



(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 I489205 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099137565

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : G03F7/028 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

G03H1/00 (2006.01)

G11B7/245 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/03

歐洲專利局

09013769.6

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：威瑟 馬克史蒂芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；布魯德 佛瑞奇卡爾
BRUDER, FRIEDRICH-KARL (DE)；羅爾 湯馬士 ROELLE, THOMAS (DE)；費
克 湯馬士 FAECKE, THOMAS (DE)；霍爾 丹尼斯 HOENEL, DENNIS (DE)；
沃夫曼 約爾格 HOFMANN, JOERG (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 2008-46379A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 88 頁

(54)名稱

包含不同寫入共聚單體之光聚合物調配物

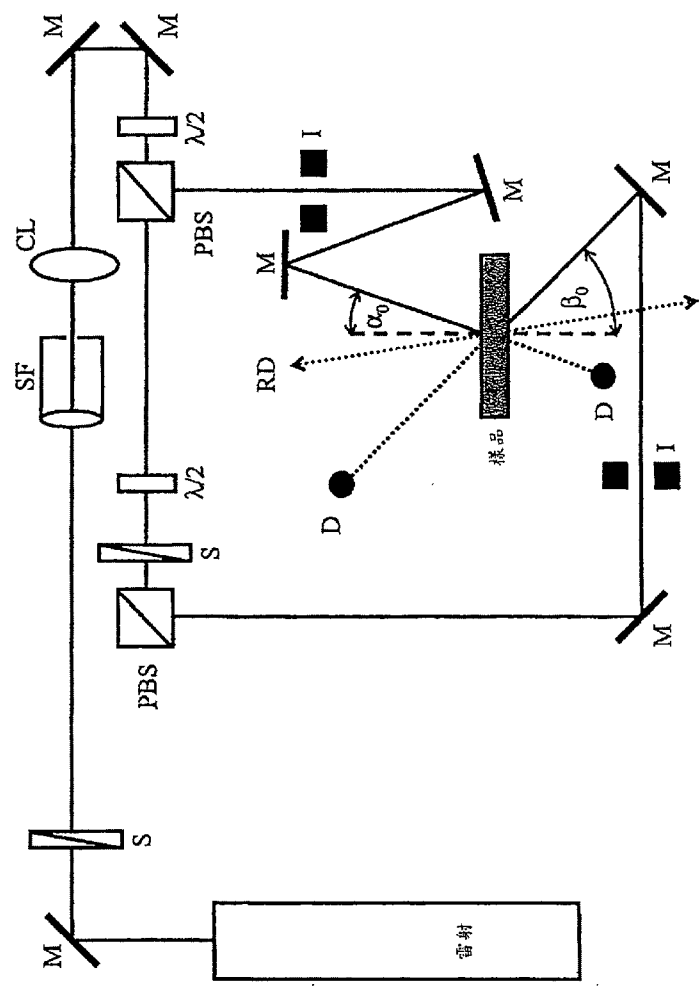
PHOTOPOLYMER FORMULATION COMPRISING DIFFERENT WRITING COMONOMERS

(57)摘要

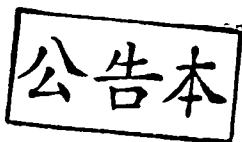
本發明係關於包含基質聚合物、寫入單體及光起始劑之光聚合物調配物，其含有至少兩種不同寫入單體之組合。本發明另外關於該光聚合物調配物用於製造光學元件，特別係製造全像元件及影像之用途、一種製備該光聚合物調配物之方法及一種使包含該光聚合物調配物之全像媒體曝光之方法。

The invention relates to a photopolymer formulation comprising matrix polymers, writing monomers and photoinitiators, which contains a combination of at least two different writing monomers. The invention furthermore relates to the use of the photopolymer formulation for the production of optical elements, in particular for the production of holographic elements and images, a process for the preparation of the photopolymer formulation and a process for exposing holographic media comprising the photopolymer formulation.

圖 1



- M . . . 鏡子
- S . . . 光閘
- PBS . . . 極化相依性光束分光鏡
- SF . . . 空間濾波器
- CL . . . 準直透鏡
- D . . . 偵測器
- RD . . . 旋轉階段之參考方向
- I . . . 可變光圈
- $\lambda/2$. . . $\lambda/2$ 板



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99137565

※申請日： 99.11.2

※IPC 分類： G03F 7/58 (2006.01)
 G08G 18/48 (2006.01)
 G03H 1/00 (2006.01)
 G11B 7/25 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含不同寫入共聚單體之光聚合物調配物

PHOTOPOLYMER FORMULATION COMPRISING
 DIFFERENT WRITING COMONOMERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於包含基質聚合物、寫入單體及光起始劑之光聚合物調配物，其含有至少兩種不同寫入單體之組合。本發明另外關於該光聚合物調配物用於製造光學元件，特別係製造全像元件及影像之用途、一種製備該光聚合物調配物之方法及一種使包含該光聚合物調配物之全像媒體曝光之方法。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a photopolymer formulation comprising matrix polymers, writing monomers and photoinitiators, which contains a combination of at least two different writing monomers. The invention furthermore relates to the use of the photopolymer formulation for the production of optical elements, in particular for the production of holographic elements and images, a process for the preparation of the photopolymer formulation and a process for exposing holographic media comprising the photopolymer formulation.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

M	鏡子
S	光閘
PBS	極化相依性光束分光鏡
SF	空間濾波器
CL	準直透鏡
D	偵測器
RD	旋轉階段之參考方向
I	可變光圈
$\lambda/2$	$\lambda/2$ 板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含基質聚合物、寫入單體及光起始劑之光聚合物調配物。本發明另外關於該光聚合物調配物用於製造光學元件，特別係製造全像元件及影像之用途、一種製備該光聚合物調配物之方法及一種使包含該光聚合物調配物之全像媒體曝光之方法。

【先前技術】

開始時所提類型之光聚合物調配物係先前技術已知物。因此，例如，WO 2008/125229 A1 描述一種光聚合物調配物，其包含以聚胺甲酸酯為主之基質聚合物、以丙烯酸酯為主之寫入單體和光起始劑。在硬化狀態下，寫入單體和光起始劑係以空間均向分佈嵌入聚胺甲酸酯基質中。WO 文件同樣揭示可將其他組分，如(例如)酞酸二丁酯(工業塑料之慣用塑化劑)加入該光聚合物調配物中。

對於光聚合物調配物之用途，光聚合物中因全像曝光所造成之折射率調幅 Δn 扮演決定性角色。在全像曝光期間，信號光束與參考光束之干涉場(在最簡單的情況下，兩平面波之干涉場)係藉由該干涉場中高強度位置處(例如)高折射丙烯酸酯之局部光聚合而映射成一折射率光柵。該光聚合物(全像圖)中之折射率光柵包含所

有信號光束之資訊。藉僅以參考光束進行全像圖之照明，然後可重建該信號。依此方式重建得到與入射參考光之強度相關之信號強度係於下稱為繞射效率，DE。在由兩平面波重疊形成之全像圖之最簡單的情況下，DE 係重建時所繞射光之強度與入射參考光及繞射光之強度總和的商。DE 愈高，全像圖在以固定亮度使信號可見所需參考光之光量方面的效率愈高。高度折射的丙烯酸酯係可在光聚合物調配物中產生折射率光柵並因此可使全像圖具有高 DE 及高 Δn ，其中該等折射率光柵在最低折射率之區域與最高折射率之區域間具有高振幅。應注意：DE 係視 Δn 與光聚合物層厚度 d 之乘積而定。乘積愈大，可能 DE(對於反射全像圖)愈大。(例如)單色照明時全像圖為可見的(經重建)之角度範圍寬度僅視該層厚度 d 而定。(例如)以白光照明全像圖時，有助於重建全像圖之光譜範圍的寬度同樣僅視該層厚度 d 而定。 d 愈小，個別可接受寬度愈大。因此，若希望產生明亮且隨時可見之全像圖，需要高 Δn 及小厚度 d ，特別係以致 DE 係儘可能地大。此意味 Δn 愈高，可在設計層厚度 d 以獲明亮全像圖而無損失 DE 方面獲得較大寬容度。因此， Δn 之最適化對光聚合物調配物之最適化是特別重要的(P. Hariharan, Optical Holography, 第2版, Cambridge University Press, 1996)。

【發明內容】

本發明目的係提供一種相較於已知調配物可製造具有較高亮度(即較高折射率調幅 Δn)之全像圖的光聚合物調配物。

此目的在根據本發明光聚合物調配物情況下係在該調配物含有至少兩種不同寫入單體之組合時達到。在此，應瞭解”不同”係意味寫入單體具有不同之化學結構及/或物理特性。

吾人發現已知光聚合物調配物使用兩種不同寫入單體之組合在由其產生之全像圖的情況下導致比僅使用等量之單一寫入單體時高之 Δn 值。最後，此意味由根據本發明調配物產生之全像圖相較於已知全像圖具有較高亮度。

化合物如以丙烯酸酯為主 α,β -不飽和羧酸衍生物，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸、丙烯酸之混合物皆可用作本發明必要之寫入共聚單體。較佳係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

丙烯酸及甲基丙烯酸之酯一般分別指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。僅提及作為選項之可使用的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯實例係丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸己

酯、甲基丙烯酸己酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸異茨酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基酯、對-氯苯基丙烯酸酯、對-氯苯基甲基丙烯酸酯、對-溴苯基丙烯酸酯、對-溴苯基甲基丙烯酸酯、2,4,6-三氯苯基丙烯酸酯、2,4,6-三氯苯基甲基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基甲基丙烯酸酯、丙烯酸五氯苯基酯、甲基丙烯酸五氯苯基酯、丙烯酸五溴苯基酯、甲基丙烯酸五溴苯基酯、丙烯酸五溴苯基甲酯、甲基丙烯酸五溴苯基甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、2-萘基丙烯酸酯、2-萘基甲基丙烯酸酯、1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁基丙烯酸酯、1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁基甲基丙烯酸酯、丙-2,2-二基雙[(2,6-二溴-4,1-伸苯基)氧基(2-{[3,3,3-參(4-氯苯基)-丙醯基]氧基}丙-3,1-二基)氧基乙-2,1-二基]二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二甲基丙烯酸酯及其乙氧基化類似化合物、N-吡啶基丙烯酸酯。

較佳係使用具有折射率 n_{D20} (在 405 毫微米之波長下測得)大於 1.45 之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。特佳係使用含有至少一個芳族結構單元且折射率 n_{D20} (405 毫微米)大於 1.50 之丙烯酸酯。特別適合此目的之實例可

能提及以雙酚 A 或其衍生物為主之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯以及彼等含有硫芳基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

較佳亦可使用胺甲酸酯作為寫入共聚單體。應瞭解胺甲酸酯丙烯酸酯意指具有至少一個丙烯酸酯基團並另外具有至少一個胺甲酸酯鍵之化合物。已知此等化合物可藉由羥基官能基丙烯酸酯與異氰酸酯官能基化合物反應獲得。

可用於此目的之異氰酸酯實例係芳族、芳脂族、脂族及環脂族二-、三-或聚異氰酸酯。亦可使用混合物如二-、三-或聚異氰酸酯。適合的二-、三-或聚異氰酸酯實例係伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、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、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷異構物及其具有任何所需異構物含量之混合物、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、環己烷二亞甲基二異氰酸酯異構物、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷 4,4',4'-三異氰酸酯及參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯或其具有胺甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、異三聚氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、氧雜二吡三酮、脲二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構及其混合物之衍生物。較佳

係芳族或芳脂族二-、三-或聚異氰酸酯。

適合用於製備胺甲酸酯丙烯酸酯之羥基官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯係化合物如 2-羥基乙基(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(例如)Tone® M100(Dow, Schwalbach, 德國)、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、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、2-羥基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、多元醇之羥基官能基單-、二-或四丙烯酸酯，如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羥甲基丙烷，甘油、季戊四醇、二季戊四醇或其工業混合物。較佳係 2-羥基乙基丙烯酸酯、丙烯酸羥基丙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯及聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯。此外，單獨或與上述單體化合物組合之含有丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基團之異氰酸酯反應性寡聚或聚合不飽和化合物皆適合。同樣可使用本身已知含有羥基且具有 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之環氧基(甲基)丙烯酸酯或含有羥基且具有 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之聚胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或具有 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之丙烯酸酯化聚丙烯酸酯及其彼此之混合物和與含有羥基之不飽和聚酯的混合物及與聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物或含有羥基之不飽和聚酯與聚酯(甲基)丙烯酸酯

之混合物。較佳係含有羥基並具有所定義羥基官能度之環氧基丙烯酸酯。含有羥基之環氧基(甲基)丙烯酸酯特別係以丙烯酸及/或甲基丙烯酸與單體、寡聚或聚合雙酚 A、雙酚 F、己二醇及/或丁二醇或其乙氧基化及/或丙氧基化衍生物之環氧化物(縮水甘油化合物)的反應產物為主。另外，較佳係具有所定義官能度如可由丙烯酸及/或甲基丙烯酸與縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯之已知反應獲得的環氧基丙烯酸酯。

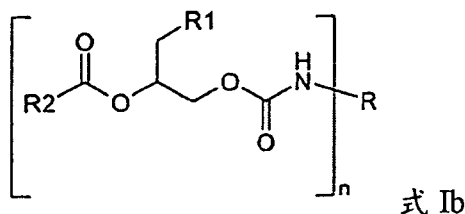
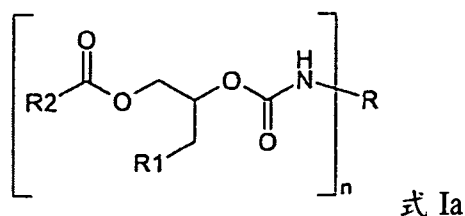
較佳係使用(甲基-)丙烯酸酯及/或胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物，特佳係(甲基)丙烯酸酯及/或具有至少一個芳族結構單位之胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

欲用作寫入共聚單體之特佳化合物係胺甲酸酯丙烯酸酯及胺甲酸酯甲基丙烯酸酯的混合物，其基於芳族異氰酸酯及 2-羥基乙基丙烯酸酯、丙烯酸羥基丙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯、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)丙烯酸酯及聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯。

在極特佳具體實施例中，使用芳族三異氰酸酯(極特佳係參(4-苯基異氰酸基)硫磷酸酯或芳族二異氰酸酯如甲苯二異氰酸酯之三聚物)與丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯之加成物與 3-硫甲基苯基異氰酸酯與丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯之加成物的混合物作為寫入共聚單

體(如申請案 WO 2008/125229 A1 及先前未曾公開之申請案 EP 09009651.2 中所述般)。

此外，較佳係使用縮水甘油醚丙烯酸酯胺甲酸酯作為寫入單體。此等物符合通式 Ia 或 Ib 或 Ia 與 Ib 之混合物



其中

n 係 2 至 6 之自然數，

R1 係含有芳族基並具有 4 至 36 個碳原子之單-或多核有機基團，

R2 係具有 3 至 30 個碳原子之烯系不飽和基團，及

R 係衍生自脂族或芳族二-或聚異氰酸酯並具有 2 至 30 個碳原子之有機基團。

式 Ia 或 Ib 之不飽和縮水甘油醚丙烯酸酯胺甲酸酯可以 2 階段合成製得。在第一反應中，不飽和羧酸係與環氧化物反應，形成兩種醇之混合物。當然，不飽和環氧化物亦可在此反應步驟中與任何所需羧酸反應以獲

得類似中間物。在第二反應步驟中，此醇混合物係藉由官能度 n 之二-或聚異氰酸酯 $R(NCO)_n$ 胺甲酸酯化以獲得縮水甘油醚丙烯酸酯胺甲酸酯(如先前未曾公開之申請案 EP 09002180.9 中所述般)。較佳係將甲基丙烯酸及丙烯酸或其衍生物或芳族羧酸用於與不飽和環氧化物反應，較佳係使用芳族或不飽和環氧化物，如苯基、二溴苯基、萘基或聯苯基縮水甘油醚或縮水甘油(甲基)丙烯酸酯作為環氧化物且較佳係使用甲苯二異氰酸酯(TDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)或三異氰酸基壬烷(TIN)作為異氰酸酯組分。

在極特佳具體實施例中，使用(丙烯酸、聯苯基縮水甘油醚及 TDI)、(丙烯酸、苯基縮水甘油醚及 TDI)及(丙烯酸、聯苯基縮水甘油醚及 HDI)之組合。

根據較佳具體實施例，希望該等寫入單體之個別折射率 n_D^{20} (405 毫微米)相差不超過 0.200，較佳係不超過 0.100，特別係不超過 0.065 且在各情況下具有 ≥ 1.45 ，較佳係 ≥ 1.50 ，特佳係 ≥ 1.55 之折射率 n_D^{20} (405 毫微米)。利用包含此寫入單體組合之光聚合物調配物可獲得特別高之 Δn 值。

另外較佳係該等寫入單體為丙烯酸酯，較佳係胺甲酸酯丙烯酸酯，該等丙烯酸酯特別可為單-、二-、三-及/或多官能基。在本發明背景中，應瞭解單-、二-、三-及/或多官能基意味在各情況下每個分子之丙烯酸酯基團數目，即單官能基寫入單體具有一個丙烯酸酯基，二

官能基寫入單體具有兩個丙烯酸酯基，三官能基寫入單體具有三個丙烯酸酯基且多官能基寫入單體具有超過 3 個丙烯酸酯基。

特佳係該光聚合物調配物包含單官能基及多官能基，特別係二-或三-官能基胺甲酸酯丙烯酸酯之組合。同樣較佳係使用二官能基與三官能基寫入單體之組合。由此等光聚合物調配物產生之全像圖具有特別高之 Δn 值。

該等基質聚合物較佳係聚胺甲酸酯，其特別可藉由異氰酸酯組分 a) 與異氰酸酯反應性組分 b) 反應而獲得。

另外較佳係光聚合物調配物，其包含可藉由聚異氰酸酯組分 a) 與異氰酸酯反應性組分 b) 反應獲得之基質聚合物、至少兩種具有在光化輻射作用下藉由聚合(輻射硬化基團)反應之乙烯系(ethylenically)不飽和基團且本身不含 NCO 基之不同化合物以作為寫入單體 c)、自由基安定劑 d)、光起始劑 e)、視情況之觸媒 f) 及視情況之輔助劑及添加劑 g)。

該異氰酸酯組分 a) 較佳包含聚異氰酸酯。可使用之聚異氰酸酯係所有熟諳此技者本身所熟知之化合物或其混合物，其每分子平均具有兩個或多個 NCO 官能基。此等物可係芳族、芳脂族、脂族或環脂族。亦可同時使用少量含有不飽和基之單異氰酸酯及/或聚異氰酸酯。

例如，伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯

(HDI)、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、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷異構物及其具有任何所需異構物含量之混合物、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、環己烷二亞甲基二異氰酸酯異構物、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸苯基二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及/或三苯基甲烷 4,4', 4'-三異氰酸酯係適合的。

亦適合者係使用具有胺甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、異三聚氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、氧雜二吡三酮、脲二酮及/或亞胺氧雜二吡二酮結構之二-或三異氰酸酯單體的衍生物。

較佳係使用以脂族及/或環脂族二-或三異氰酸酯為主之聚異氰酸酯。

組分 a)之聚異氰酸酯特佳係脂族及/或環脂族二-或三異氰酸酯之二聚物或寡聚物。

極特佳係以 HDI、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷或其混合物為主之異三聚氰酸酯、脲二酮及/或亞胺氧雜二吡二酮。

亦可使用具有胺甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲及/或醯胺基之 NCO 官能基預聚物作為組分 a)。組分 a)之預聚物係以熟諳此技者本身所熟知的方式藉由單-、寡-或聚異氰酸酯 a1)與異氰酸酯反應性化合物 a2)以適合

化學計量並視情況使用觸媒及溶劑的情況下反應所獲得。

適合的聚異氰酸酯 a1)係所有熟諳此技者本身所熟知之脂族、環脂族、芳族或芳脂族二-或三異氰酸酯，此等物係藉由光氣法或非光氣法所獲得並不重要的。此外，亦可個別使用或以彼此任何所需混合物形式使用熟諳此技者本身所熟知且具有胺甲酸酯、脲、碳二鹵亞胺、鹵基脲、異三聚氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、氧雜二吡三酮、脲二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構之單體二-及/或三異氰酸酯之較高分子量二次產物。

可使用作為組分 a1)之適合單體二-及/或三異氰酸酯之實例係伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異氰酮二異氰酸酯(IPDI)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(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。

OH 官能基化合物較佳係用作異氰酸酯反應性化合物 a2)以合成預聚物。此等物係類似下述組分 b)之 OH 官能基化合物。

a2)之較佳 OH 官能基化合物係具有數目平均莫耳質量為 200 至 6200 克/莫耳之聚酯多元醇及/或聚醚多元醇。特佳係以乙二醇及丙二醇為主且丙二醇之比例佔至少 40 重量%之二官能基聚醚多元醇及具有數目平均莫耳質量為 200 至 4100 克/莫耳之四氫呋喃聚合物和具有

數目平均莫耳質量為 200 至 3100 克/莫耳之脂族聚酯多元醇。

極特佳係以乙二醇及丙二醇為主且丙二醇之比例佔至少 80 重量%之二官能基聚醚多元醇(特別係純聚丙二醇)及具有數目平均莫耳質量為 200 至 2100 克/莫耳之四氫呋喃聚合物。極特佳亦為丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯(特別係 ϵ -己內酯)與含有 2 至 20 個碳原子之脂族、芳脂族或環脂族二-、三-或多官能基醇(特別係具有 3 至 12 個碳原子之二官能基脂族醇)之加成物。此等加成物較佳具有 200 至 2000 克/莫耳，特佳係 500 至 1400 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

亦可使用與其他組分 a1)之預聚物或寡聚物之混合物形式之脲基甲酸酯。在此等情況下，較佳係使用官能度為 1 至 3 之 OH 官能基化合物，1 為有利的。較佳係使用具有 3 至 20 個碳原子之單官能基醇。

亦可將胺用於預聚物之製備。例如，伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、伸丙二胺、二胺基環己烷、二胺基苯、二胺基聯苯基、二官能基聚胺，如(例如)Jeffamine®(具有數目平均莫耳質量為 10 000 克/莫耳之經胺封端之聚合物)以及其彼此之任何所需混合物係適合的。

為製備含有縮二脲基之預聚物，異氰酸酯係以過量與胺反應並形成縮二脲基。上述類型之所有寡聚或聚合一級或二級之二官能基胺在此情況下係適合作為胺以

與所提二-、三-及聚異氰酸酯反應。較佳係以脂族胺及脂族異氰酸酯為主之脂族縮二脲。較佳係具有數目平均莫耳質量低於 2000 克/莫耳並以脂族二胺或二官能基聚胺及脂族二異氰酸酯，特別係 HDI 或 TMDI 為主之低分子量縮二脲。

較佳預聚物係由脂族異氰酸酯官能基化合物與具有數目平均莫耳質量為 200 至 10 000 克/莫耳之寡聚或聚合異氰酸酯反應性化合物所獲得之胺甲酸酯、脲基甲酸酯或縮二脲；特佳係由脂族異氰酸酯官能基化合物與具有數目平均莫耳質量為 200 至 6200 克/莫耳之多元醇或具有數目平均莫耳質量為 3000 克/莫耳之(聚)胺所獲得之胺甲酸酯、脲基甲酸酯或縮二脲，極特佳係由 HDI 或 TMDI 與具有數目平均莫耳質量為 200 至 2100 克/莫耳之二官能基聚醚多元醇(特別係聚丙二醇)獲得之脲基甲酸酯、由 HDI 或 TMDI 所獲得並以丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯(特別係 ϵ -己內酯)與數目平均莫耳質量為 500 至 3000 克/莫耳，特別係 1000 至 2000 克/莫耳並含有 2 至 20 個碳原子之脂族、芳脂族或環脂族二-、三-或多官能基醇(特別係具有 3 至 12 個碳原子之二官能基脂族醇)(特別係以與二官能基脂族異氰酸酯之其他寡聚物的混合物形式)之加成物為主的胺甲酸酯，或由 HDI 或 TMDI 所獲得並以具有數目平均莫耳質量為 2000 至 6200 克/莫耳之三官能基聚醚多元醇(特別係聚丙二醇)為主之胺甲酸酯及由 HDI 或 TMDI 與具有數

目平均莫耳質量為 200 至 1400 克/莫耳之二官能基胺或聚胺(特別亦以與二官能基脂族異氰酸酯之其他寡聚物的混合物形式)所獲得之縮二脲。

上述預聚物較佳係具有低於 2 重量%，特佳係低於 1.0 重量%，極特佳係低於 0.5 重量%之游離異氰酸酯單體之殘基含量。

當然，該異氰酸酯組分除了所述預聚物之外可成比例地包含其他異氰酸酯組分。芳族、芳脂族、脂族及環脂族二-、三-或聚異氰酸酯係適合用於此目的。亦可使用此等二-、三-或聚異氰酸酯之混合物。適合的二-、三-或聚異氰酸酯之實例係伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異氰酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)、雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷異構物及其具有任何所需異構物含量之混合物、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、環己烷二亞甲基二異氰酸酯異構物、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-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、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、異三聚氰酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、氧雜二吡三酮、脲二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構之衍生物及其混合物。較佳係以藉由適合方法自過量二異氰酸酯游離之寡聚化及/或衍生化之

二異氰酸酯為主的聚異氰酸酯，特別係彼等具六亞甲基二異氰酸酯者。特佳係 HDI 之寡聚異三聚異氰酸酯、脲二酮及亞胺氧雜二吡二酮及其混合物。

異氰酸酯組分 a)視情況亦可成比例地包含與異氰酸酯反應性乙烯系不飽和化合物部分反應之異氰酸酯。在此較佳係使用 α,β -不飽和羧酸衍生物，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、馬來酸酯、延胡索酸酯、馬來醯亞胺、丙烯醯胺及乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚及含有二環戊二烯基單位並具有至少一個對異氰酸酯具反應性之基團的化合物以作為異氰酸酯反應性乙烯系不飽和化合物；此等物係特別具有至少一個異氰酸酯反應性基團之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。例如，適合的羥基官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯係(例如)化合物如 2-羥基乙基(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(例如)Tone® M100(Dow, USA)、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、多元醇之羥基官能基單-、二-或四(甲基)丙烯酸酯，如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羥甲基丙烷，甘油、季戊四醇、二季戊四醇或其工業混合物。此外，單獨或與上述單體化合物組合之含有丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基之異氰酸酯反應性寡聚或聚合不飽和化合物皆

適合。以異氰酸酯組分 a) 計，與異氰酸酯反應性乙烯系不飽和化合物部分反應之異氰酸酯的比例係 0 至 99%，較佳係 0 至 50%，特佳係 0 至 25%，極特佳係 0 至 15%。

上述異氰酸酯組分 a) 視情況亦可完全或成比例地含有與熟諳此技者由塗料技術已知之封端劑完全或部分反應之異氰酸酯。可提及下列各者以作為封端劑 (blocking agent) 之實例：醇、內醯胺、肟、丙二酸酯、乙醯乙酸烷酯、三唑、酚、咪唑、吡唑及胺，如(例如) 丁酮肟、二異丙基胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己內酯、N-第三丁基苯甲基胺、環戊酮羧基乙基酯或此等封端劑之任何所需混合物。

基本上，每分子平均具有至少 1.5 個異氰酸酯反應性基團之所有多官能基異氰酸酯反應性化合物皆可用作組分 b)。

在本發明背景中，異氰酸酯反應性基團較佳係羥基、胺基或硫基且特佳係羥基化合物。

適合的多官能基異氰酸酯反應性化合物係(例如)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。

此外，具有低分子量，即具有低於 500 克/莫耳之分子量並具有短鏈，即含 2 至 20 個碳原子之脂族、芳脂族或環脂族二、三或多官能基醇亦適合作為組分 b) 之組成分之多官能基異氰酸酯反應性化合物。

此等物可為(例如)乙二醇、二乙二醇、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、二乙基辛二醇之位置異構物、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-及1,4-環己二醇、氫化雙酚 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-羥基丙基酯)。適合的三元醇之實例係三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷或甘油。適合的高官能基醇係二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇或山梨醇。

適合的聚酯多元醇係(例如)如可以已知方式由脂族、環脂族或芳族二-或多羧酸或其酸酐與具有 OH 官能基為 ≥ 2 之多元醇獲得之線性聚酯二元醇或經分支聚酯多元醇。

此等二-或多羧酸或酸酐之實例係丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、對酞酸、間酞酸、鄰酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸或偏苯三甲酸及酸酐，如鄰酞酸酐、偏苯三甲酸酐或丁二酸酐或其彼此之任何所需混合物。

此等適合醇之實例係乙二醇、二-、三-及四乙二醇、1,2-丙二醇、二-、三-及四丙二醇、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-己二醇、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、甘油或其彼此之任何所需混合物。

較佳聚酯多元醇係以脂族醇及脂族與芳族酸之混合物為主並具有 500 至 10 000 克/莫耳之數目平均莫耳質量及 1.8 至 6.1 之官能度。

特佳聚酯多元醇係以脂族二元醇為主如丁-1,4-二醇、己-1,6-二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、二-、三-或聚乙二醇、二-、三-及/或四丙二醇，或上述二醇與具有較高官能度之脂族醇，如三羥甲基丙烷及/或季戊四醇之混合物(其中具有較高官能度之醇的比例以所用醇之總量計較佳係佔 50 重量%以下，特別係佔 30 重量%以下)與脂族二-或多羧酸或酸酐，如己二酸及/或丁二酸或上述脂族多羧酸或酸酐與芳族多羧酸或酸酐，如對酞酸及/或間酞酸之混合物(其中芳族多羧酸或酸酐的比例以所用多羧酸或酸酐之總量計較佳係佔 50 重量%以下，特別係佔 30 重量%以下)之組合。特佳聚酯多元醇具有 1000 至 6000 克/莫耳之數目平均莫耳質量及 1.9 至 3.3 之官能度。

聚酯多元醇亦可以天然原料，如蓖麻油為主。該等聚酯多元醇亦可以內酯之均聚物或共聚物為主，如較佳可藉由內酯或內酯混合物，如丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯在開環內酯聚合中與羥基官能基化合物，如具有 OH 官能度 ≥ 2 之多元醇(polyhydric alcohols)或具有官能度大於 1.8 之多元醇，例如上述類型者之加成反應所獲得。

在此可使用作為起始物之較佳多元醇係具有官能度為 1.8 至 3.1 且數目平均莫耳質量為 200 至 4000 克/莫耳之聚醚多元醇；特佳係具有官能度為 1.9 至 2.2 且數目平均莫耳質量為 500 至 2000 克/莫耳(特別係 600 至 1400 克/莫耳)之聚(四氫呋喃)。特佳係丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯與 ϵ -己內酯之加成物(adducts)。

此等聚酯多元醇較佳具有 400 至 6000 克/莫耳，特佳係 800 至 3000 克/莫耳之數目平均莫耳質量。其 OH 官能度較佳係 1.8 至 3.5，特佳係 1.9 至 2.2。

適合的聚碳酸酯多元醇可以本身已知方式藉由有機碳酸酯或光氣與二元醇或二元醇混合物反應獲得。

適合的有機碳酸酯係二甲基、二乙基及二苯基碳酸酯。

適合的二元醇或混合物包含所提及與聚酯段有關並具有 ≥ 2 之 OH 官能度之多元醇，較佳係 1,4-丁二醇、1,6-己二醇及/或 3-甲基戊二醇，或聚酯多元醇可轉化成聚碳酸酯多元醇。

此等聚碳酸酯多元醇較佳係具有 400 至 4000 克/莫耳，特佳係 500 至 2000 克/莫耳之數目平均莫耳質量。此等多元醇之 OH 官能度較佳係 1.8 至 3.2，特佳係 1.9 至 3.0。

適合的聚醚多元醇為環狀醚與 OH-或 NH-官能基起始分子之聚加成物，該等聚加成物視情況具有嵌段結構。

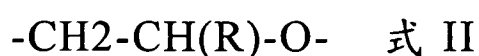
適合的環狀醚係(例如)苯乙烯氧化物、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、表氯醇及其任何所需混合物。

可使用之起始物係所提及與聚酯多元醇有關並具有 ≥ 2 之 OH 官能度之多元醇及一級或二級胺及胺基醇。

較佳聚醚多元醇係彼等上述類型專門以環氧丙烷為主者，或以環氧丙烷與其他 1-環氧烷為主之無規或嵌段共聚物，其中 1-環氧烷之比例不高於 80 重量%。特佳係具有氧乙烯、氧丙烯及/或氧丁烯單位之環氧丙烷均聚物及無規或嵌段共聚物，氧丙烯單位之比例以所有氧乙烯、氧丙烯及氧丁烯單位之總量計係佔至少 20 重量%，較佳係至少 45 重量%。在此，氧丙烯及氧丁烯包含所有個別線性及經分支 C3-及 C4-異構物。

此等聚醚多元醇較佳係具有 250 至 10 000 克/莫耳，特佳係 500 至 8500 克/莫耳，極特佳係 600 至 4500 克/莫耳之數目平均莫耳質量。OH 官能度較佳係 1.5 至 4.0，特佳係 1.8 至 3.1，極特佳係 1.9 至 2.2。

所使用之較佳特殊聚醚多元醇係彼等由異氰酸酯反應性組分組成者，其中該異氰酸酯反應性組分包含 $Y(X_i-H)_n$ 型(其中 $i=1$ 至 10 且 $n=2$ 至 8)且數目平均莫耳質量大於 1500 克/莫耳之羥基官能基多嵌段共聚物，該等 X_i 段在各情況下係由式 II 之氧伸烷基單位組成



其中 R 係氫、亦可經取代或可經雜原子(如醚氧)插入之烷基或芳基，Y 係形成該基底之起始物且 X_i 段之比例以 X_i 及 Y 段之總量計係佔至少 50 重量%。

外嵌段 X_i 以 $Y(X_i-H)_n$ 之總莫耳質量計係佔至少 50 重量%，較佳係 66 重量%且係由符合式 II 之單體單位組成。在 $Y(X_i-H)_n$ 中，n 較佳係從 2 至 6 之數值，特佳係 2 或 3，極特佳係 2。在 $Y(X_i-H)_n$ 中，i 較佳係從 1 至 6 之數值，特佳係 1 至 3，極特佳係 1。

在式 II 中，R 較佳係氫、甲基、丁基、己基或辛基或含有醚基之烷基。含有醚基之較佳烷基係彼等以氧伸烷基單位為主者。

多嵌段共聚物 $Y(X_i-H)_n$ 較佳係具有超過 1200 克/莫耳，特佳係超過 1950 克/莫耳，但較佳不超過 12 000 克/莫耳，特佳係不超過 8000 克/莫耳之數目平均分子量。

X_i 嵌段僅可包含相同氧伸烷基重複單位。其亦可由不同的氧伸烷基單位無規地組成或因此以嵌段結構由不同的氧伸烷基單位組成。

X_i 段較佳僅以環氧丙烷或環氧丙烷與其他 1-環氧烷之無規或嵌段混合物為主，其他 1-環氧烷之比例係不高於 80 重量%。

特佳 X_i 段係環氧丙烷均聚物及包含氧乙烯及/或氧丙烯單位之無規或嵌段共聚物，氧丙烯單位之比例以所有氧乙烯及/或氧丙烯單位之總量計係佔至少 20 重量

%，特佳係 40 重量%。

如另外描述於下般，Xi 嵌段係藉由上述環氧烷之開環聚合加入 n 倍羥基-或胺-官能基起始嵌段 $Y(H)n$ 中。

以低於 50 重量%，較佳係低於 34 重量%之量存在於 $Y(Xi-H)n$ 中之內嵌段 Y 係由二羥基官能基聚合物結構及/或以環狀醚為主具有較高羥基官能度之聚合物結構組成或係由二羥基官能基聚碳酸酯、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、環氧基樹脂及/或聚胺甲酸酯結構單位及/或具有較高羥基官能度之該等結構單位或對應混合物構成。

適合的聚酯多元醇係線性聚酯二元醇或經分支聚酯多元醇如可以已知方式視情況同時使用具有較高官能度之多元醇，如三羥甲基丙烷地由脂族、環脂族或芳族二-或多羧酸或其酸酐，如(例如)丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、對酞酸、間酞酸、鄰酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸或偏苯三甲酸及酸酐，如鄰酞酸酐、偏苯三甲酸酐或丁二酸酐或其任何所需混合物與多元醇，如(例如)乙二醇、二-、三-及四乙二醇、1,2-丙二醇、二-、三-及四丙二醇、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-己二醇、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、1,12-十二烷二醇或其混合物製成。

當然，適合用於製備聚酯多元醇之多元醇亦為環脂族及/或芳族二-及多羥基化合物。亦可使用低碳醇或其混合物之對應多羧酸酐或對應多羧酸酯取代游離多羧酸製備聚酯。

聚酯多元醇亦可以天然原料，如蓖麻油為主。該等聚酯多元醇亦可以內酯之均聚物或共聚物為主，如較佳可藉由內酯或內酯混合物，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，如具有 OH 官能度較佳為 2 之多元醇，例如上述類型者之加成反應所獲得。

此等聚酯多元醇較佳具有 200 至 2000 克/莫耳，特佳係 400 至 1400 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

適合的聚碳酸酯多元醇可以本身已知方式藉由有機碳酸酯或光氣與二元醇或二元醇混合物反應獲得。

適合的有機碳酸酯係二甲基、二乙基及二苯基碳酸酯。

適合的二元醇或混合物包含所提及本身與聚酯多元醇有關並具有 2 之 OH 官能度之多元醇，較佳係 1,4-丁二醇、1,6-己二醇及/或 3-甲基戊二醇。聚酯多元醇亦可轉化成聚碳酸酯多元醇。特佳係將二甲基或二乙基碳酸酯用於該等醇之反應中以獲得聚碳酸酯多元醇。

此等聚碳酸酯多元醇較佳係具有 400 至 2000 克/莫耳，特佳係 500 至 1400 克/莫耳，極特佳係 650 至 1000 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

適合的聚醚多元醇視情況為環狀醚與 OH-或 NH-

官能基起始分子之聚加成物，該等聚加成物視情況具有嵌段結構。例如，可能提及苯乙烯氧化物、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、表氯醇之聚加成物及其混合加成物和接枝產物及藉由多元醇或其混合物之縮合所獲得之聚醚多元醇和藉由多元醇、胺及胺基醇之烷氧化所獲得之聚醚多元醇作為聚醚多元醇。

適合的環狀醚聚合物特別係四氫呋喃之聚合物。

可使用具有 OH 或 NH 官能度為 2 至 8，較佳係 2 至 6，特佳係 2 至 3，極特佳係 2 之所提及本身與聚酯多元醇有關之多元醇及一級或二級胺和胺醇作為起始物。

此等聚醚多元醇較佳係具有 200 至 2000 克/莫耳，特佳係 400 至 1400 克/莫耳，極特佳係 650 至 1000 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

特佳係使用四氫呋喃之聚合物作為起始物所用之聚醚多元醇。

當然，亦可將上述組分之混合物用於內嵌段 Y。

內嵌段 Y 之較佳組分係四氫呋喃之聚合物及脂族聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇及具有數目平均莫耳質量小於 3100 克/莫耳之 ϵ -己內酯的聚合物。

內嵌段 Y 之特佳組分係四氫呋喃之二官能基聚合物及二官能基脂族聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇及具有數目平均莫耳質量小於 3100 克/莫耳之 ϵ -己內酯的聚合物。

起始段 Y 極特佳係以二官能基脂族聚碳酸酯多元醇、聚(ϵ -己內酯)或具有數目平均莫耳質量大於 500 克/莫耳並小於 2100 克/莫耳之四氫呋喃的聚合物。

所用較佳結構 $Y(Xi-H)_n$ 之嵌段共聚物包含超過 50 重量%之上述 Xi 嵌段並具有大於 1200 克/莫耳之數目平均總莫耳質量。

特佳嵌段共多元醇係由小於 50 重量%之脂族聚酯、脂族聚碳酸酯多元醇或聚-THF 與超過 50 重量%之上述根據本發明嵌段 Xi 組成並具有大於 1200 克/莫耳之數目平均莫耳質量。特佳嵌段共聚物係由小於 50 重量%之脂族聚碳酸酯多元醇、聚(ϵ -己內酯)或聚-THF 與超過 50 重量%之上述根據本發明嵌段 Xi 組成並具有大於 1200 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

極特佳嵌段共聚物係由小於 34 重量%之脂族聚碳酸酯多元醇、聚(ϵ -己內酯)或聚-THF 與超過 66 重量%之上述根據本發明嵌段 Xi 組成並具有大於 1950 克/莫耳之數目平均莫耳質量。

所述嵌段共多元醇係藉由環氧烷加成法所製得。首先，環氧烷與具有 Zerewitinoff 活性氫原子之起始化合物 $Y(H)_n$ 之鹼催化加成反應具工業重要性，其次利用雙金屬氰化物化合物(“DMC 觸媒”)進行此反應變得逐漸重要。若鍵結於 N、O 或 S 之氫根據 Zerewitinoff 所發現之方法藉與甲基碘化鎂反應而提供甲烷時，將其稱為 Zerewitinoff 活性氫原子(有時亦稱為“活性氫”)。

具有 Zerewitinoff 活性氫原子之化合物的典型實例係包含羧基、羥基、胺基、亞胺基或硫醇基之官能基的化合物。環氧烷如(例如)環氧乙烷或環氧丙烷與具有 Zerewitinoff 活性氫原子之起始化合物係在鹼金屬氫氧化物的存在下進行鹼催化加成反應，但亦可使用鹼金屬氫化物、鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬氫氧化物。在環氧烷之加成反應完成後，必須(例如)藉以稀礦物酸，如硫酸或磷酸中和並去除所得鹽而使聚醚鏈上之聚合活性中心去活化。在根據本發明方法中，較佳係使用 DMC 觸媒。特佳係使用描述於(例如)US-A 5 470 813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO 97/40086、WO 98/16310 及 WO 00/47649 之高去活化 DMC 觸媒。典型實例係描述於 EP-A 700 949 且除了雙金屬氫化物化合物(如六氫基鈷(III)酸鋅及有機錯合配位基(如第三丁醇))之外亦包含具有數目平均分子量大於 500 克/莫耳之聚醚之高活性 DMC 觸媒。由於此等觸媒之高活性，可以不需另外加工聚醚多元醇之小量使用之。該方法係更詳細地描述於下。以小於 50 重量%之量存在於嵌段共聚物中之 OH 官能基前驅物 Y 係用作”起始多元醇”，環氧烷係於其上聚合以致最後獲得多嵌段共聚物。所用環氧烷較佳係環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及其混合物。藉由烷氧化合成聚醚鏈可(例如)僅以一種單體環氧化物進行或亦可無規或嵌段地以多種不同單體環氧化物進行。

基質聚合物之製備中組分 a)及 b)之較佳組合為：

A)丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯與具有官能度為 1.8 至 3.1 且數目平均莫耳質量為 200 至 4000 克/莫耳之聚醚多元醇之加成物與以 HDI 為主之異三聚氰酸酯、脲二酮、亞胺氧雜二吡二酮及/或其他寡聚物的組合。特佳係 ϵ -己內酯與具有官能度為 1.9 至 2.2 且數目平均莫耳質量為 500 至 2000 克/莫耳(特別係 600 至 1400 克/莫耳)之聚(四氫呋喃)之加成物(其數目平均總莫耳質量為 800 至 4500 克/莫耳,特別係 1000 至 3000 克/莫耳)與以 HDI 為主之寡聚物、異三聚氰酸酯及/或亞胺氧雜二吡二酮的組合。

B)以丁-1,4-二醇、己-1,6-二醇、新戊二醇、具有數目平均莫耳質量小於 500 克/莫耳之二-、三-或聚乙二醇、三-及/或四丙二醇為主之聚酯多元醇與脂族二-或多羧酸或酸酐，如己二酸及/或丁二酸的組合，或上述脂族多羧酸或酸酐與具有數目平均莫耳質量為 1000 至 4000 克/莫耳且官能度為 1.9 至 3.0 之芳族多羧酸或酸酐，如對酞酸及/或間酞酸之混合物(其中芳族多羧酸或酸酐之比例以所用多羧酸或酸酐之總量計較佳係佔 30 重量%以下)與以 HDI 為主之寡聚物、異三聚氰酸酯及/或亞胺氧雜二吡二酮的組合。

C)具有數目平均莫耳質量為 500 至 8500 克/莫耳且 OH 官能度為 1.8 至 3.2 並僅以環氧丙烷為主之聚醚多元醇，或以環氧丙烷及環氧乙烷為主之無規或嵌段共多元

醇(環氧乙烷之比例不高於 60 重量%)與由脂族異氰酸酯官能基化合物及具有數目平均莫耳質量為 200 至 6000 克/莫耳之寡聚或聚合異氰酸酯反應性化合物獲得之胺甲酸酯、脲基甲酸酯或縮二脲的組合。特佳係具有數目平均莫耳質量為 1800 至 4500 克/莫耳且 OH 官能度為 1.9 至 2.2 之環氧丙烷均聚物與由 HDI 或 TMDI 與具有數目平均莫耳質量為 200 至 2100 克/莫耳之二官能基聚醚多元醇(特別係聚丙二醇)獲得之脲基甲酸酯的組合。

D)具有總數目平均莫耳質量為 1950 至 9000 克/莫耳，較佳係 1950 至 6000 克/莫耳之式 II 之聚醚嵌段或多嵌段共聚物(其中 Y 係在各情況下具有 1.8 至 3.1 之 OH 官能度及 400 至 2000 克/莫耳之數目平均莫耳質量之純脂族聚碳酸酯多元醇或四氫呋喃之聚合物，n 係 2，i 係 1 或 2 且 R 係甲基或 H)與由脂族異氰酸酯官能基化合物及數目平均莫耳質量為 200 至 6000 克/莫耳之寡聚或聚合異氰酸酯反應性化合物獲得之胺甲酸酯、脲基甲酸酯或縮二脲的組合或與以 HDI 為主之異三聚氰酸酯、脲二酮、亞胺氧雜二吡二酮及/或其他寡聚物的組合。特佳係式 II 之聚醚嵌段或多嵌段共聚物(其中 Y 係以 1,4-丁二醇及/或 1,6-己二醇與二甲基或二乙基碳酸酯為主之純脂族聚碳酸酯多元醇或具有 OH 官能度為 1.8 至 2.2 且數目平均莫耳質量為 600 至 1400 克/莫耳(特別係高達 1000 克/莫耳)之四氫呋喃聚合物，n 係 2，i 係 1 或 2 且

R 係甲基或 H，其中環氧乙烷單位之比例以 X_i 之總質量計不高於 60 重量%)與由 HDI 或 TMDI 與具有數目平均莫耳質量為 200 至 2100 克/莫耳之二官能基聚醚多元醇(特別係聚丙二醇)獲得之脲基甲酸酯的組合，與具有數目平均莫耳質量為 200 至 1400 克/莫耳(特別係與其他二官能基脂族異氰酸酯之寡聚物的混合物)以脂族二胺或聚胺及脂族二異氰酸酯，特別係 HDI 及 TMDI 為主之縮二脲的組合，與由 HDI 或 TMDI 獲得並以丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯(特別係 ϵ -己內酯)與具有 200 至 3000 克/莫耳，特佳係 1000 至 2000 克/莫耳之數目平均莫耳質量之含有 2 至 20 個碳原子的脂族、芳脂族或環脂族二-、三-或多官能基醇(特別係具有 3 至 12 個碳原子之二官能基脂族醇)(特別係與其他二官能基脂族異氰酸酯之寡聚物的混合物)之加成物為主之胺甲酸酯的組合，或與以 HDI 為主之異三聚氰酸酯、亞胺氧雜二吡二酮及/或其他寡聚物的組合。

使用一或多種光起始劑作為組分 e)。此等物通常係可藉由光化輻射活化並引發對應可聚合基團聚合之起始劑。光起始劑係本身已知商業銷售之化合物、單分子(第 I 型)與雙分子(第 II 型)起始劑間係有差別的。此外，視此等起始劑之化學本質而定，其係用於上述聚合之自由基、陰離子(或)陽離子(或混合)形式。

自由基光聚合之(第 I 型)系統係(例如)芳族酮化合物，如二苯基酮與三級胺之組合、烷基二苯基酮、4,4' -

雙(二甲基胺基)二苯基酮(Michlers 酮)、蒽酮及鹵化二苯基酮或該等類型之混合物。此外適合者為(第 II 型)起始劑，如安息香及其衍生物、苯甲基縮酮、鹽基磷氧化物，如 2,4,6-三甲基苯甲鹽基二苯基磷氧化物、雙鹽基磷氧化物、苯基乙醛酸酯、樟腦醃、 α -胺基烷基酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮、1-[4-(苯基硫基)苯基]辛-1,2-二酮 2-(O-苯甲鹽基肼)、經不同取代之六芳基雙咪唑(HABI)及適合的共起始劑，如(例如)氫硫基苯并噁唑及 α -羥基烷基酮(alpha-hydroalkylphenones)。描述於 EP-A 0223587 並由芳烷基硼酸銨與一或多種染料之混合物組成之光起始劑系統亦可用作光起始劑。例如，三苯基己基硼酸四丁基銨、三苯基丁基硼酸四丁基銨、三萆基丁基硼酸四丁基銨、三苯基苯甲基硼酸四甲基銨、(第二丁基)三苯基硼酸四(正己基)銨、二戊基二苯基硼酸 1-甲基-3-辛基咪唑鎢、參(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁基銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁基銨及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基銨係適合作為芳基硼酸銨。適合的染料係(例如)新亞甲基藍、硫堇、鹼性黃、氯化頻哪氰醇(pinacynol chloride)、玫瑰紅(rhodamine)6G、梔花青(gallocyanine)、乙基紫、維多利亞(Victoria)藍 R、天青石藍、甲喹啉(quinaldine)紅、結晶紫、孔雀綠(brilliant green)、鹼性橙 G(astrazone orange G)、達羅(Darrow)紅、吡咯寧(pyronine)Y、鹼性紅 29、吡喃(Pyrillium) I、番紅 O，花青及亞甲基藍、天青 A(Cunningham 等人，

RadTech' 98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998)。

用於陰離子聚合之光起始劑通常係(第 I 型)系統並衍生自第一系列之過渡金屬錯合物。在此適合者為鉻鹽，如(例如)反- $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ -(Kutal 等人, *Macromolecules* 1991, 24, 6872)或二茂鐵(ferrocenyl)化合物(Yamaguchi 等人, *Macromolecules* 2000, 33, 1152)。另一種可能陰離子聚合係在於染料，如結晶紫無色腈(crystal violet leuconitrile)或孔雀石綠無色腈(malachite green leuconitrile)的使用，其可藉由光分解聚合氰基丙烯酸酯(Neckers 等人, *Macromolecules* 2000, 33, 7761)。然而，將發色團摻入聚合物中，藉此使所得聚合物完全染色。

用於陽離子聚合之光起始劑實質上包含三個類別：芳基重氮鹽、鎢鹽(在此特別係：碘鎢、銻及銲鹽)及有機金屬化合物。在有及無氮供體的存在下照射時，苯基重氮鹽可產生引發聚合之陽離子。整個系統之效率係由用於重氮化合物之相對離子的本質決定。在此適合者為反應性不太大但非常昂貴之 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。此等化合物通常不是非常適合用於塗佈薄膜，因為表面品質在曝光後所釋放之氮而降低(針孔，Li 等人, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139)。極廣泛使用並亦可以多種形式商業購得者係鎢鹽，特別係銻及碘鎢鹽。早已研究此等化合物之光化學

多年。激發後，碘鎗鹽起初均裂並因此產生自由基和自由基陰離子，其係藉由 H 抽取安定化並釋出質子，然後引發陽離子聚合反應(Dektar 等人, J. Org. Chem. 1990, 55, 639 ; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838)。此機制亦可將碘鎗鹽用於自由基光聚合中。相對離子之選擇在此又係極重要的；同樣較佳係 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。此外，芳族化合物取代之選擇在此結構類別中係非常自由且實質上係由適合用於合成之起始建構塊的可取得性決定。鎗鹽係根據 Norrish(II) 分解之化合物(Crivello 等人, Macromolecules, 2000, 33, 825)。在鎗鹽之情況下，相對離子之選擇亦具關鍵重要性，其本身實質上清楚顯示於聚合物之硬化速率上。最佳結果通常係以 SbF_6^- 鹽獲得。因為碘鎗及鎗鹽之自吸收係發生在 <300 毫微米，此等化合物必須經適當敏化以藉由近 UV 或短波長可見光光聚合。此係利用更高度吸收的芳族化合物如(例如)蒽及其衍生物(Gu 等人, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41(2), 1266)或吩噻吡(phenothiazine)或其衍生物(Hua 等人, Macromolecules 2001, 34, 2488-2494)進行。

使用此等化合物之混合物亦可能有利。視用於硬化之輻射源而定，光起始劑之類型及濃度必須以熟諳此技者已知方式修改。更多細節係描述於(例如)P. K. T. Oldring(著), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, 第 3 卷, 1991,

SITA Technology, London, 第 61-328 頁中。

較佳光起始劑 e) 係三苯基己基硼酸四丁基銨、三苯基丁基硼酸四丁基銨、三萘基丁基硼酸四丁基銨、參(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁基銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁基銨及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基銨與染料，如(例如) 鹼性橙 G、亞甲基藍、新亞甲基藍、天青 A、吡喃 I、番紅 O、花青、梔花青、孔雀綠、結晶紫、乙基紫及硫堇之混合物。

所用光起始劑系統較佳包含陰離子、陽離子或中性染料及共起始劑。

該光聚合物調配物之其他組成分可為：d) 自由基安定劑，f) 視情況之觸媒或 g) 其他輔助劑及添加劑。

如(例如)” Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl), 第 4 版, 第 XIV/1 卷, 433 及其後數頁” 中所述之抑制劑及抗氧化劑係適合作為自由基安定劑之實例。適合的物質類別係(例如) 酚，如(例如) 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、甲酚、氫醌、苯甲基醇，如(例如) 二苯甲醇，視情況還有苯醌，例如 2,5-二-第三丁基苯醌，視情況亦可選用芳族胺，如二異丙基胺或酚噻吡。

較佳係 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、酚噻吡、對-甲氧基酚、2-甲氧基-對-氫醌及二苯甲醇。

視情況可使用一或多種觸媒。用於加速胺甲酸酯之形成的觸媒有多種。用於此目的之已知觸媒係(例如) 辛

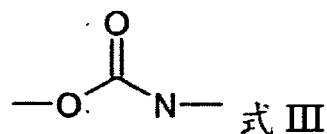
酸錫、辛酸鋅、二月桂酸二丁基錫、二甲基雙[(1-側氧基新癸基)氧基]錫烷、二甲酸二甲基錫、雙(乙基己酸)鋯、乙醯丙酮酸鋯或三級胺，如(例如)1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、二氮雜雙環壬烷、二氮雜雙環十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氫-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

較佳係二月桂酸二丁基錫、二甲基雙[(1-側氧基新癸基)氧基]錫烷、二甲酸二甲基錫、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、二氮雜雙環壬烷、二氮雜雙環十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氫-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

當然，視情況可使用其他輔助劑或添加劑。此等物可為(例如)塗料技術領域中慣用的添加劑，如溶劑、塑化劑、均染劑或助黏劑。同時使用一種類型之多種添加劑亦可能有利。當然，使用多種類型之多種添加劑亦可能有利。

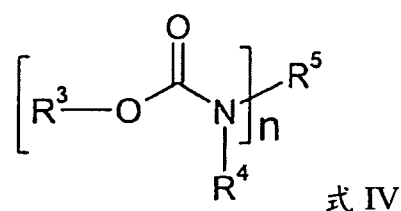
該光聚合物調配物可另外包含胺甲酸酯作為塑化劑，其中該等胺甲酸酯較佳可經至少一個氟原子取代。

該等胺甲酸酯較佳係具有通式 III 結構件之化合物。



該等物如上述般可獲自單官能基醇及單官能基異氰酸酯。該等物較佳係經至少一個氟原子取代。

更佳係該等氟胺甲酸酯具有通式 IV



其中 n 係 ≥ 1 且 n 係 ≤ 8 ， R^3 、 R^4 、 R^5 皆為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或視情況亦經雜原子取代之有機基團，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 中至少一者係經至少一個氟原子取代。在此 R^3 特佳係具有至少一個氟原子之有機基團。

根據另一具體實施例， R^3 可包含 1-20 CF_2 基及/或一或多個 CF_3 基，特佳係 1-15 CF_2 基及/或一或多個 CF_3 基，特佳係 1-10 CF_2 基及/或一或多個 CF_3 基，極特佳係 1-8 CF_2 基及/或一或多個 CF_3 基， R^4 可包含 C1-C20 烷基，較佳係 C1-C15 烷基，特佳係 C1-C10 烷基或氫及/或 R^5 可包含 C1-C20 烷基，較佳係 C1-C15 烷基，特佳係 C1-C10 烷基或氫。

該等氟胺基甲酸可具有 10-80 重量%之氟，較佳係 13-70 重量%之氟，特佳係 17.5-65 重量%之氟之氟含量。

根據本發明另一較佳具體實施例，希望該光聚合物調配物含有 10 至 89.999 重量%，較佳係 25 至 70 重量%之基質聚合物，10 至 60 重量%，較佳係 25 至 50 重

量%之寫入單體、0.001 至 5 重量%之光起始劑及視情況 0 至 4 重量%，較佳係 0 至 2 重量%之觸媒、0 至 5 重量%，較佳係 0.001 至 1 重量%之自由基安定劑、0 至 30 重量%，較佳係 0 至 25 重量%之塑化劑和 0 至 5 重量%，較佳係 0.1 至 5 重量%之其他添加劑，所有組成分之總和為 100 重量%。

特佳係使用包含 25 至 70 重量%由組分 a)化合物及組分 b)化合物組成之基質聚合物，25 至 50 重量%之寫入單體、0.001 至 5 重量%之光起始劑，0 至 2 重量%之觸媒、0.001 至 1 重量%之自由基安定劑、視情況 0 至 25 重量%之上述胺甲酸酯和視情況 0.1 至 5 重量%之其他添加劑之光聚合物調配物。

本發明之第二態樣係關於根據本發明光聚合物調配物用於製備光學元件，特別係製造全像元件及影像之用途。該等全像元件可具有(例如)光學鏡片、鏡子、偏向鏡、過濾器、漫散屏、繞射元件、光導體、波導、投影屏及/或光罩之功能。此外，亦可製造全像影像或表徵，如(例如)用於個人肖像、安全文件中之生物特徵量測表徵者，或一般用於廣告、安全標號、商標保護、商標品牌、標籤、設計元件、裝飾、圖解、收藏品、影像及類似物之影像或影像結構和可代表數位資料之影像，尤其亦與上述產物結合者。板、薄膜、層、層結構或成型物層亦可由根據本發明光聚合物調配物製成。

本發明之第三態樣係一種製備根據本發明光聚合

物調配物之方法，其中基質聚合物、寫入單體、光起始劑、視情況之塑化劑及視情況其他添加劑混合以獲得光聚合物調配物。

因此，本發明另外關於一種製造紀錄視覺全像圖之媒體的方法，其中將此等光聚合物調配物施用於模具之基板上並硬化之。本發明亦關於因此可獲得之媒體。

根據本發明方法較佳係以除了組分 a) 之外，將根據本發明聚胺甲酸酯組成物之組分彼此均勻混合且僅在施用於基板或模具中之前立即摻合組分 a) 的方式進行。

可使用所有熟諳此技者本身由混合技術已知之方法及設備，如(例如)攪拌槽或動態及靜態混合器進行混合。然而，較佳係無死區或僅有極少死區之設備。此外，較佳係在極短時間內進行混合並使兩待混合組分極徹底混合之方法。特別地，動態混合器，特別係彼等該組成物僅在混合器中彼此接觸者皆適合用於此目的。

程序期間之溫度係 0 至 100°C，較佳係 10 至 80°C，特佳係 20 至 60°C。

必要時，亦可在(例如)1 毫巴之降低壓力下進行個別組分或總混合物之除氣。較佳係進行除氣，特別係在添加組分 a) 之後以防止因可獲得媒體中之殘留氣體而形成氣泡。

在摻合組分 a) 之前，該等混合物係以儲存安定中間物形式儲存，視情況達數個月。

在摻合根據本發明聚胺甲酸酯組成物之組分 a) 之

後，視組成而定，在室溫下硬化數秒至數小時可獲得液體調配物。

聚胺甲酸酯組成物之組分的比例以及類型和反應性較佳係經調整而使在室溫下摻合組分 a) 之後硬化數分鐘至 16 小時。

上述有關硬化行為之調整對熟諳此技者而言可容易地在組分之上述用量範圍內及各情況下可用組分，特別係較佳組分以例行實驗方式進行。

根據本發明聚胺甲酸酯組成物在所有組分完全混合後在 25°C 下立即具有一般 10 至 100 000 毫帕·秒，較佳係 100 至 20 000 毫帕·秒，特佳係 200 至 10 000 毫帕·秒，特佳係 500 至 5000 毫帕·秒之黏度，因此即使為無溶劑形式，其亦具有極佳加工特性。在適合溶劑之溶液中可在 25°C 下建立低於 10 000 毫帕·秒，較佳係低於 2000 毫帕·秒，特佳係低於 500 毫帕·秒之黏度。

以 15 克之量及 0.005 重量%至 0.1 重量%之觸媒含量在 25°C 下硬化不到 4 小時之上述類型的聚胺甲酸酯組成物經證明係有益的。

所有熟諳此技者已知之個別慣用方法，如(特別係)刮刀塗布、傾倒、印刷、絲網印刷、噴霧或噴墨印刷皆適合用於施用於基板上或模具中。

本發明之第四態樣係一種使包含根據本發明光聚合物調配物之全像媒體曝光之方法，其中該等寫入單體係經電磁輻射選擇性地聚合。

【實施方式】

下列實例係用於說明本發明。除非另外註明，所有陳述之百分率皆以重量百分率計。

起始物：

異氰酸酯組分 1 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，以己烷二異氰酸酯為主之聚異氰酸酯，亞胺氧雜二吡二酮之比例為至少 30%，NCO 含量：23.5%。

異氰酸酯組分 2 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，己烷二異氰酸酯加成於數目平均莫耳質量為 4000 克/莫耳之聚丙二醇之全脲基甲酸酯，NCO 含量：5.6-6.4%。

異氰酸酯組分 3 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，以己烷二異氰酸酯為主之脂族聚異氰酸酯，NCO 含量：20%。

異氰酸酯組分 4 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，己烷二異氰酸酯加成於數目平均莫耳質量為約 280 克/莫耳之聚丙二醇之全脲基甲酸酯，NCO 含量：5.6-6.4%。

異氰酸酯組分 5 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之商業產品，29.4 莫耳%以 HDI 為主之異三聚氰酸酯與 70.6 莫耳%具有數目平均莫耳質量為 650 克/莫耳之聚(ϵ -己內酯)與 HDI 之胺甲酸酯的混合

物，NCO 含量：10.5-11.5%。

異氰酸酯組分 6 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之商業產品，以六亞甲基二異氰酸酯為主之脂族縮二脲類型，NCO 含量：22.5-23.5%。

多元醇 1 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 2 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之商業產品，平均莫耳質量為 4000 克/莫耳之聚環氧丙烷。

多元醇 3 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 4 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 5 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 6 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 7 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 8 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 9 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

多元醇 10 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen

德國之商業產品，具有平均莫耳質量為 2000 克/莫耳以己二酸、己二醇、新戊二醇為主之聚酯。

DMC 觸媒：可藉由 EP-A 700 949 中所述方法獲得以六氰基鈷(III)酸鋅為主之雙金屬氰化物。

Irganox 1076 係十八烷基-3,5-二-(第三)丁基-4-羥基氫桂皮酸酯(CAS 2082-79-3)。

丙烯酸酯 1 係雙酚 A 乙氧基化(1.5EO/酚)-二丙烯酸酯並獲自 SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, 德國。nD20：1.570。

丙烯酸酯 2 係苯基硫乙基丙烯酸酯並獲自 Bimax, Cockeysville, Maryland, USA。nD20：1.603。

丙烯酸酯 3 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

丙烯酸酯 4 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

丙烯酸酯 5 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

丙烯酸酯 6 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

丙烯酸酯 7 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物，製法描述於下。

觸媒 1：胺甲酸酯化觸媒，二甲基雙[(1-側氧基新癸基)氧基]錫烷，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品(使用強度為 10%之 N-乙基

吡咯啉酮溶液)。

共起始劑 1: 參(3-氯-4-甲基苯基)(己基)硼酸四丁基銨[1147315-11-4]係藉由 Ciba Inc., Basel, 瑞士製造之實驗產物。

共起始劑 2 係由 66.7 重量%之三苯基丁基硼酸四丁基銨[12307-06-4](獲自 Showa-Denko, Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Chemicals Division, SHOWA DENKO K.K., 日本)及 33.3 重量%之 2-氫硫基苯并咪唑(CAS No. 583-39-1, 獲自 ABCR GmbH, Karlsruhe, 德國)組成。

染料 1 係新亞甲基藍(CAS 1934-16-3)並獲自 SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, 德國。

染料 2 係番紅 O(CAS 477-73-6)並獲自 SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, 德國。

染料 3 係乙基紫(CAS 2390-59-2)並以 80%之純度獲自 SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, 德國且以此形式使用。

添加劑 1 至 37 係 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 德國之實驗產物, 其製法係描述於下。

測量方法:

所陳述 OH 值係根據 DIN 53240-2 測得。

所陳述 NCO 值(異氰酸酯含量)係根據 DIN EN ISO 11909 測得。

所陳述黏度係依下列方式測定：

為測定黏度，將待研究組分或混合物在 20°C 下施用在流變計之錐板測量系統(獲自 Anton Paar Physica, MCR 型)中。

51).該測量係在下列條件下進行：

- 測量體：錐 CP25， $d=25$ 釐米，角度 $=1^\circ$
- 測量間隙及錐與板間之間距：0.047 釐米
- 測量時間：10 秒
- 在 250 l/秒之剪切率下測定黏度。

以光可聚合寫入單體 c)測量折射率

隨樣品波長而變之折射率 n 係由透射及反射光譜獲得。基於此目的，約 100-300 毫微米厚之樣品膜係藉由旋轉塗佈以乙酸丁酯稀溶液施用於石英玻璃基板上。此層堆疊之透射及反射光譜係利用獲自 STEAG ETA-Optik, CD-測量系統 ETA-RT 之光譜儀測得，然後將層厚度及 n 之光譜分散係與 380-850 毫微米之範圍內所量得之透射及反射光譜一致。此係利用光譜儀之內部軟體完成並另外需要事先在空白測量中所測得之石英玻璃基板的折射率數據。該等光可聚合單體 c)之折射率係與 405 毫微米之波長有關，因此相當於 n_D^{20} 。

藉由反射裝置(reflection arrangement)中之雙光束干涉測量全像媒體之全像特性 DE 及 Δn

然後，如下藉由根據圖 1 之測量裝置測試如下所述製得之全像媒體的全像特性：

借助於空間濾波器(SF)與準直透鏡(CL)一起將 He-Ne 雷射光束(放射波長 633 毫微米)轉化成平行均勻光束。信號與參考光束之最終橫截面係藉由可變光圈(I)建立。此可變光圈開口之直徑係 0.4 厘米。極化相依性光束分光鏡(PBS)將雷射光束分成兩條具有相同極化之同調光束。經由 $\lambda/2$ 板，將參考光束之功率調整至 0.5 毫瓦且信號光束之功率為 0.65 毫瓦。利用半導體偵測器(D)測定功率並移開樣品。參考光束之入射角(α_0)係 -21.8° 且信號光束之入射角(β_0)係 41.8° 。該等角度係由垂直於光束方向之樣品開始測量。根據圖 1， α_0 因此具有負號，而 β_0 具有正號。在樣品(媒體)位置處，兩條重疊光束之干涉場產生明亮及昏暗條紋(fringes)的光柵(反射全像圖)，其中該等條紋係垂直於樣品中兩條入射光束之角平分線。媒體中亦稱為光柵週期之條紋間隔 Λ 係 ~ 225 毫微米(媒體之折射率似乎為 ~ 1.504)。

圖 1 顯示全像媒體測試器(HMT)於 $\lambda=633$ 毫微米(He-Ne 雷射)之幾何結構：M=鏡子，S=光閘，SF=空間濾波器，CL=準直透鏡、 $\lambda/2=\lambda/2$ 板，PBS=極化相依性光束分光鏡，D=偵測器，I=可變光圈， $\alpha_0=-21.8^\circ$ ， $\beta_0=41.8^\circ$ 係於樣品外(媒體外)所量得之同調光束的入射角。RD=旋轉台之參考方向。

全像圖係以下列方式記錄於媒體中：

- 兩光閘(S)打開達曝光時間 t 。
- 之後，藉由關閉之光閘(S)容許媒體可使仍未聚合之寫入單體擴散 5 分鐘的時間。

依下列方式讀出所紀錄之全像圖。信號光束之光閘仍保持關閉。打開參考光束之光閘。將參考光束之可變光圈關閉至直徑 < 1 釐米。此確保該光束在先前紀錄之全像圖中始終完全用於該媒體之所有旋轉角度(Ω)。在電腦控制下，旋轉台以 0.05° 之角度步寬涵蓋 $\Omega_{\min}$ 至 $\Omega_{\max}$ 之角度範圍。 Ω 係由垂直於旋轉台之參考方向的樣品測得。旋轉台之參考方向係出現在紀錄全像圖期間參考光束之入射角與信號光束之入射角具有相同大小，即 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 及 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 時。 $\Omega_{\text{紀錄}}$ 則為 0° 。對於 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 且 $\beta_0 = 41.8^\circ$ ， $\Omega_{\text{紀錄}}$ 因此係 10° 。一般，下列對紀錄全像圖期間之干涉場為真：

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

θ_0 係在實驗室系統中媒體外之半角且紀錄全像圖期間存在下列恆等式：

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

在此情況下， θ_0 因此係 -31.8° 。在各所達旋轉角度 Ω ，以零級透射之光束功率係藉由對應偵測器 D 測得並以一級透射之光束功率係藉由偵測器 D 測得。在各所達角度 Ω 下，繞射效率係以下式之商獲得：

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

PD 係偵測器中繞射光束之功率且 PT 係偵測器中透射光束之功率。

藉由上述方法測量布拉格(Bragg)曲線(其描述以繞射效率 η 隨所紀錄全像圖之旋轉角度 Ω 而變)並將其儲存在電腦中。此外，以零級透射之強度亦對旋轉角度 Ω 作圖並儲存在電腦中。

全像圖之最大繞射效率 ($DE = \eta_{\max}$)，即最大值 (peak value) 係在 $\Omega_{\text{重建}}$ (reconstruction) 下測得。為達此目的，必要時必須改變折射光束之偵測器的位置以測定此最大值。

光聚合物層之折射率對比 Δn 及厚度 d 現係藉由耦合波理論(參照 H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 第 48 卷, 1969 年 11 月, 第 9 期, 第 2909-2947 頁)由所測得布拉格曲線及透射強度之角度變化測得。由於光聚合所造成之厚度縮小，應注意全像圖之條紋間隔 Δ' 及條紋之位向(傾斜)可能偏離干涉圖案之條紋間隔 Δ 及其位向。因此，在達到最大繞射效率之旋轉台 $\Omega_{\text{重建}}$ 的角度 α_0' 或對應角度亦將偏離 α_0' 或對應 $\Omega_{\text{紀錄}}$ 。因此，布拉格條件改變。將此改變納入評估方法之考慮中。評

估方法係描述於下：

所有與所紀錄之全像圖相關，但與干涉圖案無關之幾何量係以虛線所示量表示。

根據 Kogelnik，下列確實根據反射全像圖之布拉格曲線 $\eta(\Omega)$ ：

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

其中：

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

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

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

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

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

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

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

讀取全像圖(“重建”)時，類似上述般下列為真：

$$\begin{aligned}\vartheta'_0 &= \theta_0 + \Omega \\ \sin(\vartheta'_0) &= n \cdot \sin(\vartheta')\end{aligned}$$

在布拉格條件下，”相位偏移” DP 係 0。因此，下列為真：

$$\begin{aligned}\alpha'_0 &= \theta_0 + \Omega_{\text{重建}} \\ \sin(\alpha'_0) &= n \cdot \sin(\alpha')\end{aligned}$$

仍未知之角度 β' 可由紀錄全像圖期間干涉場之布拉格條件與讀取全像圖期間之布拉格條件的比較測得，假設僅發生厚度縮小。然後下列為真：

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

v 係光柵厚度， ξ 係失調(detuning)參數及 ψ' 係所紀錄之折射率光柵的位向(傾斜)。 α' 及 β' 相當於紀錄全像圖期間，但在媒體中所測得並可應用於全像圖之光柵(厚度收縮後)之干涉場的角度 α_0 及 β_0 。 n 係光聚合物之平均折射率並設為 1.504。 λ 係在真空中雷射光之波長。

然後， $\xi=0$ 之最大繞射效率($DE=\eta_{\max}$)係：

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

繞射效率之測量數據、理論布拉格曲線及透射強度係對亦稱為角度失調之旋轉中心角 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{重建}} - \Omega = \alpha'_0 - \theta'_0$ 作圖並呈現於圖 2 中。

因為 DE 已知，根據 Kogelnik 之理論布拉格曲線的形狀僅藉由光聚合物層之厚度 d' 測得。針對既定厚度 d' 經由 DE 修正 Δn 而使 DE 之測量及理論值總是一致。現調整 d' 直到理論布拉格曲線之第一次最小值 (first secondary minima) 之角度位置與透射強度之第一次最大值 (first secondary maxima) 之角度位置一致且另外理論布拉格曲線之半高全幅值 (full width at half maximum, FWHM) 與透射強度之半高全幅值一致。

由於反射全像圖在藉由 Ω 掃描重建時旋轉之方向，但繞射光之偵測器僅可偵測有限角度範圍，寬全像圖 (小 d') 之布拉格曲線無法以 Ω 掃描偵測到，但僅中央區域經適合的偵測器定位。與布拉格曲線互補之透射強度的形狀因此另外可用於調整層厚度 d' 。

圖 2 顯示對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得透射功率 P_T (右邊 y 軸) 之實線、對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得繞射效率 η (左邊 y 軸) 之實心圓 (若偵測器之有限尺寸允許) 及 Kogelnik 理論相稱性之虛線 (左邊 y 軸)。

對於一調配物，可在不同媒體上以不同曝光時間 t 重覆此程序數次以測定 DE 在紀錄全像圖期間達到飽和值之入射雷射光束的平均能量劑量。平均能量劑量 E 係如下由角度 α_0 及 β_0 定座標之兩部分光束的功率 ($P_r = 0.50$ 毫

瓦之參考光束及 $P_s=0.63$ 毫瓦之信號光束)、曝光時間 t 及可變光圈之直徑(0.4 厘米)獲得：

$$E \text{ (毫焦耳/厘米}^2\text{)} = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t \text{ (秒)}}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ 厘米}^2}$$

調整個別光束之功率以致媒體中在所用角度 α_0 及 β_0 下獲得相同功率密度。

作為替代案 I，相當於圖 1 所示裝置之試驗亦可利用放射波長 λ 為 532 毫微米之綠色雷射進行。在此， $\alpha_0=-11.5^\circ$ 及 $\beta_0=33.5^\circ$ 且 $P_r=1.84$ 毫瓦及 $P_s=2.16$ 毫瓦。

在實例中，在各情況下紀錄 Δn 之最大值並每臂所用劑量為 4 至 64 毫焦耳/平方厘米。

多元醇 1 之製法：

起初將 0.18 克之辛酸錫、374.8 克之 ϵ -己內酯及 374.8 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 500 克/莫耳 OH)導入 1 公升燒瓶中並加熱至 120°C ，保持在此溫度下，直到固體含量(非揮發性組成物之比例)為 99.5 重量%或更高。之後，進行冷卻並獲得蠟狀固體之產物。

多元醇 3 之製法：

將 2465 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 325 克/莫耳 OH)稱入 20 公升裝有攪拌器之反應容器中並加入 450.5 毫克之 DMC 觸媒。然後隨以約 70rpm 攪拌加熱至 105°C 。藉由施加真空及以氮氣去真空三次以

氮氣交換空氣。將攪拌速度增加至 300rpm 之後，藉由真空泵浦運轉並在約 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 72 分鐘。之後，藉由氮氣建立 0.3 巴之壓力並通入 242 克之環氧丙烷(PO)開始進行聚合。藉此使壓力增加至 2.03 巴。8 分鐘後，壓力再度下降至 0.5 巴並在 2.34 巴下以 2 小時 11 分鐘的時間另外計量送入 12.538 公斤之 PO。在結束計量送入 PO 後 11 分鐘，在 1.29 巴之殘餘壓力下施加真空並使其完全除氣。藉由添加 7.5 克之 Irganox 1076 安定化產物並獲得無色黏稠液體(OH 數：27.8 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：1165 毫帕·秒)。

多元醇 4 之製法：

將 2475 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 325 克/莫耳 OH)稱入 20 公升裝有攪拌器之反應容器中並加入 452.6 毫克之 DMC 觸媒。然後隨以約 70rpm 攪拌加熱至 105°C。藉由施加真空及以氮氣去真空三次以氮氣交換空氣。將攪拌速度增加至 300rpm 之後，藉由真空泵浦運轉並在約 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 57 分鐘。之後，藉由氮氣建立 0.5 巴之壓力並同時通入 100 克之環氧乙烷(EO)及 150 克之 PO 以開始進行聚合。藉此使壓力增加至 2.07 巴。10 分鐘後，壓力再度下降至 0.68 巴並在 2.34 巴下以 1 小時 53 分鐘的時間另外計量送入 5.116 公斤之 EO 與 7.558 公斤之 PO 的混合物。在結束計量送入環氧化物後 31 分鐘，在 2.16 巴之殘餘壓力下施加真空並使其完全除氣。藉由添加 7.5 克之 Irganox 1076 安定化產物並獲得稍微混濁之黏稠液體(OH 數：27.1 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：1636 毫帕·秒)。

多元醇 5 之製法：

將 1707 克藉由(3-甲基)-1,5-戊二醇與碳酸二苯基酯聚縮合所製得具有數目平均莫耳質量為 650 克/莫耳的聚碳酸酯二醇稱入 20 公升之反應容器中並加入 527 毫克之 DMC 觸媒。然後隨以約 70rpm 攪拌加熱至 130°C。藉由施加真空及以氮氣去真空三次以氮氣交換

空氣。將攪拌速度增加至 300rpm 之後，藉由真空泵浦運轉並在約 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 85 分鐘。之後，藉由氮氣建立 0.2 巴之壓力並通入 174 克之 PO 以開始進行聚合。藉此使壓力增加至 2.26 巴。6 分鐘後，壓力再度下降至 0.55 巴並在 1.36 巴下以 1 小時 32 分鐘的時間另外送入 8.826 公斤之 PO。在結束計量送入 PO 後 22 分鐘，在 0.674 巴之殘餘壓力下施加真空並使其完全除氣。藉由添加 5.27 克之 Irganox 1076 安定化產物並獲得無色黏稠液體(OH 數：24.8 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：1659 毫帕·秒)。

多元醇 6 之製法：

將 3.621 公斤之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 500 克/莫耳 OH)稱入 20 公升裝有攪拌器之反應容器中並加入 525 毫克之 DMC 觸媒。然後隨以約 70rpm 攪拌加熱至 105°C。藉由施加真空及以氮氣去真空三次以氮氣交換空氣。將攪拌速度增加至 300rpm 之後，藉由真空泵浦運轉並在約 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 54 分鐘。之後，藉由氮氣建立 0.2 巴之壓力並通入 363 克之環氧丙烷(PO)以開始進行聚合。藉此使壓力增加至 2.42 巴。7 分鐘後，壓力再度下降至 0.34 巴並在 2.9 巴下以 2 小時 29 分鐘的時間另外計量送入 11.379 公斤之 PO。在結束計量送入 PO 後 47 分鐘，在 1.9 巴之殘餘壓力下施加真空並使其完全除氣。藉由添

加 7.5 克之 Irganox 1076 安定化產物並獲得無色黏稠液體(OH 數：27.6 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：1498 毫帕·秒)。

多元醇 7 之製法：

將 250 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 325 克/莫耳 OH)稱入 1 公升不銹鋼反應器中並加入 22.1 毫克之 DMC 觸媒。藉由施加真空及以氮氣去真空五次以氮氣交換空氣，然後隨以約 800rpm 攪拌加熱至 125°C。之後，藉由真空泵浦運轉並在 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 30 分鐘。然後，在 125°C 下隨攪拌(800rpm)以 90 分鐘之時間將 296 克之 PO 及 197 克之 EO 的混合物計量送入反應器中。將環氧化物完全計量送入後，隨攪拌在 125°C 下繼續反應 45 分鐘，然後在高真空中 90°C 下蒸掉容易揮發的餾份達 30 分鐘。冷卻至室溫後，自反應器卸出產物並藉由 500ppm 之 Irganox 1076 的添加安定之。獲得澄清液體之產物(OH 數：58.2 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：471 毫帕·秒)。

多元醇 8 之製法：

將 350 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 325 克/莫耳 OH)稱入 1 公升不銹鋼反應器中並加入 21.4 毫克之 DMC 觸媒。藉由施加真空及以氮氣去真空五次以氮氣交換空氣，然後隨以約 800rpm 攪拌加熱至

125°C。之後，藉由真空泵浦運轉並在 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 30 分鐘。然後，在 125°C 下隨攪拌(800rpm)以 70 分鐘的時間將 218 克之 PO 及 145 克之 EO 的混合物計量送入反應器中。在環氧化物完全計量送入後，隨攪拌在 125°C 下繼續反應 45 分鐘，然後在高真空中 90°C 下蒸掉容易揮發的餾份達 30 分鐘。冷卻至室溫後，自反應器卸出產物並藉由 500ppm 之 Irganox 1076 的添加安定之。獲得室溫下為無色之蠟狀產物(OH 數：59.2 毫克 KOH/克，25°C 下之黏度：682 毫帕·秒)。

多元醇 9 之製法：

將 250 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 325 克/莫耳 OH)稱入 1 公升不銹鋼反應器中並加入 22.1 毫克之 DMC 觸媒。藉由施加真空及以氮氣去真空五次以氮氣交換空氣，然後隨以約 800rpm 攪拌加熱至 125°C。之後，藉由真空泵浦運轉並在 0.1 巴之壓力下使氮氣由下穿過混合物達 30 分鐘。在 125°C 下隨攪拌(800rpm)以 60 分鐘的時間將 46 克之 PO 計量送入反應器中。在環氧化物完全計量送入後，隨攪拌在 125°C 下繼續反應 45 分鐘，然後在高真空中 90°C 下蒸掉容易揮發的餾份達 30 分鐘。冷卻至室溫後，自反應器卸出產物並藉由 500ppm 之 Irganox 1076 的添加安定之。獲得澄清液體之產物(OH 數：55.1 毫克 KOH/克，25°C 下之

黏度：536 毫帕·秒)。

丙烯酸酯 3 之製備：(偶磷基亞硫鹽基(thioyl)參(氧基-4,1-伸苯亞胺基羰氧基乙-2,1-二基)三丙烯酸酯)：

起初將 0.1 克之 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.05 克二月桂酸二丁基錫 (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國)及 213.07 克強度為 27%之參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯於乙酸乙酯的溶液 (Desmodur® RFE, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國之產物)導入 500 毫升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 42.37 克之 2-羥基乙基丙烯酸酯並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1% 以下。之後，進行冷卻並在真空下完全去除乙酸乙酯。獲得半結晶固體之產物。 n_D^{20} ：1.610。

丙烯酸酯 4 之製備：2-([3-(甲基磺鹽基)苯基]胺甲鹽基{氧基)乙基丙-2-烯酸酯)：

起初將 0.02 克之 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.01 克 Desmorapid® Z, 11.7 克之 3-(甲基硫基)苯基異氰酸酯導入 100 毫升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 8.2 克之 2-羥基乙基丙烯酸酯並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1% 以下。然後，進行冷卻。獲得淡黃色液體之產物。 n_D^{20} ：1.626。

丙烯酸酯 5 之製備：((4-甲基苯-1,3-二基)雙[胺甲醯氧基-3-(聯苯基-2-氧基)丙-2,1-二基]雙丙烯酸酯與(4-甲基苯-1,3-二基)雙[胺甲醯氧基-3-(聯苯基-2-氧基(biphenyl-2-yloxy))丙-2,1-二基]雙丙烯酸酯及類似異構物)之混合物)：

起初將 430.2 克之 Denacol EX 142(Nagase-Chemtex, 日本)、129.7 克之丙烯酸、1.18 克三苯基膦及 0.0056 克之 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚導入具有迴流冷凝器及攪拌器之三頸燒瓶中。此外，令空氣緩慢地通過並恆溫在 60°C。之後，在 90°C 下攪拌 24 小時。獲得具有 OH 數為 157.8 毫克 KOH/克之澄清液體。起初將 21.3 克之此中間物及 5.2 克之 2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯之混合物 (Desmodur T80, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國)導入具有迴流冷凝器及攪拌器之三頸燒瓶中。此外，使空氣緩慢地通過並恆溫在 60°C。在初始放熱反應之後，在 60°C 下攪拌產物 24 小時。獲得 NCO 為 0%之澄清無色光亮的產物。 n_D^{20} ：1.643。

丙烯酸酯 6 之製備：((4-甲基苯-1,3-二基)雙[胺甲醯氧基-3-苯氧基丙-2,1-二基]雙丙烯酸酯與(4-甲基苯-1,3-二基)雙(胺甲醯氧基-3-苯氧基丙-1,2-二基)雙丙烯酸酯及類似異構物之混合物)：

起初將 112.7 克之苯基縮水甘油醚、54 克之丙烯酸、0.492 克三苯基膦及 0.0017 克之 2,6-二-第三丁基-4-

甲基酚導入具有迴流冷凝器及攪拌器之三頸燒瓶中。此外，令空氣緩慢地通過，然後恆溫在 90°C。攪拌 54 小時並獲得澄清液體之高度黏稠產物。起初將 22.4 克之此產物導入具有迴流冷凝器及攪拌器之三頸燒瓶中。此外，令空氣緩慢地通過並恆溫在 60°C。現以 30 分鐘的時間逐滴加入 87 克之 2,4-甲苯(toluidene)二異氰酸酯(Desmodur T100, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國)並釋出熱。攪拌 20 小時，然後加入 0.005 克之二月桂酸二丁基錫。獲得 NCO 為 0%之澄清之高度黏稠產物。 n_D^{20} : 1.612。

丙烯酸酯 7 之製備：({[4-({[(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基)氧基]羰基}胺基)苯氧基]偶磷基亞硫醯基}雙(氧基苯-4,1-二基胺甲醯氧基乙-2,1-二基)雙丙烯酸酯)：

起初將 0.5 克之 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.25 克二月桂酸二丁基錫(Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國)及 1.00 公斤強度為 27%之參(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯於乙酸乙酯的溶液(Desmodur® RFE, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國之產物)導入 2 公升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 95.3 克之六氟異丙醇並保持該溫度 8 小時。之後，逐滴加入 133.5 克之 2-羥基乙基丙烯酸酯並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1%以下。之後，進行冷卻並在真空下

完全去除乙酸乙酯。獲得無色油之產物。 n_D^{20} : 1.616。

添加劑 1 (2,2,2-三氟乙基丁基胺基甲酸酯)之製備：

起初將 0.50 克之 Desmorapid Z 及 498 克之異氰酸正丁酯導入 2000 毫升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 502 克之三氟乙醇並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1% 以下。然後進行冷卻。獲得無色液體之產物。

依類似添加劑 1 之方式以所陳述組成製備下表 1 中所述之添加劑 2 至 36。

添 劑	名 稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
2	2,2,2-三氟乙基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 55.9 克	三氟乙醇 44.0 克	Desmorapid Z 0.50 克	60°C	無色 液體
3	1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 10.8 克	六氟-2-丙醇 14.2 克	Desmorapid Z 0.01 克	60°C	無色 液體
4	1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 9.3 克	六氟-2-丙醇 15.7 克	Desmorapid Z 0.01 克	60°C	無色 固體
5	雙(2,2,2-三氟乙基)-(2,2,4-三甲基己-1,6-二基)雙胺甲酸酯	2,4,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯 (TMDI) 496 克	三氟乙醇 463 克	Desmorapid Z 0.48 克	60°C	無色 液體
6	2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 24.8 克	2,2,3,3,4,4,4-七 氟丁醇 50.1 克	Desmorapid Z 0.04 克	60°C	無色 固體
7	雙(2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基)-[4-({[(2,2,3,3,4,4,4-七氟丁氧基)羰基]胺基}甲基)-辛-1,8-二基)雙胺甲酸酯	1,8-二異氰酸基 -4-(異氰酸基甲 基)-辛烷(TIN) 5.91 克	2,2,3,3,4,4,4-七 氟丁醇 14.1 克	Desmorapid Z 0.01 克	60°C	無色 油



添 劑	加	名稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
8		2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基 丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 4.25 克	2,2,3,3,4,4,5,5,5- 九氟戊-1-醇 10.73 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
9		2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基 己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 5.05 克	2,2,3,3,4,4,5,5,5- 九氟戊-1-醇 9.94 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
10		2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基 環己基胺甲酸酯	異氰酸環己酯 5.00 克	2,2,3,3,4,4,5,5,5- 九氟戊-1-醇 10.0 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
11		雙 (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7- 十二氟庚基)-(2,2,4-三 甲己-1,6-二基)雙胺甲酸酯	2,4,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯 (TMDI) 3.60 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6, 6,7,7-十二氟庚 -1-醇 11.39 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
12		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二 氟庚基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 4.15 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6, 6,7,7-十二氟庚 -1-醇 10.84 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
13		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二 氟庚基丙-2-基胺甲酸酯	異氰酸異丙酯 3.06 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6, 6,7,7-十二氟庚 -1-醇 11.93 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體

添 加 劑	名 稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
14	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二 氟庚基環己基胺甲酸酯	異氰酸環己酯 4.10 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二 氟庚-1-醇 10.88 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
15	2,2,3,3,4,4,4-六氟丁基 胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 5.28 克	2,2,3,3,4,4,4-六 氟丁-1-醇 9.71 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
16	雙(2,2,3,3,4,4,4-六氟丁 基)-(2,2,4,4-三甲基-1,6- 二基)雙胺甲酸酯	2,4,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯 (TMDI) 5.48 克	2,2,3,3,4,4,4-六 氟丁-1-醇 9.50 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
17	2,2,3,3,4,4,4-六氟丁基 -[3-({[(2,2,3,3,4,4,4-六氟丁 氧基)羰基]胺基}甲 基)-3,5,5-三甲基環己基] 胺甲酸酯	1-異氰酸基-3,3,5- 三甲基-5-異氰酸 基甲基環己烷 (IPDI) 5.67 克	2,2,3,3,4,4,4-六 氟丁-1-醇 9.31 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
18	2,2,3,3,4,4,4-六氟丁基丙-2- 基胺甲酸酯	異氰酸異丙酯 4.77 克	2,2,3,3,4,4,4-六 氟丁-1-醇 10.21 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
19	2,2,3,3,4,4,4-六氟丁基環己 基胺甲酸酯	異氰酸環己酯 6.10 克	2,2,3,3,4,4,4-六 氟丁-1-醇 8.88 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體

添 加 劑	名 稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
20	2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 5.30 克	2,2,3,3,4,4,5,5-八 氟戊-1-醇 9.69 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
21	2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 5.82 克	2,2,3,3,4,4,4-七 氟丁-1-醇 9.16 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
22	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 3.40 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十 六氟壬-1-醇 11.6 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
23	1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 6.96 克	1,1,1-三氟丙-2- 醇 8.02 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
24	雙(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基)-{4-[(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基)氧基]羰基}胺甲酸酯	1,8-二異氰酸基甲 -4-(異氰酸基) 基)-辛烷(TIN) 6.36 克	1,1,1-三氟丙-2- 醇 8.62 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
25	1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基己基胺甲酸酯	異氰酸正己酯 7.90 克	1,1,1-三氟丙-2- 醇 7.08 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體

添 劑	名 稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
26	1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基-丙-2-基胺甲酸酯	異氰酸異丙酯 6.40 克	1,1,1-三氟丙-2-醇 8.58 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
27	雙(2,2,3,3-四氟丙基)-(環己-1,3-二基二亞甲基(cyclohexane-1,3-diyl)dimethandiyl))雙胺甲酸酯	1,3-雙(異氰酸基 甲基)環己烷 6.35 克	四氟-1-丙醇 8.63 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
28	2-乙基己基-2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基己-1,6-二基雙胺甲酸酯	Desmodur LD 8.71 克	2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊-1-醇 6.27 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
29	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基-2-乙基己基己-1,6-二基雙胺甲酸酯	Desmodur LD 7.66 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚-1-醇 7.32 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
30	雙(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)-(環己-1,3-二基二亞甲基)雙胺甲酸酯	1,3-雙(異氰酸基 甲基)環己烷 3.39 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚-1-醇 11.6 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體
31	雙(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基)-(2,2,4-三甲基己-1,6-二基)雙胺甲酸酯	2,4,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯 (TMDI) 50.0 克	六氟-2-丙醇 80.0 克	Desmorapid Z 0.07 克	60°C	無色 液體

添 劑	加	名稱	異氰酸酯及用量	醇及 用量	觸媒及 用量	溫度 [°C]	描述
32		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 186 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬醇 813 克	Desmorapid Z 0.50 克	60°C	無色 液體
33		雙(2,2,3,3,4,4,4,4-七氟丁基)-(2,2,4-三甲基己-1,6-二基)雙胺甲酸酯	2,4,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯 (TMDI) 6.88 克	2,2,3,3,4,4,4,4-七 氟丁醇 13.1 克	Desmorapid Z 0.01 克	60°C	無色 液體
34		2,2,3,3,4,4,5,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基丁基胺甲酸酯	異氰酸正丁酯 3.44 克	2,2,3,3,4,4,5,5,5,6,6,7,7-十二氟庚 -1-醇 11.54 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 液體
35		雙(2,2,3,3,4,4,4,4-六氟丁基)-[4-({[(2,2,3,3,4,4,4-六氟丁氧基)羰基]胺基}甲基)辛-1,8-二基]雙胺甲酸酯	1,8-二異氰酸基 -4-(異氰酸基 基)-辛烷(TIN) 4.73 克	2,2,3,3,4,4,4,4-六 氟丁-1-醇 10.25 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 油
36		2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基環己基胺甲酸酯	異氰酸環己酯 3.37 克	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬-1-醇 11.61 克	Desmorapid Z 0.02 克	70°C	無色 固體

添加劑 37 (異丙基丁基胺甲酸酯)之製備：

起初將 0.02 克之 Desmorapid Z 及 31.1 克之異氰酸正丁酯導入 250 毫升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 18.9 克之異丙醇並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1% 以下。之後，進行冷卻並獲得澄清液體之產物。

為製造全像媒體，將寫入單體(組分 c))、安定劑(組分 d)(已預溶於組分 c))及視情況之輔助劑和添加劑(組分 g))視情況在 60°C 下溶於異氰酸酯反應性組分(組分 b))中，然後加入 10 或 20 微米之玻璃珠(如購自 Whitehouse Scientific Ltd, Waverton, Chester, CH3 7PB, United Kingdom)並徹底混合。之後，在黑暗中或藉由適當照明，稱入純形式或 N-乙基吡咯啉酮(部分組分 g))之稀溶液形式之光起始劑(一起為組分 e))並再度混合 1 分鐘。視情況，在乾燥箱中不超過 10 分鐘內加熱至 60°C。之後，加入異氰酸酯組分(組分 a))並再度混合 1 分鐘。接著，加入觸媒溶液(組分 f))並再度混合 1 分鐘。在 <1 毫巴下隨攪拌將所得混合物除氣不超過 30 秒，之後將其分配在 50x75 釐米之玻璃板上並另以玻璃板分別覆蓋此等物各者。使 PU 調配物在 15 公斤下硬化數小時(通常隔夜)。在某些情況下，媒體係在 60°C 下不透光的包裝中另外後硬化 2 小時。光聚合物層之厚度 d 係由所用玻璃球的直徑獲得為 20 微米。因為具有不同起始黏度及不同基質硬化速率之不同調配物並非總產生

相同層厚度 d 之光聚合物層， d 係在所紀錄全像圖之特徵基礎上分別由各樣品測得。對照實例 1 至 27 及實例 1 至 118 之媒體係類似此方法製得。

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 2(作為組分 b))及異氰酸酯組分 2(作為組分 a))作為基質構件塊，特別如 NCO 當量比為 1.02：1 且總重量百分率為 100%。所有實驗係以 0.1%染料及溶於 3.5%N-乙基吡咯啉酮(組分 g))之 1.0%共起始劑(一起為組分 e))和所述量之強度為 10%之觸媒 1 的 N-乙基吡咯啉酮(組分 f))溶液進行。

	單體 1	單體 2	共 起 始 劑	染 料	觸 媒 1	$\Delta n_{\max.}$
對 照 實 例 1	丙 烯 酸 酯 4， 30%	-	1	染 料 1， 0.05% 及 染 料 2， 0.05%	0.21%	0.0172
對 照 實 例 2	丙 烯 酸 酯 3， 30%	-	1	染 料 1， 0.05% 及 染 料 2， 0.05%	0.20%	0.0144

實例 1	丙烯酸 酯 4 , 15%	丙烯酸 酯 3 , 15%	1	染料 1 , 0.05% 及染料 2 , 0.05%	0.24%	0.0175
實例 2	丙烯酸 酯 4 , 20%	丙烯酸 酯 3 , 10%	1	染料 1 , 0.05% 及染料 2 , 0.05%	0.20%	0.0182
實例 3	丙烯酸 酯 4 , 22.5%	丙烯酸 酯 3 , 7.5%	1	染料 1 , 0.05% 及染料 2 , 0.05%	0.20%	0.0203
對照實 例 3	丙烯酸 酯 1 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0
對照實 例 4	丙烯酸 酯 3 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0172
對照實 例 5	丙烯酸 酯 4 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0140
實例 4	丙烯酸 酯 1 , 20%	丙烯酸 酯 3 , 20%	1	染料 1 , 0.10%	0.21%	0.0197
實例 5	丙烯酸 酯 1 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 2 , 0.10%	0.18%	0.0211

實例 6	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 2 , 0.10%	0.17%	0.0206
------	---------------------	---------------------	---	--------------------	-------	--------

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 1(作為組分 b))及異氰酸酯組分 1(作為組分 a))用作基質構件塊，特別以致 NCO:OH 比為 1.02:1 且總重量百分率為 100%:

	單體 1	單體 2	共起始 劑	染料	觸媒 1	$\Delta n_{\max}$
對照實 例 6	丙烯酸 酯 3 , 30%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.02%*	0.0091
對照實 例 7	丙烯酸 酯 3 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.06%	0.0079
對照實 例 8	丙烯酸 酯 3 , 50%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0045
對照實 例 9	丙烯酸 酯 2 , 30%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0002
對照實 例 10	丙烯酸 酯 2 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0002
實例 7	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 2 , 20%	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0094
對照實 例 11	丙烯酸 酯 4 , 30%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0056
對照實 例 12	丙烯酸 酯 4 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0096

對照實 例 13	丙烯酸 酯 4 , 50%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0112
實例 8	丙烯酸 酯 3 , 15%	丙烯酸 酯 4 , 15%	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0127
實例 9	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 1 , 0.10%	0.06%	0.0140
實例 10	丙烯酸 酯 3 , 25%	丙烯酸 酯 4 , 25%	1	染料 1 , 0.10%	0.10%	0.0149
對照實 例 14	丙烯酸 酯 5 , 40%	-	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0088
實例 11	丙烯酸 酯 5 , 30%	丙烯酸 酯 4 , 10%	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0139
實例 12	丙烯酸 酯 5 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0140
實例 13	丙烯酸 酯 5 , 10%	丙烯酸 酯 4 , 30%	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0147

*使用強度為 10%之乙酸丁酯溶液

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 3(作為組分 b))及異氰酸酯組分 3(作為組分 a))用作基質構件塊，特別以致 NCO:OH 比為 1.02:1 且總重量百分率為 100%:

	單體 1	單體 2	共起始 劑	染料	觸媒	$\Delta n_{\max}$
對照實 例 15	丙烯酸 酯 1 , 40%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0094

對照實 例 16	丙烯酸 酯 3 , 40%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0152
對照實 例 17	丙烯酸 酯 3 , 50%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0116
對照實 例 18	丙烯酸 酯 4 , 40%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0148
對照實 例 19	丙烯酸 酯 4 , 50%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0134
實例 14	丙烯酸 酯 1 , 20%	丙烯酸 酯 3 , 20%	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0114
實例 15	丙烯酸 酯 1 , 20%	丙烯酸 酯 3 , 20%	1	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0206
實例 16	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0225
實例 17	丙烯酸 酯 3 , 25%	丙烯酸 酯 4 , 25%	1	染料 3 , 0.10%	0.17%	0.0260
實例 18	丙烯酸 酯 3 , 15%	丙烯酸 酯 4 , 35%	1	染料 3 , 0.10%	0.18%	0.0264

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 3(作為組分 b))及異氰酸酯組分 4(作為組分 a))用作基質構件塊，特別以致 NCO:OH 比為 1.02:1 且總重量百分率為 100%:

	單體 1	單體 2	共起始 劑	染料	觸媒	$\Delta n_{\max}$
--	------	------	----------	----	----	-------------------

對照實 例 20	丙烯酸 酯 3 , 40%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0105
對照實 例 21	丙烯酸 酯 3 , 50%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0078
對照實 例 22	丙烯酸 酯 4 , 40%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0127
對照實 例 23	丙烯酸 酯 4 , 50%	-	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0130
實例 19	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	1	染料 3 , 0.10%	0.21%	0.0197
實例 20	丙烯酸 酯 3 , 25%	丙烯酸 酯 4 , 25%	1	染料 3 , 0.10%	0.19%	0.0330
實例 21	丙烯酸 酯 3 , 15%	丙烯酸 酯 4 , 35%	1	染料 3 , 0.10%	0.20%	0.0297

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 4(作為組分 b))及異氰酸酯組分 4(作為組分 a))用作基質構件塊，特別以致 NCO:OH 比為 1.02:1 且總重量百分率為 100%:

	單體 1	單體 2	共起始 劑	染料	觸媒	$\Delta n_{\max}$
對照實 例 24	丙烯酸 酯 3 , 40%	-	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0171
對照實 例 25	丙烯酸 酯 3 , 50%	-	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0159

對照實 例 26	丙烯酸 酯 4 , 40%	-	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0068
對照實 例 27	丙烯酸 酯 4 , 50%	-	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0055
實例 22	丙烯酸 酯 3 , 30%	丙烯酸 酯 4 , 10%	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0178
實例 23	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0189
實例 24	丙烯酸 酯 3 , 10%	丙烯酸 酯 4 , 30%	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0177
實例 25	丙烯酸 酯 3 , 20%	丙烯酸 酯 4 , 20%	共起始 劑 2 , 3.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0211
實例 26	丙烯酸 酯 3 , 25%	丙烯酸 酯 4 , 25%	共起始 劑 1 , 1.0%	染料 1 , 0.10%	0.20%	0.0185

下列將顯示所提較佳調配物之實例(以(氟)胺甲酸酯作為添加劑)：

在下列媒體之情況下，總是將多元醇 1(作為組分 b))及異氰酸酯組分 1(作為組分 a))用作基質構件塊，特別以致 NCO：OH 為 1.02：1 且總重量百分率為 100%。在此，總是使用 20 重量%之丙烯酸酯 3、20 重量%之丙烯酸酯 4(一起為組分 c))、0.060 重量%強度為 10%之觸媒 1 於 N-乙基吡咯啉酮的溶液(組分 f))、1.0 重量%之共起始劑 1 及 0.10 重量%之染料 1(一起為組分 e))及 15 重量%之對應添加劑(組分 g))：

	添加劑	$\Delta n_{\max}$
實例 27	1	0.0253
實例 28	2	0.0238
實例 29	3	0.0302
實例 30	4	0.0305
實例 31	5	0.0205
實例 32	6	0.0310
實例 33	7	0.0175
實例 34	8	0.0365
實例 35	9	0.0348
實例 36	10	0.0295
實例 37	11	0.0320
實例 38	12	0.0310
實例 39	13	0.0310
實例 40	14	0.0245
實例 41	15	0.0250
實例 42	16	0.0250
實例 43	17	0.0230
實例 44	18	0.0260
實例 45	19	0.0225
實例 46	20	0.0239
實例 47	21	0.0286
實例 48	22	0.0283

實例 49	23	0.0220
實例 50	24	0.0229
實例 51	25	0.0235
實例 52	26	0.0245
實例 53	27	0.0184
實例 54	28	0.0260
實例 55	29	0.0269
實例 56	30	0.0305

在下列媒體之情況下，使用下列組分。重量百分率總和與 100%間之差異在各情況下係相當於用於溶解染料及共起始劑之 N-乙基吡咯啉酮的用量：

實例編號	多元醇編號(作為組分 b))	比例(重量%)	異氰酸酯組分(作為組分 a))	比例(重量%)	丙烯酸酯編號(第一單體)(組分 c))	比例(重量%)	丙烯酸酯編號(第二單體)(組分 c))	比例(重量%)	添加劑編號(組分 g))	比例(重量%)	共起始劑(組分 e))	比例(重量%)	染料(組分 e))	比例(重量%)	觸媒 1(重量%)(組分 f))	$\Delta n_{\max}$
57	1	34.1	1	6.3	5	20	4	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.06	0.0355
58	1	34.0	1	6.2	3	20	7	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0261
59	1	38.3	1	7.0	3	15	4	15	37	20	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0157
60	2	29.5	2	10.8	3	15	4	15	11	25	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0330
61	10	23.8	2	16.4	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.21	0.0265
62	4	36.4	3	3.8	3	15	4	15	32	25	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0370
63	4	36.4	3	3.8	3	15	4	15	6	25	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0376
64	4	36.4	3	3.8	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0375
65	4	36.4	3	3.8	3	25	4	15	6	15	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0385
66	4	36.4	3	3.8	3	25	4	15	31	15	1	1.0	1	0.1	0.21	0.0400
67	4	36.4	3	3.8	3	25	4	15	6	15	1	1.0	3	0.1	0.22	0.0410
68	4	36.4	3	3.8	3	25	4	15	31	15	1	1.0	3	0.1	0.20	0.0390
69	5	36.7	3	3.5	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.21	0.0480
70	5	36.7	3	3.5	3	25	4	15	33	15	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0450
71	4	36.4	3	3.8	6	25	4	15	31	15	1	1.0	1	0.1	0.21	0.0284
72	4	35.4	4	4.8	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.21	0.0370
73	4	35.4	4	4.8	3	15	4	15	32	25	1	1.0	1	0.1	0.20	0.0365
74	4	35.9	4	4.3	3	25	4	15	32	15	1	1.0	3	0.1	0.20	0.0430
75	4	35.4	4	4.8	3	25	4	15	36	15	1	1.0	1	0.1	0.19	0.0330

76	4	35. 4	4	4.8	3	25	4	15	21	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0375
77	4	35. 4	4	4.8	3	30	4	10	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 2	0.0373
78	4	35. 4	4	4.8	3	20	7	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.1 8	0.0397
79	4	35. 4	4	4.8	3	15	4	25	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0414
80	4	35. 4	4	4.8	3	10	4	30	11	15	1	1.0	1	0.1	0.1 8	0.0391
81	4	34. 4	4	4.8	3	5	4	35	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0376
82	4	35. 4	4	4.8	3	15	4	15	11	25	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0387
83	4	35. 4	4	4.8	3	25	4	5	11	25	1	1.0	1	0.1	0.2 1	0.0382
84	4	35. 4	4	4.8	3	5	4	25	11	25	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0331
85	4	35. 4	4	4.8	3	20	4	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0295
86	4	35. 4	4	4.8	3	25	4	15	34	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0365
87	4	35. 4	4	4.8	3	25	4	15	35	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0340
88	4	35. 7	4	4.6	3	25	4	15	31	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0375
89	4	35. 4	4	4.8	3	20	4	20	8	15	1	1.0	1	0.1	0.2 1	0.0398
90	4	35. 4	4	4.8	3	20	4	20	9	15	1	1.0	1	0.1	0.2 1	0.0365
91	4	35. 4	4	4.8	3	20	4	20	10	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0278
92	4	35. 4	4	4.8	3	20	4	20	24	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0245
93	4	33. 7	4	4.6	3	20	4	20	11	15	2	3.0	1	0.1	0.2 0	0.0435
94	4	33. 7	4	4.6	3	20	4	20	36	15	2	3.0	1	0.1	0.2 0	0.0379
95	4	31. 4	4	3.8	3	20	4	20	31	20	1	1.0	2	0.1	0.2 0	0.0455
96	4	31. 4	4	3.8	3	20	4	20	11	20	1	1.0	2	0.1	0.2 1	0.0450
97	4	35. 4	4	4.8	3	15	7	15	11	25	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0289
98	4	35. 4	4	4.8	3	20	7	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0280
99	4	35. 4	4	4.8	3	20	5	20	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0300
100	4	35. 4	4	4.8	3	15	5	15	11	25	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0280
101	5	35. 7	4	4.5	3	20	4	20	33	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0436
102	5	31. 3	4	4.0	3	20	4	20	32	20	1	1.0	2	0.1	0.2 1	0.0470
103	5	35. 7	4	4.5	3	25	4	15	21	15	1	1.0	2	0.1	0.2 0	0.0361
104	7	31. 7	4	8.6	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0379

105	8	31. 6	4	8.6	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0377
106	7	31. 7	4	8.6	3	25	4	15	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0324
107	8	31. 6	4	8.6	3	25	4	15	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0334
108	9	32. 1	4	8.1	3	25	4	15	11	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0337
109	3	32. 3	1	2.9	3	20	4	20	32	20	1	1.0	2	0.1	0.2 1	0.0389
110	6	32. 4	1	2.9	3	20	4	20	32	20	1	1.0	2	0.1	0.1 9	0.0400
111	6	32. 4	1	2.9	3	20	4	20	21	20	1	1.0	2	0.1	0.2 0	0.0440
112	6	31. 4	4	3.9	3	20	4	20	32	20	1	1.0	2	0.1	0.2 2	0.0415
113	6	31. 4	4	3.9	3	20	4	20	21	20	1	1.0	2	0.1	0.2 0	0.0400
114	6	31. 4	4	3.9	3	20	4	20	22	20	1	1.0	2	0.1	0.2 0	0.0470
115	4	33. 4	5	6.8	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0430
116	4	31. 2	5	7.1	3	25	4	15	32	15	2	3.0	1	0.1	0.2 0	0.0483
117	4	36. 9	6	3.3	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0402
118	4	29. 3	2	11. 0	3	25	4	15	32	15	1	1.0	1	0.1	0.2 0	0.0360

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示全像媒體測試器(HMT)於 $\lambda=633$ 毫微米(He-Ne 雷射)之幾何結構。

圖 2 顯示對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得透射功率 P_T (右邊 y 軸)之實線、對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得繞射效率 η (左邊 y 軸)之實心圓(若偵測器之有限尺寸允許)及 Kogelnik 理論相稱性之虛線(左邊 y 軸)。

【主要元件符號說明】

M	鏡子
S	光閘
PBS	極化相依性光束分光鏡
SF	空間濾波器
CL	準直透鏡
D	偵測器
RD	旋轉階段之參考方向
I	可變光圈
$\lambda/2$	$\lambda/2$ 板

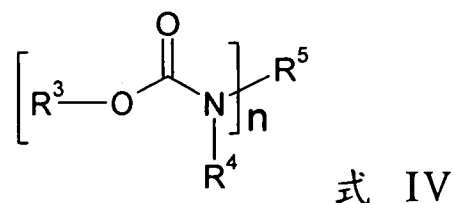
公告本104 年 2 月 17 日修正
劃線(本)

七、申請專利範圍：

1. 一種光聚合物調配物，其包含基質聚合物、至少兩種不同寫入單體之組合及光起始劑，該等基質聚合物係聚胺甲酸酯，其特徵在於該等寫入單體在 405 毫微米之波長下所量得之個別折射率 n_D^{20} 相差不超過 0.200 且在各情況下具有在 405 毫微米之波長下所量得為 ≥ 1.45 之折射率 n_D^{20} ；其中該至少兩種不同寫入單體包含胺甲酸酯丙烯酸酯及/或胺甲酸酯甲基丙烯酸酯且其中該光聚合物調配物又包含含有氟化胺甲酸酯之塑化劑。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等寫入單體在 405 毫微米之波長下所量得之個別折射率 n_D^{20} 相差不超過 0.100，且在各情況下具有在 405 毫微米之波長下所量得為 ≥ 1.50 之折射率 n_D^{20} 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等寫入單體在 405 毫微米之波長下所量得之個別折射率 n_D^{20} 相差不超過 0.065，且在各情況下具有在 405 毫微米之波長下所量得為 ≥ 1.55 之折射率 n_D^{20} 。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之光聚合物調配物，

其特徵在於該等寫入單體係單-、二-、三-及/或多官能基。

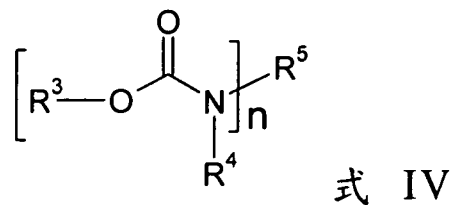
5. 根據申請專利範圍第 4 項之光聚合物調配物，其特徵在於其含有單官能基與多官能基，特別係二-或三官能基寫入單體之組合或二-及三官能基寫入單體之組合。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等基質聚合物係可藉由異氰酸酯組分 a) 與異氰酸酯反應性組分 b) 反應獲得之聚胺甲酸酯。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等光起始劑係可藉由光化輻射活化之起始劑。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等胺甲酸酯具有通式 IV



其中 n 係 ≥ 1 且 n 係 ≤ 8 ， R^3 、 R^4 、 R^5 為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取

代或視情況亦經雜原子取代之有機基團，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 中至少一者係經至少一個氟原子取代。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之光聚合物調配物，其特徵在於該等胺甲酸酯具有通式 IV



其中 n 係 ≥ 1 且 n 係 ≤ 8 ， R^3 、 R^4 、 R^5 為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或視情況亦經雜原子取代之有機基團，且 R^3 係具有至少一個氟原子之有機基團。

10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之光聚合物調配物，其特徵在於其含有 10 至 89.999 重量%之基質聚合物，10 至 60 重量%之寫入單體、0.001 至 5 重量%之光起始劑及視情況 0 至 4 重量%之觸媒、0 至 5 重量%之自由基安定劑、0 至 30 重量%之塑化劑和 0 至 5 重量%之其他添加劑，所有組成分之總和為 100 重量%。

11. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之光聚合物調配物，其特徵在於其含有 25 至 70 重量%之基質聚合物，

25 至 50 重量%之寫入單體、0.001 至 5 重量%之光起始劑及視情況 0 至 2 重量%之觸媒、0.001 至 1 重量%之自由基安定劑、0 至 25 重量%之塑化劑和 0.1 至 5 重量%之其他添加劑，所有組成分之總和為 100 重量%。

12.一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之光聚合物調配物之用途。

13.根據申請專利範圍第 12 項之光聚合物調配物之用途，其係用製造全像元件及影像。

14.一種用於製備根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之光聚合物調配物之方法，其中基質聚合物、寫入單體、光起始劑、視情況之塑化劑及視情況之其他添加劑混合以獲得該光聚合物調配物。

15.一種使包含根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之光聚合物調配物之全像媒體曝光之方法，其中該等寫入單體係藉由電磁輻射選擇性地聚合。

八、圖式：

圖 1

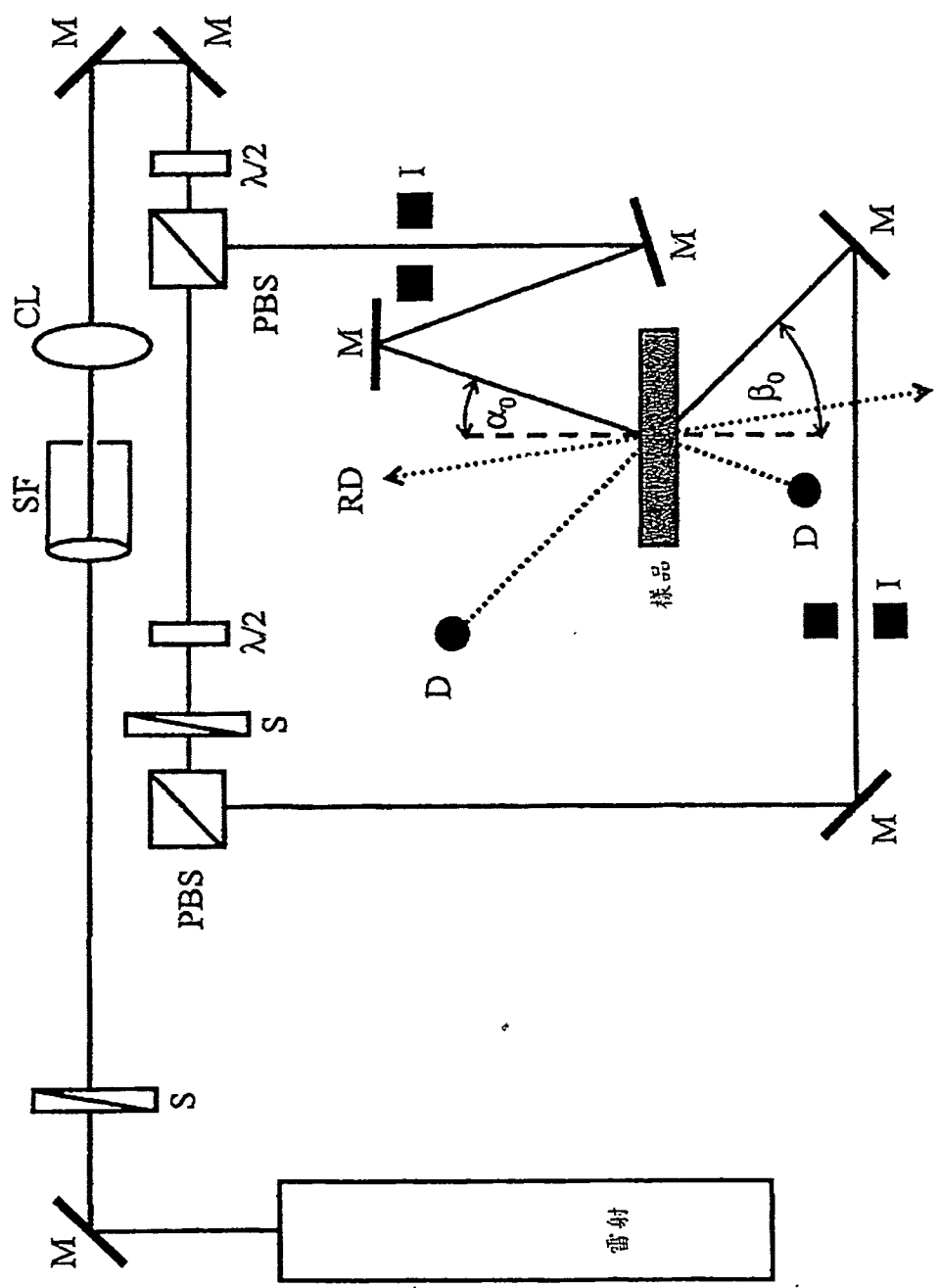


圖 2

