

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5925687号  
(P5925687)

(45) 発行日 平成28年5月25日 (2016. 5. 25)

(24) 登録日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO3H</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>GO3H</b> 1/02
<b>GO2B</b>	<b>5/32</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>GO2B</b> 5/32

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2012-537364 (P2012-537364)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成22年11月2日 (2010. 11. 2)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2013-510335 (P2013-510335A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公表日	平成25年3月21日 (2013. 3. 21)		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/066589		
(87) 国際公開番号	W02011/054793	(74) 代理人	100114188
(87) 国際公開日	平成23年5月12日 (2011. 5. 12)		弁理士 小野 誠
審査請求日	平成25年11月1日 (2013. 11. 1)	(74) 代理人	100119253
(31) 優先権主張番号	09013765.4		弁理士 金山 賢敦
(32) 優先日	平成21年11月3日 (2009. 11. 3)	(74) 代理人	100124855
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 坪倉 道明
		(74) 代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラフィック媒体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホログラフィック媒体の製造方法であって、  
成分として、

A) マトリックスポリマー、  
B) 書込モノマー、  
C) 光開始剤系、  
を含むフォトポリマー処方物  
を供給し、

i i) フォトポリマー処方物を、層として基材フィルムへ塗布し、および

i i i) フォトポリマー処方物を、 $60 < T < 120$  の温度にて基材フィルム上で乾燥  
させ、

TGA95値が、 $> 100$  であり、および温度Tより少なくとも30 高い化合物のみ  
を、フォトポリマー処方物のための成分として選択することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

個々の成分のTGA95値を、各成分の試料の約10mgの量を70μLの容積を有す  
る小アルミニウムパン中へ計量投入し、該小アルミニウムパンを熱天秤の炉へ導入し、試  
料の質量の損失を、開いた小アルミニウムパン中で20K/分の一定炉加熱速度にて計測  
し、炉の出発温度は30 であり、終了温度は600 であり、炉を、決定の間、200  
mL/分窒素流でフラッシュし、試料の最初に計量した量を基準に5重量%の試料の質量

10

20

の損失が生じた温度を、各成分の TGA 95 値として決定することにより決定することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

フォトポリマー処方物を、 $70 < T < 100$  の温度にて乾燥させることを特徴とする、請求項 1 および 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

マトリックスポリマーは、ポリウレタンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

ポリウレタンは、イソシアネート成分 a) およびイソシアネート反応性成分 b) を反応させることにより得られることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

書込モノマーは、アクリレートおよび/またはメタアクリレートであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

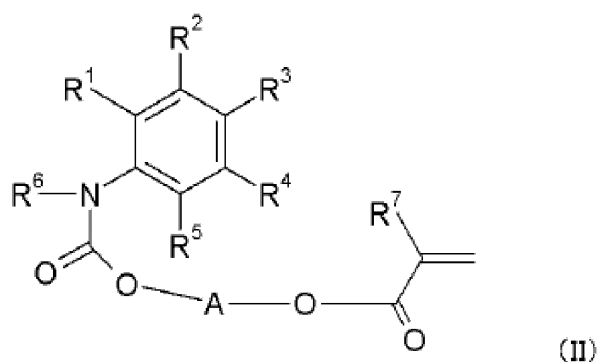
【請求項 7】

単官能性書込モノマーおよび多官能性書込モノマーの組み合わせを、書込モノマーとして用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

単官能性書込モノマーは、一般式 (II) :

【化 1】



〔式中、R1、R2、R3、R4、R5 は、いずれの場合にも互いに独立して、水素またはハロゲン原子または C1 ~ C6 - アルキルトリフルオロメチル基、C1 ~ C6 - アルキルチオ基、C1 ~ C6 - アルキルセレノ基、C1 ~ C6 - アルキルテルロ基または窒素基であり、基 R1、R2、R3、R4、R5 の少なくとも 1 つの置換基は水素ではなく、R6、R7 は、いずれの場合にも単独で、水素または C1 ~ C6 - アルキル基であり、A は、いずれの場合にも 2 ~ 6 個の繰り返し単位をポリマー鎖中に有する飽和または不飽和または直鎖または分枝状 C1 ~ C6 - アルキル基またはポリエチレンオキシド基またはポリプロピレンオキシド基である〕

を有することを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

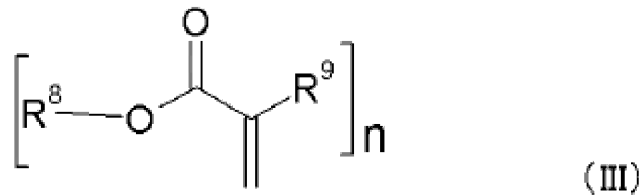
【請求項 9】

前記単官能性書込モノマーは、 $< 0$  のガラス転移温度  $T_g$  および  $405 \text{ nm}$  において  $> 1.50$  の屈折率を有することを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

多官能性書込モノマーは、一般式 (III) :

## 【化 2】



〔式中、 $n$ は 2 であり、 $n$ は 4 であり、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は水素および／または互いに独立して非置換またはヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基である〕

10

を有することを特徴とする、請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の方法。

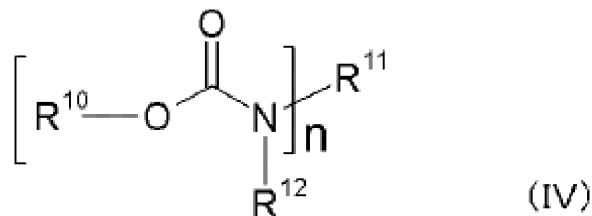
## 【請求項 11】

フォトポリマー処方物は、ウレタンを可塑剤として含有し、該ウレタンは、少なくとも 1 つのフッ素原子により置換されていることを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 12】

可塑剤として、一般式 (IV)：

## 【化 3】



20

〔式中、 $n$ は 1 であり、および  $n$ は 8 であり、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は水素、および／または互いに独立して、非置換またはヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基である〕

30

で示されるウレタンを用いることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

基  $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ の少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つのフッ素原子により置換されていることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

光開始剤系は、アニオン染料、カチオン染料または中性染料および共開始剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

フォトポリマー処方物を、基材フィルムへフィルムとして適用し、該フィルムを、保護フィルムにより覆うことを特徴とする、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ホログラフィック媒体の製造方法および該方法により得られるホログラフィック媒体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

例えばホログラフィック媒体は、特別なフォトポリマー処方物により製造することができる。従って、例えば WO 2008 / 125199 A1 は、ポリウレタン系マトリックス

50

ポリマー、アクリレート系書込 (writing) モノマーおよび光開始剤を含有するフォトポリマー処方物を記載する。フォトポリマー処方物が硬化する場合、書込モノマーおよび光開始剤は、得られるポリウレタンマトリックス中へ間隙を介して等方的分布により組み込まれる。こうして、ホログラムを光への暴露により組み込むことができる媒体が得られる。

#### 【0003】

これは、2つのコヒーレント光源の重ね合わせにより行われ、通常、屈折率の部位変化 (屈折率変調  $n$ ) により描写することができる3次元構造が媒体中に形成される。このような構造は、ホログラムと呼ばれ、回折光学素子と記載することもできる。このようなホログラムにより果たされる光学機能は、光への特定の暴露に依存する。

10

#### 【0004】

フォトポリマー処方物の使用について、フォトポリマーにおける光へのホログラフィック暴露により作られた屈折率変調  $n$  は、重要な役割を果たす。光へのホログラフィック暴露中に、信号光ビームおよび参照光ビームの干渉場 (最も簡単な場合では、2つの平面波の干渉場) は、例えば高屈折アクリレートの局所的な光重合により屈折率格子における干渉場中の高強度の部位において形成される。フォトポリマー (ホログラム) 中の屈折率格子は、信号光ビームの全ての情報を含む。次いで、ホログラムを参照光ビームへのみ暴露することにより、信号を再現 (reconstruct) することができる。この方法により入射参照光の強度に関して再現された信号の強度は、以下、回折効率またはDEと称される。2つの平面波の重なりから形成されるホログラムの最も簡単な場合において、DEは、再現において回折した光の強度と入射参照光および回折光の強度の合計との割合から得られる。DEが高いほど、ホログラムは、信号を一定の明るさで可視化するために必要な参照光の量に対してより効率的である。

20

#### 【0005】

高屈折アクリレートは、低い屈折率を有する領域と高い屈折率を有する領域の間に高い振幅を有する屈折率格子を生成することが可能であり、従って、フォトポリマー処方物における高いDEおよび  $n$  を有するホログラムを可能にする。DEは、 $n$  およびフォトポリマー層厚み  $d$  の積に依存することに注目すべきである。積が大きいくほど、可能なDEは大きくなる (反射ホログラム)。ホログラムが可視的 (再現) になる角度の範囲の幅は、例えば単色光への暴露の場合、層厚み  $d$  にのみ依存する。例えば白色光へのホログラムの暴露の場合、ホログラムの再現へ寄与することができるスペクトル領域の幅も、層厚み  $d$  にのみ依存する。 $d$  が小さいほど、各受容幅は大きくなる。

30

#### 【0006】

容易に目に見える輝くホログラムを製造することが意図される場合、高い  $n$  および小さい厚み  $d$  が、特にDEができるだけ大きくなるように追求されるべきである。これは、 $n$  が大きいほど、輝くホログラムのための層厚み  $d$  を、DEの損失を伴わずに確立するために得られる許容度が大きくなることを意味する。従って、フォトポリマー処方物の最適化における  $n$  の最適化は、極めて重要である (P. Hariharan, Optical Holography, 第2版, Cambridge University Press, 1996年)。

40

#### 【0007】

従って、ホログラフィック媒体の製造に用いるフォトポリマー処方物の組成を変更することにより可能な限り高い  $n$  を実現する試みがなされてきた。しかしながら、実験室での実験により開発されたフォトポリマー処方物は、ホログラフィック媒体の工業的製造について幾つかの場合に重要な問題を伴わずに用いることができないことが見出された。

#### 【0008】

このような工業的製造方法は、例えば未だ公開されていない出願番号09001952.2を有する欧州特許出願に記載されている。この方法では、フォトポリマー処方物は、基材物質へ塗布され、次いで高温にて乾燥される。こうして、フィルムの形態でのホログラフィック媒体が得られる。

50

## 【0009】

実験室での実験により高い  $n$  について最適化されたフォトポリマー処方物を上記の方法に使用する場合、実験質規模で製造された媒体と比較して、意外にも、ホログラムを媒体に記録する場合に実質的に低い  $n$  値を有する媒体が多くの場合に得られる。従って、ホログラフィック媒体の工業的製造のための実験室処方を用いることは、これまで直接的に可能ではなかった。

## 【0010】

ホログラフィック媒体の製造における観測される質量の損失により、製造中に、個々の成分の蒸発が特に乾燥の領域において起こることが明らかに推定される。しかしながら、用いる成分の沸点および蒸気圧を考慮すれば、これらが、各乾燥温度にて、観測される質量の損失の原因、従って実質的に  $n$  値についての理由となることは予想されなかった。

10

## 【0011】

しかしながら、蒸気圧は、ホログラフィック媒体の工業的製造に用いるための成分の適合性を試験することができないパラメーターである。これは、化学化合物の蒸気圧は、どのように純粋物質または物質の混合物がその液体または固体層で熱力学平衡にあるかを記載する物理定数であるからである。しかしながら、動的な系については、蒸気圧は情報を与えない。

## 【0012】

従って、蒸気圧は、例えば連続的に操作される被覆ユニットにおいて用いられる状況を説明しない。ここでは、小さい層厚みで基材フィルムへ広範囲に塗布されたフォトポリマー処方物を、空気循環により乾燥する。従って、熱力学平衡は、これらの条件下で確立されていない。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】国際公開第2008/125199号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願第09001952.2号

## 【非特許文献】

## 【0014】

【非特許文献1】P. Hariharan, 「Optical Holography」、第2版、Cambridge University Press、1996年

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

従って、本発明の課題は、高い  $n$  値を有するホログラフィックメディアを製造することができる（工業的）方法を提供することであった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

上記目的は、

i) 成分として、

40

A) マトリックスポリマー、

B) 書込モノマー、

C) 光開始剤系、

D) 必要に応じて、非光重合性成分、および

E) 必要に応じて触媒、フリーラジカル安定剤、溶媒、添加剤および他の補助剤および/または添加剤

を含むフォトポリマー処方物

を供給し、

ii) フォトポリマー処方物を、フィルムとして基材へ広範囲に塗布し、および

iii) フォトポリマー処方物を、 $60 < T < 120$  の温度にて基材上で乾燥させ、

50

TGA 95 値が、> 100 であり、および温度Tより少なくとも30 高い化合物のみをフォトリソマール処方物のための成分として選択することを特徴とする、ホログラフィックフィルム製造方法により解消される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】得られる蒸気圧曲線を、90～180 の温度範囲において図1に示す。

【図2】図2に示されるように、記載のプロセス工程を組み合わせることにより、フォトリソマール処方物を、移動性基材物質上で高精度の層厚みで塗布し得る。

【図3】図3は、媒体の回折効率（DE）を測定したホログラフィック実験配置を示す。

【図4】図4は、角度離調 に対する、結合波理論に従うブラッグ曲線（波線）、測定回折効率（黒丸）、および透過出力（黒線）のプロットを示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

フォトリソマール処方物中に存在する特定の成分の場合、その蒸気圧は、開放表面についての乾燥工程の間に、処方物からの前記成分の蒸発の虞があるかどうかを試験するのに決定的ではない。むしろ、化学成分の揮発性は、本発明ではTGA 95 値を尺度として決定すべきである。

【0019】

成分のTGA 95 値は、本発明では、各成分について、成分の最初に計量された量を基準に5重量%の質量の損失が生じる温度であると理解される。各成分のTGA 95 値は、

20

【0020】

また、選択基準としてのTGA 95 値の適合性は、以下の実験発見により示される：ホログラフィック媒体の製造に用いる2つの成分、すなわち、成分D2（2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9 - ヘキサデカフルオロノニルブチルカルバメート）および成分D3（2, 2, 2 - トリフルオロエチルヘキサカルバメート）について、蒸気圧は、化学薬品の試験のためのOEC Dガイドライン、No. 104に従って窒素雰囲気下で、Rockによる循環装置中で（沸点上昇計中で等圧的に）決定した。得られる蒸気圧曲線を、90～180 の温度範囲において図1に示す。従って、アントワヌ方程式：

30

【数1】

$$\lg \frac{P^{Sat}}{hPa} = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}C)}$$

の得られるパラメーターは以下の通りである：

【0021】

【表1】

表01：成分D2およびD3の物理データ

例	アントワヌ方程式のパラメーター			80℃における蒸気圧 [hPa]	100℃における蒸気圧 [hPa]	TGA 95 [℃]
	A	B	C			
D2	6.5466	1053.404	42.458	0.13	0.42	111.8
D3	15.6189	2616.075	90.3596	1.30	7.30	72.5

40

【0022】

これは、例えば100 の温度についての平衡蒸気圧がD2およびD3のいずれの成分についても< 10 hPa であり、処方物中の2つの成分が十分に安定性を有するのであることが予想されることを示す。しかしながら、これは事実と異なる。2つの成分D2およびD3についてのTGA 95 値は、観測される挙動により互いに実質的に良好に相関し、

50

2つの化合物が、本発明の方法におけるホログラフィック媒体の製造に適していないことを示す。

【0023】

個々の成分のTGA95値は、特に、各成分の試料の約10mgの量を70μLの容積を有するアルミニウムパン中へ計量投入し、アルミニウムパンを熱天秤、好ましくはMetttler-ToledoからのTG50熱天秤の炉へ導入し、試料の質量の損失を、開いた小アルミニウムパンにおいて20K/分の一定炉加熱速度にて計測し、出発温度は30であり、炉の終了温度は600であり、炉を、決定の間、200mL/分窒素流でフラッシュし、試料の最初に計量した量を基準に5重量%の試料の質量の損失が生じた温度を、各成分のTGA95値として決定することにより決定することができる。

10

【0024】

好ましくは、フォトポリマー処方物は、 $70 < T < 100$  の温度にて乾燥させることができる。

【0025】

用いるマトリックスポリマーは好ましくは、ポリウレタンであってよく、これは特に、イソシアネート成分a)とイソシアネート反応性成分b)とを反応させることにより得られる。

【0026】

イソシアネート成分a)は、好ましくはポリイソシアネートを含む。使用され得るポリイソシアネートは、1分子あたり平均2以上のNCO官能基を有する、それ自体当業者に既知の全ての化合物またはその混合物である。これらは、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式の基礎を有し得る。不飽和基を含有するモノイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートを少量併用してもよい。

20

【0027】

例えばブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタン、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよびこれらの任意の所望の異性体含有量を有する混合物、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、異性体シクロヘキサンジメチレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4'-または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートが適当である。

30

【0028】

また、ウレタン、ウレア、カルボジイミド、アシルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレットジオンおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造を有するモノマージ-またはトリイソシアネートの誘導体の使用も可能である。

【0029】

脂肪族および/または脂環式のジ-またはトリイソシアネートに基づくポリイソシアネートの使用が好ましい。

40

【0030】

特に好ましくは、成分a)のポリイソシアネートは、二量体化またはオリゴマー化された脂肪族および/または脂環式ジ-またはトリイソシアネートである。

【0031】

HDIおよび1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタンまたはその混合物に基づくイソシアヌレート、ウレットジオンおよび/またはイミノオキサジアジンジオンは極めて特に好ましい。

【0032】

50

同様に、ウレタン基、アロファネート基、ビウレット基および/またはアミド基を有するNC O官能性プレポリマーを成分a)として用いることができる。成分a)のプレポリマーは、当業者にそれ自体既知の方法で、モノマー、オリゴマーまたはポリイソシアネートa1)とイソシアネート反応性化合物a2)とを、触媒および溶媒を任意に使用して適当な化学量論により反応させることにより得られる。

#### 【0033】

適当なポリイソシアネートa1)は、当業者に自体既知の全ての脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族ジ-およびトリイソシアネートに基づくポリイソシアネートであり、これらがホスゲンを用いてまたはホスゲンを用いない方法により得られたかは重要ではない。さらに、当業者に自体既知のウレタン、ウレア、カルボジイミド、アシルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、オキサジアジントリオン、ウレットジオンまたはイミノオキサジアジンジオン構造を有するモノマージ-および/またはトリイソシアネートのより高い分子量の引き続きの生成物は、いずれの場合にも個々にまたは互いの任意の所望の混合物として用いることもできる。

#### 【0034】

成分a1)として用いることができる適当なモノマージ-またはトリイソシアネートの例は、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタン、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート(TIN)、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネートである。

#### 【0035】

OH官能性化合物は、プレポリマーを合成するためのイソシアネート反応性成分a2)として好ましく用いる。前記化合物は、成分b)について以下に記載のOH官能性化合物に類似する。

#### 【0036】

アロファネートは、他のプレポリマーまたはオリゴマーと成分a1)との混合物として用いてもよい。この場合、1~3の官能価を有するOH官能性化合物の使用は有利である。単官能性アルコールを用いる場合、3~20個の炭素原子を有する単官能性アルコールが好ましい。

#### 【0037】

プレポリマーの調製のためにアミンを用いることも可能である。例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ジアミノベンゼン、ジアミノビスフェニル、二官能性ポリアミン、例えばJeffamines(登録商標)、10000g/モルまでの数平均モル質量を有するアミン末端ポリマー、またはこれらの互いの任意の所望の混合物は適当である。

#### 【0038】

ビウレット基を含有するプレポリマーの調製のために、過剰のイソシアネートをアミンと反応させ、ビウレット基を形成する。この場合、記載のジ-、トリ-およびポリイソシアネートとの反応のための適当なアミンは、上記の型の全てのオリゴマーまたはポリマーの第1級または第2級2官能性アミンである。これらの例は、脂肪族アミンおよび脂肪族イソシアネート、特にHDIおよびTMDIに基づく脂肪族ビウレットである。

#### 【0039】

好ましいプレポリマーは、200~10000g/モルの数平均モル質量を有する脂肪族イソシアネート官能性化合物およびオリゴマーまたはポリマーのイソシアネート反応性化合物である。

#### 【0040】

上記のプレポリマーは、好ましくは2重量%未満、特に好ましくは1.0重量%未満、極めて特に好ましくは0.5重量%未満の遊離モノマーイソシアネートの残渣含有量を有する。



## 【 0 0 4 1 】

当然のことながら、イソシアネート成分は、記載のプレポリマーの他に比例的に更なるイソシアネート成分を含有し得る。必要に応じて、イソシアネート成分 a ) が、イソシアネート反応性エチレン性不飽和化合物と部分的に反応したイソシアネートを比例的に含有することも可能である。

## 【 0 0 4 2 】

必要に応じて、上記イソシアネート成分 a ) が、被覆技術から当業者に既知のブロック剤と完全にまたは部分的に反応したイソシアネートを完全にまたは比例的に含有することも可能である。ブロック剤の例として次のものが挙げられる：アルコール、ラクタム、オキシム、マロン酸エステル、アルキルアセトアセテート、トリアゾール、フェノール、イミダゾール、ピラゾールおよびアミン、例えばブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、1, 2, 4 - トリアゾール、ジメチル - 1, 2, 4 - トリアゾール、イミダゾール、マロン酸ジエチル、エチルアセトアセテート、アセトンオキシム、3, 5 - ジメチルピラゾール、 $\gamma$  - カプロラクタム、N - tert - ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキシエチルエステルまたはこれらブロック剤の任意の所望の混合物。

10

## 【 0 0 4 3 】

原則として、1分子当たり平均少なくとも1.5個のイソシアネート反応性基を有する全ての多官能性イソシアネート反応性化合物を、成分 b ) として用いることができる。

## 【 0 0 4 4 】

本発明では、イソシアネート反応性基は、好ましくはヒドロキシル基、アミノ基またはチオ基であり、ヒドロキシ化合物は特に好ましい。

20

## 【 0 0 4 5 】

適当な多官能性イソシアネート反応性化合物は、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレートおよび/またはポリウレタンポリオールである。

## 【 0 0 4 6 】

さらに、低分子量を有する、すなわち、500 g / モル未満の分子量を有する、短鎖、すなわち、2 ~ 20 個の炭素原子を含有する脂肪族、芳香脂肪族または脂環式ジ - 、トリ - または多官能性アルコールも、成分 b ) の成分として、多官能性イソシアネート反応性化合物として適当である。

30

## 【 0 0 4 7 】

これらは、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、ジエチルオクタジオールの位置異性体、1, 3 - ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2 - シクロヘキサジオールおよび1, 4 - シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノール A ( 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピオン酸(2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルエステル)であり得る。適当なトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはグリセロールである。適当なより高い官能性のアルコールは、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリスリールまたはソルビトールである。

40

## 【 0 0 4 8 】

適当なポリエステルポリオールは、例えば脂肪族、脂環式または芳香族ジ - またはポリカルボン酸またはその無水物と 2 の OH 官能価を有する多価アルコールとから既知の方法により得られるような直鎖ポリエステルジオールまたは分枝状ポリエステルポリオールである。好ましいポリエステルポリオールは、脂肪族アルコールおよび脂肪族および芳香族酸の混合物に基づき、500 および 10000 g / モルの間の数平均モル質量および 1

50

． 8 および 6 ． 1 の間の官能価を有する。

【 0 0 4 9 】

ポリエステルポリオールは、天然原料、例えばヒマシ油等に基づき得る。ポリエステルポリオールは、好ましくはラクトンまたはラクトン混合物の開環ラクトン重合による付加反応により得られるようなラクトン、例えばブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよび／またはメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等と、ヒドロキシ官能性化合物、例えば 2 の OH 官能価を有する多価アルコールまたは上記種類の 1 ． 8 を越える官能価を有するポリオール等とのホモ-またはコポリマーに基づくことも可能である。

【 0 0 5 0 】

本発明では、スターターとして用いるポリオールの例は、1 ． 8 ~ 3 ． 1 の官能価および 2 0 0 ~ 4 0 0 0 g / モルの数平均モル質量を有するポリエーテルポリオールであり、1 ． 9 ~ 2 ． 2 の官能価および 5 0 0 ~ 2 0 0 0 g / モルの数平均モル質量を有するポリ(テトラヒドロフラン)が好ましい。付加物がブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよび／またはメチル- $\epsilon$ -カプロラクトンである場合、 $\epsilon$ -カプロラクトンが特に好ましい。

10

【 0 0 5 1 】

適当なポリカーボネートポリオールは、有機カーボネートまたはホスゲンとジオールまたはジオール混合物との反応により、自体既知の方法により得られる。

【 0 0 5 2 】

適当な有機カーボネートは、ジメチル、ジエチルおよびジフェニルカーボネートである。

20

【 0 0 5 3 】

適当なジオールまたは混合物は、ポリオールセグメントに記載の、2 の OH 官能価を有する多価アルコール、好ましくは 1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールおよび／または 3 - メチルペンタンジオールを含み、またはポリエステルポリオールは、ポリカーボネートポリオールへ変換することができる。

【 0 0 5 4 】

適当なポリエーテルポリオールは、環式エーテルと OH - または NH - 官能性スターター分子との重付加物であり、重付加物は、必要に応じてブロック構造を有する。

【 0 0 5 5 】

適当な環式エーテルは、例えばスチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリンおよびこれらの任意の所望の混合物である。

30

【 0 0 5 6 】

用い得るスターターは、ポリエステルポリオールに記載の 2 の OH 官能価を有する多価アルコールおよび第 1 級アミンまたは第 2 級アミノおよびアミノアルコールである。

【 0 0 5 7 】

好ましいポリエーテルポリオールは、専らプロピレンオキシドのみに基づく上記の型のポリエーテルポリオールまたはプロピレンオキシドと更なる 1 - アルキレンオキシドとに基づくランダムまたはブロックコポリマーであり、1 - アルキレンオキシドの割合は 8 0 重量%以下である。プロピレンオキシドホモポリマーおよびオキシエチレン、オキシプロピレンおよび／またはオキシブチレン単位を有するランダムまたはブロックコポリマーは特に好ましく、オキシプロピレン単位の割合は、全オキシエチレンの全量を基準に少なくとも 2 0 重量%、好ましくは少なくとも 4 5 重量%を占める。本発明では、オキシプロピレンおよびオキシブチレンは、全ての各直鎖および分枝状 C 3 - および C 4 - 異性体を含む。

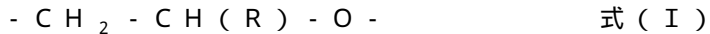
40

【 0 0 5 8 】

好ましく用いる特別なポリエーテルポリオールは、 $i = 1 \sim 10$  および  $n = 2 \sim 8$  および 1 5 0 0 g / モルを越える数平均分子量を有する型  $Y(X_i - H)_n$  のヒドロキシ官能性マルチブロックコポリマーを含むイソシアネート反応性成分から構成されるポリエーテ

50

ルポリオールであり、セグメントX<sub>i</sub>はそれぞれ、式(Ⅰ)：



〔式中、Rは、水素、置換されていてよい、またはヘテロ原子(例えばエーテル酸素等)により中断されていてよいアルキル基またはアリール基である〕

で示されるオキシアルキレン単位から構成され、Yは、基礎となるスターターであり、セグメントX<sub>i</sub>の割合は、セグメントX<sub>i</sub>およびYの全量を基準に少なくとも50重量%を占める。

#### 【0059】

式(Ⅰ)では、Rは、好ましくは水素、メチル基、ブチル基、ヘキシル基またはオクチル基またはエーテル基を含有するアルキル基である。好ましいエーテル基を含有するアルキル基は、オキシアルキレン単位に基づくエーテル基を含有するアルキル基である。

#### 【0060】

マルチブロックコポリマーY(X<sub>i</sub>-H)<sub>n</sub>は、好ましくは1200g/モルを越え、特に好ましくは1950g/モルを越えるが、好ましくは12000g/モル以下、特に好ましくは8000g/モル以下の数平均分子量を有する。

#### 【0061】

好ましく使用される構造：Y(X<sub>i</sub>-H)<sub>n</sub>のブロックコポリマーは、50重量%を越える上記ブロックX<sub>i</sub>から構成され、1200g/モルを越える総数平均モル質量を有する。

#### 【0062】

マトリックスポリマーの製造における成分a)およびb)の好ましい組み合わせは、以下のものである：

A) イソシアヌレート、ウレットジオン、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはHDIに基づく他のオリゴマーとの組み合わせにおいて、ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよび/またはメチル- $\epsilon$ -カプロラクトンと1.8~3.1および200~4000g/モルの数平均モル質量を有するポリエーテルポリオールとの付加物。特に好ましくは、HDIに基づくオリゴマー、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオンとの組み合わせにおいて、 $\epsilon$ -カプロラクトンと1.9~2.2および500~2000g/モル(特に600~1400g/モル)の数平均モル質量を有するポリ(テトラヒドロフラン)との付加物(その数平均全モル質量は800~4500g/モル、特に1000~3000g/モルである)。

#### 【0063】

B) 200~6000g/モルの数平均モル質量を有する脂肪族イソシアネート官能性化合物およびオリゴマーまたはポリマーイソシアネート反応性化合物から得られたウレタン、アロファネートまたはピウレットと組み合わせて、専らプロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドに基づく(エチレンオキシドの割合が60重量%以下である)500~8500g/モルおよび1.8~3.2のOH官能価を有するポリエーテルポリオール。HDIまたはTMDIから得られたアロファネートとの組み合わせにおいて、1800~4500g/モルおよび1.9~2.2のOH官能価を有するプロピレンオキシドホモポリマーおよび200~2100g/モルの数平均モル質量を有する2官能性ポリエーテルポリオール(特にポリプロピレングリコール)が特に好ましい。

#### 【0064】

C) 200~6000g/モルの数平均モル質量を有する脂肪族イソシアネート官能性化合物およびオリゴマーまたはポリマーイソシアネート反応性化合物から得られたウレタン、アロファネートまたはピウレットとの組み合わせにおいて、またはHDIに基づくイソシアヌレート、ウレットジオン、イミノオキサジアジンジオンおよび/または他のオリゴマーとの組み合わせにおいて、式(Ⅰ)(式中、Yがいずれの場合にも1.8~3.1のOH官能価および400~2000g/モルの数平均モル質量を有する純粋な脂肪族ポリカーボネートポリオールまたはテトラヒドロフランであり、nは2、iは1または2であり、RはメチルまたはHである)で示される、1950~9000g/モル、好ましくは

1950～6000 g / モルの全数平均モル質量を有するポリエーテルブロックまたはマルチブロックコポリマー。HDIまたはTMDIおよび200～2100 g / モルの数平均モル質量を有する2官能性ポリエーテルポリオール（特にポリプロピレングリコール）から得られたアロファネートとの組み合わせにおいて、脂肪族ジアミンまたはポリアミンおよび脂肪族ジイソシアネート、特にHDIおよびTMDIに基づく200～1400 g / モルの数平均モル質量を有するピウレット（特に2官能性脂肪族イソシアネートの他のオリゴマーとの混合物として）との組み合わせにおいて、HDIまたはTMDIから得られ、ブチロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトンおよび/またはメチル- $\gamma$ -カプロラクトン（特に $\gamma$ -カプロラクトン）と脂肪族、芳香脂肪族または脂環式ジ-、トリ-または多官能性アルコールとの付加物に基づく、200～3000 g / モル、特に好ましくは1000～2000 g / モルの数平均モル質量を有するウレタン（特に2官能性脂肪族イソシアネートの他のオリゴマーとの混合物として）との組み合わせにおいて、またはイソシアヌレート、HDIに基づくイミノオキサジアジンジオンおよび/または他のオリゴマーとの組み合わせにおいて、式(I)〔式中、Yは、1.8～2.2のOH官能価および600～1400 g / モル（1,4-ブタンジオールおよび/または1,6-ヘキサジオールとジメチルまたはジエチルカーボネートに基づく純粋な脂肪族ポリカーボネートポリオールまたは特に1000 g / モルまで）で示される数平均モル質量を有するテトラヒドロフランのポリマーであり、nは2、iは1または2であり、RはメチルまたはHである〕で示されるポリエーテルブロックまたはマルチブロックコポリマーが特に好ましい。

#### 【0065】

化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物反応と重合により反応する基（放射線硬化性基）を有し、NCO基を含まない1以上の異なった化合物を、成分B）として用いる。書込モノマーアクリレートおよび/またはメタクリレートが好ましい。

#### 【0066】

成分B）では、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体のような化合物、例えばアクリレート、メタクリレート、マレエート、フマレート、マレイミド、アクリルアミド、さらにはビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテル等およびジシクロペンタジエニル単位およびオレフィン性不飽和化合物、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなど、オレフィン、例えば1-オクテンおよび/または1-デセン、ビニルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸を含む化合物を用いることができる。アクリレートおよびメタクリレートが好ましい。

#### 【0067】

一般に、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルをアクリレートまたはメタクリレートと称する。用いることができるアクリレートおよびメタクリレートの例は、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸p-クロロフェニル、メタクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸p-プロモフェニル、メタクリル酸p-プロモフェニル、アクリル酸2,4,6-トリクロロフェニル、メタクリル酸2,4,6-トリクロロフェニル、アクリル酸2,4,6-トリプロモフェニル、メタクリル酸2,4,6-トリプロモフェニル、アクリル酸ペンタクロロフェニル、メタクリル酸ペンタクロロフェニル、アクリル酸ペンタプロモフェニル、メタクリル酸ペンタプロモフェニル、アクリル酸ペンタプロモベンジル、メタクリル酸ペンタプロモベンジル、アクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシエトキシエチル、メタクリル酸フェノキシエトキシエチル、アクリル酸2-ナフチル、メタクリル酸2-ナフチル、アクリル酸1,4-ビス(2-チオナフチル)-2-ブチル、メタクリル酸1,4-ビス(2-チ

10

20

30

40

50

オナフチル) - 2 - ブチル、プロパン - 2 , 2 - ジイルビス [ ( 2 , 6 - ジブromo - 4 , 1 - フェニレン ) オキシ ( 2 - { [ 3 , 3 , 3 - トリス ( 4 - クロロフェニル ) プロパノイル ] オキシ } プロパン - 3 , 1 - ジイル ) オキシエタン - 2 , 1 - ジイル ] ジアクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、ビスフェノール A ジメタクリレート、テトラブromoビスフェノール A ジアクリレート、テトラブromoビスフェノール A ジメタクリレートおよびそのエトキシ化類似化合物、アクリル酸 N - カルバゾリルが挙げられるが、使用され得るアクリレートおよびメタクリレートの抜粋である。

【 0 0 6 8 】

もちろん、ウレタンアクリレートも成分 B ) として使用し得る。ウレタンアクリレートは、少なくとも 1 つのアクリレート基を有し、さらに、少なくとも 1 つのウレタン結合を有する化合物を意味すると理解される。かかる化合物は、ヒドロキシ官能性アクリレートをイソシアネート官能性化合物と反応させることにより得られることが知られている。

【 0 0 6 9 】

1 . 4 5 0 を越える屈折率  $n_D^{20}$  ( 4 0 5 nm の波長にて測定 ) を有するアクリレートおよびメタクリレートを好ましく用いる。少なくとも芳香族単位を含有し、および 1 . 5 0 0 を越える屈折率  $n_D^{20}$  ( 4 0 5 nm の波長にて測定 ) を有するアクリレートを特に好ましく用いる。ビスフェノール A またはその誘導体に基づくアクリレートおよびメタクリレートおよびヒドロキシ基を含有するアクリレートおよびメタクリレートは、特に適当な例として挙げられる。

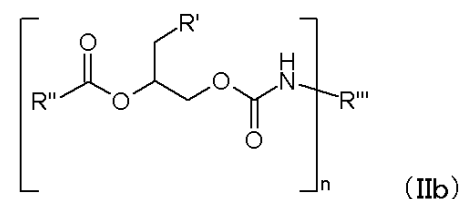
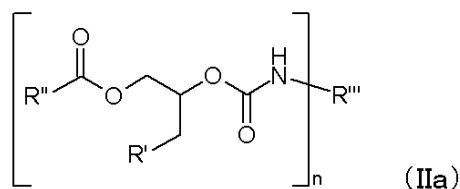
【 0 0 7 0 】

成分 B ) として用いるウレタンアクリレートおよび / またはウレタンメタクリレートの実施例は、芳香族トリイソシアネート ( 極めて特に好ましくはトリス ( 4 - フェニルイソシアナト ) チオホスフェート、または芳香族ジイソシアネートのトリマー、例えばトルエンジイソシアネート等 ) とヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートとの付加物、3 - チオメチルフェニルイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよび不飽和グリシジルエーテルアクリレートウレタン ( 出願 WO 2 0 0 8 / 1 2 5 2 2 9 A 1 および未公開出願 E P 0 9 0 0 9 6 5 1 . 2 に記載 ) との付加物またはこれらの互いの任意の所望の混合物である。

【 0 0 7 1 】

さらに、書込モノマーとしてのグリシジルエーテルアクリレートウレタンの使用は好ましい。これらは、一般式 ( I I a ) または ( I I b ) :

【 化 1 】



[ 式中、

n は、2 ~ 6 の自然数であり、

R' は、芳香族基を含有し、4 ~ 36 個の炭素原子を有するモノ - または多核有機基であり、

R'' は、3 ~ 30 個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和基であり、および

10

20

30

40

50

$R'''$  は、脂肪族または芳香族ジ - またはポリイソシアネートから誘導され、2 ~ 30 個の炭素原子を有する有機基である]

または ( I I a ) および ( I I b ) の混合物に適合する。

【 0 0 7 2 】

式 I I a または I I b で示される不飽和グリシジルエーテルアクリレートウレタンは、2 段階合成により製造することができる。第 1 反応では、不飽和カルボン酸をエポキシドと反応させ、2 つのアルコールの混合物を形成する。当然ながら、この反応工程において、不飽和エポキシドと任意の所望のカルボン酸を反応させて類似中間体を与えることも可能である。第 2 反応工程では、このアルコール混合物を、官能価  $n$  のジ - またはポリイソシアネート  $R'''$  (  $NCO$  ) <sub>$n$</sub>  によりウレタン化して、グリシジルエーテルアクリレートウレタンを与える ( 未公開出願 E P 0 9 0 0 2 1 8 0 . 9 に記載 ) 。メタクリル酸およびアクリル酸またはこれらの誘導体または芳香族カルボン酸を、不飽和エポキシドとの反応に好ましく使用し、芳香族または不飽和エポキシド、例えばフェニル、ジブロモフェニル、ナフチルまたはピフェニルグリシジルエーテルまたはグリシジル ( メタ ) アクリレート等をエポキシドとして使用し、およびトルエンジイソシアネート ( T D I ) 、ヘキサメチレンジイソシアネート ( H D I ) またはトリイソシアナトノナン ( T I N ) をイソシアネート成分として好ましく用いる。

【 0 0 7 3 】

極めて特に好ましい実施態様では、( アクリル酸、ピフェニルグリシジルエーテルおよび T D I ) 、( アクリル酸、フェニルグリシジルエーテルおよび T D I ) および ( アクリル酸、ピフェニルグリシジルエーテルおよび H D I ) の組み合わせを用いる。

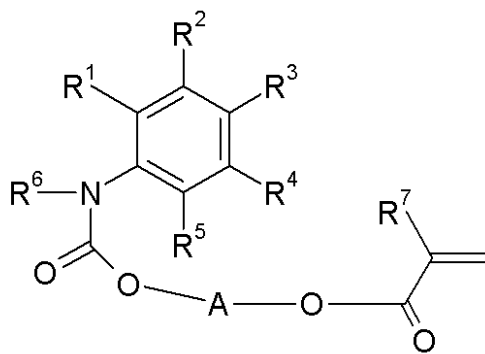
【 0 0 7 4 】

更なる好ましい実施態様は、書込モノマーとして、単官能性および多官能性書込モノマーの組み合わせを用いる。

【 0 0 7 5 】

単官能性書込モノマーは、特に一般式 ( I I ) :

【 化 2 】



(II)

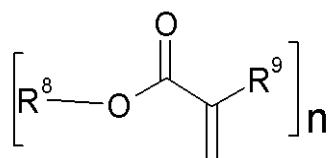
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は、いずれの場合にも互いに独立して、水素またはハロゲン原子または C 1 ~ C 6 - アルキルトリフルオロメチル基、C 1 ~ C 6 - アルキルチオ基、C 1 ~ C 6 - アルキルセレノ基、C 1 ~ C 6 - アルキルテル口基または窒素基であり、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  の少なくとも 1 つの置換基は水素ではなく、 $R^6$ 、 $R^7$  は、いずれの場合にも単独で、水素または C 1 ~ C 6 - アルキル基であり、A は、いずれの場合にも 2 ~ 6 個の繰り返し単位をポリマー鎖中に有する飽和または不飽和または直鎖または分枝状 C 1 ~ C 6 - アルキル基またはポリエチレンオキシド基またはポリプロピレンオキシド基である ]

を有し得、および単官能性書込モノマーは好ましくは、 $< 0$  のガラス転移温度  $T_g$  および好ましくは 405 nm にて  $> 1.50$  の屈折率を有する。

【 0 0 7 6 】

多官能性書込モノマーは、特に一般式 ( I I I )

## 【化 3】



(III)

〔式中、 $n$ は 2 であり、 $n$ は 4 であり、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は水素および/または互いに独立して、非置換または必要に応じてヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基である〕

を有し得る。さらに多官能性書込モノマーは好ましくは、 $> 1.50$ の屈折率を  $405 \text{ nm}$ にて有し得る。

## 【0077】

1 以上の光開始剤を成分 C) として用いる。用いる光開始剤系は好ましくは、アニオン染料、カチオン染料または中性染料および共開始剤を含んでよい。これらの例は、テトラブチルアンモニウムトリフェニルヘキシルボレート、テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート、テトラブチルアンモニウムトリナフチルブチルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス(4-tert-ブチル)フェニルブチルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス(3-フルオロフェニル)ヘキシルボレートおよびテトラブチルアンモニウムトリス(3-クロロ-4-メチルフェニル)ヘキシルボレートと、染料、例えばアストラゾンオレンジ G、メチレンブルー、新メチレンブルー、アズール A、ピリリウム I、サフラニン O、シアニン、ガロシアニン、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、エチルバイオレットおよびチオニン等との混合物である。

## 【0078】

成分 E) としてのフォトポリマー処方物の更なる成分は、次のものであってよい：フリーラジカル安定剤、必要に応じて触媒または他の補助剤および添加剤。

## 【0079】

例えば、「Methoden der organischen Chemie (Methods of Organic Chemistry)」(Houben-Weyl)、第4版、第XIV/1巻、第433頁など、Georg Thieme Verlag、シュツットガルト、1961年に記載の開始剤および補助剤は、フリーラジカル安定剤の適当な例である。好適な物質の種類は、例えばフェノール(例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等)、クレゾール、ヒドロキノン、ベンジルアルコール(例えばベンズヒドロール等)、また任意にキノン(例えば2,5-ジ-tert-ブチルキノン等)、また、任意に芳香族アミン(例えばジイソプロピルアミンもしくはフェノチアジン等)である。

## 【0080】

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、p-メトキシフェノール、2-メトキシ-p-ヒドロキノンおよびベンズヒドロールが好ましい。

## 【0081】

1 種類以上の触媒を、必要に応じて使用し得る。これは、ウレタン形成を促進させるための触媒である。この目的のための既知触媒は、例えばオクタン酸スズ、オクタン酸亜鉛、ジブチルスズジラウレート、ジメチルビス[(1-オキソネオデシル)オキシ]スタナン、ジメチルスズジカルボキシレート、ジルコニウムビス(エチルヘキサノエート)、ジルコニウムアセチルアセトネートまたは第3級アミン、例えば1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデカン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1-メチル-2H-ピリミド(1,2-a)ピリミジンである。

## 【0082】

ジブチルスズジラウレート、ジメチルビス[(1-オキソネオデシル)オキシ]スタナン、ジメチルスズジカルボキシレート、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタ

10

20

30

40

50

ン、ジアザピシクロノナン、ジアザピシクロウンデカン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1 - メチル - 2 H - ピリミド ( 1, 2 - a ) ピリミジンが好ましい。

【0083】

もちろん、任意に、さらなる補助物質または添加剤を使用することが可能である。これは、例えばコーティング技術の分野において従来使用される添加剤、例えば溶媒、可塑剤、均染剤または接着促進剤であり得る。また、1種類の複数の添加剤を同時に使用することも有利であり得る。もちろん、複数の種類の複数の添加剤を使用することも有利であり得る。

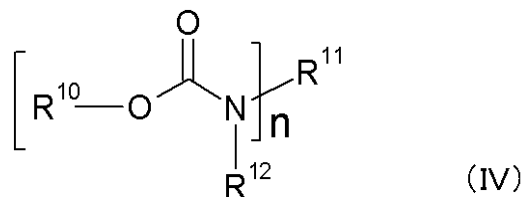
【0084】

好ましくは、フォトポリマー処方物が、光重合性添加剤 ( 成分 D ) を特に含有しないことが望ましい。添加剤は、特にウレタンおよび / またはフッ素化ウレタンであり得る。

【0085】

好ましくは、ウレタンは、一般式 ( I V ) :

【化4】



〔式中、nは 1であり、およびnは 8であり、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素、および / または互いに独立して、非置換またはヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基であり、好ましくは、基R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の少なくとも1つは、少なくとも1つのフッ素原子により置換され、特に好ましくは、R<sup>10</sup>は、少なくとも1つのフッ素原子を有する有機基である〕を有してよい。

【0086】

フルオロウレタンは、10 ~ 80重量%のフッ素、好ましくは13 ~ 70重量%のフッ素、特に好ましくは17.5 ~ 65重量%のフッ素含有量を有し得る。

【0087】

フォトポリマー処方物を含むフィルムは、基材フィルムへ、例えばロール被覆ユニットにより適用することができる。

【0088】

これは、当業者に既知の積極的計量ポンプ、真空液化器 ( vacuum devolatilizer )、ろ板、静的ミキサー、スロットノズルおよび種々のナイフコーティング系、単一ロール巻出機、乾燥機、乾燥積層装置および単一ロール巻出装置を用いる異なった方法の組み合わせにより行うことができる。特に、例えばスロットノズルおよびナイフコーティング系を有する被覆装置は、液体フォトポリマー処方物の移動する基材物質への適用に適しており、適用された層厚みの高精度により優れている。

【0089】

好ましい実施態様では、基材フィルムを被覆するための方法は、上記フォトポリマー処方物の処理のための以下の個々の工程を含む：

I . まず、必要に応じて1以上の成分B)、C)、D)およびE)と混合した成分a)の輸送および計量、および次に、これとは別に、必要に応じて1以上の成分B)、C)、D)およびE)と混合した成分b)の輸送および計量、

II . I)に従って輸送、計量および必要に応じて予備混合した流れの脱蔵 ( devolatilization )、

III . II)に従って得られた混合物のろ過、

IV . III)に従って得られた混合物の均質化、

10

20

30

40

50



V. 基材フィルムの巻き出しおよび予備処理、  
 VI. 基材フィルムの、工程IV)に従って得られた混合物での被覆、  
 VII. VII)に従って被覆されたフィルムの乾燥、  
 VIII. VIII)に従って得られた被覆フィルムの積層、  
 IX. VIII)に従って得られた積層フィルムの巻き取り

#### 【0090】

特に好ましい実施態様では、出発物質の計量は、ギアポンプによりまたは偏心スクリーポンプにより行う。遠心分離液化器を、出発物質の液化に使用し、ろ板をろ過に用いる。個々の成分の混合を、静的ミキサーにより適切に設計された混合形状、例えば長さおよび直径で行う。好ましく用いる被覆ユニットは、スロットダイである。被覆物質は、空気乾燥器より所望の空気温度および含水量で所定の時間、乾燥させる。

10

#### 【0091】

図1は、被覆物質の予備処理(1~5)、基材物質の概略的経路(8+9)、基材物質(6)への適用のための被覆装置(6)および引き続きの乾燥工程(7)の配置を含む典型的な被覆ユニットの概略的構成を示す。

#### 【0092】

図2では、参照数字は、以下の成分を示す：

- 1 貯蔵容器
- 2 計量装置
- 3 真空液化器
- 4 フィルター
- 5 静的ミキサー
- 6 被覆装置
- 7 乾燥器
- 8 ウェブ経路
- 9 生成物積層

20

#### 【0093】

図2に示されるように、記載のプロセス工程を組み合わせることにより、フォトポリマー処方物を、移動性基材物質上で高精度の層厚みで塗布し得る。

#### 【0094】

更なる好ましい実施態様によれば、ホログラフィック媒体は、1以上のフィルム、1以上のフォトポリマー層および1以上の保護フィルムから任意の所望の配置において構成され得るフィルム複合材料であり得る。

30

#### 【0095】

基材層の好ましい材料または複合材料は、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、水和セルロース、硝酸セルロース、シクロオレフィンポリマー、ポリスチレン、ポリエポキシド、ポリスルホン、三酢酸セルロース(CTA)、ポリアミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールまたはポリジシクロペンタジエンまたはその混合物をベースとするものである。さらに、複合材料、例えばフィルムの積層体または共押出体等は、基材フィルムとして用いることができる。複合材料の例は、構成A/B、A/B/AまたはA/B/Cの1つに従う構造を有するデュプレックスおよびトリプレックスフィルム、例えばPC/PET、PET/PC/PETおよびPC/TPU(TPU=熱可塑性ポリウレタン)等である。PCおよびPETは、基材フィルムとして特に好ましく用いる。

40

#### 【0096】

複合材料は、構成成分に加えて、汚れおよび環境による影響から保護するために、フォトポリマー層上に1つ以上のカバー層を有することができる。プラスチックフィルムまたはフィルム複合材料系だけでなく、クリアコートも、この目的に使用することができる。

#### 【0097】

50

さらに、更なる保護層、例えば基材フィルムの裏張りを用い得る。

【0098】

さらに、本発明は、本発明による方法により得られるホログラフィック媒体に関する。

【実施例】

【0099】

以下の実施例は、本発明を説明するために働く。特記のない限り、全ての記載の割合は、重量%に基づく。

【0100】

用いた記号表示は以下の通りである：

フォトリマー処方物は、以下のものを含む：

・3次元架橋マトリックスポリマーA)。特に好ましくは、3次元有機架橋ポリマーは、前駆体として、

・イソシアネート成分a)

・およびイソシアネート反応性成分b)

から構成され、

・通常、溶液中で添加する触媒成分E)を用いて架橋させる。

・化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合により反応する基(放射線硬化性基)を有し、上記マトリックス中で溶解または分配されるモノマーB)。

・少なくとも1つの光開始剤系C)。

・必要に応じて非光重合性成分D)。

必要に応じて触媒、フリーラジカル安定剤、溶媒、添加剤および他の助剤および/または添加剤E)。

【0101】

出発物質

用いたイソシアネート(成分a)

イソシアネート成分1(成分a1)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の実験生成物、ヘキサンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イミノオキサジアジンジオンの割合少なくとも30%、NCO含量:23.5%である。

【0102】

イソシアネート成分2(成分a2)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の実験生成物、約280g/モルの数平均モル質量、NCO含有量:16.5~17.3%を有するポリプロピレングリコールについてのヘキサンジイソシアネートの完全アロファネートである。

【0103】

イソシアネート成分3(成分a3)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の市販生成物、29.4モル%のHDIに基づくイソシアヌレートと70.6モル%のHDIでの650g/モルの数平均モル質量を有するポリ(-カプロラクトン)のウレタンとの混合物、NCO含量10.5~11.5%である

【0104】

用いたイソシアネート反応性成分(成分b)

ポリオール1(成分b1)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

【0105】

ポリオール2(成分b2)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

【0106】

ポリオール3(成分b3)は、Bayer Material Science AG(レーバークーゼン、独国)の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

## 【0107】

Terathene (登録商標) 650 は、BASF SE (ルートウィヒスハーフェン、独国) の市販生成物 (650 g / モルのモル質量を有するポリTHF) である。

## 【0108】

用いた放射線硬化性化合物 (成分 B)

アクリレート 1 (成分 B 1) は、Bayer Material Science AG (レーバークーゼン、独国) の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

## 【0109】

アクリレート 2 (成分 B 2) は、Bayer Material Science AG (レーバークーゼン、独国) の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

10

## 【0110】

アクリレート 3 (成分 B 3) は、Bayer Material Science AG (レーバークーゼン、独国) の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

## 【0111】

用いた光開始剤系の成分 (成分 C)

共開始剤 1 テトラブチルアンモニウムトリス (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) (ヘキシル) ボレート、[1147315 11 4] は、Ciba Inc. (バーゼル、スイス) により製造された実験生成物である。

## 【0112】

染料 1 は、新メチレンブルー (CAS 1934 - 16 - 3) であり、SIGMA - ALDRICH CHEMIE GmbH (シュテンハイム、独国) から得られた。

20

## 【0113】

染料 2 は、サフラニン O (CAS 477 - 73 - 6) であり、SIGMA - ALDRICH CHEMIE GmbH (シュテンハイム、独国) から得られた。

## 【0114】

染料 3 は、エチルバイオレット (CAS 2390 - 59 - 2) であり、SIGMA - ALDRICH CHEMIE GmbH (シュテンハイム、独国) から得られた。

## 【0115】

染料 4 は、アストラゾンオレンジ G (CAS 3056 - 93 - 7) であり、SIGMA - ALDRICH CHEMIE GmbH (シュテンハイム、独国) から得られた。

30

## 【0116】

用いた非光重合性成分 (成分 D)

非光重合性成分 (成分 D 1 ~ D 10) は、Bayer Material Science AG (レーバークーゼン、独国) の実験生成物であり、その製法は、以下に記載する。

## 【0117】

用いた触媒 (成分 E)

触媒 1 (成分 E 1) : ウレタン化触媒、ジメチルビス [(1 - オキシネオデシル) オキシ] スタンナン、Momentive Performance Chemicals (ウィルトン、コネチカット州、米国) の市販生成物 (N - エチルピロリドン中 10 % 濃度溶液として用いた)

40

## 【0118】

用いた補助剤および添加剤 (成分 E)

BYK (登録商標) 310 : BYK - Chemie GmbH (バーゼル、独国) のシリコーン系表面添加剤 (成分 E 2) (キシレン中 25 % 濃度溶液)

## 【0119】

DMC 触媒 : EP - A 700949 に記載の方法により得られるヘキサシアノコバルト酸亜鉛 (III) に基づく複金属シアン化物触媒。

## 【0120】

Irganox 1076 は、オクタデシル 3, 5 - ジ - (tert) - ブチル - 4 - ヒ

50

ドロキシヒドロシナメート (CAS 2082-79-3) である。

【0121】

測定の方法：

記載のOH価は、DIN 53240-2に従って決定した。

【0122】

記載のNCO値(イソシアネート含有量)は、DIN EN ISO 11909に従って決定した。

【0123】

粘度の決定のために、調査すべき成分または混合物を、レオメーターのコーンオンプレート測定系 (Anton Paar Physica Model MCR 51) 中で

10

- ・測定体：コーンCP 25、 $d = 25\text{ mm}$ 、角度 = 1度
- ・コーンおよびプレート間の距離としての測定ギャップ：0.047 mm
- ・測定の継続時間：10秒
- ・250 1/秒のせん断速度での粘度の決定

【0124】

TGA95値の決定

各成分のTGA95値は、各成分の試料の約10 mgの量を70  $\mu\text{L}$ の容積を有するアルミニウムパン中へ計量投入し、小アルミニウムパンを熱天秤、好ましくはMettler-ToledoからのTG50熱天秤の炉へ導入し、試料の質量の損失を、開いた小アルミニウムパンにおいて20 K/分の一定炉加熱速度にて計測し、炉の出発温度は30

20

であり、終了温度は600 であり、炉は、決定の間、200 mL/分窒素流でフラッシュし、最初に計量した試料の量を基準に5重量%の試料の質量の損失が生じた温度を、各成分のTGA95値として決定することにより決定することができる。

【0125】

反射配置での2ビーム干渉によるホログラフィック媒体のホログラフィック特性DEおよびnの測定

ホログラフィック性能を測定するために、ホログラフィックフィルムの保護フィルムを剥がし、ホログラフィックフィルムをフォトリソ側面に、長さおよび幅が適当である1 mm厚ガラス板上へゴムローラーを用いて穏やかな圧力で積層する。このガラスおよびフォトリソを含むサンドイッチを用いて、ホログラフィック性能パラメーターDEおよびnを決定することができる。

30

【0126】

He-Neレーザー(放射波長633 nm)のビームを、空間フィルター(SF)および視準レンズ(CL)により平行な均一ビームに変換した。信号および参照ビームの最終横断面を、虹彩絞り(I)によって固定した。虹彩絞り開口部の直径は0.4 cmである。偏光依存性ビームスプリッター(PBS)が、レーザービームを2つの可干渉性(コヒーレント)の同一偏光ビームに分割する。2プレートによって、参照ビームの出力を0.5 mWに調節し、信号ビームの出力を0.65 mWに調節した。これらの出力を、試料を除去して半導体検出器(D)で決定した。参照ビームの入射の角( $\theta_0$ )は21.8

40

度であり、信号ビームの入射の角( $\theta_0$ )は41.8度である。角度は、ビーム方向に垂直な方向な試料から出発して計測する。従って、図3によれば、 $\theta_0$ は負号を有し、 $\theta_0$ は正号を有する。試料(媒体)の位置において、2つの重なりビームの干渉場は、試料に入射した2つのビームの角2等分線に垂直である明暗ストリップの格子(反射ホログラム)を作った。媒体中のストリップ間隔(格子周期とも称される)は約225 nmであった(媒体の屈折率は約1.504であると仮定される)。

【0127】

図3は、媒体の回折効率(DE)を測定したホログラフィック実験配置を示す。

【0128】

以下のようにして、ホログラムを媒体中に書き込んだ。

50

- ・暴露時間  $t$  の間、両シャッター (  $S$  ) を開いた。
- ・次いで、シャッター (  $S$  ) を閉じて、媒体のなお未重合の書込みモノマーを 5 分間拡散させた。

## 【 0 1 2 9 】

記録ホログラムを以下のようにして読み取った。信号ビームのシャッターは閉じたままであった。参照ビームのシャッターを開いた。参照ビームの虹彩絞りを、 $< 1 \text{ mm}$  の直径にまで閉じた。これにより、媒体の回転の全角度 ( ) に対して、ビームが、常に完全に、予め記録したホログラム中に存在することを確保した。ターンテーブルは、コンピューター制御下で 最小 ~ 最大の角度範囲を角度のステップ幅  $0.05$  度で変換した。は、試料からターンテーブルの参照方向へ垂直に計測する。ターンテーブルの参照方向は、ホログラムの記録中に、参照ビームおよび信号ビームの入射の角度が等しい大きさ、すなわち  $\theta_0 = -31.8$  度および  $\theta_0 = 31.8$  度である場合に生じる。この場合 記録は  $0$  度である。従って、 $\theta_0 = -21.8$  度および  $\theta_0 = 41.8$  度について、記録は、 $10$  度である。以下の式は、ホログラムの記録の間、干渉場について概して真である：

$$\theta_0 = \theta_0 + \text{記録}$$

## 【 0 1 3 0 】

$\theta_0$  は、媒体の外側での実験室系において半角であり、以下は、ホログラムの記録の間、真である：

## 【数 2】

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

## 【 0 1 3 1 】

この場合、従って、 $\theta_0$  は、 $-31.8$  度である。到達した回転のそれぞれの角 において、ゼロ次数において透過したビームの出力を、対応する検出器 D によって測定し、第 1 次数において回折したビームの出力を、検出器 D によって測定した。回折効率は、到達した各角度 において、以下の商として得られた：

## 【数 3】

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

## 【 0 1 3 2 】

$P_D$  は、回折ビーム検出器の出力であり、 $P_T$  は、透過ビーム検出器の出力である。

## 【 0 1 3 3 】

上記の方法により、ブラッグ ( B r a g g ) 曲線 (これは、回折効率 を、記録ホログラムの回転角 の関数として記載する) を測定し、コンピューターに保存した。さらに、ゼロ次数において透過した強度をも回転角 に対してプロットし、コンピューターに保存した。

## 【 0 1 3 4 】

ホログラムの最大回折効率 (  $DE =$  最大 )、即ちピーク値を、再現 において決定した。この目的のために、回折ビームの検出器の位置を、最大値を決定するために、必要に応じて変更した。

## 【 0 1 3 5 】

ここで、フォトポリマー層の厚み  $d$  および回折率コントラスト  $n$  を、結合波理論 ( 参照：H . K o g e l n i k、The B e l l S y s t e m T e c h n i c a l J o u r n a l、第 48 巻、1969 年 11 月、第 9 号、第 2909 ~ 2947 頁 ) により、測定ブラッグ曲線および透過強度の角度変動から決定した。この方法を以下において説明する。注目すべきは、光重合の結果生じる厚み収縮に起因して、ホログラムのストリップ空間 ' およびストリップ ( 傾き ) の方向性が、参照パターンのストリップ空間 およびその方向性から外れることである。従って、最大回折効率が得られる角度  $\theta_0$  ' または

ターンテーブル 再現 の対応角もまた  $\theta_0$  または対応する 記録 から外れる。その結果、ブラッグ条件は変化する。この変化は、評価法において考慮する。評価を以下に記載する：

【 0 1 3 6 】

記録ホログラムに関連するが、干渉パターンに関連しない全ての幾何学量を、波線量として表す。

【 0 1 3 7 】

K o g e l n i k に従えば、以下は、反射ホログラムのブラッグ曲線 ( ) について真である：

【 数 4 】

10

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

と、

【 数 5 】

20

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

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

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

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

30

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

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

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

【 0 1 3 8 】

40

ホログラム ( 「 再現 」 ) を読み取る際、状態は、上記と同様である：

【 数 6 】

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

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

【 0 1 3 9 】

ブラッグ条件において、位相の散逸 D P は 0 である。従って、以下の式は真である：

【数 7】

$$\alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{再現}}$$

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

【0140】

未知の角度  $\alpha'$  は、ホログラムの読み取りの間の干渉場のブラッグ条件とホログラムの読み取りの間のブラッグ条件との比較から、厚み収縮のみが起こると仮定して決定することができる。この場合、以下の式は真である：

【数 8】

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

10

【0141】

$\alpha_0$  は、格子厚さであり、 $\beta_0$  は、離調パラメーターであり、 $\theta_0$  は、書き込まれた屈折率格子の方向性（傾き）である。 $\alpha'$  および  $\beta'$  は、ホログラムの記録の間の干渉場の角度  $\alpha_0$  および  $\beta_0$  に対応するが、媒体中で測定されたものであり、ホログラムの格子へ（厚み収縮後に）適用可能である。 $n$  は、フォトポリマーの平均屈折率であり、1.504 にて設定された。 $\lambda$  は、真空におけるレーザー光の波長である。

【0142】

この場合、 $\alpha'$  についての最大回折効率（ $DE = \text{最大}$ ）= 0 である：

20

【数 9】

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

【0143】

図 4 に示すように、回折効率、理論的ブラッグ曲線および透過強度の測定値を、回転の中心角

【数 10】

$$\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{再現}} - \Omega = \alpha'_0 - \theta'_0$$

30

（角度離調とも称する）に対してプロットした。

【0144】

$DE$  がわかっているので、Kogelnik に従う理論的ブラッグ曲線の形状は、フォトポリマー層の厚み  $d'$  のみによって決定される。 $n$  を、与えられた厚み  $d'$  に対して  $DE$  より補正して、 $DE$  の測定および理論が常に一致するようにした。理論的ブラッグ曲線の最初の第 2 極小値の角度位置が、透過強度の最初の第 2 極大値の角度位置に一致するまで、さらに、理論的ブラッグ曲線と透過強度についての半最大値での全幅（FWHM）が一致するまで、 $d'$  を調節した。

【0145】

40

反射ホログラムが スキャンによる再現時に回転する方向、しかし回折光のための検出器は、限定された角度範囲のみ検出することができるので、広範なホログラム（小さい  $d'$ ）のブラッグ曲線は、スキャンで完全に登録されておらず、適切な検出器位置での中心領域のみである。従って、ブラッグ曲線を補完する透過強度の形状を、さらに層厚み  $d'$  を調節するために用いる。

【0146】

図 4 は、角度離調  $\Delta\Omega$  に対する、結合波理論に従うブラッグ曲線（波線）、測定回折効率（黒丸）、および透過出力（黒線）のプロットを示す。

【0147】

一配合物のために、この操作は、入射レーザービームの平均エネルギー用量が、ホログ

50

ラム D E の読み取りの間に飽和となる時間にて決定するために異なった暴露時間  $t$  の間、異なった媒体上で数回繰り返した。この平均エネルギー用量  $E$  は、角度  $\theta_0$  および  $\theta_0$  で調整した 2 部分ビームの出力 ( $P_r = 0.50 \text{ mW}$  での参照ビームおよび  $P_s = 0.63 \text{ mW}$  での信号ビーム)、暴露時間  $t$  および虹彩絞りの直径 ( $0.4 \text{ cm}$ ) から、以下のようにして得られる：

【数 1 1】

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

【0 1 4 8】

これら部分ビームの出力を、同じ出力密度が、使用した角度  $\theta_0$  および  $\theta_0$  で媒体において得られるように適合させた。

【0 1 4 9】

別法 I として、図 1 に示した構成と等しい試験を、真空中で  $532 \text{ nm}$  の放射波長を有する緑色レーザーを用いて行った。ここで、 $\theta_0$  は  $-11.5$  度であり、 $\theta_0$  は  $33.5$  度であり、 $P_r$  は  $1.84 \text{ mW}$  であり、 $P_s$  は  $2.16 \text{ mW}$  であった。

【0 1 5 0】

別法 II として、図 1 に示した構成と等しい試験を、真空中で  $473 \text{ nm}$  の放射波長を有する青色レーザーを用いて行った。ここで、 $\theta_0$  は  $-22.0$  度であり、 $\theta_0$  は  $42.0$  度であり、 $P_r$  は  $1.78 \text{ mW}$  であり、 $P_s$  は  $2.22 \text{ mW}$  であった。

【0 1 5 1】

実施例では、いずれの場合にも、 $n$  における最大値を報告し、用いた量は、 $1 \text{ arm}$  当たり  $4$  および  $64 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の間である。

【0 1 5 2】

フォトリマ層の層厚みの測定

物理層厚みを、市販の白色光干渉計、例えば *Ingenieursbureau Fuchs* からの *FTM-Lite NIR* 層厚みゲージを用いて決定した。

【0 1 5 3】

層厚みの決定は、原則として薄膜上の干渉現象に基づく。異なった光学密度の 2 つの界面により反射された光波を互いに重ねる。反射部分ビームのなかで乱重なりは、白色連続放射対 (例えばハロゲンランプ) のスペクトル中で周期的な明暗をもたらす。この重なりは、当業者には干渉と呼ばれる。この干渉スペクトルを測定し、数学的に評価する。

【0 1 5 4】

成分の製造

1 L フラスコ中に、 $0.18 \text{ g}$  のオクタン酸錫、 $374.8 \text{ g}$  の  $\gamma$ -カプロラクトンおよび  $374.8 \text{ g}$  の 2 官能性ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール (当量  $500 \text{ g}/\text{mol OH}$ ) をまず導入し、 $120^\circ\text{C}$  に加熱し、この温度を、固形分 (非揮発性成分の割合) が  $99.5$  重量% 以上となるまで維持する。次いで冷却を行い、生成物をワックス状固体として得た。

【0 1 5 5】

ポリオール 2 (成分 b 2) の製造

$2475 \text{ g}$  の *Terathene* (登録商標)  $650$  を、攪拌機を有する  $20$  リットル反応容器中へ計量投入し、 $452.6 \text{ mg}$  の *DMC* 触媒を添加した。次いで  $105^\circ\text{C}$  まで約  $70 \text{ rpm}$  にて攪拌しながら加熱した。真空を適用しおよび窒素で 3 回圧抜きすることにより、空気を窒素に交換した。攪拌速度を  $300 \text{ rpm}$  へ上昇させた後、窒素を混合物へ下方より  $57$  分間真空ポンプを動かしながら約  $0.1$  バールの圧力にて通過させた。その後、 $0.5$  バールの圧力を窒素により確立し、 $100 \text{ g}$  のエチレンオキシド (*EO*) および  $150 \text{ g}$  の *PO* を投入して同時に重合を開始した。その結果、圧力は  $2.07$  バールへ増加した。 $10$  分後、圧力を  $0.68$  バールへ再び低下させ、混合物として更なる  $5.116 \text{ kg}$  の *EO* および  $7.558 \text{ kg}$  の *PO* を 1 時間  $53$  分間にわたり  $2.34$  バール

10

20

30

40

50



にて計量投入した。エポキシド計量の終了から31分後、真空を2.16バールの残存圧にて適用し、完全な脱気を行った。生成物を、7.5gのIrganox 1076の添加により安定化し、僅かに濁った粘性液体(OH価: 27.1mg KOH/g、25での粘度: 1636 mPa s)として得た。

#### 【0156】

ポリオール3(成分b3)の製造

2465gのTerathene(登録商標)650を、攪拌機を有する20リットル反応容器中へ計量投入し、450.5mgのDMC触媒を添加した。次いで105まで約70rpmにて攪拌しながら加熱した。真空を適用しおよび窒素で3回圧抜きすることにより、空気を窒素に交換した。攪拌速度を300rpmへ上昇させた後、窒素を混合物へ下方より72分間真空ポンプを動かしながら約0.1バールの圧力にて通過させた。その後、0.3バールの圧力を窒素により確立し、242gのプロピレンオキシド(PO)を投入して重合を開始した。その結果、圧力は2.03バールへ増加した。8分後、圧力を0.5バールへ再び低下させ、更なる12.538kgのPOを2時間11分にわたり2.34バールにて計量投入した。エポキシド計量の終了から17分後、真空を1.29バールの残存圧にて適用し、完全な脱気を行った。生成物を、7.5gのIrganox 1076の添加により安定化し、無色の粘性液体(OH価: 27.8mg KOH/g、25での粘度: 1165 mPa s)として得た。

#### 【0157】

アクリレート1(成分B1)(ホスホロチオイルトリス(オキシ-4,1-フェニレンイミノカルボニルオキシエタン-2,1-ジイル)トリアクリレート)の製造:

まず、0.1gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、0.05gのジブチルスズジラウレート(Desmorapid(登録商標)Z、Bayer Material Science AG、レーバークーゼン、独国)と、213.07gの酢酸エチル中トリス(p-イソシアナトフェニル)チオホスフェート27%濃度溶液(Desmodur(登録商標)RFE、Bayer Material Science AG、レーバークーゼン、独国の生成物)を500ml容丸底フラスコに仕込み、60まで加熱した。続いて、42.37gの2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、混合物は、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで60で保持した。この後、冷却し、酢酸エチルを真空により完全に除去した。生成物は、半結晶質固体として得られた。

#### 【0158】

アクリレート2(成分B2)2-( {[3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル}オキシ)エチルプロパ-2-エノートの製造:

100ml容丸底フラスコに、まず、0.02gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、0.01gのDesmorapid(登録商標)Z、11.7gの3-(メチルチオ)フェニルイソシアネートを投入し、60まで加熱した。続いて、8.2gの2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、混合物は、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで60で更に保持した。次いで冷却した。生成物は淡黄色液体として得られた。

#### 【0159】

アクリレート(成分B3)((4-メチルベンゼン-1,3-ジイル)ビス[カルバモイルオキシ-3-(ピフェニル-2-イルオキシ)プロパン-2,1-ジイル]ビスアクリレートおよび(4-メチルベンゼン-1,3-ジイル)ビス[カルバモイルオキシ-3-(ピフェニル-2-イルオキシ)プロパン-1,2-ジイル]ビスアクリレートおよび類似異性体の混合物)の製造

まず、430.2gのDenacol EX 142(Nagase-Chemtex、日本)、129.7gのアクリル酸、1.18gのトリフェニルホスフィンおよび0.0056gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを、還流冷却器および攪拌器を有する3口フラスコ中へ導入した。空気を混合物へ徐々に通過させ、60に

て温度制御した。続いて、撹拌を24時間90 にて行う。157.8 mg KOH / g の OH 価を有する透明液体を得た。まず、21.3 g の該中間生成物および5.2 g の 2, 4 - および 2, 6 - トルイデンジイソシアネートの混合物 (Desmodur T80、Bayer Material Science AG、レーバークーゼン、独国) を還流冷却器および撹拌器を有する3口フラスコ中へ導入した。空気を混合物へ徐々に通過させ、60 にて温度制御した。初期発熱反応後、生成物を24時間60 にて撹拌した。0 % の NCO を有する無色透明のガラス状生成物を得た。

#### 【0160】

光開始剤系1 (成分C1) の製造

暗い場所でまたは適当な照明の下で、0.05 g の染料1、0.05 g の染料2、0.05 g の染料4、1.50 g の共開始剤1を、3.50 g のN - エチルピロリドンにビーカー中で溶解した。この溶液の対応する重量パーセントを、実施例媒体を製造するために用いた。

10

#### 【0161】

光開始剤系2 (成分C2) の製造

暗い場所でまたは適当な照明の下で、0.05 g の染料1、0.05 g の染料3、0.05 g の染料4、1.50 g の共開始剤1を、3.50 g のN - エチルピロリドンにビーカー中で溶解した。この溶液の対応する重量パーセントを、実施例媒体を製造するために用いた。

#### 【0162】

20

光開始剤系3 (成分C3) の製造

暗い場所でまたは適当な照明の下で、0.10 g の染料1、1.00 g の共開始剤1を、3.50 g のN - エチルピロリドンにビーカー中で溶解した。この溶液の対応する重量パーセントを、実施例媒体を製造するために用いた。

#### 【0163】

非光重合性成分 (成分D1) (ビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル) - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジイル) ビスカルバメート) の製造:

まず、0.02 g のジブチルスズジラウレート (Desmorapid (登録商標) Z、Bayer Material Science AG、レーバークーゼン、独国) および3.6 g の2, 4, 4 - トリメチルヘキサン1, 6 - ジイソシアネート (TMDI) を50 ml 丸底フラスコに仕込み、60 まで加熱した。続いて、11.9 g の2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル) - 1 - オールを滴下し、混合物を、イソシアネート含有量が0.1 % 未満に低下するまで60 で更に保持した。次いで冷却した。生成物を無色油として得た。

30

#### 【0164】

以下の表2に記載の添加物 (成分D2 ~ D10) を、記載の組成において添加物 (成分D1) に記載の方法と同様にして製造した。

#### 【0165】

【表 2】

添加物	名称	イソシアネートおよび量	アルコールおよび量	触媒および量	温度 [°C]	説明
D2	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルブチルカルバメート	n-ブチルイソシアネート 186 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノノール 813 g	Desmorapid Z 0.50 g	60°C	無色液体
D3	2,2,2-トリフルオロエチルヘキサカルバメート	n-ヘキシルイソシアネート 55.9 g	トリフルオロエタノール 44.0 g	Desmorapid Z 0.05 g	60°C	無色液体
D4	ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)-(2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル)ビスカルバメート	2,4-トリメチルヘキサン 1,6-ジイソシアネート (TMDI) 50.0 g	ヘキサフルオロ-2-プロパノール 80.0 g	Desmorapid Z 0.07 g	60°C	無色液体
D5	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチルブチルカルバメート	n-ブチルイソシアネート 3.44 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブタン-1-オール 11.54 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色液体
D6	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチルヘキシルカルバメート	n-ヘキシルイソシアネート 4.15 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブタン-1-オール 10.84 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色液体
D7	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチルプロパン-2-イルカルバメート	i-プロピルイソシアネート 3.06 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブタン-1-オール 11.93 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色液体
D8	2,2,3,3,4,4,4-ヘブタフルオロブチルヘキシルカルバメート	n-ヘキシルイソシアネート 5.82 g	2,2,3,3,4,4,4-ヘブタフルオロブタン-1-オール 9.16 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色液体
D9	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルヘキシルカルバメート	シルイソシアネート	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノナン-1-オール 11.6 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色固体
D10	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルシクロヘキシルカルバメート	シクロヘキシルイソシアネート 3.37 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノナン-1-オール 11.61 g	Desmorapid Z 0.02 g	70°C	無色固体

## 試料および実施例媒体の製造

### ホログラフィックフィルムの製造のためのフォトポリマー処方物の製造

表 3 は、組成に関してホログラフィックフィルムの連続製造に用いるフォトポリマーの調査した実施例を示す。

#### 【 0 1 6 7 】

フォトポリマー処方物の製造のために、光重合性モノマー（成分 B）、非重合性成分 D、次いで F o m r e z（登録商標）U L 2 8（成分 E 1）および表面活性添加剤 B Y K 3 1 0（成分 E 2）を、成分ポリオール（成分 b）へ段階的に添加し、混合する。その後、フォトポリマー溶液の成分 C の溶液を、暗い場所で添加し、透明溶液が得られるように混合する。必要に応じて、処方物を 6 0 にて短時間、出発物質の溶解を促進させるために加熱してよい。最後に、対応するイソシアネート成分 a を 3 0 にて添加し、混合を再び行う。得られた液体物質を、ナイフコーターまたはスロットダイにより 3 6  $\mu$ m 厚ポリエチレンテレフタレートフィルムへ塗布し、4 . 5 分間、対応する乾燥温度（例えば実施例表 6）にて乾燥させる。次いでフォトポリマー層を 4 0  $\mu$ m 厚ポリエチレンフィルムで被覆し、および巻き取る。

10

#### 【 0 1 6 8 】

乾燥フォトポリマーの所望の目標層厚みは、好ましくは 1 0 および 2 0  $\mu$ m の間である。製造されたホログラフィックフィルムについて得られた層厚みを表 6 に示す。

#### 【 0 1 6 9 】

製造速度は、好ましくは 0 . 2 m / 分 ~ 3 0 0 m / 分の範囲、特に好ましくは 1 . 0 m / 分 ~ 5 0 m / 分の範囲である。

20

#### 【 0 1 7 0 】

この種のホログラフィックフィルムは、本明細書の節反射配置における 2 ビーム干渉によるホログラフィック媒体のホログラフィック特性 D E および  $n$  の測定に記載の方法に従ってその性能を決定するために特に適している。

#### 【 0 1 7 1 】

【表 3】

表 3: 性能 $\Delta n$ について試験したホログラフィック媒体

ホログラフィック媒体	インシアネート成分	割合 (重量%)	イソシアネート反応性成分	割合 (重量%)	NCI:OH	光重合性モノマー1	割合 (重量%)	光重合性モノマー2	割合 (重量%)	非光重合性成分	割合 (重量%)	光開始剤	割合 (重量%)	補助剤および添加剤	割合 (重量%)	溶液中の触媒	割合 (重量%)
M1	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D3	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M2	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D7	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M3	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D8	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M4	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D2	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M5	a1	6.16	b1	33.23	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D2	25.0	C1	5.30	E2	0.30	E1	0.010
M6	a1	6.16	b1	33.23	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C1	5.30	E2	0.30	E1	0.010
M7	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D2	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M8	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D6	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M9	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D10	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M10	a2	4.52	b3	34.93	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C1	5.15	E2	0.30	E1	0.100
M11	a3	6.93	b2	32.27	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C2	5.40	E2	0.30	E1	0.100
M12	a1	6.30	b1	33.80	1.02:1	B1	20.0	B2	20.0	D1	15.0	C3	4.59	E2	0.30	E1	0.010
M13	a2	4.40	b2	34.85	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D9	25.0	C2	5.40	E2	0.30	E1	0.050
M14	a2	4.40	b2	34.85	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D4	25.0	C2	5.40	E2	0.30	E1	0.050
M15	a2	4.40	b2	34.85	1.02:1	B1	15.0	B2	15.0	D5	25.0	C2	5.40	E2	0.30	E1	0.050
M16	a1	6.16	b1	33.23	1.02:1	B3	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C1	5.30	E2	0.30	E1	0.010

【0172】

ガラス構造におけるホログラフィック媒体の製造

10

20

30

40

50

ホログラフィック媒体の製造のために、書込モノマー（成分B）、安定剤（成分E）（これは成分C中に予め既に溶解させ得る）および必要に応じて補助剤および添加剤（成分E）を、イソシアネート反応性成分（成分b）中に、必要に応じて60にて溶解させ、次いで10または20 $\mu$ mガラスビーズ（例えばWhitehouse Scientific Ltd、Waverton、Chester、CH37PB、英国）を添加し、十分に混合する。

#### 【0173】

その後、光開始剤または光開始剤を（成分Cと共に）、純粋形態でまたはN-エチルピロリドン中での希釈溶液中に、暗い場所でまたは適当な照明によりで計量投入し、混合を再び1分間行う。必要に応じて、加熱を、乾燥炉中で、10分未満60にまで行う。次いでイソシアネート成分（成分a）を添加し、混合を1分間再び行う。次いで触媒（成分E1）の溶液を添加し、混合を1分間再び行う。得られた混合物を、<1ミリバールにて30秒未満、撹拌しながら液化し、次いで50 $\times$ 75mmガラス板上に分配し、これらをそれぞれ、更なるガラス板で覆った。PU処方物の硬化を、15kg重量下で数時間にわたり（通常、終夜）行う。幾つかの場合において、媒体は、光が入り込まないように包んで更に2時間60にて後硬化する。フォトポリマー層の厚みdは、用いたガラス球の直径から20 $\mu$ mとして得られる。異なった出発粘度および異なったマトリックスの硬化速度を有する異なった処方物は、必ずしも、フォトポリマー層の同一層厚みdを導くとは限らないので、dは、各資料について記録したホログラムの特性に基づいて別に決定する。実験室において製造した比較媒体の媒体（表4参照）を、この方法と同様に製造した。

#### 【0174】

以下のTGA95：測定値は、非光重合性成分D）に記載の式IVに従って書込モノマーB）について決定した。

#### 【0175】

#### 【表4】

表4: TGA 95 について試験した成分BおよびDのリスト

成分 名称	°Cによる TGA 95
B1 ホスホロチオイルトリス(オキシ-4,1-フェニレンイミノカルボニルオキシエタン-2,1-ジイル) トリアクリレート	177.2
B2 2-([3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル)オキシ)エチルプロパ-2-エノエート	190.3
B3 (4-メチルベンゼン-1,3-ジイル)ビス[カルバモイルオキシ-3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロパン-2,1-ジイル]ビスアクリレートおよび(4-メチルベンゼン-1,3-ジイル)ビス[カルバモイルオキシ-3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロパン-1,2-ジイル]ビスアクリレートおよび類似異性体の混合物	239.5
D1 Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプテル)-(2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル)ビスカルバメート	189.5
D2 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルブチルカルバメート	111.8
D3 2,2,2-トリフルオロエチルヘキシルカルバメート	72.5
D4 Bis(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)-(2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル)ビスカルバメート	139.1
D5 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプテルブチルカルバメート	112.6
D6 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプテルヘキシルカルバメート	117.6
D7 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプテルプロパン-2-イルカルバメート	93.3
D8 2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルヘキシルカルバメート	82.3
D9 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルヘキシルカルバメート	125.9
D10 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルシクロヘキシルカルバメート	130.8

#### 【0176】

ホログラフィック特性 n の結果

表3に記載のホログラフィック媒体の以下の測定値を表5に示す：

#### 【0177】

10

20

30

40

【表 5】

表 5: 種々の組成物および乾燥条件の関数としてのホログラフィック測定結果  $\Delta n$ 

ホログラフィック媒体	実施例タイプ	乾燥 (時間分/温度℃)	乾燥層厚み ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n$ (633 nm)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\Delta n$ (532 nm)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
M1	比較例 1	4.5 / 80	12~14	0.012	9~36		
M2	比較例 2	4.5 / 80	15~17	0.011	9~36		
M3	比較例 3	4.5 / 80	15~16	0.011	9~36		
M4	比較例 4	4.5 / 100	16~18	0.010	9~36		
M5	実施例 1	4.5 / 80	12~14	0.037	9~36	0.034	16~128
M6	実施例 2	4.5 / 80	15~16	0.034	9~36	0.032	16~128
M7	実施例 3	4.5 / 80	15~16	0.038	9~36		
M8	実施例 4	4.5 / 80	16~17	0.027	9~36		
M9	実施例 5	4.5 / 80	16~17	0.029	9~36		
M10	実施例 6	4.5 / 80	11~12			0.031	16~128
M11	実施例 7	4.5 / 80	15~17	0.036	9~36		
M12	実施例 8	4.5 / 80	11~13	0.031	9~36		
M13	実施例 9	4.5 / 80	15~17	0.037	9~36	0.035	16~128
M14	実施例 10	4.5 / 80	15~17	0.028	9~36	0.033	16~128
M15	実施例 11	4.5 / 80	15~17	0.029	9~36	0.030	16~128
M16	実施例 12	4.5 / 80	12~13	0.037	9~36	0.033	16~128

10

## 【0178】

一方、適当なフォトリソグラフィ処方物の選択は、フィルム構造における測定  $n$  値の比較により行う。実施例 M5 ~ M16 は有力である。

## 【0179】

表 6 は、開放して硬化したフォトリソグラフィ処方物による実験室において製造した媒体の直接比較を示す。

20

## 【0180】

## 【表 6】

表 6: 実験室において製造したフォトリソグラフィでのフィルム構造におけるフォトリソグラフィ測定結果  $\Delta n$  の比較

ホログラフィック媒体	実施例タイプ	乾燥 (時間分/温度℃)	乾燥層厚み ( $\mu\text{m}$ )	フィルム構造の $\Delta n$ (633 nm)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	実験室媒体の $\Delta n$ (633 nm)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
M1	比較例 1	4.5 / 80	12~14	0.012	9~36	0.024	9~36
M2	比較例 2	4.5 / 80	15~17	0.011	9~36	0.035	9~36
M3	比較例 3	4.5 / 80	15~16	0.011	9~36	0.033	9~36
M4	比較例 4	4.5 / 100	16~18	0.010	9~36	0.039	9~36
M5	実施例 1	4.5 / 80	12~14	0.037	9~36	0.039	9~36
M7	実施例 3	4.5 / 80	15~16	0.038	9~36	0.039	9~36
M8	実施例 4	4.5 / 80	16~17	0.027	9~36	0.025	9~36
M9	実施例 5	4.5 / 80	16~17	0.029	9~36	0.030	9~36
M12	実施例 8	4.5 / 80	11~13	0.031	9~36	0.037	9~36

30

## 【0181】

表 6 からの比較は、実験 M1 ~ M4 のフィルム構造におけるホログラフィック特性  $n$  が実験室において製造したフォトリソグラフィからの結果と一致しないことを示す。他方、実施例 M5 ~ M12 は、実質的に同等のホログラフィック特性を示す。

## 【0182】

従って、実施例 M5 ~ M16 のフォトリソグラフィ処方物は、極めて優れたホログラフィック特性を有するホログラフィックフィルムの工業的製造のための適当な処方物と認められる。

40

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] ホログラフィック媒体の製造方法であって、  
成分として、

A) マトリックスポリマー、

B) 書込モノマー、

C) 光開始剤系、

D) 必要に応じて、非光重合性成分、および

E) 必要に応じて、触媒、フリーラジカル安定剤、溶媒、添加剤および他の補助剤および/または添加剤

を含むフォトリソグラフィ処方物

50

を供給し、

i i ) フォトポリマー処方物を、層として基材フィルムへ広範囲に塗布し、および

i i i ) フォトポリマー処方物を、 $60 < T < 120$  の温度にて基材フィルム上で乾燥させ、

TGA95 値が、 $> 100$  であり、および温度Tより少なくとも30 高い化合物のみを、フォトポリマー処方物のための成分として選択することの特徴とする、方法。

[ 2 ] 個々の成分のTGA95 値を、各成分の試料の約10mgの量を70μLの容積を有する小アルミニウムパン中へ計量投入し、該小アルミニウムパンを熱天秤、好ましくはMettler - ToledoからのTG50熱天秤の炉へ導入し、試料の質量の損失を、開いた小アルミニウムパン中で20K/分の一定炉加熱速度にて計測し、炉の出発温度は30 であり、終了温度は600 であり、炉を、決定の間、200mL/分窒素流でフラッシュし、試料の最初に計量した量を基準に5重量%の試料の質量の損失が生じた温度を、各成分のTGA95 値として決定することにより決定することの特徴とする、[ 1 ]に記載の方法。

[ 3 ] フォトポリマー処方物を、 $70 < T < 100$  の温度にて乾燥させることを特徴とする、[ 1 ]および[ 2 ]のいずれかに記載の方法。

[ 4 ] マトリックスポリマーは、ポリウレタンであることを特徴とする、[ 1 ] ~ [ 3 ]のいずれかに記載の方法。

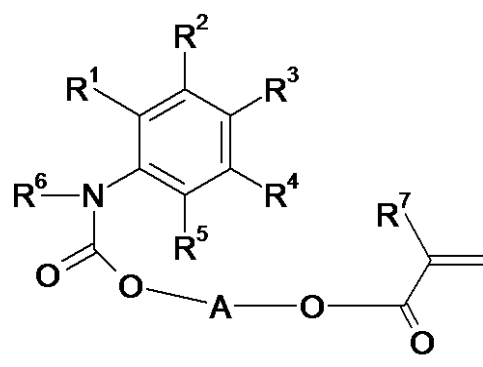
[ 5 ] ポリウレタンは、イソシアネート成分a )およびイソシアネート反応性成分b )を反応させることにより得られることを特徴とする、[ 4 ]に記載の方法。

[ 6 ] 書込モノマーは、アクリレートおよび/またはメタアクリレートであることを特徴とする、[ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれかに記載の方法。

[ 7 ] 単官能性書込モノマーおよび多官能性書込モノマーの組み合わせを、書込モノマーとして用いることを特徴とする、[ 1 ] ~ [ 9 ]のいずれかに記載の方法。

[ 8 ] 単官能性書込モノマーは、一般式( I I ) :

【化1】



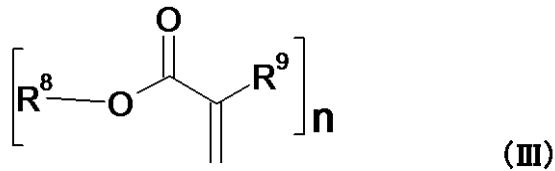
[ 式中、R1、R2、R3、R4、R5は、いずれの場合にも互いに独立して、水素またはハロゲン原子またはC1 ~ C6 - アルキルトリフルオロメチル基、C1 ~ C6 - アルキルチオ基、C1 ~ C6 - アルキルセレノ基、C1 ~ C6 - アルキルテル口基または窒素基であり、基R1、R2、R3、R4、R5の少なくとも1つの置換基は水素ではなく、R6、R7は、いずれの場合にも単独で、水素またはC1 ~ C6 - アルキル基であり、Aは、いずれの場合にも2 ~ 6 個の繰り返し単位をポリマー鎖中に有する飽和または不飽和または直鎖または分枝状C1 ~ C6 - アルキル基またはポリエチレンオキシド基またはポリプロピレンオキシド基である ]

を有し、および該単官能性書込モノマーは好ましくは、 $< 0$  のガラス転移温度 $T_g$ および好ましくは405nmにおいて $> 1.50$ の屈折率を有することの特徴とする、[ 7 ]に記載の方法。

[ 9 ] 多官能性書込モノマーは、一般式( I I I ) :



## 【化 2】



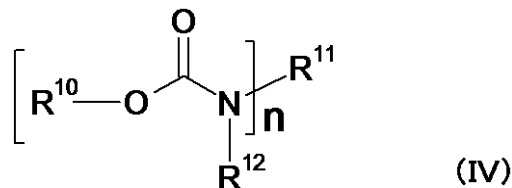
〔式中、 $n$ は 2 であり、 $n$ は 4 であり、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は水素および／または互いに独立して非置換または必要に応じてヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基である〕

を有し、および該多官能性書込モノマーは好ましくは、405nmにて>1.50の屈折率を有することを特徴とする、〔7〕および〔8〕のいずれかに記載の方法。

〔10〕 フォトポリマー処方物は、ウレタンを可塑剤として含有し、該ウレタンは、好ましくは少なくとも1つのフッ素原子により置換されていることを特徴とする、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の方法。

〔11〕 可塑剤として、一般式（IV）：

## 【化 3】



〔式中、 $n$ は 1 であり、および $n$ は 8 であり、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は水素、および／または互いに独立して、非置換またはヘテロ原子により置換されている直鎖状、分枝状、環状または複素環式有機基であり、好ましくは、基 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ の少なくとも1つは、少なくとも1つのフッ素原子により置換され、特に好ましくは、 $\text{R}^{10}$ は、少なくとも1つのフッ素原子を有する有機基である〕

で示されるウレタンを好ましく用いることを特徴とする、〔10〕に記載の方法。

〔12〕 光開始剤系は、アニオン染料、カチオン染料または中性染料および共開始剤を含むことを特徴とする、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の方法。

〔13〕 フォトポリマー処方物を、基材フィルムへフィルムとして適用し、該フィルムを、保護フィルムにより覆うことを特徴とする、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の方法。

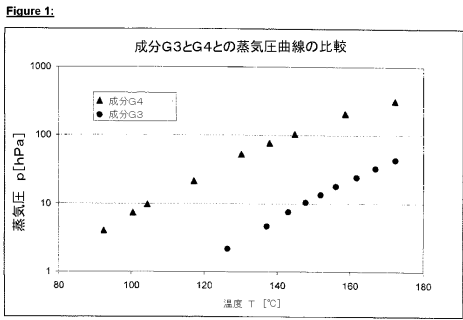
〔14〕 〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の方法により得られるホログラフィック媒体。

10

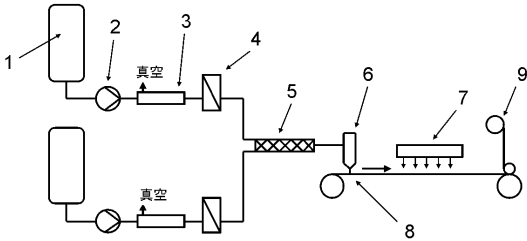
20

30

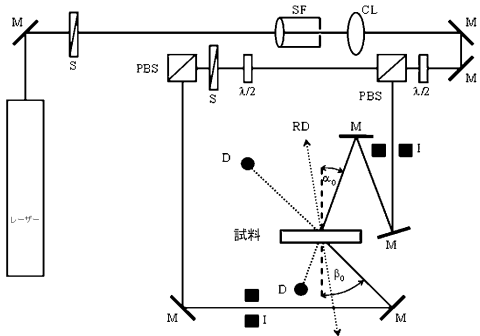
【図 1】



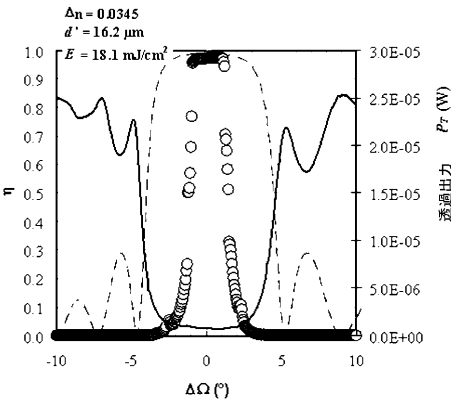
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823  
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448  
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100183519  
弁理士 櫻田 芳恵
- (74)代理人 100196483  
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100185959  
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100146318  
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812  
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 マルク・シュテファン・ヴァイザー  
ドイツ 5 1 3 7 9 レーフエルクーゼン、ミュンツシュトラッセ 5 番
- (72)発明者 トーマス・レルレ  
ドイツ 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン、ノイエンカンブ 6 0 番
- (72)発明者 デニス・ヘネル  
ドイツ 5 3 9 0 9 ツウルピッヒ - ヴィヒテリッヒ、イン・デア・ヘーレ 2 0 番
- (72)発明者 フリードリッヒ・カール・ブルダー  
ドイツ 4 7 8 0 2 クレーフェルト、エン・デ・ジープ 3 4 番
- (72)発明者 トーマス・フェッケ  
ドイツ 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、テンペルホーファー・シュトラッセ 1 6 番

審査官 小西 隆

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 4 8 0 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 0 4 8 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 3 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 4 7 7 9 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 6 7 1 2 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 3 3 0 3 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 H 1 / 0 2  
G 0 2 B 5 / 3 2