过曝光如下所述在光聚合物层中引入体积反射全息图。

[0224] 薄膜4 (W): Makrofol® ID 44-010207,白色聚碳酸酯薄膜,240微米厚度(来自Bayer MaterialScience AG)。4的薄膜厚度应大致相当于薄膜2和3的总厚度,因为2和3用于通过冲压制造置于4中的凹槽中的薄膜块。

[0225] 薄膜5 (D): Makrofol® ID 6-2,透明聚碳酸酯薄膜,一面-亚光(6),一面细亚光(第二面);300微米厚度(来自Bayer MaterialScience AG)。

[0226] 光聚合物薄膜如下文在“在薄膜涂布装置上制造全息介质”下所述制造。

[0227] 用于全息介质的原材料:

[0228] 组分D: Fascat 4102 0.07%, 氨基甲酸酯化催化剂, 三-(2-乙基己酸) 丁基锡, Arkema GmbH, Düsseldorf, 德国的产品。

[0229] Byk® 310 (来自BYK-Chemie GmbH, Wesel的有机硅基表面添加剂, 在二甲苯中的25%溶液) 0.3%。

[0230] 组分E: C. I. 碱性蓝3 (转化成双-(2-乙基己基) 磺基丁二酸盐) 0.26%、番红0 (转化成双-(2-乙基己基) 磺基丁二酸盐) 0.13%和Astrazon橙 G (转化成双-(2-乙基己基) 磺基丁二酸盐) 0.13%与作为溶解在5.8%乙酸乙酯中的溶液CGI 909 (来自BASF SE, Basel, 瑞士的实验产品) 1.5%。百分比基于该介质的总配剂计。

[0231] 组分F: 乙酸乙酯 (CAS No. 141-78-6)。

[0232] 组分G: Desmodur® N 3900, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的商品, 基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯, 亚氨基噁二噁二酮比例至少30%, NCO含量: 23.5%。

[0233] 载体基底: Makrofol® DE 1-1 CC 125微米 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国)。

[0234] I. 用于全息光聚合物薄膜的其它原材料的制备规程:

[0235] 多元醇组分B的制备:

[0236] 在1升烧瓶中预先装入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℃并保持在此温度下直至固含量 (非挥发成分的比例) 为99.5重量%或更高。然后将其冷却并得到作为蜡质固体的产物。

[0237] 书写单体C1的制备 (硫代磷酸基 (Phosphorthioyl) 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):

[0238] 在500毫升圆底烧瓶中预先装入0.1克2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、0.05克二月桂酸二丁基锡 (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国) 和213.07克三 (对异氰酸根合苯基) 硫代磷酸酯在乙酸乙酯中的27%的溶液 (Desmodur® RFE, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的产品) 并加热至60℃。然后逐滴加入42.37克丙烯酸-2-羟基乙酯并使该混合物进一步保持在60℃, 直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。此后冷却并在真空中完全除去乙酸乙酯。获得作为部分结晶的固体的产物。

[0239] 书写单体C2的制备 (丙-2-烯酸-2-({[3-(甲基硫烷基) 苯基] 氨基甲酰基} 氧基) 乙酯):

[0240] 在100毫升圆底烧瓶中预先装入0.02克2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、0.01克 Desmorapid® Z、11.7克异氰酸-3-(甲基硫代) 苯酯并加热至60℃。此后, 滴加8.2克丙烯酸-2-羟基乙酯并使该混合物进一步保持在60℃下, 直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。此后冷却。获得浅黄色液体形式的产物。

[0241] 添加剂的制备 (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):

[0242] 在2000毫升圆底烧瓶中预先装入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-醇并使该混合物进一步保持在70℃下直至异氰酸酯含量降至0.1%以下。此

后将其冷却。获得无色油状的产物。

[0243] II. 在薄膜涂布装置上制造全息介质

[0244] 下面描述在图1的装置上由光聚合物制剂连续制造薄膜形式的全息介质。

[0245] 为了制造光聚合物制剂,在搅拌容器中向304.3克组分B(多元醇)中逐步掺入138克C1和138克C2的书写单体混合物、191克添加剂、0.60克组分D、2.55克BYK® 310和101克组分F并混合这些组分。然后在暗处将66.5克组分E添加到该混合物中并混合,由此得到清澈溶液。如果必要,该制剂在60℃下短时间加热以使原材料更快溶解。将这种混合物引入涂布装置的两个储存容器1之一中。将组分A(多异氰酸酯)引入第二储存容器1中。这两种组分随后各自通过计量装置2以942.2比57.8的比率传送至真空脱气装置3中并进行脱气。它们然后各自从此处经过滤器4送入静态混合器5中,在此将组分混合成光聚合物制剂。然后将所得液体物料在暗处供应至涂布装置6。

[0246] 涂布装置6在这种情况下是技术人员已知的狭缝模头。或者,也可以使用刮刀系统(刮刀)。借助涂布装置6,在20℃的加工温度下将该光聚合物制剂施加到载体基底(Makrofol 1-1 DE, 125微米)上并在风循环干燥器7中在80℃的交联温度下干燥5.8分钟。由此得到薄膜形式的介质,然后为其提供40微米厚的聚乙烯薄膜覆盖层9并卷绕。

[0247] 所获得的该薄膜的层厚度为18微米。

[0248] III. 在光聚合物中制造反射全息图:

[0249] 借助图2的测量装置在II的全息介质中曝光全息图。这些全息图是具有633纳米激光波长的单色全息图。为此,在暗处切下薄膜片段,除去衬膜,并将这些薄膜以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毫米的玻璃上。所用玻璃是来自Schott AG, Mainz, 德国的Corning玻璃。

[0250] 借助光学扩张透镜(AF)和置于快门S后的准直透镜(CL)使激光束(发射波长633纳米)扩张至~ 3-4厘米直径。扩张的激光束的直径在这种情况下取决于打开的快门的孔径。有意识地注意扩张激光束中的不均匀强度分布。因此,边缘强度 P_R 为扩张的激光束的中心的强度 P_Z 的~仅一半。 P 在此被理解为是功率/面积。该扩张的激光束首先通过与该光束成倾斜角放置的充当剪切板(SP)的玻璃板。根据由SP的两个玻璃表面反射生成的向上反射的干涉图,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上方的亚光玻璃上可看见明暗条纹。只有在发射为单模式的情况下才能进行全息曝光。在DPSS激光器的情况中,可通过调节泵电流实现单模式。扩张的光束通过大约15°倾斜布置的全息介质(P),这一部分形成参考光束,以随后被平行于P布置的物镜(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。

[0251] 信号光束和参考光束在P中的干涉在全息介质中生成全息图。O由被白纸覆盖的金属板构成,其中纸面P朝前。在纸上存在由黑线形成的方网格。一个方格的边长为0.5厘米。在P的全息曝光过程中,这一网格也成像在该全息图中。

[0252] 通过S的打开时间 t 设定平均曝光剂量 $E_{平均}$ 。因此,在固定的激光功率 I 下, t 是与 $E_{平均}$ 成比例的量。由于该扩张的激光束的强度分布不均匀(钟形),局部剂量 E 变化,在P中生成全息图。与P和O相对于光轴的倾斜布置一起,这导致写入的全息图具有如图5中所示的椭圆形。

[0253] 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。

[0254] IV. 安全文件的制造:

[0255] a) 制成的安全文件显示在图4中并如下制造:使用来自GMP Laminart的辊层压机型号470 LSI层压下列薄膜片(Folienbögen)。所选层压温度:120℃,层压速度2.4 m/min:

[0256] 薄膜2 (O)

[0257] 薄膜3 (P+S),其中光聚合物涂层与薄膜2接触。

[0258] b) 由来自a)的层压薄膜构造冲压包括曝光的全息图的圆形薄膜块。

[0259] c) 随后在薄膜4 (W)中冲压出与来自b)的薄膜块的形状匹配的凹槽。将b)中制成的薄膜块放入该凹槽中。

[0260] d) 在来自c)的组合体的顶面和底面上各放置尺寸与薄膜4 (W)相符的透明薄膜,以使薄膜1 (TD)与薄膜3的基底侧S接触,薄膜5 (TD)与薄膜2 (O)接触。

[0261] e) 来自d)的组合体在压力和温度下接合形成整体层压件。使用来自Bürckle的卡片层压压机进行层压。层压温度设定在190℃且压力为240 N/cm²。在190℃下的压制时间为4分钟。此后冷却15分钟。在38℃的温度下从压机中取出该层压件。

[0262] 当观察完工的层压件时,在来自b)的薄膜块的区域中可见与该层压件的其余部分无缝接合的透明窗口。当在正常室内光线下观察该窗口时,该全息图仅非常微弱可见。当用来自Ultrafire的UV手电筒WF 501 B照射该窗口时,该窗口变暗并明显改进该全息图的可见性。在光学切换的变暗状态下,该全息图只能从其直接面向观察者的那面,换言之在透过薄膜1观察时可见。从另一面,在直视薄膜3时,该全息图不可见。在UV照射后几分钟,光致变色效果失去其作用且该窗口再次透明。

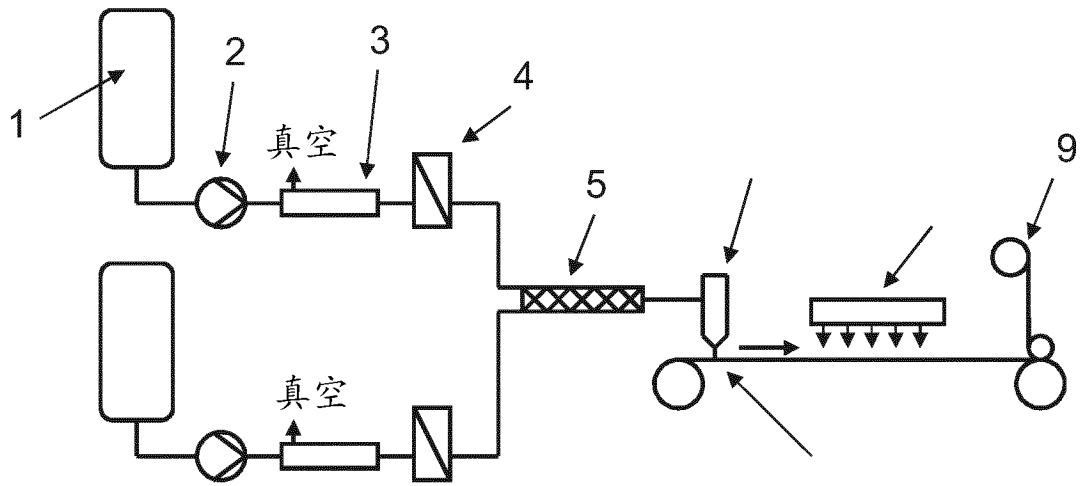


图 1

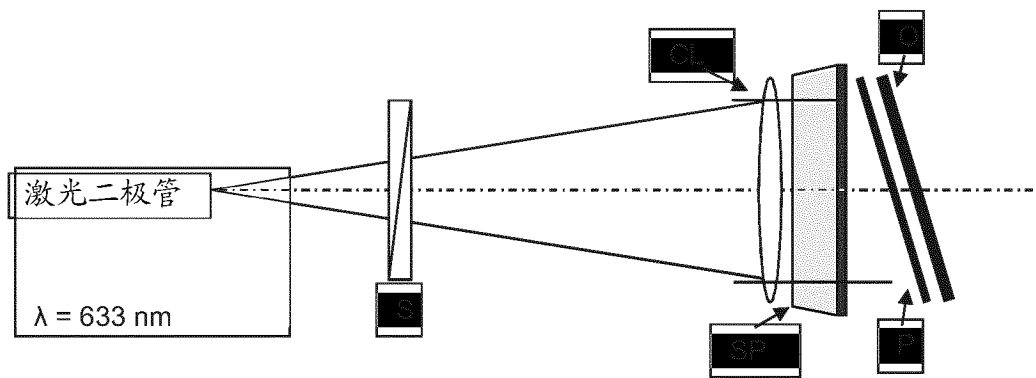


图 2

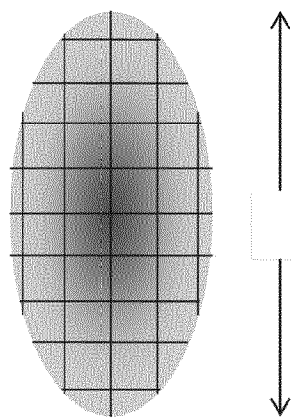


图 3

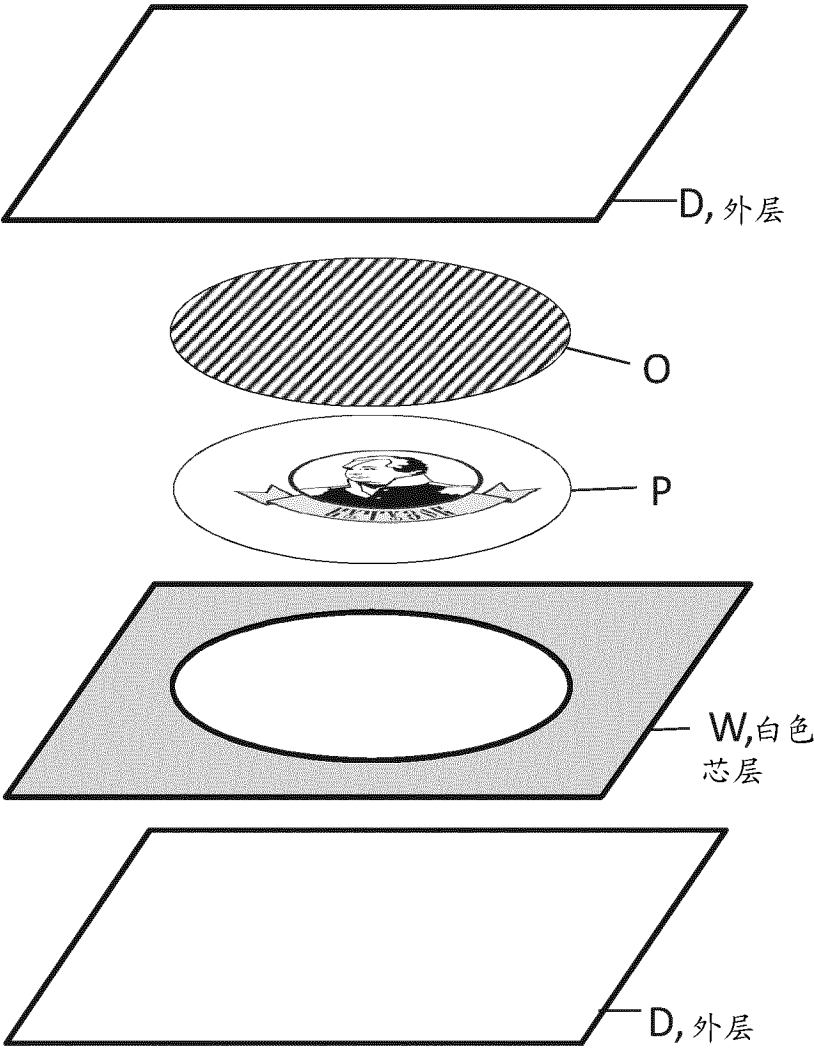


图 4

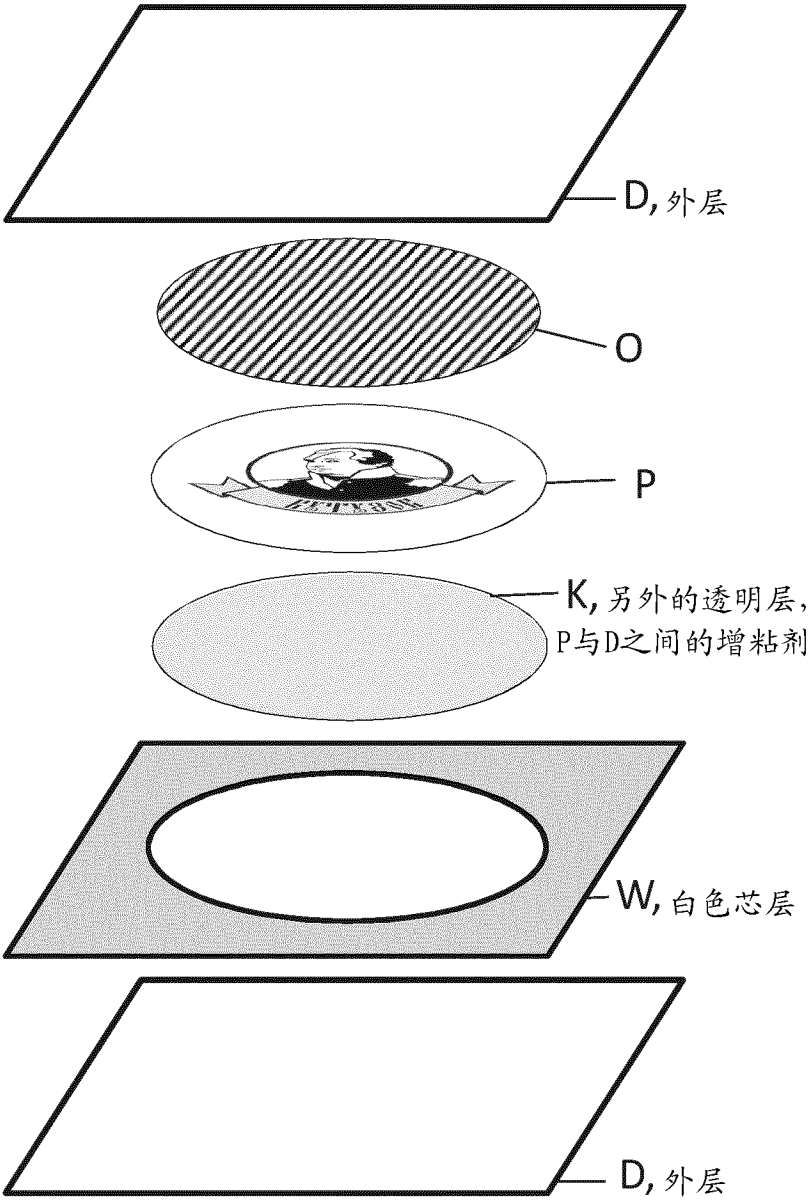


图 5

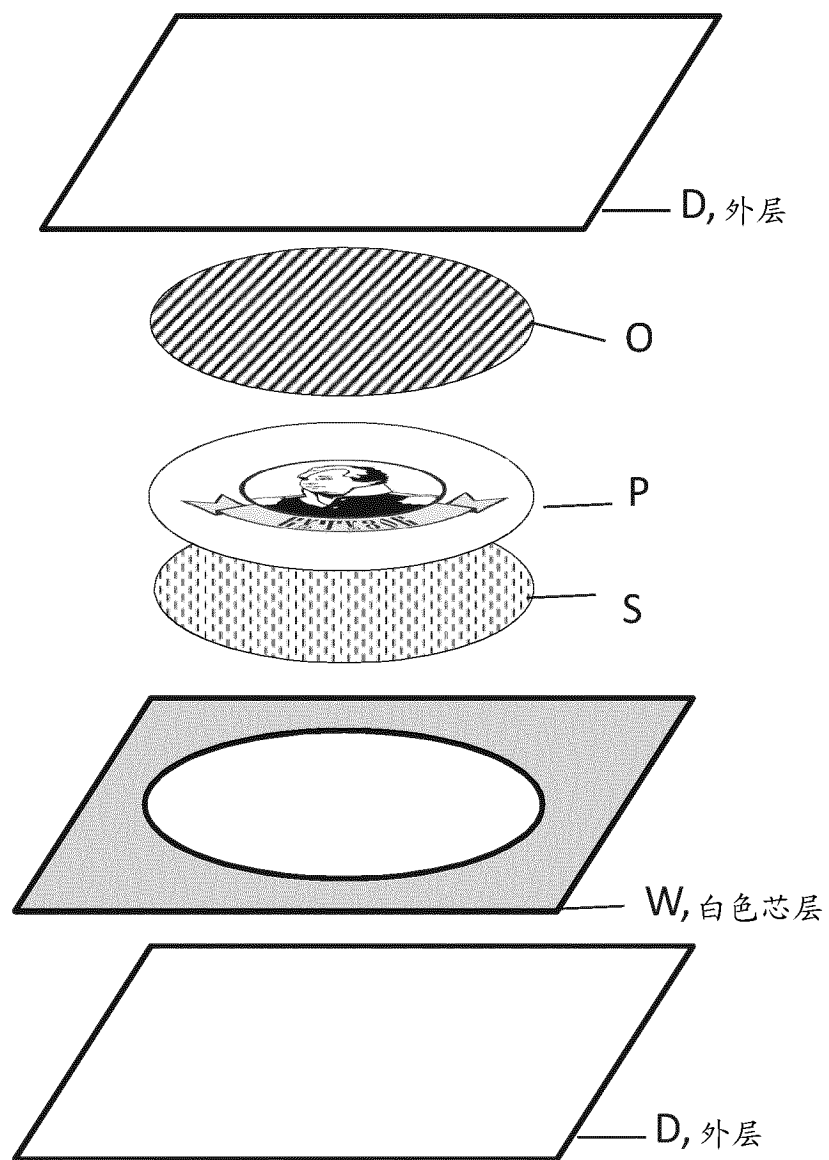


图 6

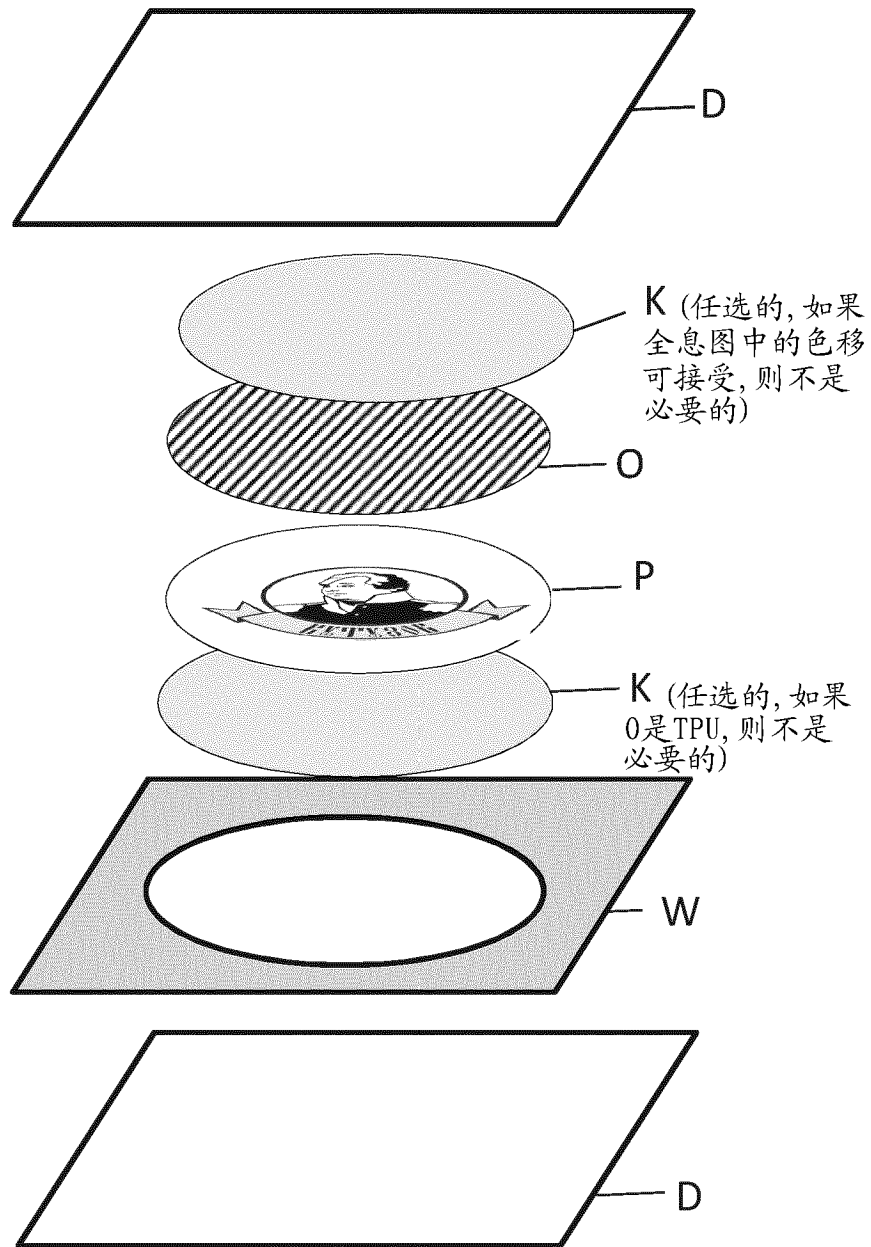


图 7