



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I582157 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：101144409

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C08L33/08 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

G11B7/24 (2013.01)

G11B7/2542 (2013.01)

G03H1/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/29

歐洲專利局

11191190.5

(71)申請人：拜耳智慧財產有限公司(德國)BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (DE)
德國(72)發明人：瑋瑟 馬可史提芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；漢斯喬 丹尼爾
HENTSCHEL, DANIEL (DE)；沛佐達 裴奇恩 PETZOLDT, JOACHIM (DE)；納
沙朗 潘堤 NAZARAN, PANTEA (IR)；杜伊勒 賽巴斯坦 DOERR, SEBASTIAN
(DE)；戴克斯徹 狄克 DIJKSTRA, DIRK (NL)；費勒曼 奧圖 FLEMM, UTE
(DE)；厚尼爾 丹尼斯 HOENEL, DENNIS (DE)；布魯德 費德里奇卡爾 BRUDER,
FRIEDRICH-KARL (DE)；費伊克 湯瑪斯 FAECKE, THOMAS (DE)；羅伊勒
湯瑪斯 ROELLE, THOMAS (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 201132662A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 73 頁

(54)名稱

具有保護層之全像媒介

HOLOGRAPHIC MEDIUM WITH PROTECTIVE LAYER

(57)摘要

本發明係關於包含保護層的全像媒介以及接合至保護層並包含聚胺甲酸酯基質聚合物、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑的光聚合物薄膜，其中該保護層無法被光聚合物薄膜的成分滲透、選擇性地是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的。本發明更提供根據本發明之全像媒介在製造全像圖時的用途以及根據本發明之全像媒介的製造方法。

This invention relates to a holographic medium comprising a protective layer and a photopolymer film which is bonded to the protective layer and contains polyurethane matrix polymers, acrylate writing monomers and photoinitiators, wherein the protective layer is impermeable to the constituents of the photopolymer film, is optically clear and is transparent to electromagnetic radiation having a wavelength in the range of from 350 to 800 nm. The invention further provides the use of a holographic medium according to the invention in the production of holograms, and a process for the production of a holographic medium according to the invention.

指定代表圖：

圖 2:

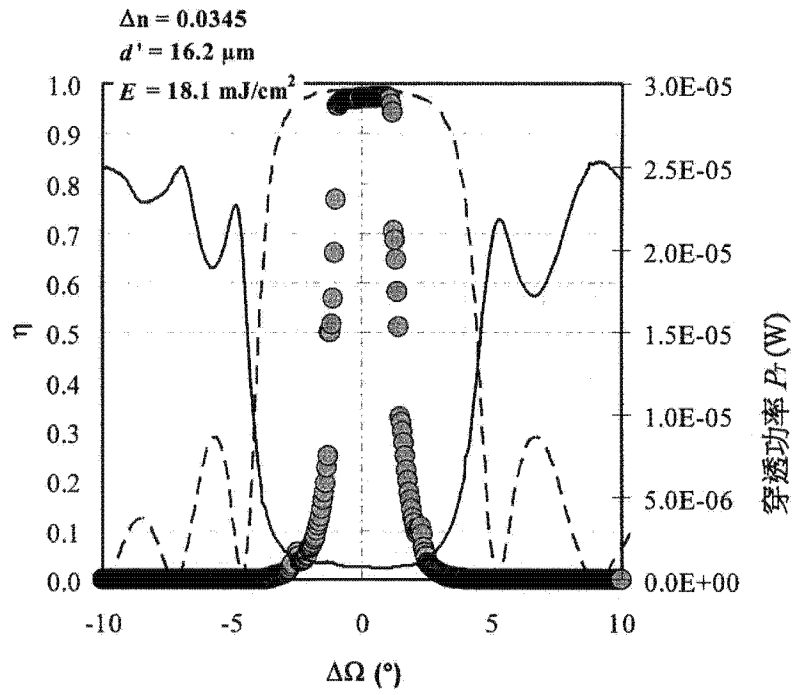
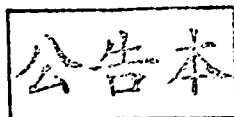


圖 2 顯示了量測到的穿透功率 P_T (右 y 軸) 對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖 (實黑線)、量測到之繞射效率 η (左 y 軸) 對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖 (實心圓) (到目前為止為偵測器的有限尺寸所允許) 及 Kogelnik 理論的調整 (虛線) (左 y 軸)。



發明摘要

※ 申請案號：10114440P

※ 申請日：101.11.28

C08L 33/08 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

※ I P C 分類：(2006.01)

G08J 5/18

G11B 7/24 (2013.01)

G11B 7/2542 (2013.01)

G03H 1/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有保護層之全像媒介

HOLOGRAPHIC MEDIUM WITH PROTECTIVE LAYER

【中文】

本發明係關於包含保護層的全像媒介以及接合至保護層並包含聚胺甲酸酯基質聚合物、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑的光聚合物薄膜，其中該保護層無法被光聚合物薄膜的成分滲透、選擇性地是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的。本發明更提供根據本發明之全像媒介在製造全像圖時的用途以及根據本發明之全像媒介的製造方法。

【英文】

This invention relates to a holographic medium comprising a protective layer and a photopolymer film which is bonded to the protective layer and contains polyurethane matrix polymers, acrylate writing monomers and photoinitiators, wherein the protective layer is impermeable to the constituents of the photopolymer film, is optically clear and is transparent to

electromagnetic radiation having a wavelength in the range of from 350 to 800 nm. The invention further provides the use of a holographic medium according to the invention in the production of holograms, and a process for the production of a holographic medium according to the invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有保護層之全像媒介

HOLOGRAPHIC MEDIUM WITH PROTECTIVE LAYER

【技術領域】

本發明係關於具有保護層及光聚合物薄膜的全像媒介，其中光聚合物薄膜連結至保護層且包含聚胺甲酸酯基質聚合物、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑。本發明更提供根據本發明之全像媒介在製造全像圖時的用途以及根據本發明之全像媒介的製造方法。

【先前技術】

在專利申請案 EP 2 218 743、EP 2 372 454、WO 2011/054791 與 WO 2011/067057 中揭露了記錄體積全像圖用的全像媒介。先前技術的媒介包含稍黏的光聚合物薄膜。為了避免灰塵或其他干擾粒子的黏著，因此必須要利用非透明疊合膜層覆蓋光聚合物薄膜以保護之。黏性在將全像圖複製至光聚合物薄膜時導致額外的問題。因此必須要使光聚合物薄膜緊密接觸母全像圖(通常基於鹵化銀乳液)。為此，將薄膜疊合至母全像上方的玻璃支撐上或者將薄膜直接疊合至鹵化銀乳液的母全像圖上。在使用黏性光聚合物薄膜時，其部件會維持黏著至玻璃支撐的狀態，這會導致清理費用的增加

故對於持續處理管理有負面的影響。在最差的情況下，光聚合物薄膜緊緊地黏附至母全像圖本身以致於無法將光聚合物薄膜與母全像圖分離而不造成損害。又，在某些複製處理中，必須使用浸泡流體以統一玻璃與光聚合物薄膜間的折射率差異。在使用先前技術已知之媒介的情況下，從而產生非所欲的化學變化(沖掉影像成分、膨脹等)，這對於所得之全像圖的品質有負面的影響。在許多情況下，在曝光後所獲得之全像圖會額外地黏合至基板。從而將黏著劑或膠帶之黏著側直接施加至光聚合物薄膜。然而，在光聚合物薄膜與黏著劑之間可能會發生遷移現象，導致全像圖中的顏色變化。在 EP 2 218 743、WO 2011/054791 與 WO 2011/067057 中所述之光聚合物薄膜的情況下，此類顏色變化會伴隨著許多不同黏著劑而發生。

在先前技術中，從例如申請案 US 2003148192 (A1)與 CN 101320208 原則上已知將保護層施加至尚未曝光的全像圖光聚合物。由於此處所用之光聚合物的不同化學結構，其文中針對保護層所述的多數的組成物已不適合本案，因為霧度、與尚未曝光之光聚合物產生化學反應、不匹配或較差的潤濕性，其會防止全像圖被曝光至光聚合物薄膜中。

【發明內容】

因此，本發明的目的在於更進一步地發展上述類型的全像媒介，起始時其不黏且受到保護而不受例如浸漬流體或黏著劑的有害的化學影響。同時，媒介的光學特性不會受到負

面影響，所以可輕易地在其中曝出全像圖。

一開始以下面方式在上述類型之全像媒介中達到此目的：保護層無法被光聚合物薄膜的成分滲透、選擇性地是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的。

根據本發明，尤其較佳地使用 EP 2 372 454 中所揭露的聚胺甲酸酯基質聚合物與丙烯酸酯寫入單體。尤其參考 EP 2 372 454 的下列相關段落：聚胺甲酸酯基質聚合物 [0016-0088]；丙烯酸酯寫入單體 [0089-0096]。

根據本發明，尤其使用 EP 2 218 743 A1 之段落 [0043-0045]中所揭露的化合物來作為適合的光引發劑。

光聚合物薄膜可類似地包含其他成分。光聚合物薄膜尤其較佳地包含 EP 2 372 454 之段落[0097] 中所揭露的塑化劑。

根據本發明的較佳具體實例，保護層可完全覆蓋光聚合物薄膜的至少一表面。

保護層類型同樣較佳地具有介於 1 至 40 μm 較佳地介於 3 至 25 μm 最尤其較佳地介於 5 至 20 μm 的厚度。

在本發明的另一態樣中，提供一種包含、或由聚胺甲酸酯、聚氯丁烯及/或丙烯酸酯聚合物所組成的保護層。

在本發明的另一實施例中，保護層可包含、或由高分子量、未交聯的聚合物或高網路密度的三維網路結構所組成。

高網路密度的三維網路結構尤其可藉由數均分子量 $<1500 \text{ g/mol}$ 尤其較佳地 $<1200 \text{ g/mol}$ 之成分的反應所獲得。

在本申請案中，未交聯的代表僅由線性聚合物鏈所組成的聚合物。

高分子量、未交聯的聚合物可尤其具有 $> 7500 \text{ g/mol}$ 及較佳 $> 10,000 \text{ g/mol}$ 的平均莫耳質量。

根據另一較佳具體實例，提供一種保護層其可藉由將水性或低溶劑聚合物配方施加至光聚合物薄膜所獲得。

其他較佳的保護層係基於高分子量聚丙烯酸酯的水性分散體。所得的膜層不再黏、具有機械阻抗性且不會干擾全像圖複製至光聚合物薄膜的過程。在已將全像圖曝光至媒介後，可藉助基於丙烯酸酯的黏著劑來黏著接合媒介卻不改變全像圖的顏色。

較佳地，亦可使用包含相對非極性的共單體尤其是苯乙烯的聚丙烯酸酯分散體。

亦尤其適合用以製造本發明範疇內之保護層的是基於聚氯丁烯的分散體。

亦尤其較佳的保護層包含、或由物理性乾燥且可較佳地自低溶劑溶液或自水性相所施加的聚胺甲酸酯聚合物所組成。

基於聚胺甲酸酯的保護層可利用 1K (單一成分)系統(完全反應的可溶性聚胺甲酸酯或聚胺甲酸酯能作為分散體)或 2K (雙成分)系統(在施加薄膜前才混合異氰酸酯與異氰酸酯-反應性的成分)所製得。

2K 聚胺甲酸酯的組成：

2K 系聚胺甲酸酯可藉由至少一聚異氰酸酯成分 a)與至

少一異氰酸酯-反應性的成分 b)的反應所獲得。

聚異氰酸酯成分 a):

聚異氰酸酯成分 a)包含至少一有機化合物，其包含至少兩個 NCO 基團 (聚異氰酸酯)。

可用來作為聚異氰酸酯的是本身已知於所有熟知此項技藝者的所有化合物或其混合物。此些化合物可以基於芳香族、芳脂族、脂肪族或環脂族。聚異氰酸酯成分 a)亦可包含次要量的單異氰酸酯，即具有一個 NCO 基團的有機化合物及/或包含不飽和基團的聚異氰酸酯。

適合之聚異氰酸酯的實例為：二異氰酸伸丁酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯與其異構物(TMDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)-辛烷、同分異構之雙-(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷與其具有任何期望之異構物含量的混合物、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、同分異構之二異氰酸環己烷二亞甲酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯或上述化合物之任何混合物。

亦可類似地使用具有胺基甲酸酯、尿素、碳二亞胺、醯基脲、三聚異氰酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、嘧二吡三酮、脲二酮 (uretdione) 及/或亞胺基嘧二吡三酮結構的單體二-或三-異氰酸酯。

較佳地使用以脂肪族、環脂族與芳香族之二-或三-異氰

酸酯作為基質的聚異氰酸酯。

聚異氰酸酯尤其較佳地為二聚或寡聚脂肪族及/或芳香族的二-或三-異氰酸酯。

極尤其較佳的聚異氰酸酯是基於 TDI、HDI、TMDI 或其混合物的三聚異氰酸酯、脲甲酸酯、脲二酮及/或亞胺基嘧二吡三酮。

聚異氰酸酯成分 a) 亦可包含、或由 NCO 官能基預聚物所組成。預聚物可包含胺甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲及/或醯胺基團。此類預聚物可例如由聚異氰酸酯 a1) 與異氰酸酯-反應性之化合物 a2) 的反應所獲得。

適合作為聚異氰酸酯 a1) 的是上述 a) 之下的所有化合物或其混合物。

尤其適合用來作為聚異氰酸酯 a1) 之單體二-或三-異氰酸酯的實例為：二異氰酸伸丁酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛酮二異氰酸酯、三甲基六亞甲基異氰酸酯(TMDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)-辛烷、異氰酸基甲基-1,8-辛烷-二異氰酸酯(TIN)、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯。

可使用 OH-與 NH-官能基化合物作為異氰酸酯反應性成分 a2)。

異氰酸酯-反應性之化合物 a2) 包含至少一有機化合物，其包含至少兩個異氰酸酯-反應性的基團（異氰酸酯-反應性的化合物）。在本發明的文義範圍內，羥、氨或硫基團皆被視為是異氰酸酯-反應性的基團。

可被用來作為異氰酸酯-反應性成份的所有系統平均包

含至少 1.5 個較佳地包含 2 至 3 個異氰酸酯-反應性的基團。

較佳地使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、3-甲基戊二醇、丙三醇或其混合物。

另外的具有相對高莫耳質量之適合之異氰酸酯-反應性之化合物 a2) 例如是聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯及/或聚胺甲酸酯多元醇。

亦可類似地使用胺類來作為異氰酸酯-反應性之化合物 a2)。適合的胺類的實例為乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、丙二胺、二胺基環己烷、二胺基苯、二胺基聯苯 (diaminobisphenyl)、雙官能基的聚胺如 Jeffamines[®]、或二-、三-與更高官能基之胺終端聚合物、或任何上述者彼此混合的混合物。

當使用 NCO 官能基預聚物時，尤其較佳地使用基於脂肪族或環脂族聚異氰酸酯之具有一級 NCO 基團的氨甲酸酯及/或縮二脲如 HDI 及/或 TDI。

聚異氰酸酯成分 a) 的預聚物尤其可具有 < 1 重量% 尤其較佳地 < 0.5 重量% 最尤其較佳地 < 0.2 重量% 之自由單體異氰酸酯的殘餘含量。

聚異氰酸酯成分 a) 亦可包含上述聚異氰酸酯與預聚物的混合物。

聚異氰酸酯成分 a) 亦可選擇性地全部或比例地包含已全部或部分與塗佈技術已知的封阻劑反應的聚異氰酸酯。

異氰酸酯-反應性的成分 b):

異氰酸酯-反應性的成分 b) 包含至少一有機化合物，其包含至少兩個異氰酸酯-反應性的基團(異氰酸酯-反應性化合物)。可使用 OH 官能基化合物與 NH 官能基化合物及 SH 官能基化合物來作為異氰酸酯-反應性的化合物。

可被用來作為異氰酸酯-反應性之成分的所有系統平均包含至少 1.5 個較佳地包含 2 至 3 個異氰酸酯-反應性的基團。

適合之異氰酸酯-反應性化合物例如是聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯及/或聚胺甲酸酯多元醇以及胺基或 SH 基終端的其類似物。

適合的聚碳酸酯多元醇可以本身已知的方式由光氣或有機碳酸酯與二醇或二醇混合物的反應所獲得。

為達該目的，適合的有機碳酸酯例如為碳酸二甲酯、碳酸二乙酯與碳酸二苯酯。

適合的多元醇包含落在如上討論異氰酸酯-反應性之成份 a2) 之文義中且 OH 官能度 ≥ 2 的多元醇。較佳地使用 1,4-丁二醇、1,6-己二醇及/或 3-甲基戊二醇。

適合的聚醚多元醇為選擇性地具有塊狀 (block-wise) 結構的環醚於具有 OH 官能基或 NH 官能基的起始分子上的加成聚合物。適合的環醚例如是環氧苯乙烷、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、環氧氯丙烷及其任意的混合物。落在如上討論聚酯多元醇之文義中且具有 OH 官能度 ≥ 2 的多元醇類及一級或二級胺與胺基醇可用來作為起始分子。

較佳的聚醚多元醇為基於環氧丙烷、環氧乙烷及/或四氫呋喃之上述類型之該等者。尤其較佳的是聚酯含量至少是 35

重量%的聚醚-聚酯共多元醇。

較佳地使用具有 OH 或胺基終端的聚酯。

尤其適合的聚酯多元醇例如是線性或分支聚酯多元醇，其可以由脂肪族、環脂族或芳香族二羧酸或聚羧酸或其酐類與 OH 官能度 ≥ 2 之多元醇的反應所獲得。

尤其適合用來製備聚酯之此類二羧酸或聚羧酸或其酐類例如是琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸或 1,2,4-苯三甲酸以及酸酐如鄰苯二甲酸酐、苯偏三酸酐或琥珀酸酐或上述者的混合物。尤其較佳地使用己二酸、鄰苯二甲酸與間苯二甲酸或其對應的酸酐。

用以製備聚酯之尤其適合的醇例如是乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、丙三醇或其混合物。

較佳地使用 1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、丙三醇或其混合物。

聚酯多元醇亦可以類似地基於內酯的均聚物或混合共聚物。較佳地可藉著內酯或內酯混合物（如丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯）與羥基官能基化合物（如 OH 官能基 ≥ 2

之多元醇(例如上述的類型))之加成反應所獲得。

所用的多元醇較佳地具有介於 1.8 至 4.0 尤其較佳地具有介於 2.0 至 3.3 的 OH 官能度。

除了述及的聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯及/或聚胺甲酸酯多元醇外，亦可於異氰酸酯-反應性化合物 a2) 中較佳地使用天門冬胺酸酯。

此些者可自至少二官能基胺與酸酐的 Michael 加成反應所獲得。

適合的胺的實例為脂肪族、環脂族與芳香族二官能基、三官能基與更高官能基的胺類，例如是乙二胺、六亞甲基二胺、2-甲基-1,5-戊基二胺、二乙三胺、三乙四胺、丙二胺、二胺基環己烷、雙(4-胺基環己基)-甲烷及其更進一步取代的衍生物、二胺基苯、二胺基聯基與其他、及二官能基與更高官能基的聚胺、或上述者的彼此任意混合物。較佳地使用 2-甲基-1,5-戊基二胺、二胺基環己烷、雙(4-胺基環己基)-甲烷及雙(4-胺基-3-甲基-環己基)-甲烷。

可使用之酐的實例為所有脂肪族、不飽和酸、較佳地為二羧酸之酐。尤其較佳地使用順丁烯二酸之酐。

為了處理，權宜之計為使用各種輔助物質與添加物。這些例如可以是表面塗佈技術領域中的傳統添加物如溶劑、塑化劑、流動劑或黏著促進劑。較佳地使用的溶劑液體具有良好的溶解性質、高揮發性與低沸點溫度。亦可有利地同時使用單一類型之添加劑中的複數者。當然，亦可有利地使用複數類型之添加物中的複數者。較佳地使用的溶液為乙酸乙

酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯與乙酸 1-甲氧基-2 丙酯。

1K 聚胺甲酸酯的組成：

原則上，可使用所有已知的水性聚胺甲酸酯分散體。然而，較佳的是陰離子親水性化的及陰離子/非離子親水性化的聚胺甲酸酯分散體。

尤其較佳地使用之聚胺甲酸酯分散體可由下列方式獲得

A) 由下列者製備異氰酸酯官能基預聚物

A1) 有機聚異氰酸酯

A2) 聚合多元醇，具有介於 400 至 8000 g/mol、較佳地介於 400 至 6000 g/mol、尤其較佳地介於 600 至 3000 g/mol 的數均分子量，以及介於 1.5 至 6、較佳地介於 1.8 至 3、尤其較佳地介於 1.9 至 2.1 的 OH 官能度，及

A3) 選擇性的羥官能基化合物，具有介於 62 至 399 g/mol 的分子量

A4) 選擇性的異氰酸酯-反應性的、陰離子或潛在陰離子及/或選擇性的非離子的親水化劑，

及

B) 接著其自由 NCO 基團全部或部分地與下列者反應

B1) 選擇性地與分子量介於 32 至 400 g/mol 的胺官能基化合物，及

B2) 與胺官能基、陰離子或潛在陰離子親水化劑

與鏈延伸劑反應，且在步驟 B) 之前、期間或之後於水中分散該預聚物。

異氰酸酯-反應性的基團例如是一級與二級胺基團、羥基

團或硫醇基團。

此類水性聚胺甲酸酯分散體較佳地藉由磺酸酯基團及/或羧酸酯基團而陰離子親水性化。陰離子親水性化尤其較佳地只存在磺酸酯基團。

以聚胺甲酸酯分散體中所包含的聚胺甲酸酯為基準，聚胺甲酸酯分散體較佳地具有介於 10 至 70 重量%、尤其較佳地介於 30 至 70 重量%、最尤其較佳地介於 30 至 65 重量%的固體含量。

成分 A1)的適合聚異氰酸酯為本身已知於熟知此項技藝者的脂肪族、芳香族或環脂族之 NCO 官能度大於或等於 2 的聚異氰酸酯。在 A1)中尤其較佳地使用六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯或異構雙-(4,4'-異氰酸基-環己基)甲烷以及上述二異氰酸酯的混合物。

在 A2)中使用數均分子量 M_n 介於 400 至 8000 g/mol、較佳地介於 400 至 6000 g/mol、尤其較佳地介於 600 至 3000 g/mol 的聚合多元醇。其較佳地具有介於 1.5 至 6、尤其較佳地介於 1.8 至 3、最尤其較佳地介於 1.9 至 2.1 的 OH 官能度。

此類聚合多元醇為在聚胺甲酸酯表面塗佈技術中本身為人所熟知的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯聚酯多元醇、聚胺甲酸酯聚醚多元醇、聚胺甲酸酯聚碳酸酯多元醇及聚酯聚碳酸酯多元醇。在 A2)中可單獨使用之或使用其彼此的任意混合物。

A2)中的較佳成份為聚伸丁二醇聚醚與聚碳酸酯多元醇及其混合物，尤其較佳的是聚伸丁二醇聚醚。

在 A3)中可使用上述分子量範圍內具有至多 20 個碳原子的多元醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚 A (2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、丙三醇、新戊四醇及上述者彼此的任意混合物。

符合成分 A4)之定義之適合的離子或潛在離子親水性化合物例如是單羥基與二羥基羧酸、單羥基與二羥基磺酸與單羥基與二羥基膦酸以及其鹽類，例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、羥丁二酸、檸檬酸、甘醇酸、乳酸、2-丁烯二醇與 NaHSO_3 的丙氧基化加成物如 DE-A 2 446 440 (5-9 頁，式 I-III)中所述者。

成分 A4)之適合之非離子親水性化合物例如是包含至少一羥、胺或硫醇基團的聚環氧烷醚類。實例為每分子統計平均包含介於 5 至 70、較佳地介於 7 至 55 個環氧乙烷單元的單羥基官能基聚環氧烷聚醚醇，其可利用本身為已知之方式由適當起始分子的烷氧基化所獲得(例如在 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38 中)。其可以是純的聚環氧乙烷醚或混合的聚氧烷醚，其中基於存在的所有環氧烷單元其包含至少 30 莫耳%、較佳地至少 40 莫耳%的環氧乙烷單元。

可使用有機二胺或聚胺來作為成分 B1)例如 1,2-乙二胺、1,2-二胺基丙烷與 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-三甲基六亞甲基二胺與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺的異構混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二乙三胺、4,4-二胺基二環己基甲烷、胼水合物及/或二甲基乙二胺。較佳地使用 1,2-乙二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、1,4-二胺基丁烷、異佛酮二胺、乙醇胺、二乙醇胺與二乙三胺。

適合之成分 B2)的陰離子親水性化合物為單胺基磺酸與二胺基磺酸的鹼金屬鹽。此類陰離子親水化劑的實例為下列者的鹽類：2-(2-胺基乙基胺基)乙磺酸、乙二胺-丙基-磺酸或乙二胺-丁基-磺酸、1,2-丙二胺- β -乙基磺酸或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸或者牛磺酸。更可使用來自 WO-A 01/88006 之環己基-胺基丙磺酸(CAPS)的鹽作為陰離子親水化劑。

尤其較佳之陰離子親水化劑 B2)為包含作為離子基團之磺酸根基團與兩個胺基團者，如 2-(2-胺基乙基胺基)-乙基磺酸與 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸的鹽類。

陰離子與非離子親水化劑的混合物亦可用於親水化。

可使用所有先前技術已知的方法來製備聚胺甲酸酯分散體，例如預聚物混合法、丙酮法或熔融分散法。較佳地根據丙酮法來進程序。

除了聚胺甲酸酯分散體外，亦可使用帶有溶劑的 1K PU 系統。欲較佳地使用的聚胺甲酸酯溶液可藉由預聚合處理所獲得，藉由

自下列者製備異氰酸酯官能基預聚物

A1) 有機聚異氰酸酯,

A2) 聚合多元醇, 具有介於 400 至 8000 g/mol、較佳地介於 400 至 6000 g/mol、尤其較佳地介於 600 至 3000 g/mol 的數均分子量, 及介於 1.5 至 6、較佳地介於 1.8 至 3、尤其較佳地介於 1.9 至 2.1 的 OH 官能度, 及

A3) 選擇性的羥基官能基化合物, 具有介於 62 至 399 g/mol 的分子量

及

然後來自 A)之預聚物的自由 NCO 基團全部或部分地與下列者反應

B1) 選擇性地與分子量介於 32 至 400 g/mol 的胺基官能基化合物,

與鏈延長劑反應

在步驟 B)之前、期間或之後將預聚物溶解於一或多種有機溶劑中。

針對製備聚胺甲酸酯溶液所述的結構單元 A1)、A2)、A3) 與 B1)相當於亦適合製備分散體的結構單元。

製備聚胺甲酸酯溶液的方法包含適當溶劑、攪拌容器與溶劑的選擇, 上述者皆為先前技術所知。

基於欲使用之聚胺甲酸酯溶液的總重, 其較佳地具有介於 5 至 70 重量%、尤其較佳地介於 15 至 60 重量%、最尤其較佳地介於 20 至 40 重量%的固體含量。

欲使用之聚合物分散體或溶液以及自其所製備者可額外地包含輔助物質與添加物。此類輔助物質與添加物的實例為

交聯劑、增稠劑、共溶劑、觸變劑、穩定劑、抗氧化劑、光穩定劑、塑化劑、顏料、填充物、親水化劑與流動助劑。

雙固化系統的組成

除了上述之聚胺甲酸酯分散體與溶液外，亦可使用包含可後續經由光化輻射交聯之基團的聚胺甲酸酯系統。可較佳地使用乙烯系不飽和化合物。

在此情況下，保護層可包含可具有其他聚合單元如聚脲單元、聚酯單元等的聚胺甲酸酯聚合物。聚胺甲酸酯聚合物可尤其包含(甲基)丙烯酸酯基團。在本發明的範疇內，(甲基)丙烯酸酯基團一詞應被理解為包含丙烯酸酯基團及/或甲基丙烯酸酯基團。(甲基)丙烯酸酯基團原則上可在聚胺甲酸酯聚合物或其他單元的任何期望位置處接合至聚合物。例如，其可以是聚醚或聚酯(甲基)丙烯酸酯聚合物單元的一部分。

包含(甲基)丙烯酸酯基團的聚胺甲酸酯可呈水性分散體的形式且可以此形式被使用。水性分散體提供了下列優點：即便聚胺甲酸酯具有極高分子量，在具有低動態黏度的塗佈組成物中還是能夠處理之，因為在分散體中黏度與分散相之成分的分子量不相依。

適合的分散體例如是單獨包含(甲基)丙烯酸酯基團的、或者是其與包含(甲基)丙烯酸酯基團之低分子量化合物及/或不具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團的分散聚合物的混合物。

根據本發明，包含(甲基)丙烯酸酯基團的聚胺甲酸酯聚合物可自包含下列者之反應混合物的反應所獲得：

(1) 聚異氰酸酯，及

(m1)包含(甲基)丙烯酸酯基團且對異氰酸酯有反應性的化合物。

適合的聚異氰酸酯(1)(亦可被理解為包含二異氰酸酯)為芳香族、芳脂族、脂肪族或環脂族之聚異氰酸酯。亦可使用此類二異氰酸酯或聚異氰酸酯的混合物。適合的聚異氰酸酯的實例為二異氰酸伸丁酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、同分異構之雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷與其具有任何期望之異構物含量的混合物、異氰酸甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯、異構之二甲苯二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、或其具有胺甲酸酯、三聚異氰酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、噁二吡三酮、脲二酮、亞胺基噁二吡三酮結構的衍生物，及其混合物。較佳的是具有環脂族或芳香族結構的二異氰酸酯或聚異氰酸酯，因為高比例的此類結構單元對於 UV 固化前塗層的乾燥性質、尤其是抗結塊性具有正面的效用。尤其較佳的二異氰酸酯為異佛酮二異氰酸酯與異構之雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及其混合物。

成分(m1)較佳地包含羥基官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。實例為 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧烷單(甲基)

丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯如 Pemcure[®] 12A (Cognis, Düsseldorf, DE)、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯；多元醇的丙烯酸及/或(甲基)丙烯酸的部分酯類，多元醇例如是三羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇、二新戊四醇、山梨醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇、二新戊四醇或上述者的商業混合物。較佳的是丙烯酸酯化的單醇。亦適合的醇類可自含雙鍵的酸類與選擇性之含雙鍵之單體環氧化物的反應所獲得，例如是(甲基)丙烯酸與甲基丙烯酸縮水甘油酯的反應產物或者是(甲基)丙烯酸與十碳酸 (versatic acid) 之縮水甘油酯的反應產物。

亦適合的是包含不飽和之(甲基)丙烯酸酯基團之對氰酸酯-反應性寡聚或聚合化合物，其可單獨使用或與上述單體化合物一起使用。較佳地用作為成分(m1)之含羥基團之聚酯丙烯酸酯具有 $\geq 30 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 300 \text{ mg KOH/g}$ 、較佳地 $\geq 60 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 200 \text{ mg KOH/g}$ 、尤其較佳地 $\geq 70 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 120 \text{ mg KOH/g}$ 的 OH 含量。

在製備羥基官能基聚酯丙烯酸酯時可使用總共 7 個族群的單體構成物：

1.(環)烷二醇，例如分子量介於 $\geq 62 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 286 \text{ g/mol}$ 之具有(環)脂鍵結之羥基團的二元醇如乙二醇、1,2-丙二醇與1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇與1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-環己二醇與1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、包含醚氧的二醇

如二甘醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、分子量介於 ≥ 200 g/mol 至 ≤ 4000 g/mol、較佳地介於 ≥ 300 g/mol 至 ≤ 2000 g/mol、尤其較佳地介於 ≥ 450 g/mol 至 ≤ 1200 g/mol 的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。亦可類似地使用上述二醇與 ϵ -己內酯或其他內酯的反應產物作為二醇。

2.分子量介於 ≥ 92 g/mol 至 ≤ 254 g/mol 的三元醇或更高元醇如丙三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇與山梨醇，或者始於此類醇的聚醚如 1 莫耳三羥甲基丙烷與 4 莫耳環氧乙烷的反應產物。

3.單醇例如乙醇、1-與 2-丙醇、1-與 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、環己醇與苯甲醇。

4.分子量介於 ≥ 104 g/mol 至 ≤ 600 g/mol 的二羧酸及/或其酐例如鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸酐、環己烷二羧酸、順丁烯二酐、富馬酸、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、氫化二聚脂肪酸。

5.更高官能度的羧酸或其酐如 1,2,4-苯三羧酸與 1,2,4-苯三羧酸酐。

6.單羧酸例如苯甲酸、環己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、自然與合成的脂肪酸。

7.丙烯酸、甲基丙烯酸或二聚丙烯酸。

適合的含羥基聚酯丙烯酸酯包含來自族群 1 或 2 的至少一成分與來自族群 4 或 5 的至少一成分與來自族群 7 之至少

一成分的反應產物。

亦可選擇性地在聚酯丙烯酸酯中併入具有分散作用的基團。因此，可比例地使用聚乙二醇及及/或甲氧基聚乙二醇作為醇成分。值得提起的化合物例如是起始於醇的聚乙二醇、聚丙二醇及其嵌段共聚物以及此些聚二醇的單甲基醚。尤其適合的是聚乙二醇 1500 及/或聚乙二醇 500 單甲基醚。

在酯化後亦可使部分羧基團(尤其是該些(甲基)丙烯酸的羧基團)與單環氧化物、二環氧化物或聚環氧化物反應。較佳的例如是單聚、寡聚或聚合之雙酚 A、雙酚 F、己二醇、丁二醇及/或三羥甲基丙烷的環氧化物(縮水甘油醚)或者其乙氧基化及/或丙氧基化的衍生物。尤其可使用此反應來增加聚酯(甲基)丙烯酸酯的 OH 數，因為在每一情況下 OH 基團皆是在環氧化物-酸的反應中所產生。所得產物的酸數係介於 ≥ 0 mg KOH/g 至 ≤ 20 mg KOH/g、較佳地介於 ≥ 0.5 mg KOH/g 至 ≤ 10 mg KOH/g、尤其較佳地介於 ≥ 1 mg KOH/g 至 ≤ 3 mg KOH/g。反應較佳地利用例如下列催化劑來催化：三苯膦、硫二甘醇、鹵化銨及/或鹵化磷及/或鉛或錫的化合物如乙基己酸錫(II)。

類似較佳地作為成分 (m1)的是 OH 含量介於 ≥ 20 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g、較佳地介於 ≥ 100 mg KOH/g 至 ≤ 280 mg KOH/g、尤其較佳地介於 ≥ 150 mg KOH/g 至 ≤ 250 mg KOH/g 之含羥基團的環氧基(甲基)丙烯酸酯，或者是 OH 含量介於 ≥ 20 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g、較佳地介於 ≥ 40 mg KOH/g 至 ≤ 150 mg KOH/g、尤其較佳地介於 ≥ 50 mg

KOH/g 至 ≤ 100 mg KOH/g 之含羥基團的聚胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以及其彼此的混合物以及與含羥基團之不飽和聚酯的混合物以及與聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物或者含羥基團不飽和聚酯與聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。含羥基團之環氧(甲基)丙烯酸酯係尤其基於丙烯酸及/或甲基丙烯酸與單聚、寡聚或聚合雙酚 A、雙酚 F、己二醇及/或丁二醇之環氧化物(縮水甘油醚化合物)或其乙氧基化及/或丙氧基化之衍生物的反應產物。

塗層可包含無機奈米粒子。適合的奈米粒子為包含鑰匙元素之週期表系統中主族 II 至 IV 之元素及/或副族 I 至 VIII 之元素的無機氧化物、混合氧化物、氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、碳化物、硼化物與氮化物。較佳的粒子為其矽氧化物、鋁氧化物、鈾氧化物、銻氧化物、銻氧化物與鈦氧化物，尤其較佳的是矽氧化物的奈米粒子。

所用粒子具有介於 ≥ 1 nm 至 ≤ 200 nm、較佳地介於 ≥ 3 nm 至 ≤ 50 nm、尤其較佳地介於 ≥ 5 nm 至 ≤ 7 nm 的平均粒子尺寸。可較佳地藉由在分散體中的動態光散射所得到的 Z 平均來決定平均粒子尺寸。粒子尺寸小於 1 nm 時，奈米粒子則到達聚合物粒子的尺寸。此類小奈米粒子會導致塗層黏度不利地增加。粒子尺寸大於 200 nm 時，在某些情況下奈米粒子會被肉眼觀察到，此為非所欲者。

較佳地 $\geq 75\%$ 、尤其較佳地 $\geq 90\%$ 、最尤其較佳地 $\geq 95\%$ 的所有所用粒子具有上面所定義的尺寸。當整體粒子中的粗粒部分增加時，塗層的光學特性變得較差，尤其是會變得朦朧。

可以選定粒子使其材料的折射率相當於已固化之輻射可固化塗層的折射率。於是塗層具有透明的光學性質。折射率的範圍係例如有利地介於 ≥ 1.35 至 ≤ 1.45 。

輻射可固化層的非揮發性成分例如可佔有下列比例。奈米粒子的存在量可介於 ≥ 1 重量%至 ≤ 60 重量%、較佳地介於 ≥ 5 重量%至 ≤ 50 重量%、尤其較佳地介於 ≥ 10 重量%至 ≤ 40 重量%。其他化合物例如單體交聯劑的存在量可介於 ≥ 0 重量%至 ≤ 40 重量%、尤其介於 ≥ 15 重量%至 ≤ 20 重量%。聚胺甲酸酯聚合物則可補足不到 100 重量%的部分。一般而言，單獨量的重量比例的總和係 ≤ 100 重量%。

在另一具體實例中，聚胺甲酸酯聚合物的重量平均 M_w 係介於 $\geq 250,000$ g/mol 至 $\leq 350,000$ g/mol 的範圍內。重量平均可藉由膠體滲透層析法(GPC)所測定。

在另一具體實例中，反應混合物進一步包含下列成分：

(m2) 具有親水性化作用的化合物，其含有離子基團及/或可被轉變為離子基團的基團及/或非離子基團，

(m3) 多元醇化合物，具有介於 ≥ 50 g/mol 至 ≤ 500 g/mol 的平均分子量以及 ≥ 2 的羥基官能度，及

(m4) 胺基官能基化合物。

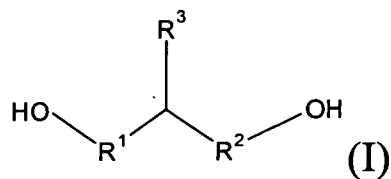
成分(m2)包含離子基團，其在本質上可以是陽離子或陰離子及/或非離子親水基團。具有陰離子或非離子分散作用之化合物為例如可包含下列者的化合物：銻、鉍、磷、羧酸根、磺酸根、膦酸根基團或者藉由鹽生成可被轉變為上述基團的基團(潛在離子基團)或者聚醚基團，且可藉由存在的異氰酸

酯-反應性基團而併入巨分子中。較佳地適合之異氰酸酯-反應性基團為羥基團與胺基團。

適合的離子或潛在離子化合物 (m2) 例如是單羥基羧酸與二羥基羧酸、單胺基羧酸與二胺基羧酸、單羥基磺酸與二羥基磺酸、單胺基磺酸與二胺基磺酸以及單羥基膦酸與二羥基膦酸或單胺基膦酸與二胺基膦酸以及其鹽類如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)-乙磺酸、乙二胺-丙基磺酸或乙二胺-丁基磺酸、1,2-丙二胺- β -乙基磺酸或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、羥丁二酸、檸檬酸、甘醇酸、乳酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、N-環己基胺基丙磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸、IPDI 與丙烯酸之加成產物及其鹼鹽及/或銨鹽；亞硫酸氫鈉與丁-2-二醇-1,4 聚醚磺酸酯之加成產物、2-丁烯二醇與 NaHSO_3 之丙氧基化產物，以及可被轉變為陽離子基團之結構單元，如 N-甲基-二乙醇胺可作為親水化結構成分。較佳的離子或潛在離子化合物為具有羧基或羧酸根及/或磺酸根基團及/或銨基團者。尤其較佳的離子化合物為包含羧基及/或磺酸根基團作為離子或潛在離子基團者例如 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸的鹽類、2-(2-胺基-乙基胺基)乙磺酸的鹽類或 IPDI 與丙烯酸 (EP-A 0 916 647，實例 1) 之加成產物的鹽類以及二羥甲基丙酸的鹽類。

具有非離子親水性化作用的適合化合物例如是包含至少一羥或氨基團的聚環氧烷醚。此類聚醚包含介於 ≥ 30 重量% 至 ≤ 100 重量% 之衍生自環氧乙烷的結構單元。適合的聚醚

具有線性結構且具有介於 ≥ 1 至 ≤ 3 的官能度，但也可以是通式(I)的化合物



其中

R^1 與 R^2 為彼此獨立的，每一者代表具有 1 至 18 個碳原子且可被氧及/或氮原子中斷二價脂肪族、環脂族或芳香族基團， R^3 代表以烷氧基終端的聚環氧乙烷基團。

具有非離子親水性化作用的化合物亦例如是每分子中統計平均具有介於 ≥ 5 至 ≤ 70 個、較佳地介於 ≥ 7 至 ≤ 55 個環氧乙烷單元的單羟基聚環氧烷聚醚醇，其可藉由適當起始分子的烷氧基化反應所獲得。

適當的起始分子例如是飽和單醇如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、戊醇異構物、己醇異構物、辛醇異構物與壬醇異構物、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構之甲基環己醇或羟基甲基環己烷、3-乙基-3-羟基甲基氧環丁烷或四氫呋喃醇、二甘醇單烷基醚如二甘醇單丁基醚、不飽和醇如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇、芳香醇如酚、異構甲酚或甲氧基酚、芳脂醇如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇、二級單胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙-(2-乙基己基)-胺、N-甲基-環己基胺與 N-乙基-環己基胺或者二環己胺以及雜環二級胺如嗎啉、吡咯啉、吡啶或 1H-吡啶。較佳的起始分子

為飽和單醇。尤其較佳地使用二甘醇單丁基醚來作為起始分子。

適合用於烷氧基化反應的環氧烷尤其是環氧乙烷與環氧丙烷，其可以任何期望的順序或以混合物的方式被用於烷氧基化反應中。

聚環氧烷聚醚醇可以是純的聚環氧乙烷聚醚或者是混合的聚環氧烷聚醚，其環氧烷單元包含了 ≥ 30 莫耳%、較佳地 ≥ 40 莫耳%的環氧乙烷單元。較佳的非離子化合物是包含了40 莫耳%之環氧乙烷單元以及 ≤ 60 莫耳%之環氧丙烷單元之單官能基混合聚環氧烷聚醚。

成分(m2)較佳地包含離子親水化劑，因為非離子親水化劑可能會傾向對 UV 固化前的乾燥特性尤其是抗結塊性有負面的影響。

適合的低分子量多元醇 (m3)為較佳地包含介於 ≥ 2 至 ≤ 20 個碳原子之短鏈脂肪族、芳脂族或環脂族二醇或三醇。二醇的實例為乙二醇、二甘醇、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、位置異構之二乙基辛二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇與 1,4-環己二醇、氫化的雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羥基丙酸 (2,2-二甲基-3-羥基丙酯)。較佳的是 1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇與 1,6-己二醇。適合三醇的實例為三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷或丙三醇，較佳的是三羥甲基丙烷。

成分(m4)可選自聚胺(亦可被理解為包含二胺)的組群,其可被用來增加莫耳質量且較佳地在水性媒介中進行。是以聚胺比水對成分(a)的異氰酸酯基團更有反應性。值得提起的實例包含乙二胺、1,3-丙二胺、1,6-六亞甲基二胺、異佛酮二胺、1,3-伸苯基二胺、1,4-伸苯基二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺、可自商品名 Jeffamin[®]的 D 系列(Huntsman Corp. Europe, Belgium)所獲得之胺基官能基聚環氧乙烷或聚環氧丙烷、二乙三胺、三乙四胺與胼。較佳的是異佛酮二胺、乙二胺、1,6-六亞甲基二胺。最尤其較佳的是乙二胺。

亦可成比例地添加單胺如丁胺、乙胺與 Jeffamin[®] M 系列(Huntsman Corp. Europe, Belgium)之胺、胺基官能基聚環氧乙烷與氮官能基聚環氧丙烷。

在另一具體實例中,反應混合物進一步包含下列成分:

(m5)多元醇化合物,具有介於 ≥ 500 g/mol 至 $\leq 13,000$ g/mol 的平均分子量及介於 ≥ 1.5 至 ≤ 5 的平均羟基官能度。

適合的較高分子量多元醇 (m5)為數均分子量介於 ≥ 500 g/mol 至 $\leq 13,000$ g/mol、較佳地介於 ≥ 700 g/mol 至 ≤ 4000 g/mol 的多元醇 (亦被理解為包含二醇)。較佳的是平均羟基官能度介於 ≥ 1.5 至 ≤ 2.5 、較佳地介於 ≥ 1.8 至 ≤ 2.2 、尤其較佳地介於 ≥ 1.9 至 ≤ 2.1 的聚合物。此些者包含例如基於脂肪族、環脂族及/或芳香族二羧酸、三羧酸及/或聚羧酸與二醇、三醇及/或多元醇的聚酯醇以及基於內酯的聚酯醇。較佳的聚酯醇例如是己二酸與己二醇、丁二醇或新戊二醇或分子量介

於 ≥ 500 g/mol 至 ≤ 4000 g/mol、尤其較佳地介於 ≥ 800 g/mol 至 ≤ 2500 g/mol 之上述二醇的混合物的反應產物。類似適合的是藉由環醚之聚合反應所獲得或是藉由環氧烷與起始分子之反應所獲得的聚醚醇。值得提起的實例包含平均分子量介於 ≥ 500 g/mol 至 $\leq 13,000$ g/mol 的聚乙二醇及/或聚丙二醇，以及平均分子量介於 ≥ 500 g/mol 至 ≤ 8000 g/mol 較佳地介於 ≥ 800 g/mol 至 ≤ 3000 g/mol 的聚四氫呋喃。

類似地適合的是以羥基終端之聚碳酸酯，其可藉由二醇或內酯修飾之二醇或雙酚（如雙酚 A）與光氣或碳酸二酯（如二苯基碳酸酯或二甲基碳酸酯）的反應所獲得。值得提起的實例包含平均分子量介於 ≥ 500 g/mol 至 ≤ 8000 g/mol 之 1,6-己二醇的聚合碳酸酯以及 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯以介於 ≥ 0.1 至 ≤ 1 之莫耳比的反應產物的碳酸酯。較佳的是平均分子量介於 ≥ 800 g/mol 至 ≤ 3000 g/mol 的上述聚碳酸酯二醇，其係基於 1,6-己二醇及/或 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯以介於 ≥ 0.33 至 ≤ 1 之莫耳比的反應產物的碳酸酯。可類似地使用羥基終端之聚醯胺醇及羥基終端之聚丙烯酸酯二醇。

在另一具體實例中，在反應混合物中成分(m3)之羥基團數佔羥基團與氨基團總數 ≥ 5 莫耳%至 ≤ 25 莫耳%的比例，但不考慮反應混合物中水的羥基團。此比例亦可介於 ≥ 10 莫耳%至 ≤ 20 莫耳%或介於 ≥ 14 莫耳%至 ≤ 18 莫耳%的範圍。應瞭解，這代表在所有含 OH- 與 NH₂-基團化合物中(意即成分(m1)、(m2)、(m3)與(m4)的總和，或者若(m5)亦存在時為(m1)、(m2)、(m3)、(m4)與(m5)的總和)，成分(m3)中

OH 基團的數目係落在上述的範圍內。在計算時不算水。聚合物的分支程度會受到成分(m3)之比例的影響，較高的分支程度較有利。藉此亦可改善乾燥行為。

在另一具體實例中，反應混合物進一步包含下列成分：

(m6) 化合物，包含 (甲基)丙烯酸酯基團、對異氰酸酯不具反應性及/或不曾使其與異氰酸酯反應。基於反應混合物的總固體含量，其較佳的使用量係介於 ≥ 1 重量%至 ≤ 35 重量%、尤其介於 ≥ 5 重量%至 ≤ 25 重量%、最尤其較佳地介於 ≥ 10 重量%至 ≤ 20 重量%。

反應混合物更可包含添加物及/或輔助物質及/或表面塗層、墨水與印刷墨水技術中常用的溶劑。其實例尤其是光引發劑、光穩定劑、流動與潤濕添加物。

聚丙烯酸酯分散體的組成：

除了上述的聚胺甲酸酯分散體之外，亦可使用聚丙烯酸酯分散體。丙烯酸酯聚合物較佳地具有介於 10^3 至 10^6 g/mol、尤其較佳地介於 10^4 至 $5 \cdot 10^5$ g/mol 的重均分子量 M_w 。

分散體中的丙烯酸酯聚合物較佳地具有介於 40 至 200 nm、最尤其較佳地介於 80 至 160 nm 的平均粒子直徑。粒子直徑係藉由雷射相關光譜法(設備：Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments LTD)所測定，指出的是 Z-平均值。

聚丙烯酸酯分散體的固體含量係介於 25 至 65 重量%、較佳地介於 30 至 55 重量%、最尤其較佳地介於 33 至 45 重量%。分散體的固體含量通常是由水對有機起始材料的比值所決定。

藉著添加特定量的鹼可改變聚丙烯酸酯分散體的 pH 值，其 pH 值可介於 3 至 12、較佳地介於 6 至 9。在大部分的情況下，聚合反應在酸性 pH 值範圍下進行，而聚合反應完成後進行中和反應。然而，亦可在聚合反應期間添加一部分的鹼以避免凝聚。可使用熟知此項技藝者中所知的有機或無機鹼來作為上述之鹼。此些例如包含鹼性氫氧化物、氫氧化銨、有機胺如三乙胺或乙基二異丙胺的水性溶液。較佳的是鹼性的氫氧化物與氫氧化銨。

本發明使用之聚丙烯酸酯分散體可包含：

- aa) 丙烯酸 C1-C20-烷酯，
- ba) 甲基丙烯酸 C1-C20-烷酯，
- ca) 酸官能基、烯系不飽和單體，
- da) 具有至多 20 個碳原子之選擇性的苯乙烯及/或其他乙烯基芳香族化合物，及
- ea) 選擇性的羥基官能基單體。

成分 aa)、ba)、ca)、da)與 ea)之重量之量的總和較佳地為 100%。

適合的丙烯酸的酯類 aa)尤其包含丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸 2-甲基辛酯、丙烯酸 2-第三丁基庚酯、丙烯酸 3-異丙基庚酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一酯、丙烯酸 5-甲基十一酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸 2-甲基

十二酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸 5-甲基十三酯、丙烯酸十四酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸 2-甲基十六酯、丙烯酸十七酯、丙烯酸 5-異丙基十七酯、丙烯酸 5-乙基十八酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸十九酯、丙烯酸二十酯、丙烯酸環烷酯如丙烯酸環戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸 3-乙基-2-丁基環己酯、丙烯酸環庚酯、丙烯酸環辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸四氫糠酯與丙烯酸異苄酯。又，亦可使用對應腓或醯胺形式如丙烯腓或丙烯醯胺的丙烯酸衍生物。此外，取決於所欲應用的領域，可使用其他官能單體例如二丙酮丙烯醯胺或丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯。較佳的是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸環己酯、乙基醯胺或丙烯腓，尤其較佳的是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸乙基己酯。

適合的甲基丙烯酸的酯類 ba) 尤其包含甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-辛酯、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸 2-甲基辛酯、甲基丙烯酸 2-第三丁基庚酯、甲基丙烯酸 3-異丙基庚酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸 5-甲基十一酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸 2-甲基十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸 5-甲基十三酯、甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸 2-甲基十六酯、甲基

丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸 5-異丙基十七酯、甲基丙烯酸 5-乙基十八酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十九酯、甲基丙烯酸二十酯、甲基丙烯酸環烷酯如甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸 3-乙基-2-甲基環己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環庚酯、甲基丙烯酸環辛酯、甲基丙烯酸萜酯、甲基丙烯酸四氫糠酯與甲基丙烯酸異萜酯。亦可使用對應腈或醯胺形式如甲基丙烯腈或甲基丙烯醯胺的甲基丙烯酸衍生物。此外，取決於所欲應用的領域，可使用其他官能單體例如二丙酮甲基丙烯醯胺或甲基丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯與 2-(全氟己基)甲基丙烯酸酯。較佳的是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯醯胺或甲基丙烯腈，尤其較佳的是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸丁酯。

適合的烯系不飽合、酸性官能單體 ca) 為 礆-、磷酸-或羧酸-酸官能單體，較佳的是不飽和羧酸-酸官能單體如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、巴豆酸、富馬酸、順丁烯二酐、衣康酸或二元酸的單烷酯或酸酐如馬來酸單烷基酯。更適合作為成分 c) 之化合物的也是不飽和、可自由基聚合之具有磷酸酯或膦酸酯或磺酸或磺酸酯基團的化合物，如 WO-A 00/39181 (p. 8, l. 13 – p. 9, l. 19) 中所述者。尤其較佳的是丙烯酸 或甲基丙烯酸，尤其較佳的是丙烯酸。

適合的乙烯基芳香族化合物 da) 例如是乙烯基甲苯、鄰甲基苯乙烯與對甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、鹵化的苯乙烯如單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、

三溴苯乙烯或四溴苯乙烯。較佳的是苯乙烯。

亦可選擇性地使用羥官能基單體 ea)。適合的甲基丙烯酸酯化合物為具有羥基官能者。此些包含了例如甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯或甲基丙烯酸羥基丁酯。適合的化合物 e)也是帶有羥基官能的丙烯酸酯化合物。此些者包含例如丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯或丙烯酸羥基丁酯。

尤其較佳地使用包含各種(甲基)丙烯酸酯(成分 aa)及/或 ba)及/或 ea))、包含非極性共單體較佳的是苯乙烯及/或其他乙烯基芳香族化合物(成分 da))尤其是苯乙烯、或特殊的疏水性(甲基)丙烯酸酯如具有氟化側鏈者的分散體。

較佳的苯乙烯含量係介於 20 至 80 重量%、尤其較佳地介於 40 至 70 重量%。

部分氟化之共單體的較佳含量係介於 0.1 至 8 重量%、尤其較佳地介於 0.2 至 3 重量%。

可以本身已知的方法如藉由乳液聚合反應來製備聚丙烯酸酯分散體。有利地以批次饋送方式來進行之，其中先將水、乳化劑與選擇性的少量引發劑置入反應容器中。因此初進料較佳地包含介於 40 至 80 重量份的水(基於水的總量)、介於 0.1 至 1.5 重量份的乳化劑(基於固體)及選擇性之介於 0.01 至 0.3 重量%的引發劑(基於固體)，所示之重量份的總和為 100 重量份。接著計量添加少量的單體(較佳介於 5 至 15 重量%)並選擇性地同時計量添加引發劑(較佳介於 0.01 至 0.3 重量%)以形成內部種子，進一步的聚合反應步驟會於內部種子上進行。

然後以上述比例連續地添加單體至內部種子並聚合達到

至少 95.0 重量%、較佳地至少 98.0 重量%、尤其較佳地至少 99.0 重量%、最尤其較佳地至少 99.5 重量%的轉換率(上述的每一情況皆基於其總重)。乳液聚合反應通常在介於 30 至 100°C、較佳地介於 50 至 90°C 的溫度下進行。

尤其藉由離子及/或非離子乳化劑及/或保護膠體來穩定包含丙烯酸酯聚合物之分散體。適合作為離子乳化劑主要是陰離子乳化劑。其可以是烷基、芳基或芳烷基磺酸根、磷酸根、膦酸根的鹼鹽或銨鹽或者是具有其他陰離子末端基團的化合物，寡聚或聚環氧乙烷單元亦可位於烴基團與陰離子基團之間。典型的實例為月桂基硫酸鈉、月桂基二甘醇硫酸鈉、癸基乙二醇醚硫酸鈉、辛基酚乙二醇醚硫酸鈉或十二烷基苯硫酸鈉。

常用作為非離子乳化劑的是烷基聚乙二醇醚如月桂醇、油醇或硬脂醇的乙氧基化產物或其混合物如椰子脂肪醇。類似適合的是烷基酚聚乙二醇醚如辛基酚或壬基酚的乙氧基化產物、二異丙基酚、三異丙基酚、二第三丁基酚或三第三丁基酚。除了上述的化合物類別外，亦可使用環氧丙烷之乙氧基化產物。

用來作為合適之保護膠體自然物質的例如是阿拉伯膠、澱粉、海藻酸鹽，或改質過的自然物質如甲基纖維素、乙基纖維素、羥基烷基纖維素或羧基甲基纖維素，或合成物質如聚乙烯醇或聚乙烯吡咯啉酮。

亦可藉由對應的官能化反應來修飾乳化劑使得其與單體（表面活性劑單體（surfmer））自由基地共聚合。

亦可使用上述乳化劑的混合物。

較佳地用來作為乳化劑的是烷基聚醚硫酸鹽如烷基聚乙二醇醚硫酸的銨鹽(可自 Tanatex, DE 商品名為 Tanemul 951 的乳化劑所獲得)。基於固體，乳化劑的總量係介於 0.3 至 1.5 重量%、較佳地介於 0.3 至 1.0 重量%之間。

聚氯丁烯分散體的組成

聚氯丁烯之製備早已為人所知；在鹼性水性媒介中藉由乳液聚合反應來製備之，參考例如"Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, 738 f Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961。

聚氯丁烯分散體的製備本身亦類似地為人所知。對應的分散體例如可藉由下列方式所製備：在鹼性媒介中氯丁二烯(2-氯-1,3-丁二烯)與選擇性之可與氯丁二烯共聚合之乙烯系不飽和單體的乳液聚合反應，例如在 WO 02/24825 (p. 3, 1. 26 – p. 7, 1. 4)、DE-A 3 002 734 (p. 8, 1. 23 – p. 12, 1. 9)、WO 2005035683(A1) (p. 16 ff)或 US-A 5 773 544 (col. 2, 1. 9 to col. 4, 1. 45)中所揭露。

適合的可共聚合單體例如係載於"Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/1, 738 f Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961 中。較佳的是每分子具有 3 至 12 個碳原子及 1 或 2 個可共聚合 C=C 雙鍵的化合物。較佳之可共聚合單體的實例為 2,3-二氯丁二烯與 1-氯丁二烯。

原則上在考慮乳化劑時，能適當地穩定乳液的所有化合物與其混合物都能作為乳化劑，例如可溶於水的鹽類尤其是

長鏈脂肪酸的鈉鹽、鉀鹽與銨鹽、松香與松香衍生物、較高分子量的醇硫酸鹽、芳基磺酸、芳基磺酸的甲醛縮合產物、基於聚環氧乙烷與聚環氧丙烷的非離子乳化劑以及具有乳化作用的聚合物如聚乙烯醇。

較佳的氯丁二烯分散體為對於 HCl 斷裂穩定者。這尤其適用於特徵為長儲存穩定性的該些水性聚氯丁烯分散體，即其 pH 值落在鹼性範圍($\text{pH} \geq 8$)且在儲存期間不會明顯地變化。在 WO 2005035683(A1) (p. 16 ff)中全面地揭露了此類分散體的製備。根據本發明欲使用之聚氯丁烯分散體係藉由 0 至 70°C、較佳地 5 至 45°C 的溫度下，及較佳地 10 至 14 之 pH 值下的乳液聚合反應所製備。

藉由傳統的活化劑與活化劑系統來進行活化。值得一提之活化劑與活化劑系統的實例為：甲脒亞磺酸、過硫酸鉀、基於過硫酸鉀與選擇性的銀鹽（蒽醌- β -磺酸的鈉鹽）之氧化還原系統、化合物如甲脒亞磺酸、羥甲烷亞磺酸的鈉鹽、作為氧化還原對的亞硫酸鈉與二硫亞磺酸鈉。亦適合的是基於過氧化物與氫过氧化物的氧化還原系統。根據本發明之聚氯丁烯的製備可以連續與不連續兩種方式來進行，較佳的是連續聚合。

傳統的鏈轉移劑如硫醇與黃原酸二硫化物（xanthogen disulfide）可用來調整根據本發明之聚氯丁烯的黏度。尤其較佳的鏈轉移劑為根據 DE-A 3 044 811、DE-A 2 306 610 與 DE-A 2 156 453 所用的正十二烷基硫醇與黃原酸二硫化物。

較佳地使用低單體或無單體之分散體。在聚合反應後，

可例如藉由蒸氣蒸餾來去除剩下的氯丁二烯單體。

類似較佳地使用具有較多固體含量的氯丁二烯分散體。可藉由如 WO 2005035683(A1) (p. 16 ff)與其文中所提及之先前技術中所述的凝稠 (creaming) 處理來增加分散體的固體含量。較佳地固體含量介於 40 至 64 重量%、尤其較佳地介於 52 至 59 重量%。

聚氯丁烯分散體較佳地具有介於 60 至 200 nm、尤其較佳地介於 60 至 150 nm、最尤其較佳地介於 60 至 120 nm 的粒子直徑。

除了聚氯丁烯粒子外，可存在其他聚合物粒子如聚丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯腈-丁二烯、聚胺甲酸酯及/或聚乙酸乙烯酯粒子。

為了根據本發明用作為保護層的用途，較佳地在帶有溶劑與無溶劑的系統上使用分散體。尤其較佳地使用具有苯乙烯或氟化(甲基)丙烯酸酯作為共聚物的聚胺甲酸酯分散體及聚丙烯酸酯分散體。

除了包含聚合物分散體外，可用來製造保護層的組成物亦可額外地包含輔助物質與添加物以達到均勻表面、特殊的潤濕行為或特殊的膜層厚度。此類輔助物質與添加物的實例為表面塗佈工業中為人所熟知的交聯劑、增稠劑、共溶劑、觸變劑、穩定劑、抗氧化劑、光穩定劑、乳化劑、界面活性劑、塑化劑、顏料、填充物與流動助劑。

組成物的施加可藉由本身已知之所有形式的施加方法來進行，值得一提的例如是刮塗、刷塗、澆灌或噴塗。各別膜

層的處理係藉由手動或機械澆灌或刮塗來達成；亦可使用的處理技術為印刷、網印、噴塗與浸塗。一般而言，可考慮（例如於表面塗佈中）可用以施加薄層的所有技術。

原則上亦可進行選擇性具有中間乾燥步驟之多層的施加。

為了更快速地乾燥，較佳地使用高於 30°C 的溫度。較佳的是介於 30 至 140°C 的溫度。乾燥通常是利用本身已知的加熱與乾燥設備來進行，例如(循環空氣)乾燥櫃、熱空氣或 IR 輻射裝置。亦可使已塗佈過的基材通過加熱表面如滾輪的上方來進行乾燥。施加與乾燥的每一者可以非連續式或連續方式進行，但較佳的是全連續式的處理。

根據本發明的媒介可具有其他層。此些層可接合至光聚合物薄膜及/或保護層的部分區域或整個表面上。

本發明更提供根據本發明之全像媒介在製造全像圖、尤其是製造同軸全像圖、離軸全像圖、全口徑轉移全像圖、白光穿透全像圖、Denisyuk 全像圖、離軸反射全像圖、邊緣照光全像圖及全像立體圖的用途。

本發明類似地提供製造根據本發明之全像媒介的製造方法，其中光聚合物薄膜係由包含聚異氰酸酯、多元醇、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑的配方所製成，然後將保護層施加至該光聚合物薄膜，保護層無法被光聚合物薄膜的成分滲透、選擇性地是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的。

藉由下列實施例可更詳細地解釋本發明。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示了全像媒體測試件(HMT)在 $\lambda=633\text{ nm}$ (氦氖雷射)下的幾何圖。

圖 2 顯示了量測到的穿透功率 P_T (右 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖(實黑線)、量測到之繞射效率 η (左 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖(實心圓)(到目前為止為偵測器的有限尺寸所允許)及 Kogelnik 理論的調整(虛線)(左 y 軸)。

圖 3 顯示針對波長 635 與 532 nm 用以測試全像性質的量測配置。

圖 4 顯示被紀錄下來的全像圖之橢圓形。

【實施方式】**實施例**

量測方法：

所述的 OH 數係根據 DIN 53240-2 所測定。

所述的 NCO 值(異氰酸酯含量)係根據 DIN EN ISO 11909 所測定。

所述的胺數係利用類似於 DIN 16945, Section 5.6 之測試方法 AFAM 2011-0605401-05 D 由 Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen, Germany 所測定，其中與 DIN 中不同處為購買過氯酸溶液並藉由電勢測定法來測定終點。

固體含量

測定未上漆之罐蓋與迴紋針的皮重。接著，在初始稱重後，利用適當彎折過的迴紋針將欲測試之約 1 克的樣本均勻

地分散在罐蓋中。將迴紋針留在量測樣本中。測定初始重量然後在實驗室烤箱中於 125°C 下加熱 1 小時，接著測定所得重量。根據下列公式來決定固體含量：所得重量[克] * 100 / 初始重量[克] = 固體重量%。

所述的黏度係根據 DIN EN ISO 3219/A.3 在 23°C 溫度與 40 s⁻¹ 的剪切變率下進行測定。

量測光聚合物的乾層厚度

物理膜層厚度係利用標準白光干涉儀如來自 Ingenieurbüro Fuchs 之 FTM-Lite NIR 膜層厚度量測裝置所測定。

膜層厚度的測定主要係基於薄層中的干涉現象。疊加在不同光學密度之兩介面處遭到反射的光波。經反射之部分光束之未受干擾的疊加會導致白色連續光源(例如鹵素燈)之光譜的週期性亮與暗。熟知此項技藝者將此疊加稱為干涉。量測干涉光譜並以數學方法評估之。

藉由反射配置中的兩光束干涉量測全像媒介之全像特性 DE 與 Δn

接著藉著圖 1 的量測配置測試依照下述方式所製造出的全像媒介的全像性質：

氦氖雷射的光束(發射波長 633 nm)藉著空間濾鏡(SF)與準直管透鏡(CL)的協助而被轉變為平行均質光束。訊號與參考光束的最終截面係由虹膜式光圈(I)所建立。虹膜式光圈開口的直徑為 0.4 cm。偏振感應分光器(PBS)將雷射光束分割為兩道同調相同地偏振的光束。經由 $\lambda/2$ 板，參考光束的功率

被調整為 0.5 mW 而訊號光束的功率被 $\lambda/2$ 板調整為 0.65 mW。使用半導體偵測器(D)及被移除的樣本來測定功率。參考光束的入射角度(α_0)為 -21.8° 而訊號光束的入射角度(β_0)為 41.8° 。角度的量測係始於與光束方向正交的樣本。根據圖 1，因此 α_0 具有負號而 β_0 具有正號。在樣本(媒介)的位置處，兩重疊光束的干涉場產生光柵與暗紋，其係垂直於入射於樣本(反射全像圖)上之兩光束的角平分線。媒介中的暗紋間隙 Λ (亦被稱為為柵格週期)約為 225 nm(媒介的折射率假設約為 1.504)。

圖 1 顯示了全像媒介測試件(HMT)在 $\lambda = 633$ nm(氦氖雷射)下的幾何圖：M=鏡子；S=遮板；SF=空間濾鏡；CL=準直管透鏡； $\lambda/2 = \lambda/2$ 板；PBS=偏振感應分光器；D=偵測器；I=虹膜式光圈； $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 、 $\beta_0 = 41.8^\circ$ 為同調光的入射角，係自樣本外部(媒介外部)所量測。RD=旋轉臺的參考方向。

全像圖係以下列方式寫入媒介中：

- 兩遮板(S)係持續開啟曝光時間 t 。
- 之後，當遮板(S)關閉時，允許媒介有 5 分鐘時間以使尚未聚合的寫入單體進行擴散。

被紀錄的全像圖係以下列方式所讀出。訊號光束的遮板保持關閉。參考光束的遮板為開啟。參考光束的虹膜式光圈被關閉至直徑小於 1 mm。此確保光束總是完全涵蓋在先前寫入之全像圖中媒介旋轉的所有角度(Ω)。在電腦控制下的旋轉臺以 0.05° 的角步進間距涵蓋了自 $\Omega_{\min}$ 至 $\Omega_{\max}$ 的角度範圍。 Ω 係自垂直於旋轉臺之參考方向的樣本所量測。當記錄全像

圖時可獲得旋轉臺的參考方向，參考光束與訊號光束的入射角具有相同數值強度，即 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 而 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 。因此， $\Omega_{\text{recording}}$ 為 0° 。因此當 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 而 $\beta_0 = 41.8^\circ$ 時 $\Omega_{\text{recording}}$ 為 10° 。一般而言，在記錄全像圖期間對於干涉場而言下列為真：

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{recording}}$$

θ_0 是媒介外部之實驗室系統中的半值角度，在記錄全像圖中下列為真：

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

因此在此情況下， θ_0 為 -31.8° 。在到達每一旋轉角度 Ω 處，藉由對應的偵測器 D 來量測第零階穿透光束的功率並藉由該偵測器 D 來量測第一階繞射光束的功率。在到達每一角度 Ω 處所獲得的繞射效率係為下式的商：

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

P_D 為偵測器量測到的繞射光束功率， P_T 為偵測器量測到的穿透光束功率。

利用上述的方法量測到布拉格曲線(其敘述繞射效率 η 與記錄全像圖之旋轉角度 Ω 相依)並將其儲存在電腦中。此外，繪製出在第零階中的穿透強度對旋轉角度 Ω 的圖並將其儲存在電腦中。

全像圖的最大繞射效率 ($DE = \eta_{\text{max}}$) 即其峰值係於 $\Omega_{\text{reconstruction}}$ 處所測定。為了達到此目的可能必須選擇性地改變繞射光束的偵測器位置以測定此最大值。

自量測到的布拉格曲線及穿透強度的角度變異，利用耦

合波理論(cf. H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 48 冊, 1969 11 月, Number 9, 2909- 2947 頁)測定出折射率對比 Δn 與光聚合物層的厚度 d 。應注意，由於光聚合反應而導致厚度縮減，全像圖的暗紋間隙 Λ' 與暗紋位向(偏斜)會有別於干涉圖案的暗紋間隙 Λ 與其位向。因此，角度 α_0' 或達到最大繞射效率處的旋轉臺角度 $\Omega_{\text{reconstruction}}$ 亦會分別有別於 α_0 或有別於對應的 $\Omega_{\text{recording}}$ 。因此，布拉格條件改變了。在計算方法中會考慮到此改變。此計算方法係敘述於下：

與記錄全像圖有關但與干涉圖案無關的所有幾何量係以基準量顯示。

根據 Kogelnik，下列式子對於反射全像圖的布拉格曲線 $\eta(\Omega)$ 為真：

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{1 + \sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}} & \text{當 } v^2 - \xi^2 < 0 \text{ 時} \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{1 + \sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}} & \text{當 } v^2 - \xi^2 \geq 0 \text{ 時} \end{cases}$$

其中

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}}$$

$$\xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP$$

$$c_s = \cos(\vartheta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'}$$

$$c_r = \cos(\vartheta')$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left(2 \cdot \cos(\psi' - \vartheta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right)$$

$$\psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2}$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')}$$

在讀取全像圖(“重建 (reconstruction)”)期間，情況係類似於上列敘述：

$$\vartheta'_0 = \theta_0 + \Omega$$

$$\sin(\vartheta'_0) = n \cdot \sin(\vartheta')$$

在布拉格條件下，「去相」DP 為 0，因此，下列為真：

$$\alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{reconstruction}$$

$$\sin(\alpha'_0) = n \cdot \sin(\alpha')$$

假設只有發生厚度縮減，由記錄全像圖時之干涉場的布拉格條件與讀取全像圖時的布拉格條件間的比較可以測定仍然未知的角度 β' 。故下列為真：

$$\sin(\beta') = \frac{1}{n} \cdot [\sin(\alpha_0) + \sin(\beta_0) - \sin(\theta_0 + \Omega_{reconstruction})]$$

v 為光柵厚度， ξ 為失諧參數而 ψ' 為被記錄之光柵折射率的(偏斜)位向。 α' 與 β' 係對應至記錄全像圖期間干涉場的角度 α_0 與 β_0 ，但係於媒介中量測到且可應用至全像圖(在厚度縮減後)的光柵。 n 為光聚合物的平均折射率且被設定為 1.504。 λ 為真空中雷射光的波長。

接著獲得 $\xi=0$ 時的最大繞射效率($DE=\eta_{max}$)：

$$DE = \tanh^2(v) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}}\right)$$

如圖 2 中所示，繞射效率的量測數據、理論布拉格曲線及穿透強度係對置中後的旋轉角 $\Delta\Omega = \Omega_{reconstruction} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ (亦被稱為是角度失諧)作圖。

由於 DE 為已知，根據 Kogelnik 之理論布拉格曲線的形狀係僅由光聚合物層的厚度 d' 所決定。接著經由特定厚度 d' 下的 DE 來修正 Δn ，以使 DE 的量測值與理論值總是相同。現調整 d' 直到理論布拉格曲線之第一個二次最小值的角度位置符合穿透強度之第一個二次最大值的角度位置，並額外地使理論布拉格曲線與穿透強度的半高全寬(FWHM)一致。

由於反射全像圖在重建上進行共伴旋轉的方向係藉由 Ω 掃描，但繞射光用的偵測器僅可偵測有限的角度範圍，因此藉由調整適合偵測器位置無法完全涵蓋以 Ω 掃描的廣域全像圖(小 d')的布拉格曲線但僅能涵蓋中央區域。因此，與布拉格曲線互補的穿透強度的形狀係額外地被用於調整膜層厚度 d' 。

圖 2 顯示了量測到的穿透功率 P_T (右 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖(實黑線)、量測到之繞射效率 η (左 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 的作圖(實心圓)(到目前為止為偵測器的有限尺寸所允許)及 Kogelnik 理論的調整(虛線)(左 y 軸)。

對於一配方物而言，可選擇性地在不同媒介上以不同曝光時間 t 重覆此程序數次以測定記錄全像圖期間 DE 達到飽和

值的入射雷射光束的平均能量劑量。自角度 α_0 與 β_0 相關之兩部分光束的功率(參考光束 $P_r=0.50$ mW 而訊號光束 $P_s=0.63$ mW)、曝光時間 t 與虹膜式光圈的直徑(0.4 cm)如下列式獲得平均能量劑量 E :

$$E (\text{mJ}/\text{cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

調整部分光束的功率俾使在使用角度 α_0 與 β_0 處於媒介中達到相同的功率密度。

在另一例 I 中，利用在真空中發射波長 λ 為 532 nm 的綠雷射進行了與圖 1 中所示之系統相同的測試。在此測試中， $\alpha_0=-11.5^\circ$ 、 $\beta_0=33.5^\circ$ 且 $P_r=1.84$ mW、 $P_s=2.16$ mW。

在實施例中，記錄每一情況中 Δn 的最大值，所用的劑量係介於每臂 4 至 64 mJ/cm²。

在 Denisjuk 配置下以雙光束干涉於全像媒介中產生測試全像圖：

根據圖 3 之量測配置以下列方式測試以「基於具有光引發劑之光聚合物配方物製造用以測定全像效能的全像媒介」段落中所述方式所製造之媒介的全像特性：

藉助於光學發散透鏡(AF)與位於遮板 S 下游的準直管透鏡(CL)將雷射光束(發射波長 633 nm 或 532 nm)發散成約~3-4 cm 的直徑。已發散之雷射光束的直徑係取決於已開啟之遮板的縫隙。已明確知道已發散的雷射光射會具有不均勻的強度分佈。已發散之雷射光束之外圍強度 P_R 因此約只有中央強度 P_Z 的一半。此處的 P 應被理解為功率/表面積。已發散之雷射

光束首先通過玻璃板，此玻璃板以一角度相對於該光束設置且具有剪切板(SP)的作用。藉由 SP 之兩玻璃表面反射所產生之向上反射的干涉圖案，可測定雷射是否以單一模式穩定地發射。接著可以看到放置在 SP 上方之無光板上有暗與亮的條紋。只在單一模式發射時才進行全像曝光。在使用 DPSS 雷射的情況下，可藉著調整泵浦流來達到單一模式。已發散的雷射光束會通過以約 15° 角度放置的全像媒介 (P)，這部分會形成參考光束，然後自平行於 P 設置的物體(O)反射而再次回到 P。這部分形成 Denisjuk 配置的訊號光束。

訊號光束與參考光束在 P 中的干涉會在全像媒介中產生全像圖。O 係由覆有白紙的金屬板所組成且白紙側係面向 P。在白紙上有黑線所產生的方網格。方形的邊長是 0.5 cm。在 P 的全像曝光期間亦在全像圖中形成了此網格。

遮板 S 的開放時間 t 建立平均曝光劑量 E_{ave} 。因此在固定的雷射功率 I 之下， t 代表與 E_{ave} 呈比例的數值。由於已發散的雷射光束具有不均勻的(鐘形)強度分佈，在 P 中用以製造全像圖的局部劑量 E 會變化。這個以及 P 與 O 相對於光學軸的傾斜方向會導致被記錄下來的全像圖具有如圖 4 中所示的橢圓形。

由於 O 是漫反射體，藉著利用點光源(例如光炬或 LED 燈)可輕易地重建全像圖。

光聚合物 1、2 與 3 用的物質：

聚合物基質 1：由 Desmodur[®] XP 2599 (成分 A1) (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE 的產品，己烷二異氰酸酯

於數均分子量 2000 之聚丙二醇上的全脲甲酸酯，NCO 含量介於 5.6 – 6.4%)與數均分子量 4000 之雙官能基聚丙二醇 (成分 B1)所組成。

聚合物基質 2：由 Desmodur[®] N 3900 (成分 A2) (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於己烷二異氰酸酯之聚異氰酸酯，亞胺基嘮二吡二酮的比例至少為 30%，NCO 含量為 23.5%) 與多元醇 1 (成分 B2)所組成。

多元醇 1 為 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的實驗產品，其備製係如下所述。

寫入單體 1 為 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的實驗產品，其備製係如下所述。

寫入單體 2 為 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的實驗產品，其備製係如下所述。

添加物 1 為 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的實驗產品，其備製係如下所述。

光引發劑 1：新亞甲基藍 0.05%、乙基紫 0.05%與 Astrazon 橙 G 0.05%及 CGI 909 (BASF SE, Basel, Switzerland 的產品) 1.5%溶解於 N-乙基吡咯啉酮 (NEP)中的溶液，NEP 的比例為 3.5%。

光引發劑 2：新亞甲基藍 0.20%、Safranin O 0.10% 與 Astrazon 橙 G 0.10%及 CGI 909 (BASF SE, Basel, Switzerland 的產品) 1.5%溶解於 N-乙基吡咯啉酮 (NEP)中的溶液，NEP 的比例為 3.5%。

催化劑 1：0.5%的 Fomrez[®] UL28，胺甲酸酯化的催化劑，

二甲基雙[(1-側氧基新癸基)氧基]錫烷，其為 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 的產品，以 N-乙基吡咯啉酮中的 10%強度溶液來使用。

0.3%的 Byk[®] 310 (來自 BYK-Chemie GmbH, Wesel 基於聚矽氧之表面添加物，以 25%強度於二甲苯中之溶液)。

基材 1：175 μm 之 Makrofol DE 1-1 CC (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)。

基板 2：來自 Mitsubishi Chemicals, Germany 之型號為 Hostaphan[®] RNK 之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜，36 μm 。

製備多元醇 1：

在 1 升的燒瓶中，導入 0.18 克的辛酸亞錫、374.8 克的 ϵ -己內酯及 374.8 克的雙官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量為 500 g/mol OH)，加熱至 120 °C 並維持在此溫度直到達到 99.5 重量%或更高的固體含量(非揮發成分的比例)。之後，進行冷卻並獲得呈蠟狀固體形式之產物。

製備寫入單體 1 (磷酸硫基參(氧基-4,1-伸苯基亞胺基羰基氧基乙烷 -2,1- 二基) 三 丙 烯 酸 酯)
(phosphorthioyltris(oxy-4,1-phenyleneimino-carbonyloxyethane-2,1-diyl) triacrylate)：

在 500 毫升的圓底燒瓶中，置入 0.1 克的 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.05 克的二月桂酸二丁基錫(Desmorapid[®] Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)及 213.07 克之乙酸乙酯中參(對-異氰酸基苯基) 硫代磷酸酯(Desmodur[®] RFE, Bayer MaterialScience AG 之產品)的 27%強度溶液並加

熱至 60 °C。之後，以逐滴加入方式加入 42.37 克的丙烯酸 2-羥基乙酯並將混合物的溫度維持在 60 °C 直到異氰酸酯含量降到 0.1%以下。之後，進行冷卻並在真空下完全移除乙酸乙酯。產物呈半結晶固體形式獲得。

製備寫入單體 2 (2-([3-(甲基氫硫基)苯基]胺甲醯基)氧基)乙基 2-丙烯酸酯):

在 100 毫升的圓底燒瓶中，置入 0.02 克的 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.01 克的 Desmorapid® Z 及 11.7 克之 3-(甲基硫)苯基異氰酸酯並加熱至 60 °C。之後，以逐滴加入方式加入 8.2 克的丙烯酸 2-羥基乙酯並將混合物的溫度維持在 60 °C 直到異氰酸酯含量降到 0.1%以下。進行冷卻。產物呈淡黃色液體形式獲得。

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

在 200 毫升的圓底燒瓶中置入 0.02 克的 Desmorapid® Z 及 3.6 克的 2,4,4-三甲基己烷-1,6-二異氰酸酯(TMDI)並加熱至 70 °C。之後，以逐滴方式添加 11.39 克的 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚 1-醇並將混合物維持在 70 °C 直到異氰酸酯含量降到低於 0.1%。接著進行冷卻。產物呈無色油形式獲得。

製造光聚合物薄膜：

光聚合物 1：

在黑暗中將 13.75 克的寫入單體 1、然後將 0.275 克的催化劑 1 與 0.165 克的 Byk® 310、最後將於 1.678 克之 N-乙基

吡咯啉酮中之 0.825 克之 CGI 909、0.028 克之新亞甲基藍、0.028 克之乙基紫與 0.028 克之 Astrazon 橙 G 的溶液(一起作為光引發劑 1)逐步加入 27.83 克的成分 B1 中，混合之並獲得澄清溶液。然後在 30°C 下添加 10.395 克的成分 A1，並再次混合之。接著將所得的液體組成物施加至基材 1，然後在 80°C 下乾燥 4.5 分鐘。乾層厚度：45 μm 。最大的 Δn ：0.0134 (633 nm)；0.0122 (532 nm)。

光聚合物 2：

在黑暗中將 3.00 克的寫入單體 1、3.00 克的寫入單體 2 及 5.00 克的添加物 1、然後將 0.020 克的催化劑 1 與 0.060 克的 Byk[®] 310、最後將於 0.682 克之 N-乙基吡咯啉酮中之 0.300 克之 CGI 909、0.040 克之新亞甲基藍、0.020 克之 Safranin O 與 0.020 克之 Astrazon 橙 G 的溶液(一起作為光引發劑 2)逐步加入 6.63 克的成分 B2 中，混合之並獲得澄清溶液。然後在 30°C 下添加 1.228 克的成分 A2，並再次混合之。接著將所得的液體組成物施加至基材 2，然後在 80°C 下乾燥 4.5 分鐘。乾層厚度：15 μm 。最大的 Δn ：0.0320 (633 nm)；0.0292 (532 nm)。

光聚合物 3：

在黑暗中將 3.00 克的寫入單體 1、3.00 克的寫入單體 2 及 5.00 克的添加物 1、然後將 0.020 克的催化劑 1 與 0.060 克的 Byk[®] 310、最後將於 0.682 克之 N-乙基吡咯啉酮中之 0.300 克之 CGI 909、0.040 克之新亞甲基藍(以十二烷基苯磺酸酯再結晶)、0.020 克之 Safranin O(以十二烷基苯磺酸酯再

結晶)與 0.020 克之 Astrazon 橙 G 的溶液(以十二烷基苯磺酸酯再結晶)逐步加入 6.63 克的成分 B2 中，混合之並獲得澄清溶液。然後在 30°C 下添加 1.228 克的成分 A2，並再次混合之。接著將所得的液體組成物施加至基材 2，然後在 80°C 下乾燥 4.5 分鐘。乾層厚度：14 μm 。最大的 Δn ：0.0288 (633 nm)。用於製造保護膜層的起始化合物：

PMMA：聚(甲基丙烯酸甲酯)，可由 Lucite International Inc., Cordova, TN, USA 所獲得(Elvacite Grade 2041)。

APEC 1800：Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE 的產品，聚碳酸酯型，基於光氣與雙酚 A 與三甲基環己烷-雙酚的反應，20%強度溶解於乙酸 1-甲氧基-2-丙醇 (40%)、三甲基苯 (20%)、3-乙氧基丙酸乙酯 (40%)。

Fomrez[®] UL28：胺甲酸酯化的催化劑，二甲基雙[(1-側氧基新癸基)氧基]錫烷，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 的商業產品(以於 N-乙基吡咯啉酮中 10%強度的溶液使用之)。

Desmodur[®] N 3900：Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於己烷-二異氰酸酯的聚異氰酸酯，至少 30%之比例的亞胺基嘮二吡三酮，NCO 含量為 23.5%。

Desmophen[®] NH 1420：Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，胺基官能基，胺數 200。

Desmodur[®] N 3600：Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於己烷-二異氰酸酯的三聚

物，NCO 含量為 22.85%。

Desmophen® 1800 : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於己二酸、二甘醇與三羥甲基丙烷之聚酯多元醇，OH 數為 61.2。

Desmodur® L67 MPA/X : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於甲苯二異氰酸酯之芳香族聚異氰酸酯，在 1:1 之乙酸乙二酯/二甲苯中為 67%強度，NCO 含量為 11.9%。

DBTL : 二月桂酸二丁基錫，胺甲酸酯化的催化劑，其為 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品 Desmorapid® Z。

Desmophen® 670 : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，弱分支、基於己二酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、己二醇 (adipol) 與三羥甲基丙烷之含羥基聚酯，OH 數為 142.0。

Desmodur® N75 MPA : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，基於六亞甲基二異氰酸酯(HDI)之脂肪族聚異氰酸酯，在 1-甲氧基丙 2-乙酸丙酯中為 75%強度，NCO 含量為 16.5%。

PolyTHF® 2000 : 聚四亞甲基二醇多元醇，OH 數為 56 mg KOH/g，數均分子量為 2000 g/mol (BASF SE, Ludwigshafen, Germany)。

PolyTHF® 1000 : 聚四亞甲基二醇多元醇，OH 數為 112 mg KOH/g，數均分子量為 1000 g/mol (BASF SE, Ludwigshafen, Germany)。

Bayhydrol® UV 2720/1 XP : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，陰離子、水性 UV 可固化之聚胺甲酸酯分散體，固體含量約為 40%。

Bindzil® CC 401 : Akzo Chemicals GmbH 的產品，膠體狀水性二氧化矽分散體，具有 12 nm 之平均粒子尺寸 (製造商所提供的資訊)。

Bayhydrol® UH XP 2648 : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，脂肪族、含聚碳酸酯之陰離子聚胺甲酸酯分散體，無溶劑，固體含量約為 35%。

Irgacure® 500 : UV 引發劑，BASF SE, Basel, Switzerland 的產品。

Byk® 346 (BYK-Chemie GmbH, Wesel 之基於聚矽氧之表面添加物，於二丙二醇單甲基醚中的溶液 (48 %))。

Borchi® Gel 0625 : OMG Borchers GmbH 的產品，增稠劑。

Dispercoll® C VP LS 2372/1 : Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 的產品，2-氯丁二烯之聚合物的水性膠體狀分散體(約 58%之固體含量)。

製備聚胺甲酸酯溶液 I :

在標準攪拌設備中將 200 克的 PolyTHF® 2000 與 50 克的 PolyTHF® 1000 加熱至 80°C。接著在 5 分鐘內於 80°C 下添加 66.72 克的異佛酮二異氰酸酯與 500 克的乙酸乙酯的混合物，在回流下進行攪拌直到達到理論 NCO 為止(約 8 小時)。將完成的預聚物冷卻至 20°C，然後在 30 分鐘內計量加入 31.3 克的伸甲基雙(4-胺基環己烷)與 500 克的異丙醇的溶液。接下

來持續攪拌直到 IR 光譜儀偵測到沒有其他自由異氰酸酯基團為止。所得的澄清溶液具有 25 重量%的固體含量以及 4600 mPas 的黏度 (23°C)。

製備聚胺甲酸酯分散體 II：

邊攪拌邊混合 56.9 克的 Bayhydrol® UV 2720/1 XP、24.2 克的 Bindzil® CC 401 與 8.4 克的 Bayhydrol® UH XP 2648。接著在強烈攪拌下添加於 9.0 克的(1-甲氧基丙醇/4-羥基-4-甲基戊-2-酮(1:1))中具有 0.7 克 Irgacure® 500 的溶液。接下來在強烈攪拌下將 0.3 克的 Byk® 346 與 0.5 克的 Borchhi® Gel 0625 分散於其中。接著持續攪拌約 15 分鐘。

製備聚胺甲酸酯分散體 III：

邊攪拌邊混合 48.6 克的 Bayhydrol® UV XP 2720/1 XP、10.5 克的 Bindzil® CC 401 與 7.9 克的 Bayhydrol® UH XP 2648。接著在強烈攪拌下添加於 8.0 克的(1-甲氧基丙醇/4-羥基-4-甲基戊-2-酮(1:1))中具有 0.6 克 Irgacure® 500、0.4 克的 Borchhi® Gel 0625 與 0.2 克的 Byk® 346 的溶液。接著持續攪拌約 15 分鐘。

製備基於聚丙烯酸酯的分散體 IV 與 V：

在氮氣環境下，於具有受到監管之加熱與冷卻與攪拌馬達的 3 升的玻璃反應器中置入水以及對應量的乳化劑。接著將溶液加熱至 80°C。當到達聚合溫度時，在 30 分鐘內經由計量泵添加用以製備內部種子的單體混合物 M1 與引發劑溶液 W1，接著持續攪拌 30 分鐘。接下來在 240 分鐘內計量加入單體混合物 M2 與水性溶液 W2。在完成計量加入 M2 與

W2 後立即在 60 分鐘內計量加入後續活化用的水性溶液 W3，接著再攪拌分散體 60 分鐘，然後冷卻之。為了將 pH 值調整至 pH 7，緩慢地逐滴加入對應量的氨水溶液 (W4)，最後使完成的分散體流經 125 μm 的濾件。

		分散體 IV 量(克)	分散體 V 量(克)
初進料	乳化劑 Tanemul 951 (21.5%)	15.5	24.5
	去離子水	800	570
M1	甲基丙烯酸甲酯	35.3	
	丙烯酸丁酯	25.3	
	苯乙烯		60
W1	過硫酸銨	0.5	0.5
	去離子水	70	70
M2	甲基丙烯酸甲酯	35.2	
	丙烯酸丁酯	25.4	
	甲基丙烯酸羥基乙酯	42.9	
	苯乙烯	330	595
	丙烯酸乙基己酯	252.3	225
	甲基丙烯酸 2-(全氟己基)乙 酯		9.3
	丙烯酸	4.1	29
W2	過硫酸銨	3.5	3.6
	乳化劑 Tanemul 951	15.1	24

	去離子水	500	500
W3	過硫酸銨	0.65	0.65
	去離子水	70	70
W4	氨水(33%)	3.3	11.5
	去離子水	19	17
固體含量 / %		35	42.3
黏度 / mPas		10.5	30.4

製造媒介

在黑暗中從上述之光聚合物薄膜 1 與 2 裁切出 DIN A4 尺寸的薄片。藉由 Zehnter 施加設備(自動薄膜施加設備) 的協助，將各種保護漆料塗佈至薄片，其中葉片空隙係針對 5-10 μm 的目標乾層厚度。

比較實施例 1：

在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，自有機溶液(在乙酸丁酯、甲苯、丁酮或環己酮中的 10%溶液)將 PMMA (Mn 約為 100,000 g/mol)施加至光聚合物薄膜 1。很明顯地，在施加過程中部分的光聚合物溶液會被洗掉 (去色)。藉由物理乾燥 (60°C 下 2 小時)完成 PMMA 薄膜的固化，但薄膜易碎且脆(表面中有小裂痕)。薄膜無法再被用來記錄全像圖。

實施例 1：

使用 2K PU 系統。將 9.1 克的 Desmophen® NH 1420 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 5.894 克的 Desmodur® N 3900 與 0.060 克的 Fomrez® UL 28 然後短暫地整體混合。在黑暗

中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組成物施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0059(532 nm)。

實施例 2：

使用 2K PU 系統。將 8.969 克的 Desmophen® NH 1420 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 6.025 克的 Desmodur® N 3600 與 0.060 克的 Fomrez® UL 28 然後短暫地整體混合。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組成物施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0051(633 nm)。

實施例 3：

使用 2K PU 系統。將 10.768 克的 Desmophen® 1800 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 4.229 克的 Desmodur® L67 MPA 與 0.003 克的 DBTL 然後短暫地整體混合。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組成物施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0060(633 nm)。

實例 4：

使用帶有溶劑之 2K PU 系統。將 8.96 克的 Desmophen® 670 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 0.149 克的 Byk 310、5.88 克的 Desmodur® N 75 MPA (包含 25%的 乙酸 1-甲氧基-2-丙酯)與 0.003 克的 DBTL 然後短暫地整體混合。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組成物施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫

下整夜。最大 Δn ：0.0082(633 nm)。

實施例 5：

使用帶有溶劑之 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將聚胺甲酸酯溶液 I 施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0105(633 nm)；0.0110(532 nm)。

實施例 6：

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將聚胺甲酸酯分散體 II 施加至光聚合物薄膜 1。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0122 (633 nm)。

實施例 7：

使用 2K PU 系統。將 8.88 克的 Desmophen® NH 1420 與 0.149 克的 Byk® 310 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 5.965 克的 Desmodur® N 3600 與 0.059 克的 Fomrez® UL 28 然後短暫地整體混合。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組成物施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn ：0.0150(532 nm 下，利用水作為浸泡劑而量測)。

實施例 8：

使用 2K PU 系統。將 11.571 克的 Desmophen® 1800 與 0.149 克的 Byk® 310 稱重加入 Speedmix 燒杯中；添加 3.277 克的 Desmodur® N75 MPA 與 0.003 克的 DBTL 然後短暫地整體混合。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將所得的液體組

成物施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行固化 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0064 (633 nm) ; 0.0075(532 nm 下)。

實施例 9：

使用帶有溶劑之 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將聚胺甲酸酯溶液 I 施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0230(532 nm)。

實施例 10：

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將聚胺甲酸酯分散體 II 施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0285 (633 nm) ; 0.0220(532 nm)。

實施例 11：

使用水性聚丙烯酸酯系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將分散體 V 施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn (量測使用水作為浸泡劑) : 0.0234 (633 nm)。

實施例 12：

使用水性聚丙烯酸酯系統。先將作為添加物之 0.30 重量 % 的 Byk® 380N (來自 BYK-Chemie GmbH, Wesel 之基於丙烯酸酯聚合物溶液的非生成離子的表面添加物，在二丙二醇單甲基醚中的溶液為 52%強度)與 0.20 重量 % 的 Borchigel ALA (增稠劑，OMG Borchers GmbH, Langenfeld (Rheinland),

Germany 的產品)添加至分散體 IV, 然後在黑暗中藉由自動薄膜施加設備, 將分散體施加至光聚合物 3。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時, 然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0237 (633 nm)。

實施例 13:

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備, 將配方物 Bayhydrol XP 2606 (基於在水中 39% Desmophen® C 1200、12.7% Desmodur® W 與 29% Desmodur® I 之稍微分支、無官能基聚胺甲酸酯分散體, 36.4%強度)施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時, 然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0175 (633 nm) ; 0.0244(532 nm 下)。

實施例 14:

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備, 將 80 重量%配方物 Bayhydrol® XP 2558 (基於在水中 37.5% Baycoll® XP 2401 與 41.4% Desmodur® I (基於己二酸/1,6-己二醇的雙官能基聚酯且 $M_n = 2400$ g/mol)之線性、無官能基聚胺甲酸酯分散體, 37.5%強度,)與 20 重量%配方物 Bayhydrol® R2753 的物理混合物施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時, 然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0200 (633 nm) ; 0.0220(532 nm)。

實施例 15:

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備, 將聚胺甲酸酯分散體 III 施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃

中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0160 (633 nm)。

實施例 16：

使用水性 1K PU 系統。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將配方物 Bayhydrol UV XP 2690 (基於在水中 51.9% 聚酯丙烯酸酯 WDJ 478 與 39.6% Desmodur[®] W 之線性、乙烯系不飽和的聚胺甲酸酯分散體，約 40%強度)施加至光聚合物薄膜 2。乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0186(532 nm)。

實施例 17：

使用聚(2-氯丁二烯)之水性膠體狀分散體 (濃度為 58%)。在黑暗中藉由自動薄膜施加設備，將配方物 Dispercoll[®] C VP LS 2372/1 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE 的產品)施加至光聚合物薄膜 2。在乾燥櫃中於 60°C 下進行乾燥 2 小時，然後在室溫下整夜。最大 Δn : 0.0231 (633 nm) ; 0.0287 (532 nm)。

媒介的曝光與測試

在具有 532 nm 與 633 nm 之雷射波長的 Denisyuk 配置中以上述方式將全像圖曝至光聚合物 2、實施例 10 與實施例 12 的媒介中。接著讓所得的全像圖在 UV 光下接受漂白步驟。為此，將層合至玻璃板中的全像圖以玻璃側向上的方式置於 UV 設備的傳送帶上接受曝光兩次，其中皮帶速度為 2.5 m/min 且用來照射的 Fusion UV 558434 KR 85 型燈具係來自於 Fusion UV Systems GmbH, Ismaning, Germany 且具有 80

W/cm² 的額定功率密度與在光聚合物上的能量密度約為 2 J/cm²。

使用下表中所列的膠帶與黏著劑來作為黏著劑，對於光聚合物 2 而言，表中所列的所有者皆會使全像圖產生明顯的顏色變化，這種變化即便是肉眼都可以觀察到。在利用膠帶的接合上，若是單色全像圖則會發生藍移(短波效應，Hypsochromic Effect)；在利用所述液體黏著劑的黏性接合上，會發生明顯的膨脹，導致經接合之全像圖的紅移(長波效應，bathochromic effect)。使用根據實施例 10 與 12 之媒介所製造的全像圖皆未觀察到匹配的效應。

測試下列黏性膠帶：

膠帶	組成 / 基本資訊
來自 ASLAN, Schwarz GmbH & Co. KG, Overath, Germany 之 Aslan C 114	基於丙烯酸酯之感壓型膠帶
來自 MACtac Europe, Soignies, Belgium 之 MACal 9800	基於丙烯酸酯之感壓型膠帶
來自 3M Deutschland GmbH, Neuss 之 Scotchcal® F 400	基於改質過之丙烯酸酯的感壓型黏著劑

藉由手或滾輪層合裝置以壓力接合方式將膠帶接合至光聚合物。接著將樣本儲存在室溫下 7 天然後在 60°C 下再儲存 3 天，最後視覺檢查全像圖。全像圖的顏色並未發生改變。此外，利用液體黏著劑來進行測試：

黏著劑	組成 / 基本資訊
Desmolux® U 100、 Desmolux® LS 2396、 20%丙烯酸四氫呋喃酯	基於 PU 之 UV 系統，具有胺甲酸酯丙烯酸酯作為輻射固化成分與反應性稀釋劑

利用黏著物質將以上述方式所製造的 Denisyuk 全像圖塗佈至光聚合物薄膜上，在來自 Fusion UV Systems GmbH, Ismaning, Germany 之 Fusion UV 558434 KR 85 型的燈具下固化混合物，此燈具具有額定功率密度 80 W/cm^2 且在光聚合物上的能量密度約為 2 J/cm^2 。藉由手或滾輪疊合裝置以壓力接合方式將膠帶 2 至 4 接合至光聚合物。接著將樣本儲存在室溫下 7 天然後在 60°C 下再儲存 3 天，最後視覺檢查全像圖。全像圖的顏色並未發生改變。

【符號說明】

M：鏡子；

S：遮板；

SF：空間濾鏡；

CL：準直管透鏡；

$\lambda/2$ ： $\lambda/2$ 板；

PBS：偏振感應分光器；

D：偵測器，

I：虹膜式光圈；

α_0 、 β_0 ：同調光的入射角，係自樣本外部(媒介外部)所量測；

RD：旋轉臺的參考方向

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】

無

申請專利範圍

1. 一種全像媒介，其包含保護層與接合至該保護層且包含聚胺甲酸酯基質聚合物、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑的光聚合物薄膜，其特徵在於該保護層無法被該光聚合物薄膜的成分滲透、光學上是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的，
該保護層包含、或由聚胺甲酸酯及/或聚氯丁烯所組成，
該保護層包含、或由高分子量、未交聯的聚合物或高網路密度的三維網路結構所組成，
該高分子量、未交聯的聚合物具有 > 7500 g/mol 的平均莫耳質量，
該高網路密度的三維網路結構可藉由數均分子量 < 1500 g/mol 之成分的反應所獲得。
2. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該保護層完全覆蓋該光聚合物薄膜的至少一表面。
3. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該保護層具有介於 1 至 40 μm 的厚度。
4. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該保護層具有介於 3 至 25 μm 的厚度。
5. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該保護層具有介於 5 至 20 μm 的厚度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該高分子量、未交聯的聚合物具有 > 10,000 g/mol 的平均莫耳質

量。

7. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該高網路密度的三維網路結構可藉由數均分子量 $< 1200 \text{ g/mol}$ 之成分的反應所獲得。
8. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該保護層可藉由將水性或低溶劑聚合物配方施加至該光聚合物薄膜所獲得。
9. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於該光引發劑包含陰離子、陽離子或中性染料與共引發劑。
10. 如申請專利範圍第 1 項之全像媒介，其特徵在於全像圖被曝光至該光聚合物薄膜中。
11. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任何一項之全像媒介之用途，其係用於製造全像圖。
12. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任何一項之全像媒介之用途，其係用於製造同軸全像圖、離軸全像圖、全口徑轉移全像圖、白光穿透全像圖、Denisyuk 全像圖、離軸反射全像圖、邊緣照光全像圖及全像立體圖。
13. 一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 9 項中任何一項之全像媒介的方法，其特徵在於光聚合物薄膜係由包含聚異氰酸酯、多元醇、丙烯酸酯寫入單體與光引發劑的配方所製備，且將保護層施加至該光聚合物薄膜，其特徵在於該保護層無法被該光聚合物薄膜的成分滲透、光學上是澄清的、且對於波長介於 350 至 800 nm 的電磁輻射而言是透明的。