

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710038164.3

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101033302A

[22] 申请日 2007.3.16

[21] 申请号 200710038164.3

[71] 申请人 上海复旦天臣感光材料有限公司

地址 200433 上海市杨浦区国泰路 127 弄 1
号楼 5 楼

[72] 发明人 沈 杨 徐良衡 董兰新 张智喜

[74] 专利代理机构 上海光华专利事务所

代理人 余明伟

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

具有光角变色效果的防伪膜的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种具有光角变色效果的防伪膜的制备方法，包括如下步骤：(1) 将手性分子物质在有机溶剂中，在催化剂的作用下，与含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体进行接枝反应，收集的活性单体与其他的可 UV 固化的活性单体，通过预聚合获得手性预聚物；(2) 将改性的聚酰亚胺、光敏引发剂和有机溶剂的混合物涂布基材膜上，用线性 UV 光照射交联反应，形成取向层；(3) 把步骤(1) 的手性预聚物涂布于该取向层上，用 UV 光照射固化，得到具有光角变色效果的功能膜。采用本发明的方法制备具有光角变色效果的防伪膜，制备方法容易，造价低廉，材料透明，实用方便，便于推广应用。

1. 具有光角变色效果的防伪膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将手性分子物质在有机溶剂中，与含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体进行接枝反应，反应温度为回流温度，反应时间为20~70小时，然后从反应产物中收集活性单体；

将上述得到的活性单体与其他的可UV固化的活性单体，在有机溶剂中10~50℃下预聚合0.5~5小时，收集反应产物中的手性预聚物；

所说的其他的可UV固化的活性单体选自二丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种以上；

(2) 将改性的聚酰亚胺、光敏引发剂和有机溶剂的混合物涂布基材膜上，用线性UV光照射2~20分钟，使之发生光固化交联反应，形成定向排列的取向层；

(3) 采用多层旋转涂布的方法，把步骤(1)的手性预聚物涂布于该取向层上，涂布2~6层，控制每层厚度为0.1~5μm，手性预聚物沿着取向层定向排列，用UV光照射2~10分钟，固化得到具有光角变色效果的功能膜。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所说的含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体选自异氰酸苯酯、3-氯异氰酸苯酯、或3-(三氟甲基)异氰酸苯酯中的一种，优选异氰酸苯酯。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)的有机溶剂为吡啶、四氢呋喃、二甲基亚砷或三氯甲烷。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，手性分子物质与含有烯

键、氰基或丙烯酸基团的单体的重量体积比为1.0~5.0g/10ml。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，活性单体与其他的可UV固化的活性单体的重量比例为：

活性单体：其他的可UV固化的活性单体=1：0.2~0.8。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，取向层控制挥发后的干膜厚度为0.2~5 μm 。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，改性的聚酰亚胺选自对苯二胺与马来酸酐反应形成的聚酰亚胺，环丁烷四酸二酐与双酚A二胺形成的聚酰亚胺，3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐与4,4'-二氨基二苯甲烷形成的聚酰亚胺中的一种。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所说的基材膜包括PC，PET，PE薄膜，所说的光敏引发剂选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰，偶氮二异丁腈，2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮，1-羟基环己基苯基甲酮中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（2）中，所说的有机溶剂选自2-甲基甲酰胺、二戊醇、或N-甲基吡咯烷酮，改性的聚酰亚胺在有机溶剂中的质量浓度为2~10%。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的方法，其特征在于，所说的手性分子物质选自纤维素微晶。

具有光角变色效果的防伪膜的制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有光角变色效果的防伪膜的制备方法，特别涉及一种将手性预聚物多层涂布于经过定向排列的取向层上形成具有光角变色防伪效果的功能膜的制备方法。

背景技术

随着商品经济的日趋发展，出现了众多针对各种领域内名优企业品牌产品的假冒、仿制，经济损失严重，社会危害极大，使得防伪技术引起了人们的普遍重视。能够产生光角变色效果的材料由于易于大众的识别而得到了迅速发展，在防伪和装饰材料领域得到了广泛应用。

材料的光角变色效果可以通过形成材料的间歇层状结构而获得，将交替的金属和陶瓷片共挤压得到的薄层就具有这种效果（Dobrowolski, J.A.; Ho, F.C. and Waldorf. A., *Applied Optics*, 1989,28,P14），但这种材料造价较高，实用不便。

此外，具有光的选择反射性的胆甾型液晶在以前被考虑用作光学保密设施，（如 GB 1387398）所披露的技术，但是小分子的胆甾型液晶在应用上却有一定的局限性。由于小分子胆甾型液晶易于流动，在应用上必须将它们封装起来，夹在玻璃盒中，或者制成微胶囊或别的结构。

本发明需要解决的技术问题是公开一种具有光角变色效果的防伪膜的制备方法，以克服现有技术存在的上述缺陷。

发明人经过大量的试验发现，将纤维素微晶等天然手性分子，用含有

烯键、氰基或丙烯酸等活性基团的化合物适当改性，经过预聚合后得到的手性预聚物，该材料经过定向排列后形成一种独特的螺旋结构，可体现出类似圆偏振光的选择反射性，可选择性反射特定波长的光，宏观表现为光角变色效果，即当改变观察角度时，设定图案就会从一个色相转变为另一个色相。

本发明的制备方法包括如下步骤：

(1) 将手性分子物质溶解在经有机溶剂中，与含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体进行接枝反应，反应温度为回流温度，反应时间为20~70小时，然后从反应产物中收集活性单体；

所说的手性分子物质选自天然手性分子物质，优选纤维素微晶；

所说的微晶纤维素是天然纤维素部分水解而制得的聚合度较小的结晶性纤维素，质量标准符合中国药典2005版及USP28/NF23。可采用市售的产品，如山东瑞泰化工有限公司牌号为PH-101，PH-102的产品；

所说的含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体选自异氰酸苯酯、3-氯异氰酸苯酯、或3-（三氟甲基）异氰酸苯酯中的一种，优选异氰酸苯酯；

所说的有机溶剂需经无水处理，种类无特别要求，优选的为吡啶、四氢呋喃、二甲基亚砷或三氯甲烷；

手性分子物质与含有烯键、氰基或丙烯酸基团的单体的重量体积比为1.0~5.0g/10ml；

手性分子物质与有机溶剂的重量体积比没有特别要求，一般为0.1~5g/10ml；

将上述得到的活性单体与其他可UV固化的活性单体，在有机溶剂中

10~50℃下预聚合0.5~5小时, 收集反应产物中的手性预聚物;

所说的其他的可UV固化的活性单体选自二丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种以上;

活性单体与其他的可UV固化的活性单体的重量比例为:

活性单体: 其他的可UV固化的活性单体=1: 0.2~0.8;

(2) 将改性的聚酰亚胺、光敏引发剂和有机溶剂的混合物涂布于基材膜上, 控制挥发后的干膜厚度为0.2~5 μm , 用线性UV光照射2~20分钟, 使之发生光固化交联反应, 形成定向排列的取向层;

所说的基材膜包括PC, PET, PE等薄膜, 优选经过高压脉冲(1000~30KV, 50Hz)电冲击处理过的PET膜;

所说的改性的聚酰亚胺选自对苯二胺与马来酸酐反应形成的聚酰亚胺, 环丁烷四酸二酐与双酚A二胺形成的聚酰亚胺, 3,3', 4,4' -二苯酮四酸二酐与4,4' -二氨基二苯甲烷形成的聚酰亚胺中的一种;

所说的光敏引发剂选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰, 偶氮二异丁腈, 2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮, 1-羟基环己基苯基甲酮中的一种或几种;

所说的有机溶剂选自2-甲基甲酰胺、二戊醇、或N-甲基吡咯烷酮, 改性的聚酰亚胺在有机溶剂中的质量浓度为2~10%;

光敏引发剂在有机溶剂中的质量浓度为0.1~1%;

光源优选采用 200~500W 汞氙灯, 280nm~330 nm 处偏光功率密度为1.2~8 mw/cm^2 ;

(3) 采用多次旋转涂布的方法, 把步骤(1)的手性预聚物旋涂于该取向层上, 涂布2~6层, 控制每层厚度为0.1~5 μm , 手性预聚物沿着取向

层定向排列，用UV光照射2~10分钟，固化得到具有光角变色效果的功能膜；

光源优选采用 300~800W 汞氙灯，280nm~350nm 处的强度为 1.5~15mw/cm²。

每层的涂布厚度采用光学干涉法来检测获得。

采用本发明的方法制备具有光角变色效果的防伪膜，制备方法容易，造价低廉，材料透明，实用方便，便于推广应用。

具体实施方式

实施例1

纤维素微晶采用山东瑞泰化工有限公司牌号为PH-101的产品。

(1) 将10g纤维素微晶溶于200ml吡啶中，升温至回流温度，加入50ml异氰酸苯酯，回流50hr，蒸馏除去吡啶，加入0.7L甲醇，析出固体，过滤收集固体，用600ml丙酮溶解，再用0.8L甲醇沉降，重复3次，收集固体真空干燥，得20g活性单体产品；

将3.0g上述产品，1.4g二丙二醇二丙烯酸酯，0.6g 季戊四醇三丙烯酸酯，0.06g 2,2-甲基-2-苯基乙酰苯溶于50ml丙酮中，搅拌1.5hr，减压除去丙酮，残余物为呈胶状的手性预聚物；

(2) 将 6g N-苯基双马来酰亚胺 0.5g 混合光敏剂溶解于 100ml 2-甲基甲酰胺中，混合光敏剂为二苯甲酮和过氧化苯甲酰的混合物（4：1，重量），辊涂于经电晕处理过的 PET 膜上，45℃烘干，干膜厚度为 0.4μm；

然后直接用线性 UV 光照射此涂膜 6 分钟，形成定向排列的取向膜。
光源采用 500W 汞氙灯，297nm 处偏光功率密度为 2mw/cm²。

(3) 采用多次旋转涂布的方法将步骤(1)得到的手性预聚物涂布在此取向膜上, 控制每层的涂布厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 左右, 共涂布四层, 使其在取向膜上定向排列, 经 UV 光照射 4 分钟, 光固化后形成具有光角变色效果的透明功能膜。此薄膜在 90° 视角看时呈红色, 侧看呈绿色。

光源采用 500W 汞氙灯, 297nm 处的强度为 $2\text{mw}/\text{cm}^2$ 。

采用透射光谱法进行检测, 结果如下:

光角 变色 效果	0° 入射角时 的 光学性质	吸收主峰 638nm 反射效率 52%
	50° 入射角时 的 光学性质	吸收主峰 561nm 反射效率 54%

实施例2

纤维素微晶采用山东瑞泰化工有限公司牌号为PH-102的产品。

(1) 将10g纤维素微晶溶于150ml无水四氢呋喃中, 升温至回流温度, 加入50ml3-(三氟甲基)异氰酸苯酯, 回流60hr, 蒸馏除去四氢呋喃, 加入0.8L甲醇, 析出固体, 过滤收集固体, 用600ml丙酮溶解, 再用0.8L甲醇沉降, 重复3次, 收集固体真空干燥, 得18.5g活性单体产品;

将5g上述产品, 2.5g聚乙二醇二丙烯酸酯, 0.5g 季戊四醇三丙烯酸酯, 0.8g过氧化苯甲酰溶于60ml丙酮中, 搅拌3.0hr, 减压除去丙酮, 残余物为呈胶状的手性预聚物;

(2) 将 5g 环丁烷四酸二酐与双酚 A 二胺形成的聚酰亚胺, 0.4g 二苯甲酮, 0.1g 过氧化苯甲酰溶解于 100ml N-甲基吡咯烷酮中, 辊涂于经电晕

处理过的 PET 膜上，45℃烘干，干膜厚度为 0.4μm；

然后直接用线性 UV 光照射此涂膜 6 分钟，形成定向排列的取向膜。
光源采用 500W 汞氙灯，297nm 处偏光功率密度为 2mw/cm²。

（3）采用多次旋转涂布的方法将步骤（1）得到的手性预聚物涂布在此取向膜上，控制每层的涂布厚度为 0.5μm 左右，共涂布六层，使其在取向膜上定向排列，经 UV 照射 4 分钟，光固化后形成具有光角变色效果的透明功能膜。此薄膜在 90°视角看时呈橙红色，侧看呈绿色。

光源采用 500W 汞氙灯，297nm 处偏光功率密度为 2mw/cm²。

采用透射光谱法进行检测，结果如下：

光角 变色 效果	0°入射角时 的光学性质	吸收主峰 620nm 反射效率 53%
	50°入射角时 的光学性质	吸收主峰 554nm 反射效率 52%