



(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 I603170 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：102136943

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl. : G03H1/02 (2006.01)

G11B7/245 (2006.01)

G11B7/246 (2013.01)

(30)優先權：2012/10/15 日本

2012-227784

(71)申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：水田智也 MIZUTA, TOMOYA (JP)；三宅弘人 MIYAKE, HIROTO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200741692A

TW 200830299A

TW 200832395A

JP 2011-118363A

WO 2012/026298A1

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

體積全像記錄層形成用感光性組成物

VOLUME HOLOGRAM RECORDING LAYER-FORMING PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)摘要

提供一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，其可形成一種耐濕性、熱安定性優異，可抑制全像記錄時的硬化收縮且多重記錄(multiple recording)特性優異之體積全像記錄層。

本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質(polymer matrix)前驅物材料、成分(D)及成分(E)，其中該三維交聯聚合物基質，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)為 0.01 至 0.3 的比例含有下述成分(A)、成分(B)、及成分(C)。

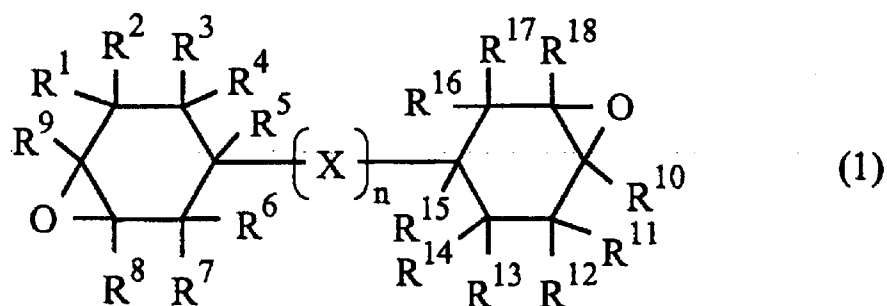
成分(A)：含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物

成分(C)：熱酸產生劑

成分(D)：自由基聚合性化合物

成分(E)：自由基聚合起始劑



This invention provides a volume hologram recording layer-forming photosensitive composition, capable of forming a volume hologram recording layer having excellent moisture resistance, thermal stability and excellent multiple recording characteristics, which can suppress curing shrinkage during hologram recording.

The volume hologram recording layer-forming photosensitive composition contains a three-dimensional cross-linking polymer matrix precursor material, a component (D) and a component (E), wherein the three-dimensional cross-linking polymer matrix contains the following component (A), component (B), and component (C) such that a molar ratio (the former/the latter) of a functional group having an active proton in the component (B) to a compound represented by formula (1) in the component (A) is 0.01 to 0.3.

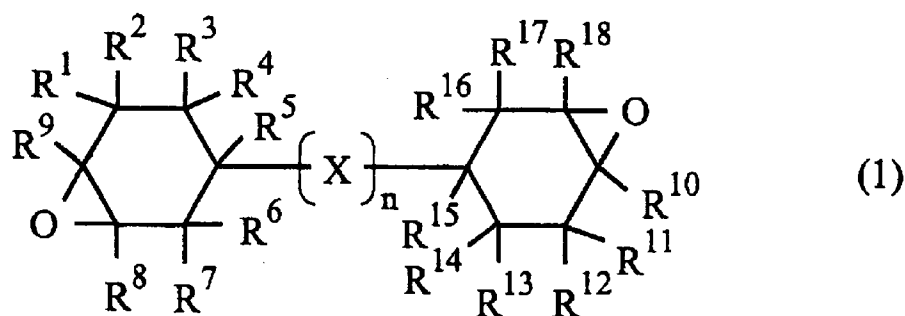
Component (A): a cationic polymerizable compound containing a compound represented by the following formula (1).

Component (B): a compound having a functional group containing an active proton.

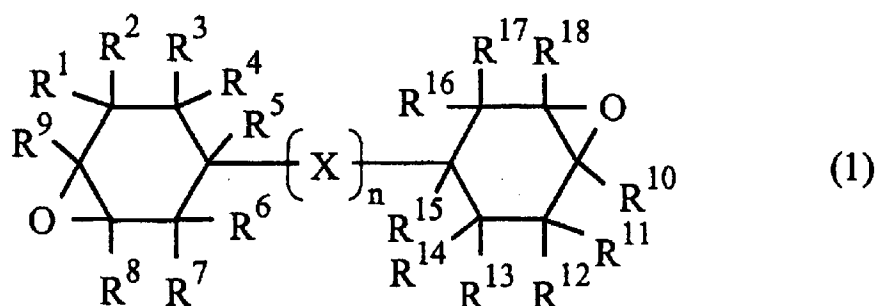
Component (C): a thermal acid generator.

Component (D): a radical polymerizable compound.

Component (E): a radical polymerization initiator.



特徵化學式：



## 發明摘要

※ 申請案號：102136943

※ 申請日：102/10/14

※IPC分類：G03H 1/02 (2006.01)  
G11B 7/245 (2006.01)  
G11B 7/246 (2013.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

體積全像記錄層形成用感光性組成物

VOLUME HOLOGRAM RECORDING LAYER-FORMING  
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

## 【中文】

提供一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，其可形成一種耐濕性、熱安定性優異，可抑制全像記錄時的硬化收縮且多重記錄(multiple recording)特性優異之體積全像記錄層。

本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質(polymer matrix)前驅物材料、成分(D)及成分(E)，其中該三維交聯聚合物基質，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)為 0.01 至 0.3 的比例含有下述成分(A)、成分(B)、及成分(C)。

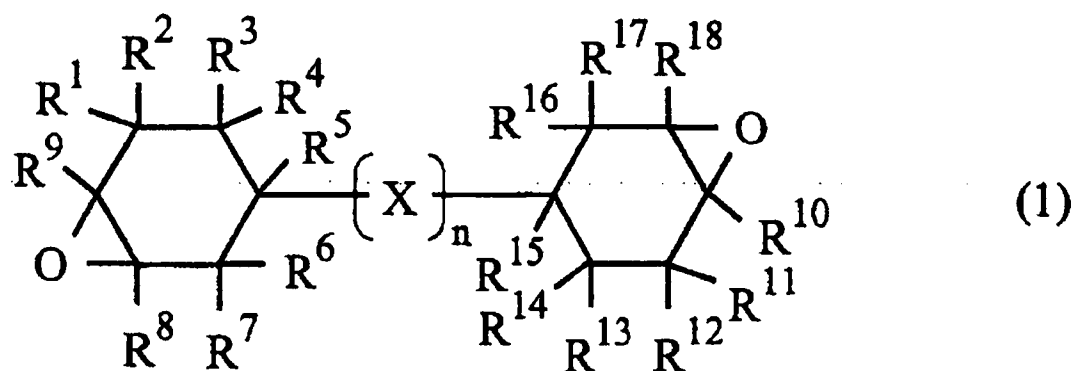
成分(A)：含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物

成分(C)：熱酸產生劑

成分(D)：自由基聚合性化合物

成分(E)：自由基聚合起始劑



【英文】

This invention provides a volume hologram recording layer-forming photosensitive composition, capable of forming a volume hologram recording layer having excellent moisture resistance, thermal stability and excellent multiple recording characteristics, which can suppress curing shrinkage during hologram recording.

The volume hologram recording layer-forming photosensitive composition contains a three-dimensional cross-linking polymer matrix precursor material, a component (D) and a component (E), wherein the three-dimensional cross-linking polymer matrix contains the following component (A), component (B), and component (C) such that a molar ratio (the former/the latter) of a functional group having an active proton in the component (B) to a compound represented by formula (1) in the component (A) is 0.01 to 0.3.

Component (A): a cationic polymerizable compound

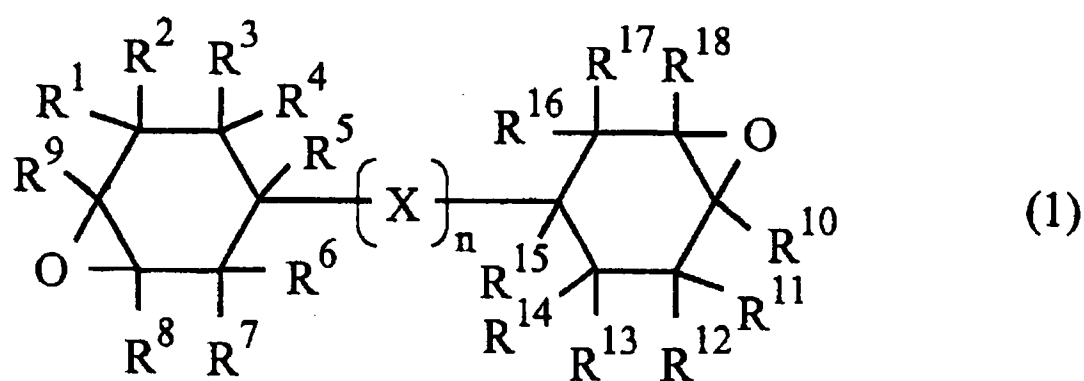
containing a compound represented by the following formula (1).

Component (B): a compound having a functional group containing an active proton.

Component (C): a thermal acid generator.

Component (D): a radical polymerizable compound.

Component (E): a radical polymerization initiator.



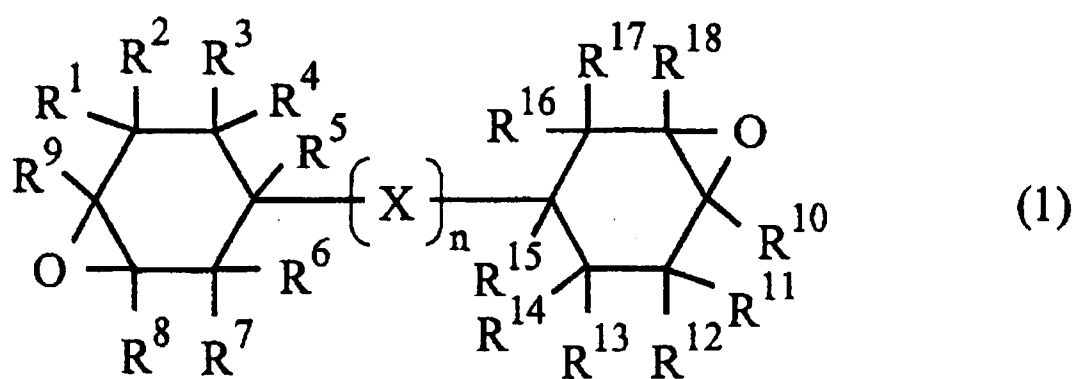
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無指定代表圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

由於本案的圖為顯示實施例及比較例之用以求取繞射效率及硬化收縮率所使用的光學系統之概略圖，並非本案的代表圖。故本案無指定代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 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)

體積全像記錄層形成用感光性組成物

VOLUME HOLOGRAM RECORDING LAYER-FORMING  
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

## 【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種用以形成體積全像記錄媒體之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中該體積全像記錄媒體係使用雷射光而以體積全像的形式三維地多重記錄資訊。本申請係基於 2012 年 10 月 15 日在日本提出申請之日本特願 2012-227784 號而主張優先權，並且於此引用其內容。

## 【先前技術】

【0002】 以全像方式記錄資訊之全像記憶體(holographic memory)，係作為可大容量且高速傳遞之次世代資訊記錄媒體而受到注目。作為全像記錄媒體，具有以由自由基聚合性單體、熱可塑性黏結劑樹脂、光自由基聚合起始劑、及以增感色素作為主成分之體積全像記錄層形成用感光性組成物所形成之記錄層(全像記錄層)者係廣泛地被知道。

【0003】 前述全像記錄媒體，係可藉由對記錄層進行干涉光曝光而記錄資訊。光線強烈照射之部分係自由基聚合性單體進行聚合，而且自由基聚合性單體從光線微弱

照射之部分往光線強烈照射之部分擴散且產生濃度梯度。藉此，產生按照光線強弱之折射率差且形成全像。

【0004】 全像記錄媒體係通常具有使光聚合性單體分散在聚合物基質中之構成，且必須具有某種程度的硬度。但是，使基質增硬時，光聚合性單體無法充分得到可在基質中擴散之自由空間，而無法得到充分的折射率差。另一方面，使基質柔軟而增大基質中的自由空間時，伴隨著自由基聚合性單體的聚合，記錄層會局部收縮而有數據資料難以正確重放之問題。

【0005】 例如，專利文獻 1、2 提出一種含有酯型的脂環環氧化合物作為聚合物基質前驅物材料之體積全像記錄層形成用感光性組成物。但是，就耐濕性、熱安定性、耐硬化收縮性及記錄容量而言，具備由前述組成物所得到的體積全像記錄層之體積全像記錄媒體係不充分。

先前技術文獻

【0006】

[專利文獻 1] 日本特開 2008-152170 號公報

[專利文獻 2] 日本國際公開第 2009/014133 號

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0007】 因此，本發明的目的係提供一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，其可形成耐濕性、熱安定性優異，可抑制全像記錄時(全像形成時)的硬化收縮，而且多重記錄特性優異之體積全像記錄層。

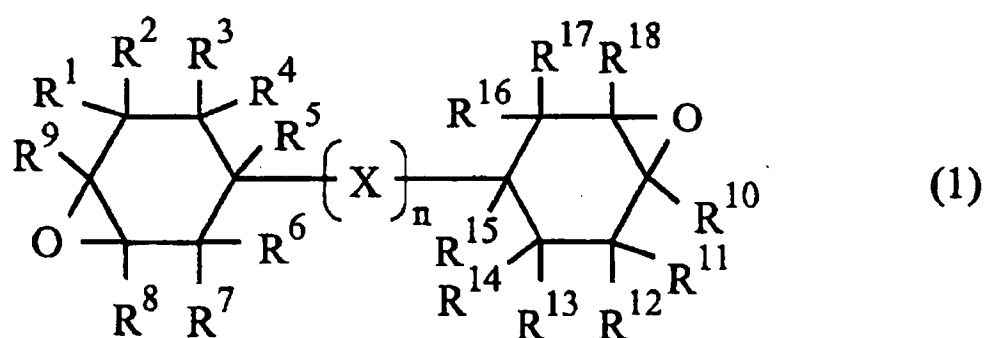
本發明的其他目的係提供一種體積全像記錄媒體，其具備耐濕性、熱安定性優異，可抑制全像記錄時(全像形成時)的硬化收縮，而且多重記錄特性優異之體積全像記錄層。

(用以解決課題之手段)

【0008】 爲了解決前述課題，本發明者等專心研討的結果發現，將含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物使用作爲三維交聯聚合物基質前驅物材料時，可得到耐濕性及熱安定性優異，全像記錄時(全像形成時)的硬化收縮非常低之全像記錄媒體。而且，發現同時使用前述式(1)所示化合物、及具有含有活性質子的官能基之化合物而作爲三維交聯聚合物基質前驅物材料時，因爲可大幅地提升陽離子硬化性，而且可形成具有將自由空間細分化的狀態之三維交聯聚合物基質，所以可得到具備硬化收縮低且記錄容量非常大(=多重記錄特性優異)的體積全像記錄層之全像記錄媒體。本發明係基於該等知識而完成者。

【0009】 亦即，提供一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質前驅物材料、成分(D)及成分(E)，其中該三維交聯聚合物基質係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中之式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)爲 0.01 至 0.3 的比例含有下述成分(A)、成分(B)、及成分(C)。

成分(A)：含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物



(式中， $n$  係表示 0 至 10 之整數。 $X$  係表示選自由氧原子、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CCl}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、及  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  所組成群組之任一種之二價的基。 $n$  為 2 以上時，2 個以上的  $X$  係可相同亦可不同。 $R^1$  至  $R^{18}$  係相同或不同且表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子之烴基，或是可具有取代基之烷氧基)

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物

成分(C)：熱酸產生劑

成分(D)：自由基聚合性化合物

成分(E)：自由基聚合起始劑。

【0010】 作為前述成分(A)，係以進一步含有選自由式(1)所示化合物以外之環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、及乙烯醚化合物所組成群組之至少一種的陽離子聚合性化合物為佳。

【0011】 又，本發明係提供一種具備體積全像記錄層之體積全像記錄媒體，其中該體積全像記錄層係將前述體積全像記錄層形成用感光性組成物加熱處理而得，且含有三維交聯聚合物基質、成分(D)之自由基聚合性化合物、及成分(E)之自由基聚合起始劑。

【0012】 又，本發明係有關於以下。

(1)一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質前驅物材料、成分(D)及成分(E)，其中該三維交聯聚合物基質，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中之式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)為 0.01 至 0.3 的比例含有成分(A)、成分(B)、及成分(C)，

成分(A)：含有式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物

成分(C)：熱酸產生劑

成分(D)：自由基聚合性化合物

成分(E)：自由基聚合起始劑。

(2)如(1)所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(A)係進一步含有選自由式(1)所示之化合物以外的環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、及乙烯醚化合物所組成群組之至少一種的陽離子聚合性化合物。

(3)如(1)或(2)所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(B)係使用甲醇、乙醇、異丙醇、烯丙醇等 1 元醇類；乙二醇、1,3-丁二醇、丙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇等的多元醇類；乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯等的酯類；乙二醇單烷基醚類；二乙二醇單烷基醚類；丙二醇單烷基醚類；二丙二醇單烷基醚類；丁二醇單烷基

醚類；苯酚、兒茶酚、聯苯酚、雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆等的酚性羥基、及將內酯系的化合物對該等進行開環加成而得到的寡聚物；聚乙二醇等的高分子化合物。

(4)如(1)至(3)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(C)係使用芳香族鎂鹽。

(5)如(1)至(4)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(D)係使用具有 1 個可加成聚合的乙烯性不飽和雙鍵之化合物。

(6)如(1)至(5)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(E)係使用光自由基聚合起始劑。

(7)如(1)至(6)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中進一步含有增感色素。

(8)如(1)至(7)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(A)的含量為全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)之 5 至 90 重量%。

(9)如(1)至(8)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(B)的含量為全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)之 0.01 至 40 重量%。

(10)如(1)至(9)項中任一項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中成分(D)的含量為全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)之 5 至 80 重量%。

(11)一種體積全像記錄媒體，係具備具備體積全像記錄層，其中該體積全像記錄層係將如(1)至(10)項中任一項

所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物加熱處理而得，而且含有三維交聯聚合物基質、成分(D)的自由基聚合性化合物、及成分(E)的自由基聚合起始劑。

(發明效果)

【0013】 因為本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物係具有上述構成，故在基質形成時，藉由具有含有活性質子的官能基之化合物對陽離子聚合末端進行反應而引起鏈轉移反應，可使形成三維交聯聚合物基質之聚合物低分子量化。而且亦可同時提高陽離子硬化性。因此，可形成具有優異的耐濕性、熱安定性、適當的硬度、且具有將自由空間細分化的狀態之三維交聯聚合物基質，而且可形成高敏感度且多重記錄特性優異之經抑制硬化收縮之體積全像記錄層。因此，藉由使用本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，而可提供一種高記錄容量、高折射率調變且因光照射引起的體積變化少之體積全像記錄媒體。

#### 【圖式簡單說明】

【0014】

第 1 圖係顯示實施例及比較例之用以求取繞射效率及硬化收縮率所使用的光學系統之概略圖。

#### 【實施方式】

【0015】 [體積全像記錄層形成用感光性組成物]

本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質前驅物材料、成分(D)及成分(E)，

其中該三維交聯聚合物基質，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中之式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)為 0.01 至 0.3 的比例含有下述成分(A)、成分(B)、及成分(C)。

成分(A)：含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物

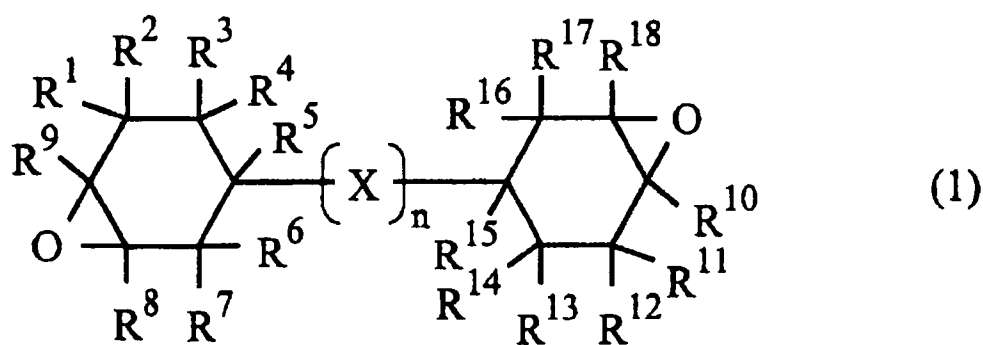
成分(C)：熱酸產生劑

成分(D)：自由基聚合性化合物

成分(E)：自由基聚合起始劑。

【0016】 [成分(A)]

本發明的成分(A)係含有下述式(1)所示化合物之陽離子聚合性化合物。



【0017】 式(1)中， $n$  係表示 0 至 10 之整數。 $X$  係表示選自由氧原子、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CCl}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、及  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  所組成群組之任一種之二價的基。 $n$  為 2 以上時，2 個以上的  $X$  係可相同亦可不同。 $\text{R}^1$  至  $\text{R}^{18}$  係相同或不同且表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子之烴基，或是可具有

取代基之烷氧基。

【0018】 前述  $R^1$  至  $R^{18}$  之鹵素原子例如，可舉出氟原子、氯原子等。又，上述烴基、烷氧基之碳原子數目係沒有特別限定，各自以 1 至 5 為佳(亦即，以碳數 1 至 5 的烴基、碳數 1 至 5 的烷氧基為佳)。上述可含有氧原子或鹵素原子之烴基，例如可舉出甲氧基乙基等的烷氧基烷基、三氟甲基等的鹵烷基等。上述烷氧基可具有的取代基，例如可舉出碳數 1 至 5 的烷基等。

【0019】 成分(A)例如可舉出 3,4,3',4'-二環氧二環己基、2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、2,2-雙(3,4-環氧環己基)-1,3-六氟丙烷、雙(3,4-環氧環己基)甲烷、1-[1,1-雙(3,4-環氧環己基)]乙基苯等。該等可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0020】 本發明的成分(A)係除了上述式(1)所示化合物以外，以含有選自由其他的環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、及乙烯醚化合物所組成群組之至少一種陽離子聚合性化合物為佳。

【0021】 式(1)所示化合物以外之環氧化合物係包含下述化合物。

(a1)在分子內具有脂環(脂肪族碳環)的環氧化合物(但是除了具有芳香環的化合物以外)

(a2)在分子內具有芳香環的環氧化合物

(a3)在分子內不具有芳香環及脂環的環氧化合物

【0022】 在分子內具有脂環的環氧化合物(a1)，可舉出具有脂環環氧基的化合物；環氧基直接以單鍵鍵結在脂

環之化合物；具有脂環及環氧丙基醚基的化合物等。又，在本發明中所謂「脂環環氧基」，係指構成脂環之相鄰 2 個碳原子係與 1 個氧原子共同形成環而成之基。

【0023】 前述具有脂環環氧基的化合物，例如可舉出二環氧化檸檬烯(商品名「CELLOXIDE 3000」、Daicel 股份有限公司製)、3,4-環氧環己基甲醇、1-乙烯基-3,4-環氧環己烷(商品名「CELLOXIDE 2000」、Daicel 股份有限公司製)、3,4-環氧環己基乙基三甲氧基矽烷等在分子內具有 1 個脂環環氧基之化合物；己二酸雙(3,4-環氧環己基)酯、3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯(商品名「CELLOXIDE 2021」、Daicel 股份有限公司製)、(3,4-環氧基-6-甲基環己基)甲基-3',4'-環氧基-6-甲基環己烷羧酸酯、伸乙基-1,2-雙(3,4-環氧環己烷羧酸)酯等在分子內具有 2 個脂環環氧基之化合物；在分子內具有 3 個以上的脂環環氧基之化合物等。

【0024】 前述環氧基直接以單鍵鍵結在脂環之化合物，例如可舉出「EHPE3150」(以上為 Daicel 股份有限公司製)等。

【0025】 具有前述脂環及環氧丙基醚基之化合物，例如可舉出商品名「TETRAD-C」(三菱瓦斯化學股份有限公司製、「EPB-13」(日本曹達股份有限公司製)等的脂環式醇(特別是脂環式多元醇)之環氧丙基醚。

【0026】 在分子內具有芳香環的環氧化合物(a2)，例如可舉出具有芳香環及環氧丙基醚基的化合物等，可舉出

藉由雙酚類(例如雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、茈雙酚等)與表氯醇等的表鹵醇之縮合反應而得到的表雙型(epibis type)環氧丙基醚型環氧樹脂；藉由使該等表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂與上述雙酚類進一步加成反應而得到的高分子量表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂；將使酚類(例如苯酚、甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、兒茶酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等)與醛(例如甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、柳醛等)縮合反應而得到的多元酚類，進一步與表氯醇等的表鹵醇縮合反應藉此而得到的酚醛清漆·烷基型環氧丙基醚型環氧樹脂等。市售品可舉出商品名「TETRAD-X」(三菱瓦斯化學股份有限公司製)、「EPICOAT 1031S」(三菱化學股份有限公司製)。

【0027】 前述在分子內不具有芳香環及脂環的環氧化合物(a3)，例如可舉出多元醇的環氧丙基醚；1 元或多元羧酸(例如乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸、己二酸、癸二酸、順丁烯二酸、伊康酸等)的環氧丙基酯；具有雙鍵的油脂的環氧化物(例如環氧化亞麻仁油、環氧化大豆油、環氧化蓖麻油)等。

【0028】 氧雜環丁烷化合物係只要在分子內具有 1 個以上的氧雜環丁烷基之化合物就沒有特別限定，可舉出單官能氧雜環丁烷化合物及多官能氧雜環丁烷化合物。

【0029】 具有氧雜環丁烷基的化合物，例如可舉出 3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧雜環丁烷(POX)、二[1-乙基(3-氧雜環丁烷基)]甲基醚(DOX)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)

氧雜環丁烷(EHOX)、3-乙基-3-([3-(三乙氧基烯丙基)丙氧基]甲基)氧雜環丁烷(TESOX)、氧雜環丁烷基倍半矽氧烷(OX-SQ)、苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷(PNOX-1009)(以上為東亞合成股份有限公司製)等。該等可單獨或組合2種以上而使用。

【0030】 乙烯醚化合物係只要在分子內具有1個以上的乙烯醚基之化合物就沒有特別限定，可舉出單官能乙烯醚化合物及多官能乙烯醚化合物。

【0031】 乙烯醚化合物，例如可舉出異山梨糖醇酐二乙烯醚、氧雜降莖烯二乙烯醚(oxanorbornene divinyl ether)等的環狀醚型乙烯醚(特別是具有環氧乙烷環、氧雜環丁烷環、氧雜戊環等的環狀醚基之乙烯醚)；苯基乙烯醚等的芳基乙烯醚；正丁基乙烯醚、辛基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚等的烷基乙烯醚；環己基乙烯醚等的環烷基乙烯醚；氫醌二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、環己烷二乙烯醚、環己烷二甲醇二乙烯醚、2-羥乙基乙烯醚(HEVE)、二乙二醇單乙烯醚(DEGV)、2-羥丁基乙烯醚(HBVE)、三乙二醇二乙烯醚等；及在前述化合物的 $\alpha$ 位置及/或 $\beta$ 位置具有碳數1至5的烷基、芳基等的取代基之化合物等，該等可單獨或組合2種以上而使用。

【0032】 成分(A)亦可使用在分子內具有不同種陽離子聚合性基之化合物。例如在分子內具有環氧基及乙烯醚基之化合物，可使用日本特開2009-242242號公報所記載的化合物。又，在分子內具有氧雜環丁烷基及乙烯醚基之

化合物，可使用在日本特開 2008-266308 號公報所記載的化合物。

【0033】 在本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)中，成分(A)的含量(含有 2 種以上時係其總量)係例如 5 至 90 重量%左右，較佳為 20 至 80 重量%，特佳為 40 至 80 重量%。成分(A)的含量低於上述範圍時，硬化收縮率有變大之傾向。另一方面，成分(A)的含量超過上述範圍時，動態範圍(dynamic range)有低落之傾向。

【0034】 又，在本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)中，式(1)所示之化合物的含量係例如 10 至 90 重量%左右，較佳為 20 至 60 重量%，特佳為 30 至 50 重量%。式(1)所示之化合物的含量低於上述範圍時，硬化收縮率有變大之傾向。另一方面，式(1)所示之化合物的含量超過上述範圍時，動態範圍有低落之傾向。

【0035】 而且，在本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)中，式(1)所示之化合物以外的陽離子聚合性化合物的含量係例如 5 至 80 重量%左右，較佳為 5 至 60 重量%，特佳為 5 至 40 重量%。式(1)所示之化合物以外的陽離子聚合性化合物的含量低於上述範圍時，動態範圍有低落之傾向。另一方面，式(1)所示之化合物以外的陽離子聚合性化合物的含量超過上述範圍時，硬化收縮率有變大之傾向。

【0036】 [成分(B)]

本發明的成分(B)係具有含有活性質子的官能基之化合物。前述具有活性質子的官能基係大幅提高陽離子硬化性之官能基，例如可舉出羥基、羧基、磷酸基、硫醇基、胺基等。在本發明，就促進陽離子聚合反應此點而言，尤其是以具有羥基的化合物作為具有活性質子的官能基為佳。認為具有含有活性質子的官能基之化合物，係藉由該具有活性質子的官能基鍵結在陽離子聚合末端而使陽離子聚合停止，並使聚合轉移至另外的鏈鎖反應而引起鏈轉移反應，認為藉此使所得的聚合物低分子量化且提高陽離子硬化性。

【0037】 作為具有活性質子的官能基之具有羥基的化合物，可舉出甲醇、乙醇、異丙醇、烯丙醇等 1 元醇類；乙二醇、1,3-丁二醇、丙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇等的多元醇類；乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯等的酯類；乙二醇單烷基醚類；二乙二醇單烷基醚類；丙二醇單烷基醚類；二丙二醇單烷基醚類；丁二醇單烷基醚類；苯酚、兒茶酚、聯苯酚、雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆等的酚性羥基、及將內酯系的化合物對該等進行開環加成而得到的寡聚物；聚乙二醇等的高分子化合物等。該等可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0038】 在本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)中，成分(B)的含量(含有 2 種以上時係其總量)係例如 0.01 至 40 重量%左右，較佳為 0.01 至

20 重量%，特佳為 0.01 至 10 重量%。成分(B)的含量低於上述範圍時，動態範圍有低落之傾向。另一方面，成分(B)的含量超過上述範圍時，硬化收縮率有變大之傾向。

【0039】 又，前述成分(A)中式(1)所示之化合物及成分(B)，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中之式(1)所示之化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)為 0.01 至 0.3(較佳為 0.01 至 0.27，特佳為 0.01 至 0.25)的比例而含有。官能基的比例低於上述範圍時，因為具有活性質子的官能基之效果無法充分發揮，故為不佳。另一方面，官能基的比例超過上述範圍時，因為陽離子聚合阻礙之影響反而變大，而難以使基質充分構築，故為不佳。

【0040】 [成分(C)]

本發明的成分(C)係熱酸產生劑。熱酸產生劑係使成分(A)(陽離子聚合性化合物)的熱陽離子聚合活性化(使其開始)的化合物即可，沒有特別限定，例如，可適合使用商品名「SANEIDO SI-60L」、「SANEIDO SI-80L」、「SANEIDO SI-100L」、「SANEIDO SI-110L」、「SANEIDO SI-150L」(以上為三新化學工業股份有限公司製)等的芳香族鎂鹽。

【0041】 [成分(D)]

本發明的成分(D)係自由基聚合性化合物，係在分子內具有 1 個以上的自由基聚合性基(具有可自由基聚合的碳-碳不飽和雙鍵之基)之化合物。自由基聚合性化合物係以光自由基聚合性化合物為佳，可適合使用具有至少 1 個之可加成聚合的乙烯性不飽和雙鍵之化合物(例如乙烯系化合

物、(甲基)丙烯酸等的不飽和羧酸、前述不飽和羧酸的鹽、前述不飽和羧酸與脂肪族多元醇之酯化合物、前述不飽和羧酸與脂肪族多元胺基化合物之鹽胺化合物等)。

【0042】 光自由基聚合性化合物，例如可舉出苯乙烯、2-氯苯乙烯、2-溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、二乙烯基苯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、羥乙基化鄰苯基苯酚丙烯酸酯(商品名「A-LEN-10」、新中村化學工業股份有限公司製等)、9,9-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴(商品名「A-BPEF」、新中村化學工業股份有限公司製等)、雙酚 A 乙二醇單丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯(商品名「A-BPE-4」、新中村化學工業股份有限公司製等)、三乙二醇單丙烯酸酯、1,3-丁二醇單丙烯酸酯、伸丁二醇單丙烯酸酯、丙二醇單丙烯酸酯、新戊二醇單丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、伸丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯(商品名「A-TMM-3」、新中村化學工業股份有限公司製等)、新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇二丙烯酸酯、二新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、雙酚 A 乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、乙二醇單甲基丙烯酸酯、三乙二醇單甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇單甲基丙烯酸酯、伸丁二醇單甲基丙烯酸酯、丙二醇單甲基丙烯酸

酯、新戊二醇單甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、伸丁二醇甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇二甲基丙烯酸酯、二新戊四醇三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六甲基丙烯酸酯、雙酚 A 乙二醇二甲基丙烯酸酯等。該等可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0043】 在本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物總量(100 重量%)中，成分(D)的含量(含有 2 種以上時係其總量)係例如 5 至 80 重量%左右，較佳為 10 至 60 重量%，特佳為 10 至 40 重量%。成分(D)的含量低於上述範圍時，動態範圍有低落之傾向。另一方面，成分(D)的含量超過上述範圍時，硬化收縮率有變大之傾向。

#### 【0044】 [成分(E)]

本發明的成分(E)係自由基聚合起始劑。使用光自由基聚合性化合物作為成分(D)時，可適合使用光自由基聚合起始劑。光自由基聚合起始劑係使成分(D)的光自由基聚合活性化(使其開始)之化合物即可，例如可舉出 1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(O-苯甲醯肟)](商品名「IRGACURE OXE01」、BASF 公司製)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯肟)(商品名「IRGACURE

OXE02」、BASF 公司製)等的肟酯類；3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯基酮(商品名「BTTB」、日油股份有限公司製)、3,3'-二(第三丁基過氧化羰基)-4,4'-二(甲氧基羰基)二苯基酮、3,3'-二(甲氧基羰基)-4,4'-二(第三丁基過氧化羰基)二苯基酮、3,4'-二(第三丁基過氧化羰基)-3',4-二(甲氧基羰基)二苯基酮的位置異構物混合物、過氧化苯甲酸第三丁酯(商品名：「PERBUTYL Z」、日油股份有限公司製)等的過氧化酯類；氫過氧化第三丁基、過氧化-二-第三丁基等的過氧化物類；苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等的苯偶姻、苯偶姻烷基醚類；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁烷-1-酮等的苯乙酮類；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等的蒽醌類；2,4-二甲基硫雜蒽硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽硫雜蒽酮、2-氯硫雜蒽硫雜蒽酮、2,4-異丙基硫雜蒽硫雜蒽酮等的硫雜蒽硫雜蒽酮(thioxanthone)類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等的縮酮類；二苯基酮等的二苯基酮類；氧雜蒽酮(xanthone)類；1,7-雙(9-吡啶基)庚烷；雙( $\eta$  5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦(商品名「IRGACURE 784」、BASF 公司製)等的二茂鈦化合物；芳香族碘鎘鹽、芳香族銻鹽等。該等係可單獨或組合 2 種以上而使用。

【0045】 [其他成分]

本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物係除了上述成分以外，亦可視需要含有其他成分(例如增感色素、塑化劑等)。在本發明，尤其是以含有增感色素為佳。

【0046】 前述增感色素只要是使光自由基聚合起始劑增感者，就沒有特別限定，例如可舉出噻喃鎗鹽系色素、部花青素(merocyanine)色素、喹啉系色素、苯乙烯基喹啉系色素、香豆素酮(ketocoumarin)系色素、硫雜蔥(thioxanthene)系色素、氧雜蔥(xanthene)系色素、氧雜菁(oxonol)系色素、花青苷系色素、若丹明(rhodamine)系色素、吡喃鎗鹽系色素等。例如，如光學元件被要求高透明性時，係以使用藉由在全像記錄後進行加熱處理和紫外線照射而分解且成為無色透明者(例如花青苷系色素)為佳。該等可單獨或組合2種以上而使用。

【0047】 [體積全像記錄媒體]

本發明的體積全像記錄媒體，係將上述體積全像記錄層形成用感光性組成物進行加熱處理而得，具備含有維交聯聚合物基質、成分(D)的自由基聚合性化合物、及成分(E)的自由基聚合起始劑之體積全像記錄層。

【0048】 藉由將本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物進行加熱處理，使該組成物所含有的成分(A)進行陽離子聚合，而可得到至少含有由成分(A)所形成的三維交聯聚合物基質、成分(D)的自由基聚合性化合物、及成分(E)的自由基聚合起始劑之體積全像記錄層。

【0049】 而且，因為本發明的體積全像記錄層形成

用感光性組成物，係含有具有活性質子的官能基之化合物作為成分(B)，在陽離子聚合時，具有含有活性質子的官能基之化合物係鍵結在陽離子聚合末端藉此而引起鏈轉移反應，可抑制形成三維交聯聚合物基質之陽離子聚合性化合物的共聚合物高分子量化(亦即可低分子量化)，同時可提高陽離子硬化性。因此，所形成的三維交聯聚合物基質係具有優異的耐濕性、熱安定性、及適當的硬度，且具有將自由空間細分化的狀態。

【0050】 本發明的體積全像記錄媒體的具體態樣，例如可舉出具有第一基板、第二基板、及被挾持在第一基板與第二基板之間的上述體積全像記錄層之態樣。亦即，本發明的體積全像記錄媒體，係例如可藉由在一對基板(第一基板及第二基板)將本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物夾入並加熱處理而製造。本發明的體積全像記錄媒體係例如透射型體積全像記錄媒體。

【0051】 加熱處理係可在遮光條件下使用烘箱而進行。加熱處理溫度係例如 40 至 300℃ 左右，較佳為 40 至 150℃。又，加熱時間係可使系統內的三維交聯聚合物基質前驅物材料(陽離子聚合性化合物)之硬化反應結束之時間即可，例如 10 分鐘至 5 小時左右，較佳為 10 分鐘至 3 小時。加熱時間小於 10 分鐘時，即便施行之後的熟成步驟亦有硬化反應未結束之情形。加熱時間大於 5 小時之情況，自由基聚合性化合物的反應進行而有難以得到充分全像特性之情形。上述加熱處理之後，亦可進一步靜置一定時間

靜置而使其熟成。如此，藉由在加熱處理後使其熟成，而可得到具有優異的耐濕性、熱安定性，而且抑制硬化收縮之體積全像記錄層。

【0052】 上述熟成步驟，係在遮光條件下使陽離子聚合性化合物進行暗反應而使在媒體中的反應穩定之步驟。在加熱處理硬化不充分時，可藉由經過上述熟成步驟，而使在體積全像記錄層之陽離子聚合性化合物的硬化反應結束。在本案中，硬化反應之進行狀況，係例如將使用體積全像記錄層形成用感光性組成物所形成且施行加熱處理之膜，使用紅外線光譜測定器(IR) 評估反應前後之光譜的強度比和面積比，或是可藉由使用 DSC 等評估反應前後之發熱量的變化量而確認。又，熟成步驟亦包含將加熱處理後的體積全像記錄媒體充分地恢復至室溫為止之步驟。藉由在加熱後將體積全像記錄媒體充分地恢復至室溫為止，而可得到穩定的全像特性。

【0053】 在上述熟成步驟之熟成溫度係沒有特別限定，以 $-15^{\circ}\text{C}$ 以上且小於 $40^{\circ}\text{C}$ 為佳，特佳為 $0$ 至 $35^{\circ}\text{C}$ ，最佳為室溫(約 $25^{\circ}\text{C}$ )。熟成時間係取決於上述硬化反應時間，例如 $5$ 分鐘至 $1$ 星期左右，較佳為 $10$ 分鐘至 $4$ 天，特佳為 $30$ 分鐘至 $48$ 小時。熟成溫度及熟成時間係依照體積全像記錄層形成用感光性組成物的組成而使陽離子聚合性基(例如環氧基)完全硬化之時間不同，所以較佳是對每種感光性組成物選擇適當的熟成溫度及熟成時間。

【0054】 在本發明的體積全像記錄媒體之體積全像

記錄層的厚度係沒有特別限定，例如 1 至 2000  $\mu\text{m}$  左右，較佳為 10 至 1000  $\mu\text{m}$ 。通常，體積全像記錄層較薄時，可得到角度選擇性低的全像；體積全像記錄較厚時，可得到角度選擇性較高的全像。

【0055】 對本發明的體積全像記錄媒體照射雷射光，使體積全像記錄層中的自由基聚合性化合物聚合而記錄全像，在使其固定之後(亦即使自由基聚合性化合物的反應完成之後)的透射率(體積全像記錄媒體的透射率)係沒有特別限定，以 80%以上為佳，較佳為 85%以上。又，上述透射率係表示在記錄波長(與重放波長相等)之透射率。上述透射率為 80%以上時，因為損失能量小而可使其效率良好地重放。另一方面，透射率小於 80%時，有產生雜訊等級變高等的問題之情形。

【0056】 在本發明的體積全像記錄媒體之基材(基板)係具有透明性者即可，例如可舉出玻璃板；環烯烴系聚合物薄膜(例如 Daicel 股份有限公司製的「TOPAS」等)、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚氟化乙烯系薄膜、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride)薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯薄膜、聚碳酸酯(PC)薄膜、聚醚砜薄膜、聚醚酮薄膜、聚醯胺薄膜、四氟伸乙基-全氟烷基乙烯醚共聚合物薄膜、聚對酞酸乙二酯(PET)薄膜等的聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜等的塑膠薄膜(包含薄片)等。該等可單獨或組合 2 種以上而使用。亦即，一對基板(第一基板、第二基板)係可以是相同(同

種)基板，亦可以是不同種基板。

【0057】 本發明的體積全像記錄媒體記錄全像之方法(全像記錄方法)，係可使用眾所周知的方法。具體而言，可藉由對體積全像記錄媒體照射雷射光，而使上述體積全像記錄層形成用感光性組成物中的自由基聚合性化合物聚合之方法，而全像記錄。更詳細而言，係例如藉由使原版密著在體積全像記錄媒體，從透明的基材薄膜側使用雷射光進行干涉曝光而記錄體積全像之(密著曝光方式)；媒體被玻璃和薄膜夾住時，從媒體側入射雷射光，藉由從原版的反射雷射光與入射雷射光的干涉來記錄之方法(1光束干涉)；藉由將雷射光分割成爲2方向，將一方直接入射至感光材料，而另一方係入射通過具有欲記錄資訊之物體之光線(資訊光)而記錄之方法(2光束干涉)；及從同軸照射資訊光及參照光之方法(共線方式)等。

【0058】 又，在此種全像記錄，係例如可使用從氬離子雷射(458nm、488nm、514.5nm)、氬離子雷射(647.1nm)、氬-氬離子雷射(633nm)、YAG雷射(532nm)、半導體雷射(405nm、532nm)等所放射的可見雷射光。

【0059】 又，爲了促進折射率調變、聚合反應完成(固定)，在干涉曝光後，可適當地進行藉由紫外線之全面曝光和加熱等之處理。

【0060】 使用體積全像記錄層形成用感光性組成物之全像的記錄機構，係如以下說明。亦即，藉由雷射光將體積全像記錄層進行干涉曝光時，在光線強烈的部分自由

基聚合性化合物開始聚合，伴隨於此自由基聚合性化合物係產生濃度梯度，該自由基聚合性化合物係產生從光線微弱的部分往光線強烈的部分之擴散移動。其結果，按照干涉條紋(interference fringe)的強弱而產生自由基聚合性化合物的疏密且以折射率差的方式顯現。藉由其折射率差來記錄全像。

【0061】 本發明的體積全像記錄媒體，因為在體積全像記錄層，係在具有含有活性質子的官能基之化合物的存在下，使含有式(1)所示之化合物之陽離子聚合性化合物聚合而得之具有三維交聯聚合物基質，所以硬化收縮小且具有優異多重記錄特性。動態範圍(M/#：1mm 換算)係多重記錄特性之指針，而且以進行多重記錄時所得之各通道(channel)的繞射效率之平方根的和表示，例如 10 以上(例如 10 至 100)，較佳為 15 以上，特佳為 20 以上。又，上述硬化收縮率係例如 1%以下，較佳為 0.5%以下，特佳為 0.3%以下。又，上述動態範圍及硬化收縮率係依照實施例所記載的評估方法所求取之值。

#### 【0062】 [實施例]

以下藉由實施例而更具體地說明本發明，但是本發明係不被該等實施例限定。

#### 【0063】 (光學系統)

第 1 圖係測定繞射效率及收縮率所使用的光學系統之概略圖。光源係使用 532nm 半導體雷射，經過反射鏡(M)、特殊濾器(OL 及 Ph)、平凸透鏡(PCL)、波長板(PP)，並使

用分光器 (beam splitter) (BS) 分開成爲 2 束光線。將被 BS 分開之 2 束光透過反射鏡對試樣各自以  $30^\circ$ 、 $30^\circ$  入射且使其干涉。繞射光及透射光的強度係各自使用功率計 (PM : ADC 股份有限公司製) 而檢測。

#### 【0064】 (繞射效率)

使用功率計測定藉由二光束干涉法所記錄的全像之繞射效率。將口徑  $5\Phi$  的  $532\text{nm}$  半導體雷射以  $30^\circ$  的角度入射來檢測透射光及繞射光。在  $-5^\circ$  至  $5^\circ$  的範圍使體積全像記錄媒體軸旋轉，使用下述式 (2) 算出繞射光強度變爲最高的位置之繞射效率  $\eta$ 。

$$\eta = L_1 / (L_0 + L_1) \quad (2)$$

(透射光強度 :  $L_0$ 、繞射光強度 :  $L_1$ )

#### 【0065】 (硬化收縮率)

將體積全像記錄媒體以  $10^\circ$  傾斜設置，使記錄光及參照光的角度各自爲  $20^\circ$  及  $40^\circ$  來進行全像記錄。隨後，使參照光以  $40^\circ$  的角度入射，來檢測顯示最大繞射效率之角度 ( $\theta_1$ )。在不收縮的情況，雖然此時所得到之顯示最大繞射效率的角度爲  $40^\circ$ ，但是由於發生收縮而從  $40^\circ$  偏離。又，以同樣方式，只有使記錄光以  $20^\circ$  的角度入射，來檢測顯示最大繞射效率之角度 ( $\theta_2$ )。使用該等的角度且依照下述式 (3)、(4) 而求取記錄媒體的厚度方向之光柵向量 (grating vector) ( $K_1$  及  $K_2$ )，而且依照下述式 (5) 來算出硬化收縮率。又，作爲記錄光及參照光的光源係使用與繞射效率的測定同樣者。

$$K_1 = (2\pi / \lambda) \{ (n^2 - \sin^2 \theta_1)^{1/2} - (n^2 - \sin^2 \theta_2)^{1/2} \} \quad (3)$$

( $\lambda$  : 記錄波長、 $n$  : 記錄層的折射率、 $\theta_1, \theta_2$  : 記錄前的入射角 :  $40^\circ, 20^\circ$ )

$$K_2 = (2\pi / \lambda) \{ (n^2 - \sin^2 \theta_1')^{1/2} - (n^2 - \sin^2 \theta_2')^{1/2} \} \quad (4)$$

( $\lambda$  : 記錄波長、 $n$  : 記錄層的折射率、 $\theta_1', \theta_2'$  : 繞射效率成爲最大之入射角) 硬化收縮率(%) =  $(K_1 - K_2) / K_1 \times 100$  (5)

(記錄前 :  $K_1$ 、記錄後 :  $K_2$ )

#### 【0066】 (多重記錄特性)

多重記錄特性係藉由從下述式(6)所算出的動態範圍(M/#)來進行評估。

[數 1]

$$M/\# = \sum_i^n \sqrt{\eta_i} \quad (6)$$

( $\eta$  : 繞射效率、 $i$ 、 $n$  : 記錄通道數)

#### 【0067】 實施例 1

將作爲陽離子聚合性化合物之 48 重量份的 3,4,3',4'-二環氧二環己基、及 24 重量份的 2-乙基己基乙烯醚、作爲具有含有活性質子的官能基之化合物之 5.9 重量份的異丙醇、作爲熱酸產生劑之 0.8 重量份的三苯基銻鹽(商品名「SANEIDO SI-60L」、三新化學工業股份有限公司製)(作爲溶液的量 : 固體分濃度 32.3 重量%)、作爲自由基聚合性化合物之 24 重量份的羥乙基化鄰苯基苯酚丙烯酸酯(商品名「A-LEN-10」、新中村化學工業股份有限公司製)、作爲光自由基聚合起始劑之 2.4 重量份的 3,3',4,4'-四(第三丁基過

氧化羰基)二苯基酮 2.4 重量份(作為溶液的量:固體分濃度 40 重量%)、及作為增感色素之 0.08 重量份的花青苷色素，在室溫下調配及攪拌且使各成分均勻地溶解，而調製體積全像記錄層形成用感光性組成物。

【0068】 使用 2 片的玻璃基板(長度 3cm×寬度 3cm、厚度 1mm)，將所得體積全像記錄層形成用感光性組成物與 100  $\mu$  m 厚的間隔物膜(spacer film)(PET)一起夾入，將周圍封閉之後，使用 90°C 的烘箱加熱 1 小時，加熱後從烘箱取出，而且於室溫(25°C 左右)使其熟成 1 小時，藉此製造體積全像記錄媒體(體積全像記錄層的厚度：100  $\mu$  m)。對該體積全像記錄媒體使用半導體雷射而記錄透射型全像之結果(波長 532nm、光強度：1mW/cm<sup>2</sup>、曝光量 100mJ/cm<sup>2</sup>)，動態範圍(M/#：1mm 換算)為 22，而硬化收縮率為 0.3%。

【0069】 實施例 2 至 8、比較例 1 至 3

除了變更為表 1 所所示處方(單位為重量份)及加熱條件以外，係與實施例 1 同樣地進行而調製體積全像記錄層形成用感光性組成物，且製作體積全像記錄媒體，而且測定動態範圍(M/#：1mm 換算)及硬化收縮率。又，在表 1 之光自由基聚合起始劑(3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯基酮)的調配量，係以溶液(固體分濃度 40 重量%)的調配量表示。同樣地，在表 1 之熱酸產生劑的調配量，係以溶液(固體分濃度 32.3 重量%)的調配量表示。將結果彙總而顯示在下表。

【0070】 [表 1]

|                  |     | 實施例 1      | 實施例 2      | 實施例 3      | 實施例 4      | 實施例 5      | 實施例 6      | 實施例 7      | 實施例 8      | 比較例 1      | 比較例 2      | 比較例 3      |
|------------------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 陽離子聚合性化合物        | a-1 | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         | 48         |
|                  | a-2 | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         |
| 具有含有活性質子的官能基之化合物 | b-1 | 5.9        |            |            |            |            |            |            |            |            | 11.8       |            |
|                  | b-2 |            | 5          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                  | b-3 |            |            | 5.7        |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                  | b-4 |            |            |            | 9.1        | 3.2        |            |            |            |            |            | 0.3        |
|                  | b-5 |            |            |            |            |            | 3.2        |            |            |            |            |            |
|                  | b-6 |            |            |            |            |            |            | 3.2        |            |            |            |            |
|                  | b-7 |            |            |            |            |            |            |            | 4.9        |            |            |            |
| 官能基比例(b/a-1)     |     | 0.2        | 0.23       | 0.2        | 0.19       | 0.07       | 0.03       | 0.02       | 0.2        | -          | 0.4        | 0.007      |
| 熱酸產生劑            | c-1 | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        |
| 自由基聚合性化合物        | d-1 | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         | 24         |
| 光自由基聚合起始劑        | e-1 | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        | 2.4        |
| 增感色素             | f-1 | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       |
| 加熱條件             |     | 90℃<br>30分 | 90℃<br>30分 | 90℃<br>30分 | 90℃<br>45分 | 90℃<br>45分 | 90℃<br>45分 | 90℃<br>45分 | 90℃<br>60分 | 90℃<br>30分 | 90℃<br>45分 | 90℃<br>30分 |
| 記錄層的厚度(μm)       |     | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |
| 硬化收縮率(%)         |     | 0.3        | 0.4        | 0.3        | 0.6        | 0.5        | 0.4        | 0.5        | 0.3        | 0.2        | 0.7        | 0.3        |
| M/#(1mm 換算)      |     | 22         | 19         | 27         | 34         | 41         | 38         | 45         | 50         | 15         | 8          | 14         |



【0071】 以下表示表 1 中的化合物。

[陽離子聚合性化合物]

a-1 : 3,4,3',4'-二環氧二環己基

a-2 : 2-乙基己基乙烯醚

[具有含有活性質子的官能基之化合物]

b-1 : 異丙醇

b-2 : 1,3 丁二醇

b-3 : 烯丙醇

b-4 : 聚乙二醇 200

b-5 : 聚乙二醇 400

b-6 : 聚乙二醇 600

b-7 : 新戊二醇

[熱酸產生劑]

c-1 : 三苯基銻鹽(商品名「SANEIDO SI-60L」、三新化學工業股份有限公司製)

[自由基聚合性化合物]

d-1 : 羥乙基化鄰苯基苯酚丙烯酸酯(商品名「A-LEN-10」、新中村化學工業股份有限公司製)

[光自由基聚合起始劑]

e-1 : 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯基酮(商品名「BTTB」、日油股份有限公司製)

[增感色素]

f-1 : 花青苷色素 (3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-5-phenyl-2-benzoxazolinylidene)propenyl]-5-phenylbenzoxazolium

bromide)

產業上之可利用性

【0072】 本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，係在基質形成時，藉由具有含有活性質子的官能基之化合物對在陽離子聚合末端進行反應而引起鏈轉移反應，可使形成三維交聯聚合物基質之聚合物低分子量化。而且同時可提高陽離子硬化性。因此，可形成具有優異的耐濕性、熱安定性、適當的硬度且具有將自由空間細分化的狀態之三維交聯聚合物基質，而且可形成高敏感度且多重記錄特性優異之抑制硬化收縮之體積全像記錄層。因此，藉由使用本發明的體積全像記錄層形成用感光性組成物，可提供一種高記錄容量、高折射率調變且因光照射引起的體積變化少之體積全像記錄媒體。

【符號說明】

無。

1. 一種體積全像記錄層形成用感光性組成物，係含有三維交聯聚合物基質前驅物材料、成分(D)及成分(E)，其中前述三維交聯聚合物基質，係以成分(B)之具有活性質子的官能基與成分(A)中之式(1)所示化合物的脂環環氧基之莫耳比(前者/後者)成為 0.01 至 0.3 的比例含有下述成分(A)、成分(B)、及成分(C)，

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^9 \quad \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \\
 \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{R}^6 \quad \text{R}^7 \quad \text{R}^8
 \end{array}
 \left( \text{X} \right)_n
 \begin{array}{c}
 \text{R}^{17} \quad \text{R}^{18} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^{16} \quad \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^{15} \quad \text{R}^{10} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^{14} \quad \text{R}^{11} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^{13} \quad \text{R}^{12}
 \end{array}
 \quad (1)$$

成分(B)：具有含有活性質子的官能基之化合物，其係選自由甲醇、乙醇、異丙醇、烯丙醇、乙二醇、1,3-丁二醇、丙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、三羥甲基

丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯、乙二醇單烷基醚、二乙二醇單烷基醚、丙二醇單烷基醚、二丙二醇單烷基醚、丁二醇單烷基醚；苯酚、兒茶酚、聯苯酚、雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆、及將內酯系的化合物對此等進行開環加成而得到的寡聚物；及聚乙二醇所組成群組之至少一種的化合物；

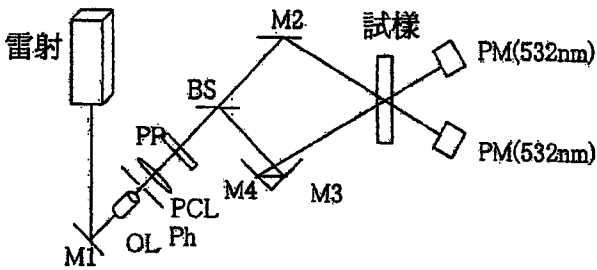
成分(C)：熱酸產生劑；

成分(D)：自由基聚合性化合物；

成分(E)：自由基聚合起始劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物，其中前述成分(A)係進一步含有選自由式(1)所示化合物以外之環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、及乙烯醚化合物所組成群組之至少一種的陽離子聚合性化合物。
3. 一種體積全像記錄媒體，係具備體積全像記錄層，前述全像記錄層係將申請專利範圍第 1 或 2 項所述之體積全像記錄層形成用感光性組成物加熱處理而得，且含有三維交聯聚合物基質、成分(D)之自由基聚合性化合物、及成分(E)之自由基聚合起始劑。

圖式



第1圖