(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/204550 A1

(51) 国際特許分類:
G11B 7/24044 (2013.01) *G02B 5/32* (2006.01)
C07C 271/48 (2006.01) *G03H 1/02* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01) *G11B 7/0065* (2006.01)
C08F 20/34 (2006.01) *G11B 7/245* (2006.01)
C08F 20/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/012676

(22) 国際出願日： 2024年3月28日(28.03.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

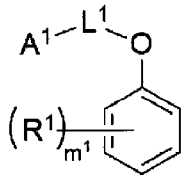
(30) 優先権データ：
特願 2023-053748 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

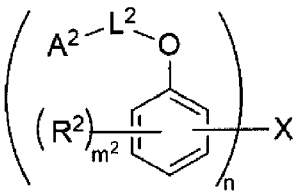
(72) 発明者: 山下 修治 (**YAMASHITA, Shuji**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 名倉 椋(**NAKURA, Ryo**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 憲(**SATO, Ken**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 矢部 晃子(**YABE, Akiko**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 井上 一真(**INOUE, Kazuma**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM, POLYMER, LARGE CAPACITY MEMORY, OPTICAL ELEMENT, AR LIGHT GUIDE PLATE, AND AR GLASSES

(54) 発明の名称： ホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体、重合体、大容量メモリ、光学素子、ＡＲ導光板、並びにＡＲグラス



(1-1)



(1-2)

(57) **Abstract:** Provided is a photosensitive composition for hologram recording comprising a photopolymerization initiator and at least two different photopolymerizable monomers obtained by combining a monofunctional photopolymerizable monomer and a polyfunctional photopolymerizable monomer. At least one of the photopolymerizable monomers is a compound represented by formula (1-1) or (1-2). [A^1 and A^2 are photopolymerizable groups. L^1 and L^2 are divalent linking groups which may be singly bonded or branched. R^1 and R^2 are condensed aromatic ring groups which each may have a substituent group. m^1 is an integer of 2-5. m^2 is an integer of 2-4. n is an integer of 2-4. When n is 2, X is a dimethylmethylene group or the like. When n is 3, X is a trivalent organic group. When n is 4, X is a carbon atom or a silicon atom.]

(57) 要約：光重合開始剤、および単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーを含んでなるホログラム記録用感光性組成物。該光重合性モノマーの少なくとも１種が下記式（１－１）又は（１－２）で表される化合物である。［A^1，A^2は光重合性基。L^1，L^2は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基。R^1，R^2は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基。m^1は２～５の整数。m^2は２～４の整数。ｎは２～４の整数。ｎが２の場合、Ｘはジメチルメチレン基等。ｎが３の場合、Ｘは３価の有機基。ｎが４の場合、Ｘは炭素原子またはケイ素原子。］

WO 2024/204550 A1

(74) 代理人：重野 剛，外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.)；〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体、重合体、大容量メモリ、光学素子、ＡＲ導光板、並びにＡＲグラス

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも２種の異なる光重合性モノマーの組み合わせ、および光重合開始剤を含んでなる、高透明性、易重合性、化学的安定性に優れたホログラム記録用感光性組成物に関する。本発明はまた、このホログラム記録用感光性組成物を用いたホログラム記録媒体、重合体、光学材料、光学部品、大容量メモリ、光学素子、ＡＲ導光板、並びにＡＲグラスに関する。

背景技術

[0002] 従来、光重合性ホログラム材料を用いた大容量メモリが盛んに研究されてきた。光の干渉からなる干渉縞をホログラム記録材料に照射すると、光強度の強い明部と光強度が弱い暗部でそれぞれ重合率の異なる光重合が進行し、屈折率の異なる物質の拡散移動を伴ないながら屈折率変調構造が形成される。大量のデータを長期保存する目的で使用されるホログラムメモリにおいては、高い記録密度（Ｓ／Ｎ）でホログラムを記録できること、屈折率変調構造が長期で安定であること（以下、記録保存性という。）が強く要求される。

[0003] 例えば特許文献１にあるように、光重合開始剤を含む光組成物は、その露光硬化後に蛍光体を形成することが一般的である。光重合性ホログラム記録材料においても、ホログラム記録による屈折率変調構造の形成に伴って、記録材料に起因する蛍光体が副生することが知られている。これらの蛍光体がホログラム記録時のノイズとなり、記録密度（Ｓ／Ｎ）が低下し、大きな技術課題となっていた。

[0004] 近年、拡張現実（Ａｕｇｍｅｎｔｅｄ　Ｒｅａｌｉｔｙ：ＡＲ）を可能にする眼鏡であるＡＲグラスにホログラム記録材料を用いようとする研究が、

世界中で活発になっている。ホログラムを記録した光学素子が画像表示用導光板として用いられるＡＲグラスでは、プロジェクターから出力された画像を、少ない消費電力で高い色再現性を実現しながら長期的に表示できることが求められる。そのため、高い屈折率変調量（Δｎ）を実現し、蛍光などの光ノイズが少なく、かつ記録保存性に優れるホログラム記録材料が切望されている。屈折率変調量（Δｎ）は、ホログラムの回折効率や回折特性の指標として広く利用され、一般的に高いΔｎ値ほど、ホログラム特性がよいとされている。

[0005] 特許文献２では、フッ素化ウレタンを可塑剤に含み、異種の重合性モノマーを組み合わせたホログラム組成物が、高いΔｎ値を実現できると開示されている。一方で、フッ素化ウレタンを含まない組成物で大きな屈折率変調量Δｎを形成できるかは不明であり、またΔｎの記録保存性や蛍光現象抑制についても明示されていない。

[0006] 特許文献３には、スチレン型ビニルモノマーを特徴とする単官能光重合性モノマーと二官能モノマーを構造単位とする共重合体を含む組成物により、高感度かつ高い記録保存性を有するホログラム記録材料を提供できると記載されている。しかし、スチレン型ビニルモノマーから得られる重合物は酸化され易いベンジル位を含む。このため、これらを利用した光学材料の耐候性の低さや黄変に代表される着色が常に懸念される。

[0007] 特許文献４には、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを含む少なくとも２種のカチオン重合性モノマーの組み合わせ、光カチオン重合開始剤、重合禁止剤、バインダー樹脂からなる組成物が、極めて高いΔｎ値を示す記録材料であることが例示されている。しかし、この組成物は、回折特性に優れたホログラム記録用組成物である一方で、用いられる重合性モノマーがジナフトチオフェン構造を有する。このため、本質的に黄変しやすく、可視光領域で高い透明性が求められる光学材料への利用には大きな制限がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第４１８５９３９号公報

特許文献2：特表２０１３－５１０２０４号公報

特許文献3：国際公開第２００８／１２３０９４号

特許文献4：国際公開第２０１８／０４３５９３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、ホログラム記録媒体、光学材料又は光学部品として有用な、高透明性、易重合性、高い化学的安定性を有し、記録保存性と低蛍光性に優れたホログラム記録用感光性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

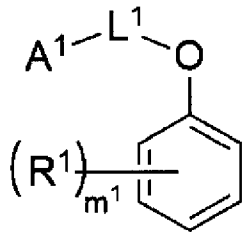
[0010] 本発明者は、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーに特定分子構造を導入することにより、高透明性、易重合性、高い化学的安定性を付与しながら、記録保存性向上と蛍光現象の抑制を達成できることを見出した。具体的には、下記式（１－１）又は（１－２）で表される単官能あるいは多官能光重合性モノマーを少なくとも含む組成物を使用することにより、高性能なホログラム記録媒体が得られることを見出した。

[0011] 本発明の要旨は、以下に存する。

[0012] [１] 光重合開始剤、および単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーを含んでなる感光性組成物であって、該光重合性モノマーの少なくとも１種が下記式（１－１）で表される化合物および下記式（１－２）で表される化合物より選ばれる化合物であることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

[0013]

[化1]



(1-1)

[0014] [式（１－１）中、Ａ[1]は光重合性基を表す。

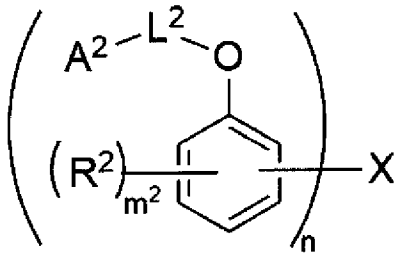
Ｌ[1]は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

Ｒ[1]は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

ｍ[1]は、２～５の整数であり、複数のＲ[1]は同一であっても異なっていてもよい。

式（１－１）中のＲ[1]を有するベンゼン環は、Ａ[1]－Ｌ[1]－Ｏ、およびＲ[1]の他に、更に置換基を有していてもよい。]

[化2]



(1-2)

[0015] [式（１－２）中、Ａ[2]は光重合性基を表す。

Ｌ[2]は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

Ｒ[2]は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

ｍ[2]は、２～４の整数であり、複数のＲ[2]は同一であっても異なっていてもよい。

ｎは、２～４の整数を表す。

ｎが２の場合、Ｘは単結合、または下記式（１ａ）～（１ｇ）で表される構造からなる群から選ばれる２価の基を表す。

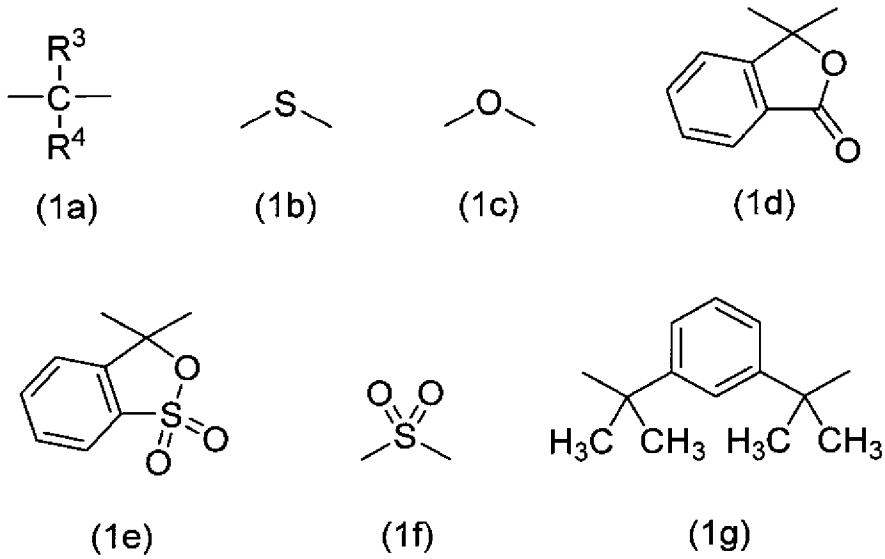
ｎが３の場合、Ｘは３価の有機基を表す。

ｎが４の場合、Ｘは炭素原子、またはケイ素原子を表す。

式（１－２）に複数存在するＡ^{2}、Ｌ^{2}、Ｒ^{2}、ｍ^{2}は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。

式（１－２）中のＲ^{2}を有するベンゼン環は、Ａ^{2}－Ｌ^{2}－Ｏ、Ｒ^{2}およびＸの他に、更に置換基を有していてもよい。］

[0016] [化3]



[0017] ［式（１ａ）中、Ｒ^{3}とＲ^{4}は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。］

［２］　前記ｎが２である、［１］に記載のホログラム記録用感光性組成物。

［３］　前記ｍ^{1}およびｍ^{2}それぞれが２または３である、［１］又は［２］に記載のホログラム記録用感光性組成物。

［４］　前記Ａ^{1}およびＡ^{2}が（メタ）アクリロイル基またはアリル基である、［１］～［３］のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物。

［５］　前記Ｒ^{1}およびＲ^{2}の縮合芳香環が、ナフタレン環、フェナントレン環、ジベンゾチオフェン環、チアンスレン環のいずれかである、［１］～［４］のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物。

［６］　前記単官能光重合性モノマーの少なくとも１種が前記式（１－１）

で表される化合物を含み、前記多官能光重合性モノマーの少なくとも１種が、前記式（１－２）で表される化合物を含む、［１］～［５］のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物。

［７］　［１］～［６］のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物を含むホログラム記録媒体。

［８］　［１］～［６］のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物を重合させてなる重合体。

［９］　［８］に記載の重合体を含む光学材料。

［１０］　［８］に記載の重合体を含む光学部品。

［１１］　［７］に記載のホログラム記録媒体を含む大容量メモリ。

［１２］　［７］に記載のホログラム記録媒体にホログラム記録をして得られる光学素子。

［１３］　［１２］に記載の光学素子を含むＡＲ導光板（導波板）。

［１４］　［１２］に記載の光学素子を含むＡＲグラス。

発明の効果

[0018] 本発明により、ホログラム記録材料として有用な、高透明性、高溶解性、易重合性、低蛍光性、および優れた化学安定性および記録保存性を兼ね備えたホログラム記録用感光性組成物が提供される。

本発明のホログラム記録用感光性組成物は、光学レンズや光学部材のハードコート層、ホログラム記録媒体に用いる反応性組成物として特に有用である。本発明のホログラム記録用感光性組成物を用いることにより、蛍光現象を抑制しながらも、高光透過率で化学安定性の高い、加工性に優れた光学材料ないしは光学部品を実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、ホログラム記録に用いた装置の構成の概要を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明は、以下の実施の

形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

[0021] 本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの総称である。「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基とメタクリロイル基の総称である。「（メタ）アクリロイルオキシ基」や「（メタ）アクリル」についても同様である。

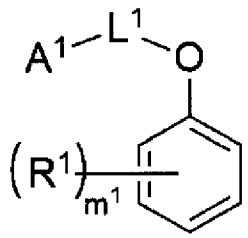
[0022] 本発明において、「芳香環」とは「芳香族炭化水素環」と「芳香族複素環」の総称である。同様に、「芳香環基」とは「芳香族炭化水素基」と「芳香族複素環基」の総称である。

本発明において、「置換基を有していてもよい」とは、置換基を１以上有していてもよいことを意味する。

[0023] １．本発明の組成物

本発明のホログラム記録用感光性組成物（以下、「本発明の組成物」と称す場合がある。）は、光重合開始剤、および単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーを含んでなる感光性組成物であって、該光重合性モノマーの少なくとも１種が下記式（１－１）で表される化合物（以下「化合物（１－１）」と称す場合がある。）および下記式（１－２）で表される化合物（以下、「化合物（１－２）」と称す場合がある。）より選ばれる化合物であることを特徴とする。

[0024] [化4]



(1-1)

[0025] [式（１－１）中、Ａ^{1}は光重合性基を表す。

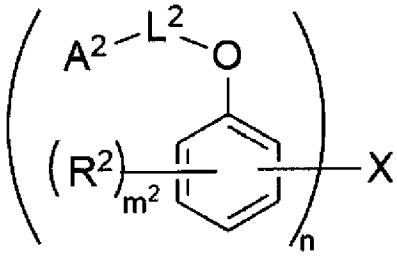
Ｌ^{1}は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

Ｒ^{1}は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

m^1は、２～５の整数であり、複数のR^1は同一であっても異なっていてもよい。

式（１－１）中のR^1を有するベンゼン環は、A^1－L^1－Ｏ、およびR^1の他に、更に置換基を有していてもよい。］

[0026] [化5]



(1-2)

[0027] ［式（１－２）中、A^2は光重合性基を表す。

L^2は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

R^2は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

m^2は、２～４の整数であり、複数のR^2は同一であっても異なっていてもよい。

ｎは、２～４の整数を表す。

ｎが２の場合、Ｘは単結合、または下記式（１ａ）～（１ｇ）で表される構造からなる群から選ばれる２価の基を表す。

ｎが３の場合、Ｘは３価の有機基を表す。

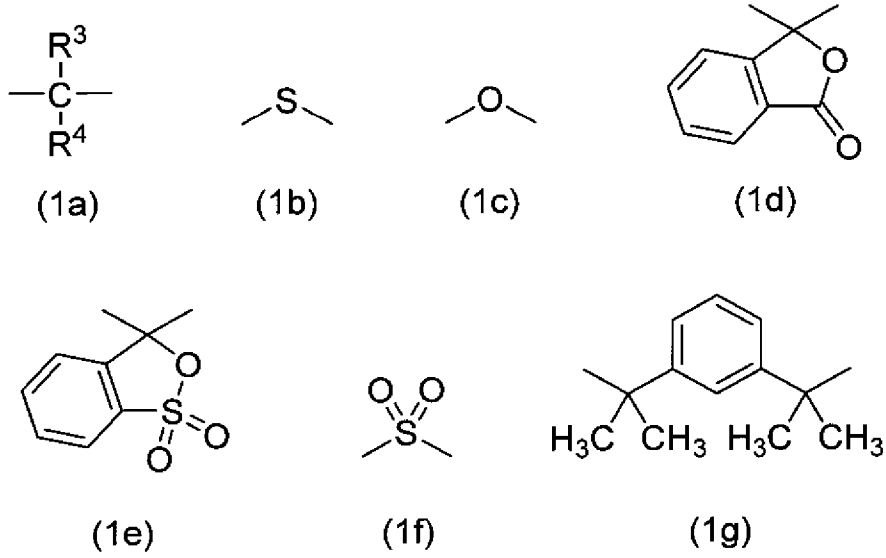
ｎが４の場合、Ｘは炭素原子、またはケイ素原子を表す。

式（１－２）に複数存在するA^2、L^2、R^2、m^2は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。

式（１－２）中のR^2を有するベンゼン環は、A^2－L^2－Ｏ、R^2およびＸの他に、更に置換基を有していてもよい。］

[0028]

[化6]



(1a) (1b) (1c) (1d)

(1e) (1f) (1g)

[0029] ［式（１ａ）中、Ｒ[3]とＲ[4]は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。］

[0030] 本発明のホログラム記録用感光組成物によれば、高透明、低蛍光性、かつ長期にわたり安定利用できる優れた回折特性のホログラム記録媒体が得られる。

[0031] 以下において、化合物（１－１）と化合物（１－２）を合わせて「化合物（１）」と総称する。

[0032] １－１．光重合性モノマーについて

本発明のホログラム記録用感光性組成物に含まれる、少なくとも２種の異なる光重合性モノマーは、上述したように単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーとである。本発明の組成物に２種の光重合性モノマーが含まれるときは、１種の単官能光重合性モノマーと１種の多官能光重合性モノマーとがホログラム記録用感光性組成物に含まれる。本発明の組成物に３種以上の光重合性モノマーが含まれるときは、１種の単官能光重合性モノマーと１種の多官能光重合性モノマーとが含まれ、そのほか１種以上の光重合性モノマーは、単官能光重合性モノマーであってもよいし、多官能光重合性モノマーであってもよい。

ただし、本発明のホログラム記録用感光性組成物には、光重合性モノマーとして化合物（１）が必ず含まれる。

[0033] 化合物（１）のうち、化合物（１－１）は単官能光重合性モノマーである。化合物（１－２）は、多官能光重合性モノマーである。

[0034] 本発明のホログラム記録用感光性組成物の第一の好ましい様態では、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーのうち、多官能光重合性モノマーが化合物（１）の場合であり、この場合には、硬化時の収縮率が低くなる傾向があり、好ましい。

本発明のホログラム記録用感光性組成物の第二の好ましい様態では、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーのうち、単官能光重合性モノマーが化合物（１）の場合であり、この場合には、組成物の粘度が低くなる傾向があるため、加工性に優れ、好ましい。

本発明のホログラム記録用感光性組成物の特に好ましい様態では、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーのうち、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーが共に化合物（１）の場合である。即ち、単官能光重合性モノマーが前記式（１－１）で表される化合物であり、多官能光重合性モノマーが式（１－２）で表される化合物の場合である。この場合には、高い屈折率変調量Δｎを実現でき、好ましい。

[0035] 本発明の組成物中の化合物（１）の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対する比率で、１質量％以上、９９質量％以下、中でも５質量％以上、９５質量％以下であることが好ましい。化合物（１）の含有量が１質量％未満では、化合物（１）を用いることによる効果が充分に発揮されない。化合物（１）の含有量が９９質量％を超えると硬化速度が低下する傾向にある。

[0036] 本発明の組成物は、後述の通り、化合物（１）以外の光重合性モノマーを含有していてもよい。その場合、化合物（１）と化合物（１）以外の光重合

性モノマーの合計の含有量は、後述の通りである。

[0037] 本発明の組成物に含まれる単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーの含有量比には特に制限はないが、単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーの合計（１００モル％）に対して、単官能光重合性モノマーを１０～９９モル％、多官能光重合性モノマーを１～９０モル％含有することが好ましく、単官能光重合性モノマーを３０～９７モル％、多官能光重合性モノマーを３～７０モル％含有することがより好ましく、単官能光重合性モノマーを５０～９５モル％、多官能光重合性モノマーを５～５０モル％含有することが更に好ましい。

単官能光重合性モノマーが上記範囲における上限以下で、多官能光重合性モノマーが上記範囲における下限以上であれば、ホログラム記録保存性が良好であり、好ましい。単官能光重合性モノマーが上記範囲における下限以上で、多官能光重合性モノマーが上記範囲における上限以下であれば組成物の粘度が高くなり難く、好ましい。

[0038] １－２－１．化合物（１）の構造について

化合物（１－１）は、光重合性基A^1が酸素原子と単結合または連結基L^1を介して置換したベンゼン環（以下、「フェノキシ環」又は「フェノキシ骨格」と称す場合がある。）に、縮合芳香環基R^1が２以上結合した部分構造を有することを特徴とする。

同様に、化合物（１－２）は、光重合性基A^2が酸素原子と単結合または連結基L^2を介して置換したベンゼン環（以下、「フェノキシ環」又は「フェノキシ骨格」と称す場合がある。）に、縮合芳香環基R^2が２以上結合した部分構造を有することを特徴とする。

[0039] ホログラム材料において、屈折率変調量Δｎを向上させるために高屈折率重合性モノマーを用いることが多く、屈折率向上のために芳香環基を有する有機化合物が利用されることがある。しかし、平面性の高い芳香環基を有する有機化合物は、一般に各種溶剤に対する溶解性に乏しいため、高屈折率、あるいは高Δｎ値を実現する高濃度溶液としての使用が難しい。また、高濃

度溶液を調製できたとしても、当該有機化合物の高い結晶性のため、経時で保存液中から析出しやすい課題がある。特に、屈折率１．６５を超える光学材料に使用される芳香族有機化合物は、複数の芳香環を置換基として有しており、その分子量の増大に伴い各種溶剤に対する溶解性が低くなる傾向がある。

[0040] 化合物（１）は、多数の縮合芳香環基Ｒ^1，Ｒ^{2}が密集して連結したフェノキシ骨格を部分構造として有していることを特徴とする。これによりフェノキシ骨格上の各置換基間の分子ねじれを生み出し、化合物（１）の結晶性を大きく低下させることができる。特に、屈折率の高い縮合芳香環基Ｒ^1，Ｒ^{2}を多く置換させるほど、化合物（１）の高屈折率化とともに分子量も大きくなるが、分子全体の対称性および平面性も低くなる傾向があり、溶剤に対する高い溶解性を実現できる。分子量の大きい化合物（１）は、特に光重合性基Ａ^1，Ａ^{2}が（メタ）アクリロイル基の場合、モノマー中の（メタ）アクリル基濃度が相対的に低下する。このため、硬化時の収縮が小さいホログラム記録材料としても非常に有用である。

[0041] 加えて、連結基Ｌ^1，Ｌ^{2}により、光重合性基Ａ^1，Ａ^{2}を立体障害の大きな高屈折率部位から離れた適切な位置に連結基Ｌ^1，Ｌ^{2}を介して結合させることにより、化合物（１）の柔軟性を大幅に向上させながら光重合性基Ａ^1，Ａ^{2}の高い重合性を発現できる。これにより、得られる重合体の高屈折率化、および化学安定性の向上を実現することができる。

また、後述の通り、光重合性基Ａ^1，Ａ^{2}が、多数の縮合芳香族環基Ｒ^1，Ｒ^{2}が置換したフェノキシ骨格に連結基Ｌ^1，Ｌ^{2}を介して結合しているため、光重合開始剤に由来する蛍光現象を抑制し、低蛍光化を図ることができる。

[0042] １－２－２．式（１－１），（１－２）について

Ｌ^1，Ｌ^{2}は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。Ｌ^1，Ｌ^{2}は、酸素原子、硫黄原子、又は置換基を有していてもよい窒素原子を有していてもよい。化合物（１－２）中にＬ^{2}は複数個存在するが、それぞれのＬ^{2}は同一であっても異なっていてもよい。

[0043] L^1，L^2を構成する連結基としては、その合成容易性と入手容易性の観点から、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基が好ましい。該脂肪族炭化水素基の炭素数（置換基の炭素数は含まない）は１～８が好ましい。該脂肪族炭化水素基の炭素数が８以下であると、化合物（１）の屈折率が低下し難く、分子量が小さいため粘度が低下し、加工性が向上する傾向にある。L^1，L^2を構成する脂肪族炭化水素基としては、環状脂肪族炭化水素基、鎖状脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、これらの構造を組み合わせてもよい。光重合性基A^1，A^2周辺の立体障害を緩和する観点では、鎖状脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0044] L^1，L^2は、化合物（１）における各種媒体に対する高溶解性付与の観点から、酸素原子、硫黄原子、又は置換基を有していてもよい窒素原子を有する連結基が好ましい。これらの連結基は置換基を有していてもよく、炭素数（置換基の炭素数は含まない）は１～８が好ましい。該連結基の炭素数が８以下であると、化合物（１）の屈折率が低下し難く、分子量が小さいため粘度が低下し、加工性が向上する傾向にある。L^1，L^2を構成する連結基としては、環状連結基、鎖状連結基のいずれでもよく、これらの構造を組み合わせてもよい。光重合性基A^1，A^2周辺の立体障害を緩和する観点では鎖状連結基が好ましい。

[0045] L^1，L^2を構成する酸素原子、硫黄原子、又は置換基を有していてもよい窒素原子を有する鎖状連結基としては、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2(CO)-$、$-CH_2CH_2CH_2(CO)-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2(CO)-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(CO)-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2(CO)-$、$-CH_2CH_2NH(CO)-$、$-CH_2CH_2CH_2NH(CO)-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2NH(CO)-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2NH(CO)-$、$-OCH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2(CO)-$、$-OCH_2CH_2CH_2(CO)-$

、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＮＨ（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＮＨ（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＮＨ（ＣＯ）－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＮＨ（ＣＯ）－等が挙げられる。

[0046] Ｌ^1，Ｌ^{2}は、高屈折率の観点からは環状基を含むことが好ましく、Ｌ^1，Ｌ^{2}を構成する環状基に含まれる環は単環構造であっても縮合環構造であってもよい。Ｌ^1，Ｌ^{2}に含まれる環の数は１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が更に好ましい。Ｌ^1，Ｌ^{2}に含まれる環に芳香族性は必ずしも必要ないが、分子全体に占める大きさを小さく保ちつつ、高屈折率を維持するためには芳香族炭化水素環であることが好ましい。Ｌ^1，Ｌ^{2}を構成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、アセナフチレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環等が挙げられる。

[0047] 連結基Ｌ^1，Ｌ^{2}は置換基を有していてもよい。Ｌ^1，Ｌ^{2}が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、水酸基、メルカプト基、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数１～８のアルコキシ基、フェニル基、メシチル基、トリル基、ナフチル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数２～９のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数２～９のアルコキシカルボニル基、スルファモイル基、炭素数２～９のアルキルスルファモイル基、炭素数２～９のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数１～４のアルキル基が結合しているジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数１～８のアルキルチオ基、炭素数６～１０の芳香環チオ基、ニトロ基等が挙げられる。

[0048] １－２－３．式（１－１），（１－２）のＲ^1，Ｒ^{2}について

Ｒ^1，Ｒ^{2}は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。縮合芳香環基の縮合芳香環は、縮合芳香族炭化水素環と縮合芳香族複素環に大別される

。

[0049] 縮合芳香族炭化水素環としては、ナフタレン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環、アントラセン環などが挙げられる。

[0050] R^1，R^2を構成する縮合芳香族炭化水素環としては、その合成容易性と入手容易性の観点からナフタレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環であることが好ましい。化合物（１）の蛍光抑制の観点から、R^1，R^2を構成する縮合芳香族炭化水素環は、ナフタレン環、フェナントレン環、フルオレン環がより好ましい。

[0051] R^1，R^2を構成する縮合芳香族複素環としては、化合物（１）の屈折率を高めることができる傾向にあることから、縮合含硫黄芳香族複素環が好ましい。縮合含硫黄芳香族複素環は、縮合芳香族複素環を構成する複素原子として、少なくとも硫黄原子を有する。複素原子として硫黄原子のほかに、酸素原子を有してもよく、窒素原子を有してもよく、酸素原子と窒素原子を有してもよい。着色回避、溶解性確保の点から縮合含硫黄芳香族複素環を構成する複素原子の数は１～３が好ましく、１～２がより好ましい。

[0052] 縮合含硫黄芳香族複素環としては、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾナフトチオフェン環、ジナフトチオフェン環、ナフトチオフェン環、ジナフトチオフェン環、ジベンゾチオピラン環等の硫黄原子を１個含んだ縮合芳香族複素環；チアンスレン環等の硫黄原子を２個以上含んだ縮合芳香族複素環；ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、フェノチアジン環、チアゾロイミダゾール環、チアゾロピリジン環、チアゾロピリダジン環、チアゾロピリミジン環、ジオキサゾロピラジン環、チアゾロピラジン環、チアゾロオキサゾール環、ジベンゾベンゾチオフェン環、チエノオキサゾール環、チエノチアジアゾール環、チアゾロチアジアゾール環等の複素原子を２種類以上含んだ縮合芳香族複素環等が挙げられる。

[0053] 縮合含硫黄芳香族複素環を構成する環の数は２～８が好ましく、２～６が

より好ましく、原料入手や合成を容易にする点で２～５が特に好ましい。

特に、高屈折率化と低着色性の点で、縮合含硫黄芳香族複素環は、ベンゾチアゾール環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾナフトチオフェン環、チアンスレン環が好ましい。

[0054] R^1，R^2を構成する縮合芳香族複素環としては、その合成容易性の観点から、縮合含窒素芳香族複素環であってもよい。縮合含窒素芳香族複素環は、縮合芳香族複素環を構成する複素原子として、少なくとも窒素原子を有する。複素原子として窒素原子のほかに、酸素原子を有してもよく、硫黄原子を有してもよく、酸素原子と硫黄原子を有してもよい。着色回避の点から縮合含窒素芳香族複素環を構成する複素原子の数は１～３が好ましく、１～２がより好ましい。

[0055] 縮合含窒素芳香族複素環としては、インドール環、カルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾカルバゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、フェノオキサジン環、フェノチアジン環、チエノオキサゾール環、チアゾロオキサゾール環、オキサゾロオキサゾール環、フロチアゾール環、チエノチアゾール環、チアゾロチアゾール環等の窒素原子を１個含んだ縮合芳香族複素環；ベンゾイミダゾール環、オキサゾロイミダゾール環、オキサゾロピリジン環、オキサゾロピリダジン環、オキサゾロピリミジン環、オキサゾロピラジン環、キノリノオキサゾール環、ジオキサゾロピラジン環、チアゾロイミダゾール環、チエノチアジアゾール環、チアゾロチアジアゾール環、チアゾロピリジン環、チアゾロピリダジン環、チアゾロピリミジン環、チアゾロピラジン環、キノリノチアゾール環等の窒素原子を２個以上含んだ縮合芳香族複素環が挙げられる。

[0056] 縮合含窒素芳香族複素環を構成する環の数は２～８が好ましく、２～６がより好ましく、原料入手や合成を容易にする点で２～５が特に好ましい。

特に、高屈折率化と低着色性の点で、縮合含窒素芳香族複素環は、カルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾカルバゾール環、キノリン環、

イソキノリン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環が好ましく、カルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾカルバゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環がより好ましい。

[0057] R^1，R^2を構成する縮合芳香族複素環としては、縮合含酸素芳香族複素環であってもよい。縮合含酸素芳香族複素環により、化合物（１）を含む重合体の耐熱性や耐候性が向上する傾向にある。縮合含酸素芳香族複素環は、縮合芳香族複素環を構成する複素原子として、少なくとも酸素原子を有する。複素原子として酸素原子のほかに、窒素原子を有してもよく、硫黄原子を有してもよく、窒素原子と硫黄原子を有してもよい。耐熱性確保の点から縮合含酸素芳香族複素環を構成する酸素原子の数は１～３が好ましく、１～２がより好ましい。

[0058] 縮合含酸素芳香族複素環としては、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ナフトフラン環、ベンゾナフトフラン環、ジナフトフラン環、フェノオキサジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チエノオキサゾール環、チアゾロオキサゾール環、オキサゾロイミダゾール環、フロチアゾール環等の酸素原子を１個含んだ縮合芳香族複素環；ジベンゾジオキシン環、オキサゾロオキサゾール環、ジオキサゾロピラジン環等の酸素原子を２個以上含んだ縮合芳香族複素環が挙げられる。

[0059] 縮合含酸素芳香族複素環を構成する環の数は２～８が好ましく、２～６がより好ましく、原料入手や合成を容易にする点で２～５が特に好ましい。

特に、高屈折率化と低着色性の点で、縮合含酸素芳香族複素環は、ジベンゾフラン環、ベンゾナフトフラン環、ジナフトフラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ナフトオキサゾール環が好ましく、ジベンゾフラン環、ベンゾナフトフラン環、ジナフトフラン環、ベンゾオキサゾール環がより好ましい。

[0060] これらR^1，R^2を構成する縮合芳香環は置換基を有してもよい。有しても

よい置換基としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基、アルコキシル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数２～９のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数２～９のアルコキシカルボニル基、スルファモイル基、炭素数２～９のアルキルスルファモイル基、炭素数２～９のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数１～４のアルキル基が結合してなるジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数１～８のアルキルチオ基、炭素数６～１０の芳香環チオ基、ニトロ基が挙げられる。中でも、好ましくは炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～８のアルコキシル基、炭素数１～８のアルキルチオ基、炭素数６～１０の芳香環チオ基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数２～８のアルキルカルボキシル基、スルファモイル基、炭素数２～９のアルキルスルファモイル基、ニトロ基が挙げられる。

[0061] これらＲ[1]，Ｒ[2]を構成する縮合芳香環は、化合物（１）の屈折率を高める観点から、置換基としてさらに芳香環を含む基を有することが好ましい。該置換基に含まれる芳香環は、Ｒ[1]，Ｒ[2]を構成する縮合芳香環に加えて、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環が挙げられる。これらの置換基に含まれる芳香環は、Ｒ[1]，Ｒ[2]を構成する縮合芳香環に、任意の位置で直接結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、又は置換基を有していてもよい窒素原子を介して結合していてもよく、任意の連結基を介して結合していてもよい。該置換基は、Ｒ[1]，Ｒ[2]を構成する縮合芳香環に直接結合していることがより好ましい。

また、この置換基に含まれる芳香環を含硫黄芳香族複素環とすることによって、化合物（１）の屈折率がより高くなる傾向にある。含硫黄芳香族複素環の定義はＲ[1]，Ｒ[2]におけると同義である。含硫黄芳香族複素環としては縮合含硫黄芳香族複素環がより好ましく、特に、ベンゾチアゾール環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾナフトチオフェン環、ジナフトチオフェン環、チアンスレン環が好ましい。

[0062] R^1，R^2が置換基として有する芳香環の数としては特に制限はないが、合成容易性および溶解性の観点から、１～４が好ましく、1～２がさらに好ましい。

[0063] R^1，R^2を構成する置換基を有していてもよい縮合芳香環は、高屈折率と各種媒体に対する高溶解性を両立させる観点では、ナフタレン環、フルオレン環、チアンスレン環、フェナントレン環、ジベンゾチオフェン環が好ましく、ジベンゾチオフェン環、フェナントレン環がより好ましく、中でも、ナフタレン環、フェナントレン環、ジベンゾチオフェン環、チアンスレン環が好ましい。

R^1，R^2を構成する縮合芳香環は、上述の縮合芳香族炭化水素環、縮合含硫黄芳香族複素環、縮合含窒素芳香族複素環、及び縮合含酸素芳香族複素環から選ばれる２つ以上を有していてもよい。

[0064] R^1，R^2は後述の通りそれぞれm^1が２～４、m^2が３～４であることにより複数存在するが、複数のR^1，R^2は同一であってもよく異なっていてもよい。

[0065] １－２－４．式（１－１），（１－２）のm^1，m^2について

m^1は２～５の整数を表す。m^2は２～４の整数を表す。これらm^1，m^2は適宜選択することができる。例えば、化合物（１）の合成容易性、原料入手容易性の観点から、m^1は２または３であることが好ましく、３であることがより好ましい。m^2は２または３であることが好ましい。

[0066] 式（１－２）におけるｎは２～４の整数で、$(R^2)_{m2}$は複数個存在するが、それぞれの$(R^2)_{m2}$のR^2及びm^2はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0067] １－２－５．式（１－２）のｎおよびＸについて

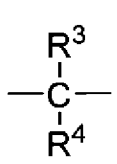
ｎは、２～４の整数を表す。

ｎが２の場合、Ｘは単結合または下記式（１ａ）～（１ｇ）で表される構造からなる群から選ばれる２価の基を表す。

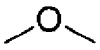
ｎが３の場合、Ｘは３価の有機基を表す。

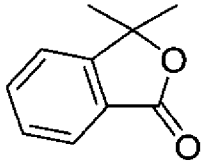
ｎが４の場合、Ｘは炭素原子またはケイ素原子を表す。

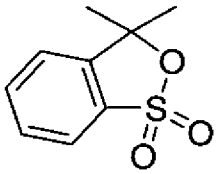
[0068] [化7]


(1a)

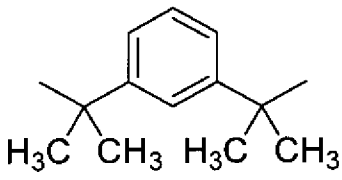

(1b)


(1c)


(1d)


(1e)


(1f)


(1g)

[0069] ［式（１ａ）中、Ｒ[3]とＲ[4]は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。］

[0070] 化合物（１－２）の合成容易性および原料入手容易性の観点から、ｎは２～３の整数が好ましく、２であることがより好ましい。

[0071] ｎが２の場合、化合物（１－２）の高屈折率化の観点から、Ｘは単結合、あるいは２価の酸素原子または硫黄原子が好ましい。Ｘが単結合の場合、中間体化合物の化学安定性の観点からより好ましい。また、化合物（１－２）の着色抑制、合成容易性、および原料入手容易性の観点から、Ｘはジメチルメチレン基（前記式（１ａ）においてＲ[3]，Ｒ[4]がメチル基）、フタリデニレン基（前記式（１ｄ））、スルホニル基（前記式（１ｆ））が特に好ましい。

ｎが３の場合、原料入手容易性の観点から、Ｘはメチルメチン基、メチン基が好ましい。

ｎが４の場合、化合物安定性の観点から、Ｘは炭素原子が好ましい。

[0072] １－２－６．式（１－１），（１－２）のＡ[1]，Ａ[2]について

Ａ[1]，Ａ[2]は、光重合性基を表す。光重合性基は光重合開始剤により重合性

を有する基であり、オキシラニル基、オキセタニル基、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基が挙げられる。これらのうち、合成容易性からアリル基、（メタ）アクリロイル基が好ましく、反応性が高いことから(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

[0073] 化合物（１－２）中にはA^2は複数個存在するが、それぞれのA^2は同一であっても異なっていてもよい。

[0074] １－２－７．化合物（１）中のフェノキシ環が有するR^1，R^2およびＸ以外の置換基について

化合物（１）中のフェノキシ環は、R^1以外の置換基を有していてもよい。

化合物（２）中のフェノキシ環は、R^2およびＸ以外の置換基を有していてもよい。

[0075] このフェノキシ環が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基、アルコキシル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数２～９のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数２～９のアルコキシカルボニル基、スルファモイル基、炭素数２～９のアルキルスルファモイル基、炭素数２～９のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数１～４のアルキル基が結合してなるジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数１～８のアルキルチオ基、炭素数６～１０の芳香環チオ基、ニトロ基が挙げられる。

[0076] 合成容易性の観点から、該フェノキシ環はR^1或いはR^2およびＸ以外に置換基を有さないことが好ましい。一方、屈折率向上と溶解性向上の観点から、該フェノキシ環は置換基として炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～８のアルコキシル基、炭素数１～８のアルキルチオ基、炭素数６～１０の芳香環チオ基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数２～８のアルキルカルボキシル基、スルファモイル基、炭素数２～９のアルキルスルファモイル基、ニトロ基を有することが好ましい。

[0077] １－２－８．化合物（１）の分子量

化合物（１）は、本発明の組成物の粘度を低く抑え、加工性を良好に保つ観点から、分子量２５００以下が好ましく、より好ましくは２２００以下、さらに好ましくは２０００以下である。化合物（１）は、重合時の収縮率低減の点から、分子量５００以上が好ましく、より好ましくは６００以上、さらに好ましくは７００以上である。

特に、単官能光重合性モノマーである化合物（１－１）の分子量は２０００以下が好ましく、より好ましくは１８００以下、さらに好ましくは１５００以下であり、５００以上が好ましく、より好ましくは６００以上、さらに好ましくは７００以上である。

多官能光重合性モノマーである化合物（１－２）の分子量は２５００以下が好ましく、より好ましくは２２００以下、さらに好ましくは２０００以下であり、５００以上が好ましく、より好ましくは６００以上、さらに好ましくは７００以上である。

[0078] １－２－９．化合物（１）の分子構造と物性との関係

化合物（１）は、平面性の高い縮合芳香環基R^1，R^2を、フェノキシ骨格に対して２つ以上複数個結合させることにより、フェノキシ環と縮合芳香族環基R^1，R^2との連結部位の二面角が１度以上になる分子ねじれを、モノマーおよびポリマーに適切に導入できる。特に縮合芳香環基R^1，R^2が、９－ナフタレニル基、９－フェナントレニル基、１－チアンスレニル基、４－ジベンゾフラニル基、４－ジベンゾチオフェニル基に代表されるように、フェノキシ環との連結部位のオルト位に置換基や環構造を有する縮合芳香環基の場合、二面角がより大きくなる傾向がある。これにより、高屈折率構造の凝集を抑制しながら各種媒体に対する高い溶解性を実現し、超高屈折率を有する重合性モノマーとして使用することができる。

[0079] また上記の分子ねじれは、縮合芳香環基R^1，R^2とフェノキシ環との過剰な共役伸長を抑制し、化合物（１）の吸収波長の長波長化を抑える効果がある。これにより、例えば可視光領域で無色透明な光学材料の実現、および加

熱や光照射、酸化などに対する化合物安定性の向上を達成できる。

[0080] さらに高屈折率材料開発においては、モノマーおよびポリマー中における体積あたりの電子密度の向上、すなわち分子間距離の短縮が屈折率向上に非常に重要である。化合物（１）では、立体的に大きな縮合芳香環基Ｒ^{1}，Ｒ^{2}の高屈折率構造に適切な分子長のリンカーを導入することにより、ファンデルワールス力および水素結合等の分子相互作用により、リンカーを有さない誘導体に比べて分子間距離が短縮される場合が考えられる。これにより、同一高屈折率構造のさらなる高屈折率化の発現も期待できる。

[0081] また、上述の背景技術にもあるように、光組成物では露光による重合進行に伴い、光重合開始剤由来の蛍光体が副生することが知られている。これは、照射光で活性化できるように光重合開始剤に導入された、紫外線や可視光を吸収しやすい分子構造に由来すると考えられる。露光による活性化や分解を経て、これら光重合開始剤の吸収構造は主にポリマー末端に組み込まれるが、硬化が進行した媒体中では溶液状態に比べて分子運動が非常に遅いため、π－π相互作用などによる吸収構造間の重なりが安定化されうる。結果として、重合や硬化の進行に伴い、より強い蛍光現象を示すと考えられるのが一般的である。

化合物（１）の光重合性基Ａ^{1}，Ａ^{2}は、上述のように多数の縮合芳香環基Ｒ^{1}，Ｒ^{2}が置換したフェノキシ骨格に連結基Ｌを介して結合している。そのため光重合性基Ａ^{1}，Ａ^{2}は、縮合芳香環置換基Ｒ^{1}，Ｒ^{2}で空間的に覆われた環境下にある。露光により活性化された光重合開始剤と化合物（１）の光重合性基Ａ^{1}，Ａ^{2}が結合した場合、ポリマー末端に組み込まれた光重合開始剤由来の吸収構造は、化合物（１）のＲ^{1}，Ｒ^{2}の縮合芳香環によって遮蔽され、吸収構造同士の分子間相互作用は阻害される傾向にある。これにより、化合物（１）を光重合性モノマーとして含む本発明の組成物では、光重合開始剤に由来する蛍光現象を抑制できたと考察される。

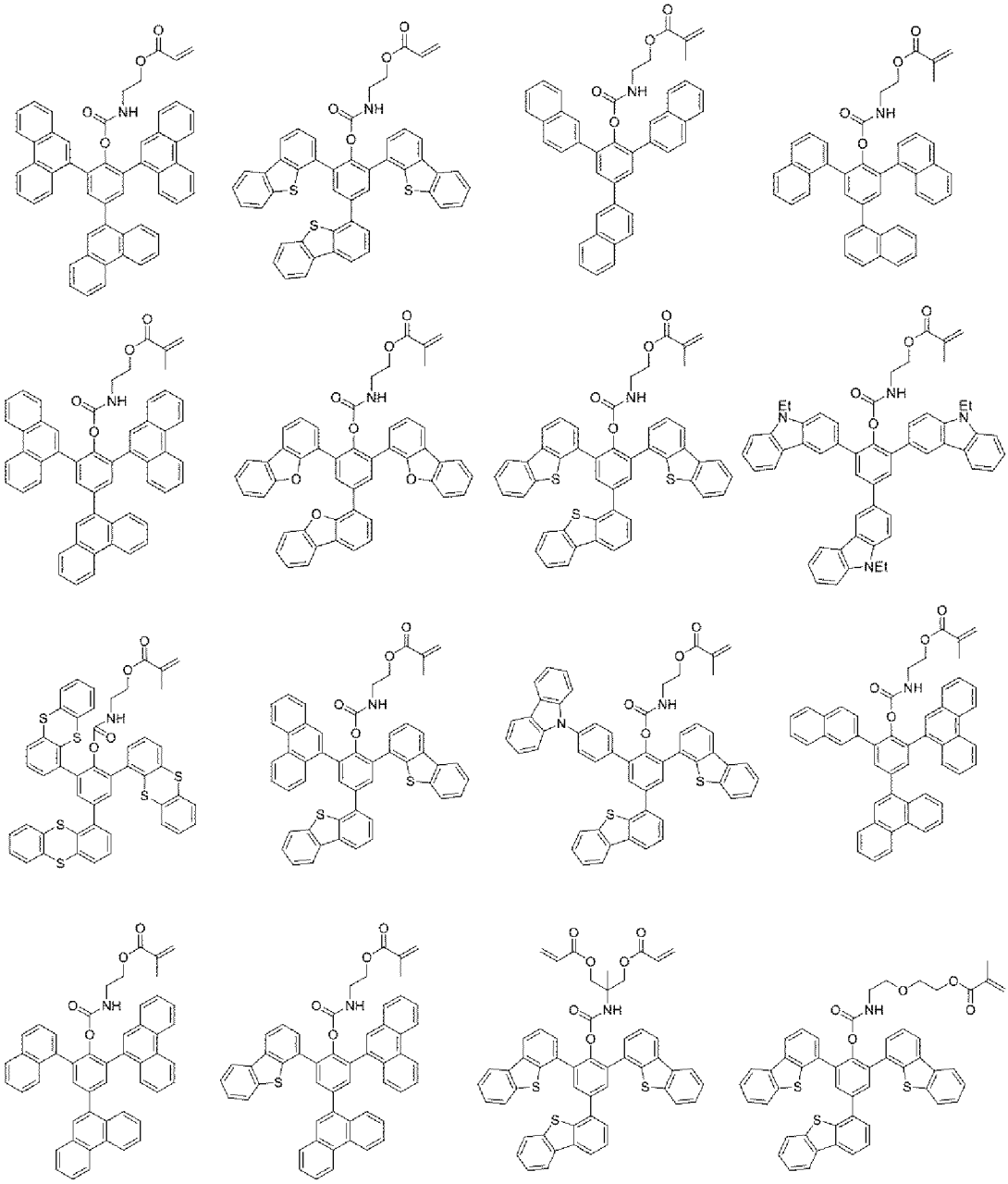
[0082] 単官能および多官能光重合性モノマーが混在している本発明の組成物では、活性化された光重合開始剤が多様な環境下で光重合性基Ａ^{1}，Ａ^{2}と結合で

きるため、π－π相互作用などによる光重合開始剤の吸収構造間の重なりが大きく軽減されたと考えられる。

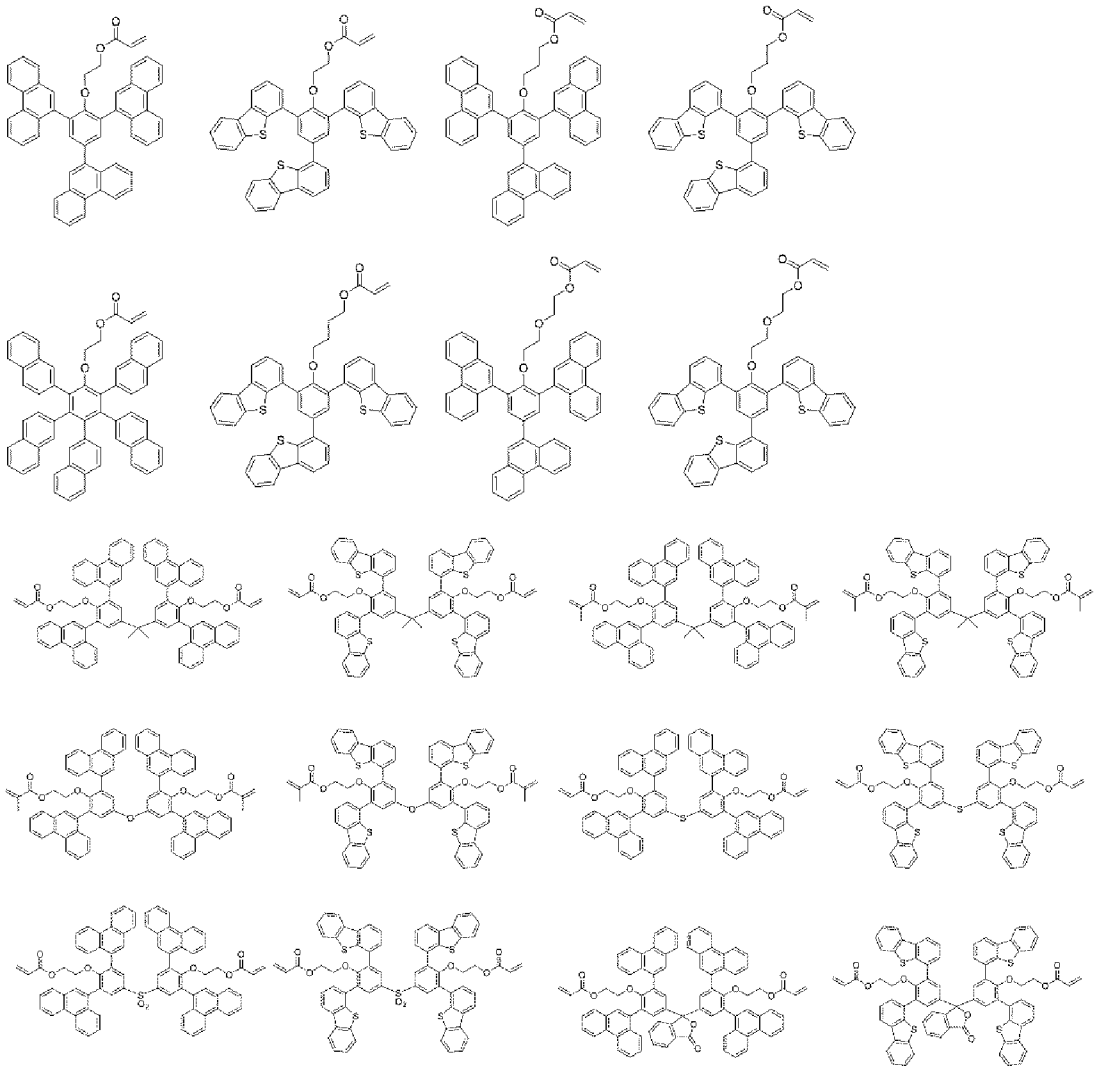
[0083] １－２－１０．化合物（１）の例示化合物

化合物（１）の具体例を以下に例示する。本発明の感光性組成物に含まれる化合物（１）はその要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。以下において、Ｅｔはエチル基を表す。

[0084] [化8]

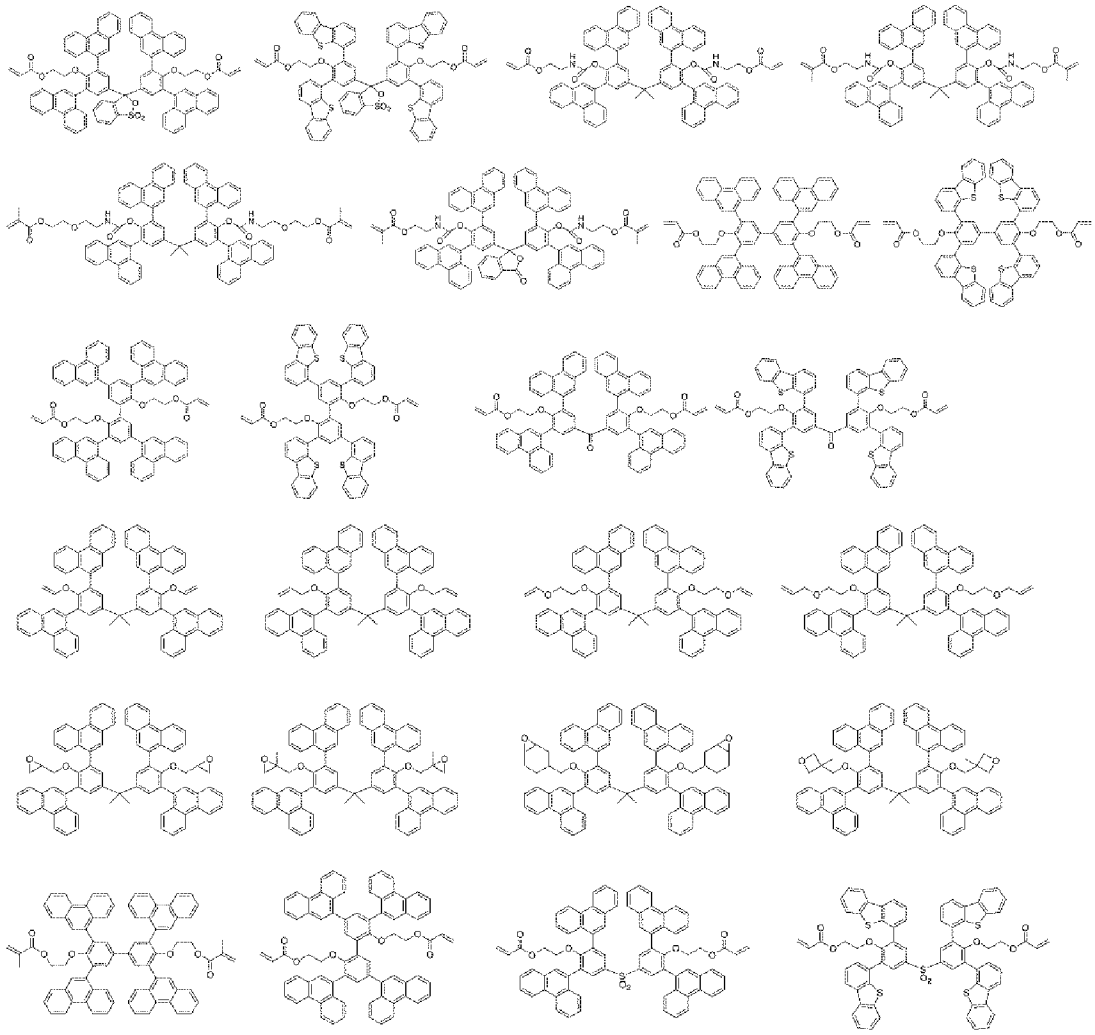


[0085] [化9]

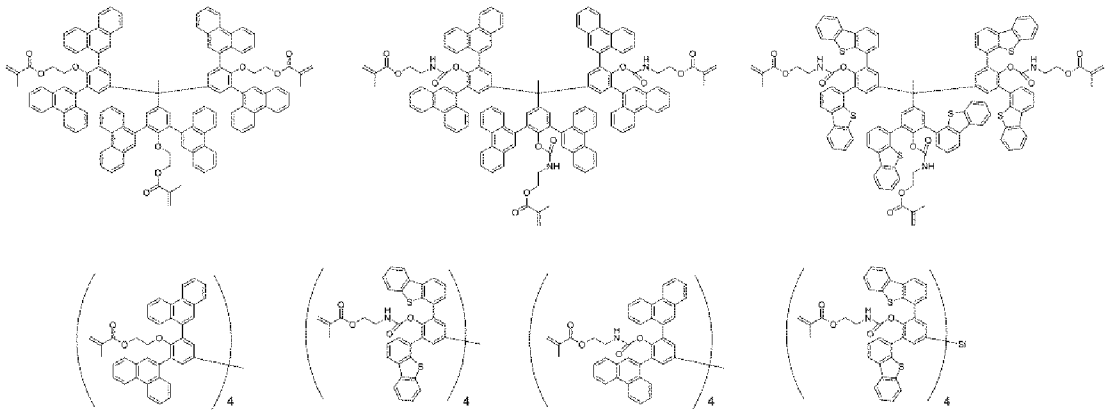


[0086]

[化10]



[0087] [化11]

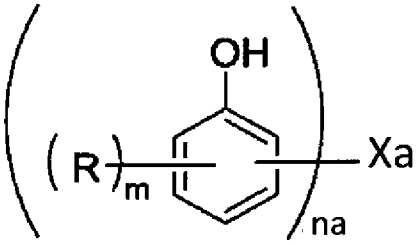


[0088] １－２－１１．化合物（１）の合成方法について

化合物（１）は、公知の種々の方法を組み合わせることにより合成するこ

とができる。例えば、下記式（２）で表される化合物（以下、「化合物（２）」と称す場合がある。）と、ヒドロキシ基と反応可能な基を有する化合物との反応により合成することができる。

[0089] [化12]



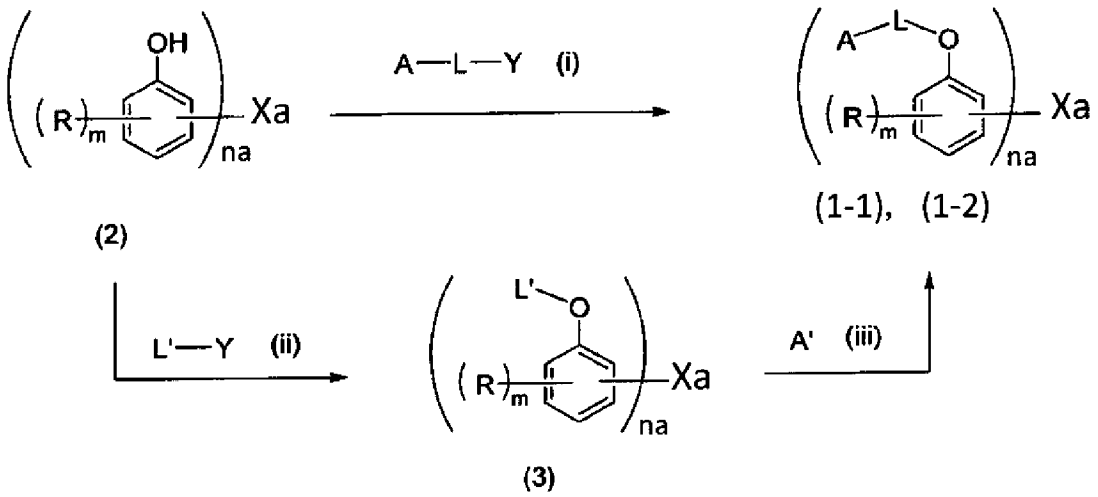
(2)

[0090] ［式（２）中、Ｒは、前記式（１－１）におけるＲ[1]および式（１－２）におけるＲ[2]に該当する。ｍは式（１－１）におけるｍ[1]および式（１－２）におけるｍ[2]に該当する。ｎａは化合物（１－１）を製造する場合は１であり、化合物（１－２）を製造する場合は２～４の整数を表す。Ｘａは、化合物（１－１）を製造する場合は水素原子又はＲ[1]であり、化合物（１－２）を製造する場合は式（１－２）におけるＸに該当する。

以下の反応式においても同様である。］

[0091] 化合物（１）の合成例の一例について、以下に説明する。

[0092] [化13]



[0093] ［上記反応式において、Ｌは、前記式（１－１）におけるＬ[1]および前記式（

１－２）におけるＬ^{2}に該当する。Ａは、前記式（１－１）におけるＡ^{1}および前記式（１－２）におけるＡ^{2}に該当する。

Ｙは、ハロゲン原子やメタンスルホン酸基、トシル酸基、トリフルオロメタンスルホン酸基などのスルホン酸基、カルボキシル基、ジメチルピラゾリル基、1-メチルプロピリデンアミノオキシ基等の脱離基を表す。Ｌ’、Ａ’は、化学反応を起こすことによってそれぞれ、Ｌ、Ａとなる前駆体構造を表す。以下の反応式においても同一符号のものは同一のものを示す。］

[0094] 例えば、化合物（１）は、式（１－１），（１－２）において光重合性基Ａ^{1}，Ａ^{2}が（メタ）アクリロイル基である化合物（１Ａ）である。化合物（１Ａ）は、化合物（２）の水酸基と式（ｉ）で表される重合性基を有する（メタ）アクリレート化試薬（以下、（メタ）アクリレート化試薬（ｉ）称す場合がある。）を反応させる方法で製造できる。

[0095] （メタ）アクリレート化試薬（ｉ）としては、例えば、２－メタンスルホニルエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２，３－ジブロモプロピルアクリレート等のアルキル化試薬が挙げられる。

[0096] （メタ）アクリレート化試薬（ｉ）としては、例えば、２－アクリロイルオキシエチルイソシアナート、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－（２－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアナート、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等のイソシアネート類や、２－［（３，５－ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ］エチルメタクリレート、２－［０－（１’－メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ］エチルメタクリラートなどのカルボニル化試薬が挙げられる。

[0097] さらに化合物（１Ａ）は、化合物（２）と式（ii）で表される連結基を有する化合物との反応で得られる式（３）で表される化合物（以下、「化合物（３）」と称す場合がある。）に対して、式（iii）で表される（メタ）アクリロイル化試薬との重合性基形成反応によっても製造することができる。

[0098] 式（２）中の、水酸基の活性水素と上記（ｉ）、（ii）で表される試薬と

の反応、および化合物（３）と式（iii）で表される試薬の反応は、公知の手法を適用できる。例えば、塩基性化合物の存在下で、化合物（２）とイソシアネート類とを反応させて化合物（１Ａ）が得られる。

[0099] 塩基性化合物は、有機塩基性化合物（トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、１，１，３，３－テトラメチルグアニジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ピリジン、イミダゾール等）の１種以上でもよく、無機塩基性化合物（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、カリウムtert-ブトキシド等）の１種以上でもよく、有機塩基性化合物の１種以上と無機塩基性化合物の１種以上とを組み合わせてもよい。

[0100] 化合物（２）と（ｉ）、（ii）で表される試薬との反応、および化合物（３）と式（iii）で表される試薬との反応においては、有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒としては、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメトキシエタン、トルエン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）等が例示できる。有機溶媒は１種でもよく、２種以上を併用してもよい。

[0101] 化合物（１Ａ）の製造において、合成反応で得られた反応物（粗体）を精製することが好ましい。精製して不純物を除去することで低着色性を達成できる。精製法としては、公知の手法を適用できる。例えば抽出法、カラムクロマトグラフ法、再結晶法、蒸留法等により精製することができる。これらの精製方法は１種のみを実施してもよく、順次組み合わせて実施してもよい。

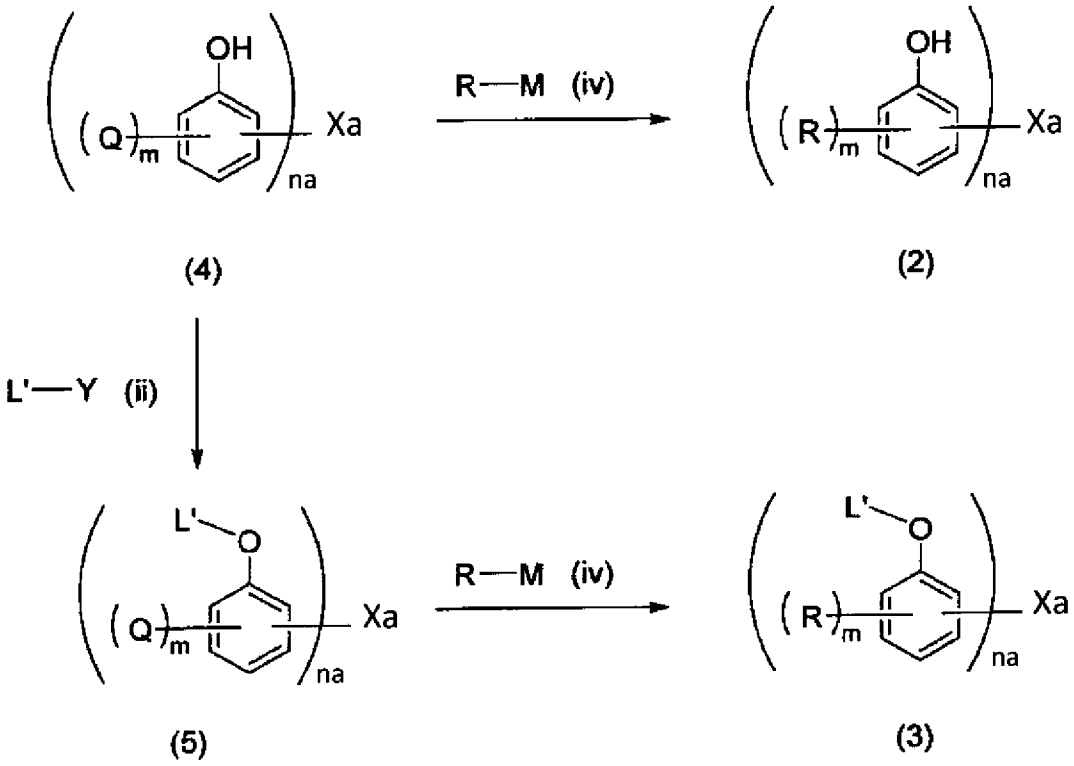
[0102] 化合物（１Ａ）が常温で固体の場合は、着色物質を高度に除去しやすい点で再結晶法を用いることが好ましい。

[0103] 再結晶溶媒としては、例えばｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素系、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系、塩化メチレン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化

炭化水素系、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ｔ－ブチルメチルエーテル、１，４－ジオキサン等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノール、２－メトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系、水等が挙げられる。これらの溶媒は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0104] 上記化合物（１Ａ）の製造に用いる原料化合物である化合物（２）および中間体化合物（３）は以下の反応で製造することができる。

[0105] [化14]



[0106] [上記反応式において、Ｑは、ハロゲン原子やトリフルオロメタンスルホン

酸基等の脱離基を表す。Ｒ－Ｍは、有機リチウム試薬や有機マグネシウム試薬、有機亜鉛試薬、有機セリウム試薬、有機ケイ素試薬、有機ホウ素試薬、有機スズ試薬など、Ｑと反応して炭素－炭素結合を形成しうる有機金属試薬、あるいは炭素－水素結合を直接利用し、クロスカップリング反応を起こす芳香環化合物を表す。］

[0107] 例えば、式（４）で表される芳香族ハライド（以下、「化合物（４）」と称す場合がある。）と式（ｉｖ）で表される有機試薬との連結反応により、複数の縮合芳香環基Ｒを、同時に、あるいは順次連結することにより、化合物（２）を合成可能である。

また化合物（３）は、化合物（４）と式（ｉｉ）で表される連結基を有する化合物との反応で得られる式（５）で表される化合物（以下、「化合物（５）」と称す場合がある。）に対して、式（ｉｖ）で表される有機試薬との連結反応により、複数の縮合芳香環基Ｒを、同時に、あるいは順次連結することにより合成可能である。

[0108] ２．本発明のホログラム記録用感光性組成物

本発明のホログラム記録用感光性組成物は、光重合開始剤を含有する。光重合開始剤により、化合物（１）の光重合性基A^1，A^2が重合反応を起こし、本発明の重合体を得ることができる。

本発明の組成物は、化合物（１）以外の光重合性モノマーを含有していてもよい。

ホログラム記録用感光性組成物である本発明の組成物は、光重合性モノマー及び光重合開始剤以外に、マトリックス樹脂、ラジカル捕捉剤、その他添加剤を含む光組成物であることが好ましい。以下、ホログラム記録媒体向け材料として使用する本発明の組成物の詳細について記述する。

[0109] ２－１．光重合開始剤

本発明の組成物に含まれる光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤などが使用できる。

後述する光重合開始剤の例示する中には、一般に重合触媒と称されるもの

も含んでいる。

[0110] 本発明の組成物中の光重合開始剤の含有量は、組成物の単位重量あたりのモル量で、０．５μｍｏｌ／ｇ以上が好ましい。より好ましくは１μｍｏｌ／ｇ以上である。本発明の組成物中の光重合開始剤の含有量は、組成物の単位重量あたりのモル量で、１００μｍｏｌ／ｇ以下が好ましい。より好ましくは５０μｍｏｌ／ｇ以下である。

[0111] 光重合開始剤の含有量が少な過ぎると、ラジカルの発生量が少なくなる。このため、光重合の速度が遅くなり、ホログラム記録媒体における記録感度が低くなる場合がある。光重合開始剤の含有量が多過ぎると、光照射により発生したラジカル同士が再結合したり、不均化を生じたりする。このため、光重合に対する寄与が少なくなり、やはりホログラム記録媒体における記録感度が低下する場合がある。２以上の光重合開始剤を併用する場合には、それらの合計量が上記範囲を満たすようにすることが好ましい。

[0112] ２－１－１．光ラジカル重合開始剤

本発明の組成物の重合を補助する光ラジカル重合開始剤は、公知の光ラジカル重合開始剤であれば、何れを用いることも可能である。例としては、アゾ系化合物、アジド系化合物、有機過酸化物、有機硼素酸塩、ビスイミダゾール誘導体、チタノセン化合物、ヨードニウム塩類、有機チオール化合物、ハロゲン化炭化水素誘導体、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ヒドロキシベンゼン類、チオキサントン類、アントラキノン類、ケタール類、アシルホスフィンオキサイド類、スルホン化合物類、カルバミン酸誘導体類、スルホンアミド類、トリアリールメタノール類、オキシムエステル類等が用いられる。中でも、光ラジカル重合開始剤としては、可視領域の光で重合反応が生じるという理由から、チタノセン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、オキシムエステル化合物等が好ましく、相溶性、入手容易性などの観点からベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキサイド化合物、オキシムエステル化合物等が好ましい。

[0113] 光ラジカル重合開始剤としてチタノセン化合物を使用する場合、その種類

は特に限定はされない。例えば、特開昭５９－１５２３９６号公報、特開昭６１－１５１１９７号公報等に記載されている各種のチタノセン化合物の中から、適宜選択して使用することができる。

[0114] チタノセン化合物の具体例としては、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ジ－クロライド、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－フェニル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、ジシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，５，６－テトラフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，４，６－トリフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，６－ジ－フルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，４－ジ－フルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，５，６－テトラフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，６－ジフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，６－ジフルオロ－３－（ピリ－１－イル）－フェニ－１－イル等が挙げられる。

[0115] アシルホスフィンオキサイド化合物の具体例としては、１分子中に光による開裂点を１ヶ所しか持たない単官能開始剤、１分子中に光による開裂点を２ヵ所有する２官能性開始剤が挙げられる。

[0116] 単官能開始剤としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキサイド、ジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、２，６－ジクロルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0117] ２官能性開始剤としては、例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジクロルベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオイサイド、ビス（２，６－ジクロルベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフ

ィンオキサイド等が挙げられる。

[0118] オキシムエステル系化合物の具体例としては、１－［４－（フェニルチオ）－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］－１，２－オクタンジオン、１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（Ｏ－アセチルオキシム）エタノン、４－（アセトキシイミノ）－５－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－５－オキソペンタン酸メチル、１－（９－エチル－６－シクロヘキサノイル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－１－（Ｏ－アセチルオキシム）グルタル酸メチル、１－（９－エチル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－１－（Ｏ－アセチルオキシム）グルタル酸メチル、１－（９－エチル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－１－（Ｏ－アセチルオキシム）－３－メチル－ブタン酸等が挙げられる。

[0119] 好ましい光ラジカル重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、４－フェニルベンゾフェノン、ｔ－ブチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、オリゴ｛２－ヒドロキシ－２－メチル－１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノン｝、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、２－メチル－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノ－１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、２－ヒドロキシ－１－｛４－〔４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）ベ

ンジル〕フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン及びメチルベンゾイルホルメート、１－［４－（フェニルチオ）－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］－１，２－オクタンジオン、１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（Ｏ－アセチルオキシム）エタノン等が挙げられる。

[0120] これらの光ラジカル重合開始剤は、何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0121] ２－１－２．光カチオン重合開始剤

本発明における光カチオン重合開始剤とは、光によってカチオン種を発生させる開始剤のことである。光カチオン重合開始剤としては、光照射によってカチオン種を発生させる化合物であれば特に限定されないが、一般的にはオニウム塩がよく知られている。

[0122] オニウム塩としてはルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨウドニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩などが挙げられる。具体的には、四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨウドニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨウドニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ－４－メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ－４－メチルフェニルスルホニウム塩等が挙げられる。好ましくは芳香族スルホニウム塩が用いられる。

[0123] 光カチオン重合開始剤の具体例としては、Ｓ，Ｓ，Ｓ’，Ｓ’－テトラフェニル－Ｓ，Ｓ’－（４、４’－チオジフェニル）ジスルホニウムビスヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニル－４－フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル－４－フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。例えばダウ・ケミカル製、商品名：ＵＶＩ－６９９２、サンアプロ社製　商品名：ＣＰＩ－１００Ｐ、サンアプロ社製　商品名：ＣＰＩ－１０１Ａ、サンアプロ社製　商品名：ＣＰＩ－２００Ｋ、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製　商品名：Ｏｍｎｉｃａｔ　２７０などが例示される。

[0124] これらの光カチオン重合開始剤は何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0125] 本発明の組成物中の光カチオン重合開始剤の量は、組成物中のすべての光カチオン重合可能な化合物の合計１００質量部に対して好ましくは０．０２質量部以上２０質量部以下、より好ましくは０．１質量部以上１０質量部以下である。光カチオン重合開始剤が０．０２質量部より少ないと充分な反応が起こらない。光カチオン重合開始剤を２０質量部を超えて配合すると可使時間と重合速度の両立が困難となる。

[0126] 光カチオン重合開始剤の使用においては光カチオン重合増感剤を併用することもできる。光カチオン重合増感剤とは、光カチオン重合に用いられる光源の照射光と光カチオン重合開始剤の吸収波長がうまくマッチングしない場合に、光カチオン重合増感剤を併用して照射光のエネルギーを効率よく光カチオン重合開始剤に伝える処方である。光カチオン重合増感剤としては、メトキシフェノール等のフェノール系化合物（特開平５－２３０１８９号公報）、チオキサントン化合物（特開２０００－２０４２８４号公報）、ジアルコキシアントラセン化合物（特開２０００－１１９３０６号公報）などが知られている。

[0127] 光カチオン重合増感剤は、光カチオン重合開始剤の１質量部に対し、通常０．２～５質量部、好ましくは０．５～１質量部の範囲で使用する。光カチオン重合増感剤が少なすぎると、増感効果が発現し難くなる場合がある。光カチオン重合増感剤が多すぎると重合体の物性が低下するおそれがある。

[0128] ２－２．化合物（１）以外の他の光重合性モノマーについて

本発明の組成物は、化合物（１）以外の他の光重合性モノマー（以下、「併用モノマー」と称する場合がある。）を含んでいてもよい。

[0129] 化合物（１）以外の併用モノマーの例としては、光カチオン重合性モノマー、光ラジカル重合性モノマー等が挙げられる。これら併用モノマーは、何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0130] 化合物（１）として単官能光重合性モノマーのみを用いる場合、併用モノマーとしては化合物（１）以外の多官能光重合性モノマーが含まれる。併用される多官能光重合性モノマーは、ホログラムの記録保存性が大幅に向上できる点で３官能以上のモノマーが好ましい。一方、記録材料の硬化収縮を抑制できる観点から、２官能モノマーの併用が好ましい。

化合物（１）として多官能光重合性モノマーのみを用いる場合、成形加工性を向上できるため、本発明の組成物には単官能光重合性モノマーの併用モノマーが含まれる。

化合物（１）として単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを用いる場合、併用モノマーは単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーのいずれであってもよい。

[0131] 本発明の組成物が化合物（１）以外の併用モノマーを含有する場合、その含有量は、本発明の組成物の全固形分に対する比率で、０．１質量％以上、９０質量％以下、中でも０．３質量％以上、８０質量％以下であることが好ましい。併用モノマーの含有割合が０．１質量％未満では、その添加による特性付与効果が充分に発揮されない。併用モノマーの含有量が９０質量％を超えると化合物（１）による蛍光現象抑制効果等の効果を損なう等の問題が生じやすい傾向にある。

[0132] 本発明の組成物における光重合性モノマーの含有量は、本発明の主旨に反しない限り任意であるが、組成物の単位質量当たりのモル量を基準として、化合物（１）を含む全光重合性モノマーの含有量は、好ましくは５μｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは１０μｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは１００μｍｏｌ／ｇ以上である。全光重合性モノマーの含有量は、好ましくは１０００μｍｏｌ／ｇ以下で、より好ましくは８００μｍｏｌ／ｇ以下、さらに好ましくは５００μｍｏｌ／ｇ以下である。

光重合性モノマーの含有量が上記下限値以上であることで、ホログラム記録媒体において充分な回折効率が得られる。共重合性モノマーの含有量が上記上限値以下であることで記録層における樹脂マトリックスとの相溶性が保

たれ、記録による記録層の収縮が低く保たれる傾向にある。

[0133] ＜光カチオン重合性モノマー＞

光カチオン重合性の併用モノマーの例としては、オキシラン環を有する化合物、スチレンおよびその誘導体、ビニルナフタレンおよびその誘導体、ビニルエーテル類、Ｎ－ビニル化合物、オキセタン環を有する化合物等を挙げることができる。

中でも、少なくともオキセタン環を有する化合物を用いることが好ましく、さらには、オキセタン環を有する化合物と共にオキシラン環を有する化合物を併用することが好ましい。

[0134] オキシラン環を有する化合物としては、１分子内に２個以上のオキシラン環を含有するプレポリマーを挙げることができる。

このようなプレポリマーの例としては、脂環式ポリエポキシ類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物およびエポキシ化ポリブタジエン類等が挙げられる。

[0135] スチレンおよびその誘導体の例としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、β－メチルスチレン、ｐ－メチル－β－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキシ－β－メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0136] ビニルナフタレンおよびその誘導体の例としては、１－ビニルナフタレン、α－メチル－１－ビニルナフタレン、β－メチル－１－ビニルナフタレン、４－メチル－１－ビニルナフタレン、４－メトキシ－１－ビニルナフタレン等が挙げられる。

[0137] ビニルエーテル類の例としては、イソブチルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ｐ－メチルフェニルビニルエーテル、ｐ－メトキシフェニルビニルエーテル等が挙げられる。

[0138] Ｎ－ビニル化合物の例としては、Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルインドール、Ｎ－ビニルピロール、Ｎ－ビニルフェノチアジン等が挙げられる。

[0139] オキセタン環を有する化合物の例としては、特開２００１－２２０５２６号公報、特開２００１－３１０９３７号公報等に記載されている、公知の各種のオキセタン化合物が挙げられる。

[0140] これらの光カチオン重合性併用モノマーは、何れか１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0141] ＜光ラジカル重合性モノマー＞

光ラジカル重合性の併用モノマーとは、１分子中に１つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、例としては、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類等が挙げられる。

[0142] （メタ）アクリル酸エステル類の例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（ｎ－又はｉ－）プロピル（メタ）アクリレート、（ｎ－、ｉ－、ｓｅｃ－又はｔ－）ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アダマンチル、クロロエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェネチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシフェネチル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニル（メタ）アクリレート、スルファモイルフェニ

ル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、２－（ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、フェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、フェニルフェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、Ｎ－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、ビスフェノールＦ　ＥＯ変性ジアクリレート、ビスフェノールＡ　ＥＯ変性ジアクリレート、ジブロモフェニル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。ここで「ＥＯ」は「エチレンオキシド」を意味する。

[0143] （メタ）アクリルアミド類の例としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－トリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（スルファモイルフェニル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（フェニルスルホニル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（トリルスルホニル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0144] ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、

ビニルベンゾエート、安息香酸ビニル、ｔ－ブチル安息香酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、４－エトキシ安息香酸ビニル、４－エチル安息香酸ビニル、４－メチル安息香酸ビニル、３－メチル安息香酸ビニル、２－メチル安息香酸ビニル、４－フェニル安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル等が挙げられる。

[0145] スチレン類の例としては、スチレン、ｐ－アセチルスチレン、ｐ－ベンゾイルスチレン、２－ブトキシメチルスチレン、４－ブチルスチレン、４－ｓｅｃ－ブチルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２－クロロスチレン、３－クロロスチレン、４－クロロスチレン、ジクロロスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、ｐ－エトキシスチレン、２－エチルスチレン、２－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－フェノキシスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0146] これらの光ラジカル重合性併用モノマーは、何れか１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0147] 上記例示した光カチオン重合性併用モノマー、光ラジカル重合性併用モノマーは、何れを使用することもでき、また、２種以上を併用してもよい。

樹脂マトリックスを形成する反応を阻害し難いという理由から、例えば高屈折率光学レンズやホログラム記録媒体用には、化合物（１）と併用するその他の光重合性モノマーとしては、光ラジカル重合性併用モノマーを使用することが好ましい。

[0148] ２－３．溶媒

本発明の組成物は、粘度調整のために溶媒を含有していてもよい。

[0149] 溶媒の具体例としては、組成物の物性に応じて、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；ヘキサン、ペンタン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；トルエン

、キシレンなどの芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酪酸エチルなどのエステル類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなどのアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；Ｎ－メチルピロリドンなどの有機溶媒が挙げられる。

[0150] これらの溶媒は、単独で又は混合溶媒として使用できる。また、重合方法（乳化重合、懸濁重合など）によっては、水を用いることもできる。

[0151] 溶媒（又は分散媒）を用いる場合、その量には特に制限はなく、重合法、加工法、用途に応じて、好適な粘度の組成物となるように調整して使用すればよい。

[0152] ２－４．マトリックス樹脂

本発明の組成物はマトリックス樹脂を含むことが好ましい。特に、ホログラム記録媒体の記録層を構成するマトリックス樹脂は、光の照射によって化学的かつ物理的に大きく変化しない有機物であり、主に有機化合物の重合物で構成される。

[0153] マトリックス樹脂は、前述した重合性化合物や後述する光重合開始剤等と共に本発明の組成物を構成するため、重合性化合物や光重合開始剤等との相

溶性に優れることが強く求められる。マトリックス樹脂と上記他の成分との相溶性が低いと、材料同士の間で界面を作り、界面で光が屈折したり反射することで必要でない部分に光が漏れる原因となる。このため、干渉縞が歪んだり切れたりして不適当な部分に記録されることにより情報の劣化を起す可能性がある。マトリックス樹脂と上記他の成分との相溶性は、例えば、特許第３７３７３０６号公報などに記載があるように、サンプルに対して、透過する光と異なる方向に検出器を設置することにより得られる散乱光強度などに基づいて評価することができる。

[0154] 本発明の組成物のマトリックス樹脂としては、組成物中では溶剤に溶解可能な複数の材料からなり、使用状態に形成後にそれらを三次元架橋させた樹脂を用いてもよい。例えば以下に説明する熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂が挙げられる。

[0155] 三次元架橋させた樹脂は溶剤不溶性であり、常温で液状である重合性化合物と、重合性化合物に対し反応活性な化合物との反応硬化物である。三次元架橋させた樹脂は、物理的な障害となるため、記録時における体積変化を抑制する。即ち、記録後の記録層では、明部は膨張し暗部は収縮し、ホログラム記録媒体表面に凹凸が生じてしまう傾向にある。この体積変化を抑制するために、記録層には三次元架橋させた樹脂マトリックスを含む組成物を用いるのがより好ましい。

この中で、支持体との密着性の観点で、マトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂が好ましい。以下、マトリックス樹脂として使用できる樹脂材料について詳述する。

[0156] ２－４－１．熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂の具体的な材料の例として、塩素化ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル樹脂（ＰＭＭＡ）、メチルメタクリレートと他のアクリル酸アルキルエステルとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂（ＰＶＡＣ）、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロールやニトロセルロール

などといったセルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂などを挙げることができる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0157] これらの熱可塑性樹脂の溶剤としては、これらを溶解するものであれば特に制約はない。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類などを挙げることができる。これらは１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して使用してもよい。

[0158] ２－４－２．熱硬化性樹脂

マトリックス樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、硬化温度は架橋剤や触媒の種類で多様性がある。

[0159] 室温で硬化する官能基の組み合わせの例としては、エポキシとアミン、エポキシとチオール、イソシアネートとアミンが代表的である。また、触媒を使う例としてエポキシとフェノール、エポキシと酸無水物、イソシアネートとポリオールが代表的である。

[0160] 前者は、混合すると直ちに反応するので簡便ではあるが、ホログラム記録媒体のような成形を伴う場合、時間的な余裕がないために調整が難しい。

後者は、触媒の種類と使用量を適宜選ぶことで硬化温度や硬化時間を自由に選べるのでホログラム記録媒体のような成形を伴いながらの硬化には適当である。

これらは低分子から高分子、様々な種類の樹脂原料が市販されているので、重合性の反応性化合物や光開始剤との相溶性や基板との密着性等を維持しつつ選ぶことができる。

以下に各原材料について、説明する。いずれの原材料も、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0161] ＜エポキシ＞

エポキシとしては、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオールのポリグリシジルエーテル化合物、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキシル－３，４－エポキシ－１－メチルヘキサンカルボキシレート等の４～７員環の環状脂肪族基を有する脂環式エポキシ化合物、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。

[0162] エポキシは、１分子中に２つ以上のエポキシ基を有するものが好ましいが、その種類は特に制限されない。エポキシ基の数が少ないと、マトリックスとして必要な硬さが得られなくなる場合がある。１分子中のエポキシ基の数の上限は特に制限されないが、通常８以下、中でも４以下が好ましい。エポキシ基の数が多過ぎると、エポキシ基の消費に多大な時間を要しマトリックス樹脂の形成に時間がかかり過ぎる場合がある。

[0163] ＜アミン＞

アミンとしては、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を含むものが挙げられる。このようなアミン類の例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンやその誘導体等の脂肪族ポリアミン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジンやその誘導体等の脂環族ポリアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンやその誘導体等の芳香族ポリアミン、ダイマー酸等のジカルボン酸と上述のポリアミンとの縮合物等のポリアミド、２－メチルイミダゾールやその誘導体等のイミダゾール化合物、これら以外にジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジッド等が挙げられる。

[0164] ＜チオール＞

チオールとしては、１，３－ブタンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ブタンジチオール、１，２－ベンゼンジチオール、１，３－ベ

ンゼンジチオール、１，４－ベンゼンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，２－エタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，９－ノナンジチオール等のジチオール、チオコール（東レ・ファインケミカル社製）、ｊＥＲキュアＱＸ４０（三菱ケミカル社製）等のポリチオール等のチオール化合物が挙げられる。中でも、ｊＥＲキュアＱＸ４０等の市販の速硬化性ポリチオールが好適に用いられる。

[0165] ＜フェノール＞

フェノールとしてビスフェノールＡ、ノボラック型のフェノール樹脂、レゾール型のフェノール樹脂等が挙げられる。

[0166] ＜酸無水物＞

酸無水物としては、一官能性の酸無水物として、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸やその誘導体等、二官能性の酸無水物として無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその誘導体等が挙げられる。

[0167] ＜アミン、チオール、フェノール、酸無水物の使用量＞

アミン、チオール、フェノール、酸無水物の使用量は、エポキシ基のモル数に対する割合で、通常０．１当量以上、中でも０．７当量以上で、通常２．０当量以下、中でも１．５当量以下の範囲が好ましい。アミン、チオール、フェノール、酸無水物の使用量が少な過ぎても多過ぎても、未反応の官能基数が多く、保存安定性を損なってしまう場合がある。

[0168] ＜熱硬化性樹脂用重合開始剤＞

熱硬化性樹脂を硬化させるための触媒として、硬化温度や硬化時間に応じてアニオン重合開始剤とカチオン重合開始剤を使用することができる。

[0169] アニオン重合開始剤は、熱又は活性エネルギー線照射によってアニオンを発生するものである。例としてはアミン類等が挙げられる。アミン類の例としては、ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７等のアミノ基含有化合物、およびこれらの誘導体；イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エ

チル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、およびその誘導体等が挙げられる。これらは、硬化温度や硬化時間に応じて１種あるいは複数使用することができる。

[0170] カチオン重合開始剤は、熱又は活性エネルギー線照射によってカチオンを発生するものである。例としては芳香族オニウム塩等が挙げられる。具体例としては、SbF_6－、BF_4－、AsF_6－、PF_6－、CF_3SO_3－、$B(C_6F_5)_4$－等のアニオン成分と、ヨウ素、硫黄、窒素、リン等の原子を含む芳香族カチオン成分とからなる化合物が挙げられる。中でも、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩等が好ましい。これらは、硬化温度や硬化時間に応じて１種あるいは複数使用することができる。

[0171] これらの熱硬化性樹脂用重合開始剤の使用量は、マトリックス樹脂に対して、通常０．００１質量％以上、中でも０．０１質量％以上で、通常５０質量％以下、中でも１０質量％以下の範囲が好ましい。これらの熱硬化性樹脂用重合開始剤の使用量が過度に少ないと、熱硬化性樹脂用重合開始剤の濃度が低過ぎる。このため、重合反応に時間がかかり過ぎる場合がある。一方、熱硬化性樹脂用重合開始剤の使用量が過度に多いと、重合反応として、連続的な開環反応を生じなくなる場合がある。

[0172] ＜イソシアネート＞

イソシアネートとしては、１分子中に２つ以上のイソシアネート基を有するものが好ましいが、その種類は特に制限されない。１分子中のイソシアネート基の数が少ないと、マトリックス樹脂として必要な硬さが得られなくなる場合がある。１分子中のイソシアネート基の数の上限は特に制限されないが、通常８以下、中でも４以下が好ましい。１分子中のイソシアネート基の数が多過ぎると、イソシアネート基の消費に多大な時間を要しマトリックス樹脂の形成に時間がかかり過ぎる場合がある。１分子中のイソシアネート基の数の上限は特に制限されないが、通常２０以下程度である。

[0173] イソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレン

ジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族イソシアネート；トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－１，５’－ジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；およびこれらの多量体等が挙げられる。中でも３～７量体が好ましい。

[0174] この他に、水、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類と上記のイソシアネートとの反応物等やヘキサメチレンジイソシアネートの多量体、若しくはその誘導体を挙げることができる。

[0175] イソシアネートの分子量は、数平均分子量で１００以上５００００以下が好ましく、より好ましくは１５０以上１００００以下、更に好ましくは１５０以上５０００以下である。数平均分子量が過度に小さいと、架橋密度が上がるためにマトリックス樹脂の硬度が高くなりすぎ、記録速度が低下する可能性がある。数平均分子量が過度に大きいと、他成分との相溶性が低下したり架橋密度が下がったりするために、マトリックス樹脂の硬度が低くなりすぎ記録内容が消失する場合がある。

[0176] ＜ポリオール＞

ポリオールとしては、ポリプロピレンポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0177] （ポリプロピレンポリオール）

ポリプロピレンポリオールは、プロピレンオキシドと、ジオール又は多価アルコールとの反応によって得られる。ジオール又は多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラ

メチレングリコール等が挙げられる。ポリプロピレンポリオールとして市販されているものでは、サンニックスＧＰ－４００、ＧＰ－１０００（いずれも三洋化成社製、商品名）、アデカポリエーテルＧ４００、Ｇ７００、Ｇ１５００（いずれも株式会社ＡＤＥＫＡ製、商品名）等がある。

[0178]（ポリカプロラクトンポリオール）

ポリカプロラクトンポリオールは、ラクトンと、ジオール又は多価アルコールとの反応によって得られる。ラクトンとしては、例えば、α－カプロラクトン、β－カプロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－ε－カプロラクトン、β－メチル－ε－カプロラクトン等が挙げられる。

[0179] ジオール又は多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0180] ε－カプロラクトンの反応から得られるポリカプロラクトンポリオールの市販品としては、プラクセル２０５、プラクセル２０５Ｈ、プラクセル２０５Ｕ、 プラクセル２０５ＵＴ、プラクセル２１０、プラクセル２１０Ｎ、プラクセル２１０ＣＰ、プラクセル２２０、プラクセル２３０、プラクセル２３０Ｎ、プラクセル２４０、プラクセル２２０ＥＢ、プラクセル２２０ＥＣ、プラクセル３０３、プラクセル３０５、プラクセル３０８、プラクセル３０９、プラクセル３１２、プラクセル３２０、プラクセル４０１、プラクセルＬ２０５ＡＬ、プラクセルＬ２１２ＡＬ、プラクセルＬ２２０ＡＬ、プラクセルＬ３２０ＡＬ、プラクセルＴ２１０３、プラクセルＴ２２０５、プラクセルＰ３４０３、プラクセル４１０（いずれも株式会社ダイセル製、商品名）等がある。

[0181]（ポリエステルポリオール）

ポリエステルポリオールとしては、ジカルボン酸又はそれらの無水物とポリオールとを重縮合させて得られたものが挙げられる。

[0182] ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。

[0183] ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0184] ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート等がある。ポリエステルポリオールとして市販されているものでは、アデカニューエースＦシリーズ、アデカニューエースＹシリーズ、アデカニューエースＮＳシリーズ（株式会社ＡＤＥＫＡ製、商品名）等、クラレポリオールＮ－２０１０、Ｐ－４０１１、Ｐ－１０２０（いずれもクラレ株式会社製、商品名）等がある。

[0185]（ポリカーボネートポリオール）

ポリカーボネートポリオールとしては、グリコール類とジアルキルカーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）との脱アルコール縮合反応で得られるもの、グリコール類とジフェニルカーボネート類との脱フェノール縮合反応で得られるもの、グリコール類とカーボネート類（例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等）との脱グリコール縮合反応で得られるもの等が挙げられる。

[0186] グリコール類としては、例えば、１，６－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、３－メチル－１，５ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、あるいは、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメ

タノール等の脂環族ジオールが挙げられる。

[0187] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、１，６－ヘキサンジオールとジエチルカーボネートとの縮合反応によって得られるポリ（ヘキサメチレンカーボネート）ポリオール、ペンタンジオールとジエチルカーボネートとの縮合反応によって得られるポリ（ペンチレンカーボネート）、１，４－ブタンジオールとジエチルカーボネートとの縮合反応によって得られるポリ（ブチレンカーボネート）等がある。

[0188] ポリカーボネートポリオールの市販品としては、プラクセルＣＤ　ＣＤ２０５、プラクセルＣＤ　ＣＤ２１０、プラクセルＣＤ　ＣＤ２２０（いずれも株式会社ダイセル製、商品名）等、デュラノールＴ５６５１，デュラノールＴ５６５２、デュラノールＴ５６５０Ｊ（いずれも旭化成株式会社製、商品名）等がある。

[0189] （ポリオールの分子量）

以上に説明したポリオールの分子量は、数平均分子量で１００以上５００００以下が好ましく、より好ましくは１５０以上１００００以下、更に好ましくは１５０以上５０００以下である。数平均分子量が過度に小さいと、架橋密度が上がるためにマトリックス樹脂の硬度が高くなりすぎ、記録速度が低下する可能性がある。数平均分子量が過度に大きいと、他成分との相溶性が低下したり架橋密度が下がったりすることによりマトリックス樹脂の硬度が低くなりすぎ記録内容が消失する場合がある。

[0190] ＜その他の成分＞

本実施の形態におけるマトリックス樹脂は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、上述の各成分以外に、他の成分を含有していてもよい。

[0191] このような他の成分としては、例えば、マトリックス樹脂の物性を変える目的で用いられる、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサ

ンジメタノール、デカメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のヒドロキシル基を有する化合物が挙げられる。

[0192] ＜ウレタン重合触媒＞

イソシアネート及びポリオールの反応を促進するために、適当なウレタン重合触媒を含んでいてもよい。

[0193] ウレタン重合触媒の例として、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－１－ブタンスルホン酸、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホン酸、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸、（４－ブロモフェニル）ジフェニルスフホニウムトリフラート、（４－ｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－１－ブタンスルホン酸、（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸、ジフェニル－４－メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸、ビス（アルキルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスホン酸などのオニウム塩類、塩化亜鉛、塩化すず、塩化鉄、塩化アルミニウム、BF_3などのルイス酸を主成分にした触媒、塩酸、リン酸などのプロトン酸、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、ジアザビシクロウンデセンなどのアミン類、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、トリメリット酸１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾリルウムなどのイミダゾール類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどの塩基類、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート、ジブチルスズオクトエートなどのスズ触媒、トリス（２－エチルヘキサノアート）ビスマス、トリベンゾイルオキシビスマスなどのビスマス触媒、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、１，１’－イソプロピリデンジルコノセンジクロリド、テトラキス（２，４－ペンタンジオナト）ジルコニウムな

どのジルコニウム触媒などが挙げられる。

[0194] なかでも、保存安定性の向上のために、ビスマス触媒、ジルコニウム触媒が好ましい。

[0195] ビスマス系触媒としては、ビスマス元素を含有する触媒であって、イソシアネート及びポリオールの反応を促進する化合物であれば特に制限はない。

ビスマス系触媒の例として、トリス（２－エチルヘキサノアート）ビスマス、トリベンゾイルオキシビスマス、三酢酸ビスマス、トリス（ジメチルジオカルバミン酸）ビスマス、水酸化ビスマス、トリフェニルビスマス（Ｖ）ビス（トリクロロアセタート）、トリス（４－メチルフェニル）オキソビスマス（Ｖ）、トリフェニルビス（３－クロロベンゾイルオキシ）ビスマス（Ｖ）等が挙げられる。

[0196] 中でも触媒活性の点から３価のビスマス化合物が好ましく、カルボン酸ビスマス、一般式Ｂｉ（ＯＣＯＲ）$_3$（Ｒは直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基、あるいは置換又は無置換の芳香族基）で表されるものがより好ましい。上記のビスマス系触媒は、何れか１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0197] ジルコニウム系触媒としては、ジルコニウム元素を含有する触媒であって、イソシアネート及びポリオールの反応を促進する化合物であれば特に制限はない。

その例として、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、デカメチルジルコノセンジクロリド、１，１’－ジブチルジルコノセンジクロリド、１，１’－イソプロピリデンジルコノセンジクロリド、テトラキス（２，４－ペンタンジオナト）ジルコニウム、テトラキス（トリフルオロ－２，４－ペンタンジオナト）ジルコニウム、テトラキス（ヘキサフルオロ－２，４－ペンタンジオナト）ジルコニウム、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウム－ｔ－ブトキシド、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムエトキシド、ビス（エチルアセトアセテート）ジブトキシジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、

酸化ジルコニウム、酸化バリウムジルコニウム、酸化カルシウムジルコニウム、臭化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、２塩化（インデニル）ジルコニウム、炭酸ジルコニウムなどが挙げられる。

[0198] 中でもその他の成分との相溶性の面から有機配位子を有する化合者が好ましく、アルコキシド、又はアセチルアセトナート（２，４－ペンタンジオナト）構造を有する化合物より好ましい。上記のジルコニウム化合物は、何れか１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0199] ビスマス系触媒とジルコニウム系触媒はそれぞれ単独で使用してもよく、また混合して使用してもよい。

[0200] ウレタン重合触媒の使用量は、マトリックス樹脂に対する比率で、通常０．０００１質量％以上、中でも０．００１質量％以上で、通常１０質量％以下、中でも５質量％以下の範囲が好ましい。ウレタン重合触媒の使用量が過度に少ないと、硬化に時間がかかりすぎる場合がある。ウレタン重合触媒の使用量が過度に多いと、硬化反応の制御が困難になる場合がある。

[0201] ウレタン重合触媒を使うことにより室温で硬化させることができるが、温度を上げて硬化させてもよい。この時の温度としては４０℃から９０℃の間が好ましい。

[0202] ２－４－３．光硬化性樹脂

マトリックス樹脂として光硬化性樹脂を用いる場合、使う波長に応じたマトリックス樹脂用光開始剤を使用して硬化させる必要がある。光照射する間に硬化することで成形や接着に支障を生じる事から、主に作業する温度である室温付近では安定な硬化反応であることが望ましい。この事から考えると、マトリックス樹脂用光開始剤による触媒的な硬化が望ましい選択であると言える。

[0203] マトリックス樹脂用光開始剤から、光照射によって、カチオン、アニオンの何れかの活性基質が生成する場合が一般的である。よってこれらの活性基質により硬化を起こすものを選んで硬化させてマトリックス樹脂とするのが

よいと考えられる。

[0204] プロトン等のカチオンに対して反応する官能基として、エポキシ基、オキセタニル基が挙げられる。これらを有する化合物として具体的には、エポキシ基を有するものとして（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオールのポリグリシジルエーテル化合物、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキシル－３，４－エポキシ－１－メチルヘキサンカルボキシレート等の４～７員環の環状脂肪族基を有する脂環式エポキシ化合物、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。オキセタニル基を有するものとしてビスフェノールＡの２－エチル－２－オキセタニルエーテル、１，６－ビス（２－エチル－２－オキセタニルオキシ）ヘキサン等を挙げることができる。（尚、ここで「（ポリ）エチレングリコール」等の記載は、「エチレングリコール」とその重合体の「ポリエチレングリコール」との両方をさす。）

[0205] アニオンに対して反応する官能基として、エポキシ基やエピスルフィド基が挙げられる。エピスルフィド基を有する化合物として具体的には、フェニルエピスルフィド、ビスフェノールＡのジエピスルフィドメチルエーテル等が挙げられる。

[0206] 上述したマトリックス樹脂を光硬化させる場合に使用されるマトリックス樹脂用光開始剤の使用量は、重合性化合物に対する比率で、通常０．０１質量％以上、中でも０．１質量％以上で、通常１質量％以下、中でも０．５質量％以下の範囲が好ましい。マトリックス樹脂用光開始剤の使用量が過度に少ないと、硬化に時間がかかりすぎる場合がある。マトリックス樹脂用光開始剤の使用量が過度に多いと、硬化反応の制御が困難になる場合がある。

[0207] 特にホログラム記録材料として用いた場合、記録するときにも光を照射す

るので硬化する時の波長と記録する時の波長が異なることが重要である。波長の差としては小さくとも１０ｎｍ、好ましくは３０ｎｍである。マトリックス樹脂用光開始剤の選択は概ね開始剤の吸収波長から予想することができる。

[0208] ２－４－４．マトリックス樹脂の含有量

本発明の組成物におけるマトリックス樹脂の含有量は、本発明の主旨に反しない限り任意である。例えば、マトリックス樹脂として、イソシアネートとポリオールを用いる場合、これらの含有量は、合計で通常０．１質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３５質量％以上で、通常９９．９質量％以下、好ましくは９９質量％以下である。この含有量を上記の下限値以上とすることで、記録層を形成することが容易となる。

[0209] この場合、イソシアネートのイソシアネート基数に対する、ポリオールのイソシアネート反応性官能基数の比は０．１以上が好ましく、より好ましくは０．５以上で、通常１０．０以下、好ましくは２．０以下である。この比率が上記範囲内となることで、未反応の官能基が少なく、保存安定性が向上する。

[0210] 本発明の組成物において、ウレタン重合触媒の含有量はイソシアネート及びポリオールの反応速度を考慮して決定することが好ましい。ウレタン重合触媒の含有量は好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは４質量％以下、より好ましくは１質量％以下で、好ましくは０．００３質量％以上である。

[0211] ２－５．ラジカル捕捉剤

ホログラム記録において、干渉光強度パターンをホログラム記録媒体中のポリマー分布として精度よく固定するために、ラジカル捕捉剤を添加してもよい。ラジカル捕捉剤はラジカルを捕捉する官能基とマトリックス樹脂に共有結合で固定される反応基の両方を有するものが好ましい。ラジカルを捕捉する官能基としては安定ニトロキシルラジカル基が挙げられる。

[0212] ２－５－１．ラジカル捕捉剤の種類

マトリックス樹脂に共有結合で固定される反応基としては水酸基、アミノ

基、イソシアネート基、チオール基が挙げられる。このようなラジカル捕捉剤としては４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（ＴＥＭＰＯＬ）や、３－ヒドロキシ－９－アザビシクロ［３．３．１］ノナンＮ－オキシル、３－ヒドロキシ－８－アザビシクロ［３．２．１］オクタンＮ－オキシル、５－ＨＯ－ＡＺＡＤＯ：５－ヒドロキシ－２－アザトリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカンＮ－オキシルが挙げられる。

[0213] ２－５－２．ラジカル捕捉剤の含有量

上記の各種のラジカル捕捉剤は、何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

本発明の組成物中のラジカル捕捉剤の含有量は、組成物の単位重量あたりのモル量で、０．５μｍｏｌ／ｇ以上が好ましく、より好ましくは１μｍｏｌ／ｇ以上で、１００μｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、より好ましくは５０μｍｏｌ／ｇ以下である。

[0214] ラジカル捕捉剤の含有量が少な過ぎると、ラジカルを捕捉する効率が低くなり、低重合度のポリマーが拡散し信号に寄与しない成分が多くなる傾向にある。ラジカル捕捉剤の含有量が多過ぎると、ポリマーの重合効率が低下し、信号記録できなくなる傾向にある。２以上のラジカル捕捉剤を併用する場合には、それらの合計量が上記範囲を満たすようにすることが好ましい。

[0215] ２－６．その他の成分

本発明の組成物は、本発明の主旨に反しない限りにおいて、上述の成分の他に、その他の成分を含有していてもよい。

[0216] その他の成分としては、可塑剤、分散剤、レベリング剤、消泡剤、接着促進剤、有機物又は無機物などからなる任意の充填剤、拡散剤、顔料等の波長変換材料や、記録の反応制御のための、連鎖移動剤、重合停止剤（重合禁止剤）、相溶化剤、反応補助剤、増感剤などが挙げられる。その他の特性改良上必要とされ得る添加剤の例として防腐剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等などが挙げられる。これらの成分はいずれか１種を単独で

用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0217] ＜酸化防止剤・光安定剤＞

本発明の組成物は、得られる重合体の耐熱黄変性や耐候性を良好とするために、酸化防止剤や光安定剤を配合することが好ましい。

[0218] 酸化防止剤の具体例としては、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ｎ－オクタデシル－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、トリエチレングリコールビス〔３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、１，６－ヘキサンジオールビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のフェノール系酸化防止剤；及びトリフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、イソデシルジフェニルホスファイト、２－エチルヘキシルジフェニルホスファイト、テトラ（Ｃ１２～Ｃ１５アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリストリデシルホスファイト、２，４，８，１０－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－６－［（２－エチルヘキサン－１－イル）オキシ］－１２Ｈ－ジベンゾ［ｄ，ｇ］［１，３，２］ジオキサホスホシン、３，９－ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５．５］ウンデカン、３，９－ジオクタデカン－１－イル－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５．５］ウンデカン、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等のリン系酸化防止剤が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を併せて使用することができる。

[0219] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤を併用することが好ましい。フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤の好ましい組み合わせとしては、フェノール系酸化防止剤としてテトラキス－［メチ

レン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ｎ－オクタデシル－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネートから選ばれる少なくとも１種と、リン系酸化防止剤としてトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトとの組み合わせが挙げられる。

[0220] 本発明の組成物中の酸化防止剤の含有量は、得られる重合体の耐熱黄変性を良好とする点で、組成物の合計量１００質量部に対して０．０１～５質量部が好ましく、０．０５～３質量部がより好ましく、０．１～２質量部が更に好ましい。

[0221] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）が好適に用いられる。ＨＡＬＳの具体例としては、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニルステアレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－１－ウンデシルオキシピペリジン－４－イル）カーボネート、セバシン酸ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）、セバシン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）、アデカスタブＬＡ－６８（株式会社ＡＤＥＫＡ製）、アデカスタブＬＡ－６３Ｐ（株式会社ＡＤＥＫＡ製）、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）、チヌビン１１１ＦＤＬ、チヌビン１２３、チヌビン１４４、チヌビン１５２、チヌビン２４９、チヌビン２９２、チヌビン５１００（いずれもＢＡＳＦ製）などが挙げられる。これらは単独で又は２種以上を併せて使用することができる。

[0222] 本発明の組成物中の光安定剤の含有量は、得られる重合体の耐熱黄変性や耐候性を良好とする点で、組成物の合計量１００質量部に対して０．０１～５質量部が好ましく、０．０５～３質量部がより好ましく、０．１～２質量

部が更に好ましい。

[0223] 酸化防止剤や光安定剤はそれぞれ単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0224] ＜増感剤＞

本発明の組成物には、光重合開始剤の励起を制御する化合物を添加することができる。このような化合物として、増感剤、増感補助剤等が挙げられる。

[0225] 増感剤としては、公知の各種の増感剤の中から、任意のものを選択して用いることができる。一般に増感剤としては、可視および紫外のレーザー光を吸収するために、色素等の有色化合物が用いられる場合が多い。ホログラム記録媒体に用いる場合、記録に使用するレーザー光の波長と使用する開始剤の種類にもよるが、緑色レーザーを用いる系の場合、好ましい増感剤の具体例としては、特開平５－２４１３３８号公報、特開平２－６９号公報、特公平２－５５４４６号公報等に記載されている化合物が挙げられる。青色レーザーを用いる系の場合は、特開２０００－１０２７７号公報、特開２００４－１９８４４６号公報等に記載されている化合物が挙げられる。これらの増感剤は、何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0226] 得られるホログラム記録媒体に無色透明性が要求される場合には、増感剤としてシアニン系色素を使用することが好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解し易いため、後露光を行なう。即ち、室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することで、ホログラム記録媒体中のシアニン系色素が分解されて可視域に吸収を持たなくなり、無色透明なホログラム記録媒体が得られる。

[0227] 増感剤の量は、形成される記録層の厚さによって増減する必要があるが、前述の２－１．光重合開始剤に対する比率で、通常０．０１質量％以上、中でも０．１質量％以上、また、通常１０質量％以下、中でも５質量％以下の範囲とすることが好ましい。増感剤の使用量が少な過ぎると、開始効率が低

下し、記録に多大な時間を要する場合がある。増感剤の使用量が多過ぎると、記録や再生に使用する光の吸収が大きくなり、深さ方向へ光が届き難くなる場合がある。２以上の増感剤を併用する場合には、それらの合計量が上記範囲を満たすようにする。

[0228] ＜可塑剤＞

反応効率の向上やホログラム記録媒体の記録層の物性調整のために、本発明の組成物は可塑剤を含有してもよい。

[0229] 可塑剤の例としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ－ｎ－ブチルなどのアジピン酸エステル類、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどのセバシン酸エステル類、リン酸トリクレシルなどのリン酸エステル類、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル類、トリメリット酸トリオクチルなどのトリメリット酸エステル類、エポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、アセトキシメトキシプロパンなどのアルコキシ化（ポリ）アルキレングリコールエステル、ジメトキシポリエチレングリコールなどの末端アルコキシ化ポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

[0230] 特許第６０６９２９４号公報に例示されているようなフッ素元素を有する可塑剤を用いることもできる。フッ素元素を有する可塑剤の例としては、２，２，２－トリフルオロエチルブチルカルバメート、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－（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、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－［４－（｛［（２，２，２－トリフルオロエトキシ）カルボニル］アミノ｝－メチル）オクタン－１，８－ジイル］ビスカルバメート、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ニルブチルカルバメート、２，２，２－トリフルオロエチルフェニルカルバメートなどが挙げられる。

[0231] これらの可塑剤は本発明の組成物の全固形分に対する比率で通常０．０１

質量％以上５０質量％以下、好ましくは０．０５質量％以上２０質量％以下の範囲で用いられる。可塑剤の含有量がこれより少ないと、反応効率の向上や物性の調整に対する効果が発揮されない。可塑剤の含有量が多いと記録層の透明性が低下したり、可塑剤のブリードアウトが顕著になったりする。

[0232] ＜レベリング剤＞

本発明の組成物には、レベリング剤を用いることができる。レベリング剤としては、ポリカルボン酸ナトリウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アミン塩、シリコン系レベリング剤、アクリル系レベリング剤、エステル化合物、ケトン化合物、フッ素化合物などが挙げられる。これらはいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0233] ＜連鎖移動剤＞

本発明の組成物には、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム等のホスフィン酸塩類、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、２－プロパンチオール、２－メルカプトエタノール、チオフェノール等のメルカプタン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、テルピノレン、α－テルピネン、β－テルピネン、γ－テルピネン等のテルペン類、１、４－シクロヘキサジエン、１，４－シクロヘプタジエン、１，４－シクロオクタジエン、１、４－ヘプタジエン、１，４－ヘキサジエン、２－メチル－１，４－ペンタジエン、３，６－ノナンジエン－１－オール、９，１２－オクタデカジエノール等の非共役ジエン類、リノレン酸、γ－リノレン酸、リノレン酸メチル、リノレン酸エチル、リノレン酸イソプロピル、リノレン酸無水物等のリノレン酸類、リノール酸、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸イソプロピル、リノール酸無水物等のリノール酸類、エイコサペンタエン酸、エイコサペンタエン酸エチル等のエイコサペンタエン酸類、ドコサヘキサエン酸、ドコサヘキサエン酸エチ

ル等のドコサヘキサエン酸類等が挙げられる。

[0234] これらの添加剤の使用量は、本発明の組成物の全固形分に対する比率で、通常０．００１質量％以上、中でも０．０１質量％以上で、通常３０質量％以下、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、特に好ましくは５質量％以下の範囲である。２以上の添加剤を併用する場合には、それらの合計量が上記範囲を満たすようにする。

[0235] ２－７．ホログラム記録用感光性組成物の製造方法

本発明の組成物は、各成分を混合して製造してもよいし、光重合開始剤以外の成分を予め混合しておき、光重合反応直前に光重合開始剤を添加して製造してもよい。

光重合性モノマー、マトリックス樹脂及び光重合開始剤を含む組成物の製造方法は特に限定されず、混合する順序等も適宜調整することができる。上記以外の成分を組成物が含む場合、各成分はどのような組み合わせ、順序で混合してもよい。

[0236] マトリックス樹脂として、イソシアネートとポリオールを用いる本発明の組成物は、例えば以下のような方法で得ることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

光重合性モノマー、及び光重合開始剤に加え、イソシアネート及びウレタン重合触媒以外の全ての成分を混合し、光反応性組成物（Ａ液）とする。イソシアネート及びウレタン重合触媒を混合したものをＢ液とする。

光重合性モノマー及び光重合開始剤に、イソシアネート以外のすべての成分を混合し、光反応性組成物（Ａ液）とすることもできる。

[0237] それぞれの液は脱水・脱気を行うことが好ましい。脱水・脱気が不充分であると、ホログラム記録媒体作製時に気泡が生成し、均一な記録層を得ることができないことがある。この脱水・脱気の際には各成分を損なわない限り、加熱、減圧を行ってもよい。

[0238] Ａ液及びＢ液を混合した組成物の製造は、ホログラム記録媒体の成形直前に行うことが好ましい。この際、従来法による混合技術を用いることも可能

である。Ａ液及びＢ液の混合時には、残留ガスの除去のために、必要に応じて脱気を行ってもよい。さらにＡ液とＢ液はそれぞれ、又は混合後に異物、不純物を取り除くために、濾過工程を経ることが好ましい。この場合、それぞれの液を別々に濾過することがより好ましい。

[0239] イソシアネートとして、過剰のイソシアネート基を有するイソシアネートと、ポリオールの反応による、イソシアネート官能性プレポリマーを、マトリックス樹脂として使用することもできる。さらにポリオールとして過剰のイソシアネート反応性官能基を有するポリオールと、イソシアネートとの反応による、イソシアネート反応性プレポリマーを、マトリックス樹脂として使用することもできる。

[0240] ３．本発明の組成物の重合方法

本発明の組成物の重合方法は、特に限定されないが、活性エネルギー線を照射して重合させる方法や、活性エネルギー線照射と共に加熱して重合させる方法がある。

[0241] ３－１．光重合開始法（活性エネルギー線）

本発明の組成物を光重合させる場合には活性エネルギー線を照射して実施する。

使用される活性エネルギー線としては、電子線、又は紫外から赤外の波長範囲の光が好ましい。光源としては、例えば、活性エネルギー線が紫外線であれば超高圧水銀光源又はメタルハライド光源が使用できる。可視光線であればメタルハライド光源又はハロゲン光源が使用できる。赤外線であればハロゲン光源が使用できる。この他にもレーザー、ＬＥＤなどの光源も使用できる。

[0242] 活性エネルギー線の照射量は、光源の種類、塗膜の膜厚などに応じて適宜設定されるが、好ましくは化合物（１）およびその他の重合性化合物の重合性官能基の総量の反応率が８０％以上、より好ましくは９０％以上になるように適宜設定される。反応率は、赤外吸収スペクトルにより、反応前後の重合性官能基の吸収ピーク強度の変化から算出される。

活性エネルギー線を照射して重合させた後、必要に応じて加熱処理又はアニール処理をして重合をさらに進行させてもよい。その際の加熱温度は、８０～２００℃の範囲が好ましい。加熱時間は１０～６０分の範囲が好ましい。

[0243] ３－２．光重合開始法（加熱併用）

本発明の組成物の光重合のために加熱処理を併用する場合は、加熱温度は８０～２００℃の範囲が好ましく、より好ましくは１００～１５０℃の範囲である。加熱温度が８０℃より低いと、加熱時間を長くする必要があり経済性に欠ける傾向にある。加熱温度が２００℃より高いと、エネルギーコストがかかる上に加熱昇温時間および降温時間がかかるため、経済性に欠ける傾向がある。

[0244] ４．重合体

本発明の組成物を重合させてなる本発明の重合体について以下に説明する。

[0245] ４－１．屈折率

一般に、重合反応によって全体の密度が向上するので、重合体の屈折率はその前駆体である光重合性モノマーよりも高くなる傾向がある。高屈折率を有するモノマーを用いて重合反応を充分に進行させることで、得られる重合体の屈折率を高めることができる。このため、モノマーの分子構造設計により重合体の屈折率を向上させることが重要と考えられている。

[0246] 屈折率は短い波長の照射光で評価すると大きい値を示すが、短波長で相対的に大きい屈折率を示すサンプルは、長波長でも相対的に大きい屈折率を示し、その関係が逆転することはない。従って、一定の波長で屈折率を評価して比較することにより、当該材料の本質的な屈折率の大小を比較可能である。本発明では、５８７ｎｍの照射光波長での値を基準とした。

[0247] 本発明の組成物および本発明の重合体の屈折率は１．６０以上であることが好ましく、１．６３以上であることがより好ましく、１．６５以上であることが特に好ましく、１．６７以上であることが最も好ましい。化合物（１

）および本発明の重合体の屈折率の上限は特に限定はないが、通常２．０以下である。

[0248] 本発明の組成物および本発明の重合体をホログラム記録媒体の記録層材料として用いる場合、化合物（１）および本発明の重合体の屈折率は、通常１．６５以上、１．７８以下、好ましくは１．７７以下の範囲である。屈折率が１．６５より小さいと、回折効率が低く、多重度が充分でない。屈折率が１．７８より大きいと、マトリックス樹脂との屈折率の差が大きくなりすぎて散乱が大きくなることにより透過度が低下して、記録や再生に際してより大きなエネルギーを要することとなる。

[0249] ４－２．ガラス転移温度

本発明の重合体のガラス転移温度は９０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましく、１１０℃以上であることがさらに好ましく、１２０℃以上であることが特に好ましく、また、２５０℃以下であることが好ましく、２２０℃以下であることがより好ましく、２００℃以下であることがさらに好ましい。この範囲を下回ると、使用環境下において、光学物性が設計値から変化してしまうおそれがあり、実用的に必要な耐熱性を満たさない可能性がある。この範囲を上回ると、重合体の加工性が低下し、良好な外観や寸法精度の高い成形体が得られない可能性がある。更に重合体が脆くなって機械強度が低下し、成形体の取り扱い性が悪化するおそれがある。

[0250] ５．光学材料及び光学部品

本発明の組成物及び重合体は、高透明性、高屈折率、易重合性、易加工性、高い化学安定性、記録保存性、低蛍光性といった性能を有することから、各種光学材料及び光学部品に適用することができる。

[0251] 光学材料としては、光学用オーバーコート、ハードコート剤、光学部材用接着剤、光ファイバー用樹脂、アクリル系樹脂改質剤等を挙げることができる。

[0252] 光学部品としては、例えば、レンズ、フィルター、回折格子、プリズム、

光案内子、表示装置用カバーガラス、フォトセンサー、フォトスイッチ、ＬＥＤ、発光素子、光導波路、光分割器、光ファイバー接着剤、表示素子用基板、カラーフィルタ用基板、タッチパネル用基板、偏光板、ディスプレイバックライト、導光板、反射防止フィルム、視野角拡大フィルム、光記録、光造形、光レリーフ印刷等を挙げることができる。

[0253] また、これらの層として用いることもできる。例えば、ディスプレイ保護膜等を挙げることができる。

[0254] これらのなかでも特に、本発明の組成物及び重合体の高屈折率特性から、プラスチックレンズに好ましく適用できる。レンズとしては、カメラ（車載カメラ、デジタルカメラ、ＰＣ用カメラ、携帯電話用カメラ、監視カメラ等）の撮像用レンズ、メガネレンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等が挙げられる。

[0255] 本発明の組成物及び重合体を用いたレンズでは、必要に応じ反射防止、高硬度性付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッション性付与などの改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

[0256] ６．ホログラム記録媒体

本発明の組成物を用いた本発明のホログラム記録媒体は、記録層と、必要に応じて、更に支持体やその他の層を備える。通常、ホログラム記録媒体は支持体を有し、記録層やその他の層は、この支持体上に積層されてホログラム記録媒体を構成する。記録層又はその他の層が、媒体に必要な強度や耐久性を有する場合には、ホログラム記録媒体は支持体を有していなくてもよい。その他の層の例としては、保護層、反射層、反射防止層（反射防止膜）等が挙げられる。

[0257] ６－１．記録層

本発明のホログラム記録媒体の記録層は、本発明の組成物により形成される層であり、情報が記録される層である。情報は通常、ホログラムとして記

録される。記録方法の項に後述するとおり、該記録層中に含まれる重合性化合物（以下、重合性モノマーと記載）は、ホログラム記録などによってその一部が重合等の化学的な変化を生じるものである。従って、記録後のホログラム記録媒体においては、重合性モノマーの一部が消費され、重合物など反応後の化合物として存在する。

[0258] 記録層の厚みには特に制限は無く、記録方法等を考慮して適宜定めればよい。記録層の厚みは、好ましくは１μｍ以上、さらに好ましくは１０μｍ以上で、好ましくは１ｃｍ以下、さらに好ましくは３ｍｍ以下である。記録層の厚みを上記下限値以上とすることで、ホログラム記録媒体における多重記録の際、各ホログラムの選択性が高くなり、多重記録の度合いを高くすることができる傾向にある。記録層の厚みを上記上限値以下とすることで、記録層全体を均一に成形することが可能となり、各ホログラムの回折効率が均一で且つＳ／Ｎ比の高い多重記録を行うことができる傾向にある。

[0259] 情報の記録、再生の際の露光による記録層の収縮率は、記録再現性の点から０．２５％以下であることが好ましい。

[0260] ６－２．支持体

支持体は、ホログラム記録媒体に必要な強度及び耐久性を有しているものであれば、その詳細に特に制限はなく、任意の支持体を使用することができる。

支持体の形状にも制限は無いが、通常は平板状又はフィルム状に形成される。

支持体を構成する材料にも制限は無く、透明であっても不透明であってもよい。

[0261] 支持体の材料として透明なものを挙げると、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフトエート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、アモルファスポリオレフィン、ポリスチレン、ポリシクロオレフィン、酢酸セルロース等の有機材料；ガラス、シリコン、石英等の無機材料が挙げられる。この中でも、ポリカーボネート、アクリル、ポリエ

ステル、アモルファスポリオレフィン、ガラス等が好ましく、特に、ポリカーボネート、アクリル、アモルファスポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ガラスがより好ましい。

[0262] 支持体の材料として不透明なものを挙げると、アルミニウム等の金属、前記の透明支持体上に金、銀、アルミニウム等の金属、又は、フッ化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の誘電体をコーティングしたものなどが挙げられる。

[0263] 支持体の厚みにも特に制限は無いが、０．０５ｍｍ以上、１ｍｍ以下の範囲とすることが好ましい。支持体の厚みが上記下限値以上であれば、ホログラム記録媒体の機械的強度を得ることができ、基板の反りを防止できる。支持体の厚みが上記上限値以下であれば、光の透過量の増加、ホログラム記録媒体の重量やコストの削減等の利点が得られる。

[0264] 支持体の表面に表面処理を施してもよい。この表面処理は、通常、支持体と記録層との接着性を向上させるためになされる。表面処理の例としては、支持体にコロナ放電処理を施したり、支持体上に予め下塗り層を形成したりすることが挙げられる。下塗り層の組成物としては、ハロゲン化フェノール、又は部分的に加水分解された塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

[0265] 支持体の表面処理は、接着性の向上以外の目的で行なってもよい。その例としては、例えば、金、銀、アルミニウム等の金属を素材とする反射コート層を形成する反射コート処理；フッ化マグネシウムや酸化ジルコニウム等の誘電体層を形成する誘電体コート処理等が挙げられる。これらの層は、単層で形成してもよく、２層以上を形成してもよい。

[0266] これらの表面処理は、基板の気体や水分の透過性を制御する目的で設けてもよい。例えば記録層を挟む支持体にも気体や水分の透過性を抑制する働きを持たせることにより、ホログラム記録媒体の信頼性を向上させうる。

[0267] 支持体は、本発明のホログラム記録媒体の記録層の上側及び下側の何れか一方にのみ設けてもよく、両方に設けてもよい。記録層の上下両側に支持体

を設ける場合、支持体の少なくとも何れか一方は、活性エネルギー線（励起光、参照光、再生光など）を透過させるように、透明に構成する。

[0268] 記録層の片側又は両側に支持体を有するホログラム記録媒体の場合、透過型又は反射型のホログラムが記録可能である。記録層の片側に反射特性を有する支持体を用いる場合は、反射型のホログラムが記録可能である。

[0269] 支持体にデータアドレス用のパターニングを設けてもよい。この場合のパターニング方法に制限は無い。例えば、支持体自体に凹凸を形成してもよく、後述する反射層にパターンを形成してもよく、これらを組み合わせた方法により形成してもよい。

[0270] ６－３．保護層

保護層は、記録層の記録再生特性の劣化等を防止するための層である。保護層の具体的構成に制限は無く、公知のものを任意に適用することが可能である。例えば、水溶性ポリマー、有機／無機材料等からなる層を保護層として形成することができる。

[0271] 保護層の形成位置は、特に制限はない。保護層は、例えば記録層表面や、記録層と支持体との間に形成してもよく、また支持体の外表面側に形成してもよい。保護層は、支持体と他の層との間に形成してもよい。

[0272] ６－４．反射層

反射層は、ホログラム記録媒体を反射型に構成する際に形成される。反射型のホログラム記録媒体の場合、反射層は支持体と記録層との間に形成されていてもよく、支持体の外側面に形成されていてもよい。通常は、反射層は、支持体と記録層との間にあることが好ましい。

反射層としては、公知のものを任意に適用することができ、例えば金属の薄膜等を用いることができる。

[0273] ６－５．反射防止膜

透過型及び反射型の何れのホログラム記録媒体についても、情報光、参照光及び再生光が入射及び出射する側や、あるいは記録層と支持体との間に、反射防止膜を設けてもよい。反射防止膜は、光の利用効率を向上させ、かつ

ノイズの発生を抑制する働きをする。

反射防止膜としては、公知のものを任意に用いることができる。

[0274] ６－６．ホログラム記録媒体の製造方法

本発明のホログラム記録媒体の製造方法に制限は無い。例えば、無溶剤で支持体上に本発明の組成物を塗布し、記録層を形成して製造することができる。この際、塗布方法としては任意の方法を使用することができる。具体例を挙げると、スプレー法、スピンコート法、ワイヤーバー法、ディップ法、エアーナイフコート法、ロールコート法、及びブレードコート法、ドクターロールコート法などが挙げられる。

[0275] 記録層の形成に際し、特に膜厚の厚い記録層を形成する場合、型に入れて成型する方法や、離型フィルム上に塗工して型を打ち抜く方法を用いることもできる。溶剤を含む本発明の組成物よりなる塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥して記録層を形成して製造してもよい。この場合も塗布方法としては任意の方法を使用することができる。例えば、上述したのと同様の方法を採用することができる。

[0276] 塗布液に用いる溶剤に制限はなく、２－３．溶媒の項にも例示したものが挙げられる。通常は、使用成分に対して充分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与え、樹脂基板等の支持体を侵さないものを使用することが好ましい。溶剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。溶剤の使用量に制限は無い。ただし、塗布効率、取り扱い性の面から、固形分濃度１～１００質量％程度の塗布液を調製することが好ましい。

[0277] 溶剤の例を挙げると、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶剤；ジアセトンアルコール、３－ヒドロキシ－３－メチル－２－ブタノン等のケトンアルコール系溶剤；テトラ

ヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル－２－ヒドロキシブチレートエチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶剤；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤；ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン等の鎖状炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶剤；或いはこれらの混合溶剤などが挙げられる。

[0278] ホログラム記録媒体の製造方法としては、例えば、熱により融解した組成物を支持体に塗布し、冷却して固化させて記録層を形成して製造する方法、液状の組成物を支持体に塗布し、熱重合させることで硬化させて記録層を形成して製造する方法、液状の組成物を支持体に塗布し、光重合させることで硬化させて記録層を形成して製造する方法なども挙げられる。

[0279] このようにして製造されたホログラム記録媒体は、自立型スラブ又はディスクの形態をとることができ、三次元画像表示装置や回折光学素子、及び大容量メモリ、その他に使用できる。

特に本発明の組成物を用いた本発明のホログラム記録媒体は、高い屈折率変調を有するものであり、ＡＲグラス導光板（導波板）としても有用である。ここでＡＲとは拡張現実（ａｕｇｍｅｎｔｅｄ　ｒｅａｌｉｔｙ）を省略したものである。

[0280] ６－７．ホログラム記録媒体の用途

＜大容量メモリ用途＞

本発明のホログラム記録媒体に対する情報の書き込み（記録）および読み出し（再生）は、何れも光の照射によって行なわれる。

[0281] 情報の記録時には、重合性モノマーの化学変化、すなわち、その重合および濃度変化を生じさせることが可能な光を、物体光（記録光とも呼ばれる）として用いる。

[0282] 例えば、情報を体積ホログラムとして記録する場合には、物体光を参照光と共に記録層に対して照射し、記録層において物体光と参照光とを干渉させるようにする。これによってその干渉光が、記録層内の重合性モノマーの重合および濃度変化を生じさせ、その結果、干渉縞が記録層内に屈折率差を生じさせ、前記の記録層内に記録された干渉縞により、記録層にホログラムとして記録される。

[0283] 記録層に記録された体積ホログラムを再生する場合は、所定の再生光（通常は、参照光）を記録層に照射する。照射された再生光は前記干渉縞に応じて回折を生じる。この回折光は前記記録層と同様の情報を含むものであるので、前記回折光を適当な検出手段によって読み取ることにより、記録層に記録された情報の再生を行なうことができる。

[0284] 物体光、再生光および参照光の波長領域はそれぞれの用途に応じて任意であり、可視光領域でも紫外領域でも構わない。これらの光の中でも好適なものとしては、例えば、ルビー、ガラス、Ｎｄ－ＹＡＧ、Ｎｄ－YVO_4等の固体レーザー；ＧａＡｓ、ＩｎＧａＡｓ、ＧａＮ等のダイオードレーザ；ヘリウム－ネオン、アルゴン、クリプトン、エキシマ、ＣＯ２等の気体レーザー；色素を有するダイレーザー等の、単色性と指向性に優れたレーザー等が挙

げられる。

[0285] 物体光、再生光および参照光の照射量には何れも制限は無く、記録および再生が可能な範囲であればその照射量は任意である。照射量が極端に少ない場合には重合性モノマーの化学変化が不完全過ぎて記録層の耐熱性、機械特性が充分に発現されない可能性がある。逆に照射量が極端に多い場合は、記録層の成分（本発明の組成物の成分）が劣化を生じる可能性がある。従って、物体光、再生光および参照光は、記録層の形成に用いた本発明の組成物の組成や、光重合開始剤の種類、および配合量等に合わせて、通常０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、２０Ｊ／ｃｍ^{2}以下の範囲で照射する。

[0286] ホログラム記録方式としては、偏光コリニアホログラム記録方式、参照光入射角多重型ホログラム記録方式等がある。本発明のホログラム記録媒体を記録媒体として使用する場合にはいずれの記録方式でも良好な記録品質を提供することが可能である。

[0287] ＜ＡＲグラス導光板用途（ＡＲ眼鏡導光板用途）＞

本発明のホログラム記録媒体に対して、前述の大容量メモリ用途と同様にして体積ホログラムが記録される。

[0288] 記録層に記録された体積ホログラムに対しては、所定の再生光を記録層に照射する。照射された再生光は前記干渉縞に応じて回折を生じる。この際、再生光の波長が記録光の波長と一致していなくても、前記干渉縞とブラッグ条件が成立すれば回折を生じる。したがって回折させたい再生光の波長と入射角に応じて、対応した干渉縞を記録しておけば、広い波長域の再生光に対して回折を生じさせることができる。これにより、ＡＲグラスの表示色域を広げることができる。

[0289] 再生光の波長と回折角に応じて、対応した干渉縞を記録しておけば、ホログラム記録媒体の外部から入射した再生光をホログラム記録媒体内部に導波させたり、ホログラム記録媒体内部を導波してきた再生光を反射、分波、拡大、縮小させたり、ホログラム記録媒体内部を導波してきた再生光をホログラム記録媒体の外部へ出射させることができる。これにより、ＡＲグラスの

視野角を広げることができる。

[0290] 物体光、再生光の波長領域はそれぞれの用途に応じて任意であり、可視光領域でも紫外領域でも構わない。これらの光の中でも好適なものとしては、前述のレーザー等が挙げられる。再生光としてはレーザー等に限定されず、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）や有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＯＬＥＤ）等の表示デバイスも好適なものとして挙げられる。

[0291] 物体光、再生光および参照光の照射量には何れも制限は無く、記録および再生が可能な範囲であればその照射量は任意である。照射量が極端に少ない場合には重合性モノマーの化学変化が不完全過ぎて記録層の耐熱性、機械特性が充分に発現されない可能性がある。逆に照射量が極端に多い場合は、記録層の成分（本発明の組成物の成分）が劣化を生じる可能性がある。従って、物体光、再生光および参照光は、記録層の形成に用いた本発明の組成物の組成や、光重合開始剤の種類、および配合量等に合わせて、通常０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、２０Ｊ／ｃｍ^{2}以下の範囲で照射する。

[0292] ６－８．ホログラム記録媒体の性能指標について

ホログラム記録媒体の性能は、多重記録全体に亘る回折効率の総和を用いて計算されるｔｏｔａｌΔｎを指標とする。透過ホログラムの場合、ホログラムの回折効率は回折された光の強度の、透過光強度と回折光強度の和に対する比で与えられる。得られた回折効率から、Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｗａｖｅ Ｔｈｅｏｒｙ（Ｈ．Ｋｏｇｅｌｎｉｋ、 Ｔｈｅ Ｂｅｌｌ Ｓｙｓｔｅｍ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ（１９６９）、４８、２９０９－２９４７）による以下の式を用いてΔｎを算出し、多重記録全体での総和をｔｏｔａｌΔｎとする。

[0293] [数1]

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \cdot T \cdot \Delta n}{\lambda \cdot \cos\theta}\right)$$

$$total\Delta n = \sum \Delta n$$

[0294] ここでηは回折効率、Ｔは媒体の厚み、λは参照光の波長、θは参照光の

入射角である。

[0295] 大容量メモリの場合、ｔｏｔａｌΔｎが高いほうが単位体積当たりに多くの情報を記録できることを意味しており、好ましい。ＡＲグラス用途の場合、ｔｏｔａｌΔｎが高いほうがプロジェクターの投影像を明るく瞳に届けることができたり、消費電力を抑えられたり、視野角を広げたりすることができ、好ましい。

実施例

[0296] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0297] ［使用原料］

実施例及び比較例で用いた組成物原料は以下の通りである。

[0298] ＜イソシアネート＞

・デュラネート（登録商標）ＴＳＳ－１００：ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート（ＮＣＯ１７．６％）（旭化成社製）

[0299] ＜ポリオール＞

・プラクセルＰＣＬ－２０５Ｕ：ポリカプロラクトンジオール（分子量５３０）（ダイセル社製）

・プラクセルＰＣＬ－３０５：ポリカプロラクトントリオール（分子量５５０）（ダイセル社製）

[0300] ＜光重合開始剤＞

・ＨＬＩ０２：１－（９－エチル－６－シクロヘキサノイル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－１－（Ｏ－アセチルオキシム）グルタル酸メチル

[0301] ＜ラジカル捕捉剤＞

・ＴＥＭＰＯＬ：４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（東京化成社製）

[0302] ＜ウレタン重合触媒＞

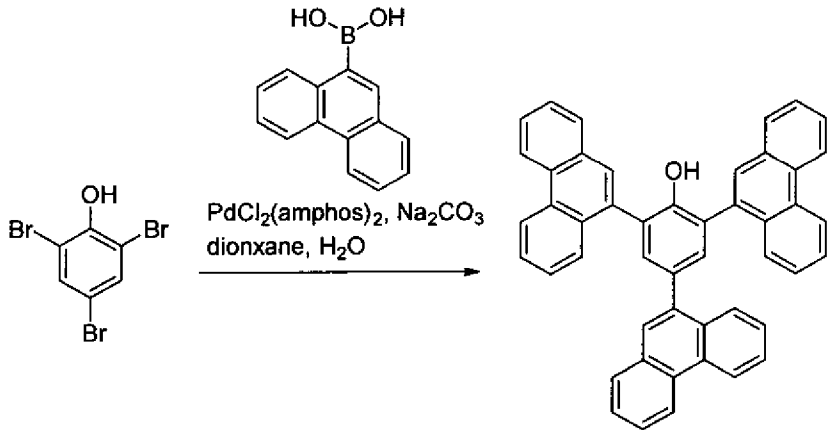
・トリス（２－エチルヘキサノエート）ビスマスのオクチル酸溶液（有効成分量５６質量％）

[0303] ［実施例１］

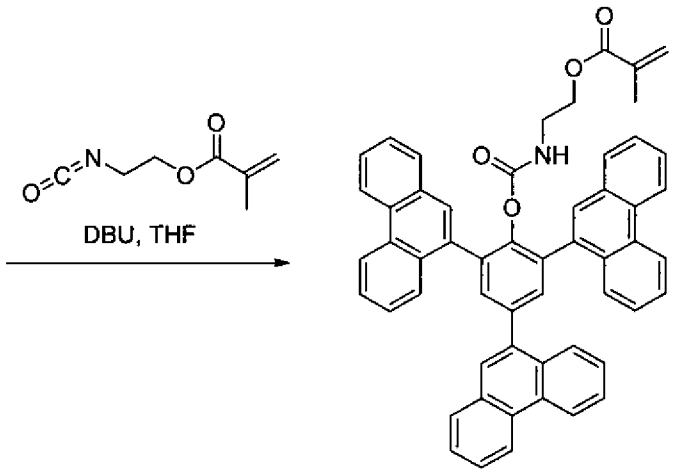
＜化合物Ｍ－１の製造＞

以下の合成方法により、化合物Ｍ－１の製造を行った。

[0304] [化15]



化合物S-1



化合物M-1

[0305] ２，４，６－トリブロモフェノール（２．３ｇ）、フェナントレン－９－ボロン酸（５．８ｇ）、炭酸ナトリウム（３．５ｇ）をジオキサン１００ｍＬ、水２５ｍＬに溶解させ、窒素ガスの通液により脱気した。反応溶液にジクロロビス［ジ－ｔ－ブチル（ｐ－ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ］パラジウム（ＩＩ）１０ｍｇを加え、さらに５分間窒素ガスを通液させた。窒素雰囲気下、反応溶液を加熱し、還流下５時間攪拌した。室温に冷却後、

酢酸エチル１００ｍＬ、水５０ｍＬを加え、分液操作を行った。得られた有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を乾燥後、得られた固体をヘキサンで洗浄した。真空乾燥機で固体を乾燥させ、化合物Ｓ－１の粗体を４．４ｇ得た。

[0306] 化合物Ｓ－１のＮＭＲ測定データは以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、δ、ｐｐｍ）８．８４－８．６６（Ａｒ、６Ｈ）、８．３２（ｄｄ、Ａｒ、１Ｈ）、８．１１（ｄｄ、Ａｒ、１Ｈ）、８．０７（ｄｄ、Ａｒ、１Ｈ）、８．０４－７．８６（Ａｒ、８Ｈ）、７．７５－７．５７（Ａｒ、１２Ｈ）、５．１８－５．１３（ＯＨ、１Ｈ）

[0307] 化合物Ｓ－１（４．４ｇ）、２－イソシアナトエチルアクリラート（０．４ｇ）、ＴＨＦ（１０ｍＬ）を混合した。ここに、ジアザビシクロウンデセン（０．０１ｇ）を加え、３時間撹拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液５０ｍＬ中に注ぎ、酢酸エチル２００ｍＬで抽出後、飽和食塩水１００ｍＬで洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、濾過、濃縮した。得られた粗体をカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物Ｍ－１を３．４ｇ得た。

[0308] 化合物Ｍ－１のＮＭＲ測定データは以下の通りであった。

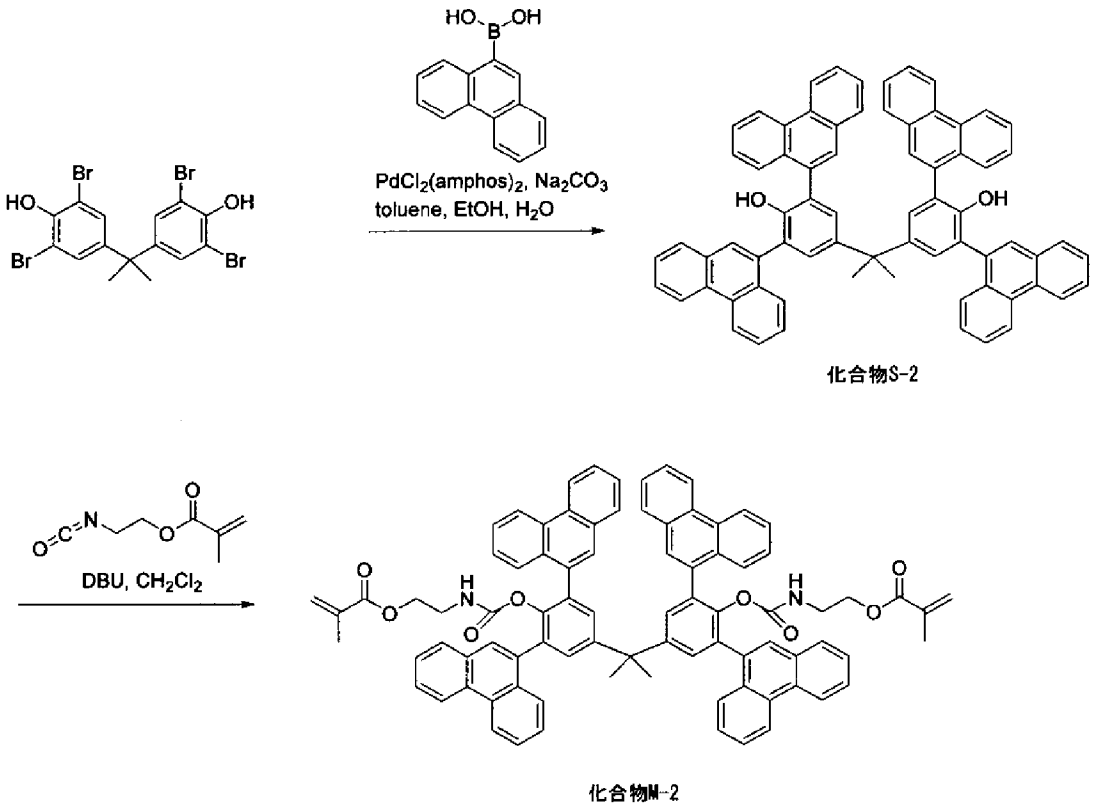
^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、δ、ｐｐｍ）８．８１－８．６６（Ａｒ、６Ｈ）、８．３３－８．２６（Ａｒ、１Ｈ）、８．１３－８．０１（Ａｒ、２Ｈ）、７．９９－７．８５（Ａｒ、６Ｈ）、７．８４－７．７８（Ａｒ、２Ｈ）、７．７３－７．５７（Ａｒ、１２Ｈ）、５．６７－５．５４（Ｃ＝ＣH_2、１Ｈ）、５．３４－５．２６（Ｃ＝ＣH_2、１Ｈ）、４．２８－３．８３（ＮＨ、１Ｈ）、３．２９－２．８２（CH_2、２Ｈ）、２．７８－２．１３（CH_2、２Ｈ）、１．６７－１．５８（Ｍｅ、３Ｈ）

[0309] ＜化合物Ｍ－２の製造＞

以下の合成方法により、化合物Ｍ－２の製造を行った。

[0310]

[化16]



[0311] テトラブロモビスフェノールＡ（１０．０ｇ）、フェナントレン－９－ボロン酸（１８．１ｇ）、炭酸ナトリウム（９．９ｇ）をトルエン２５０ｍＬ、エタノール２５０ｍＬ、水１２５ｍＬに懸濁させ、窒素ガスの通液により脱気した。反応溶液にジクロロビス［ジ－ｔ－ブチル（ｐ－ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ］パラジウム（ＩＩ）１．４ｍｇを加え、さらに１０分間窒素ガスを通液させた。窒素雰囲気下、反応溶液を加熱し、還流下４時間攪拌した。室温に冷却後、水１００ｍＬを加え、トルエンで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、得られた有機層を濃縮した。前記濃縮により得られた化合物Ｓ－２の粗体を１９．９ｇ得た。

[0312] 化合物Ｓ－２のＮＭＲ測定データは以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、δ、ｐｐｍ）８．８１－８．６７（Ａｒ、８Ｈ）、７．９４－７．３１（Ａｒ、３２Ｈ）、４．９２－４．８

７（ＯＨ、２Ｈ）、１．９１－１．７６（Ｍｅ、６Ｈ）

[0313] 窒素雰囲気下、化合物Ｓ－２の粗体（１５．７ｇ）、２－イソシアナトエチルメタクリラート（５．３ｇ）、ジクロロメタン（１００ｍＬ）を混合した。ここに、ジアザビシクロウンデセン（２０．０ｍｇ）を加え、室温で撹拌した。反応終了後、反応液に中性シリカゲル８ｇを加え、室温で３０分攪拌したのち、シリカゲルおよび固体成分を濾別し、ジクロロメタン/酢酸エチル（１０：１）で固体を洗浄した。得られた有機層を濃縮後ジクロロメタン（３０ｍＬ）に溶解させ、０℃に冷却したメタノール３００ｍＬ中に滴下した。得られた固体をろ過し、少量の冷メタノールで洗浄したのち、真空乾燥機で乾燥させ、化合物Ｍ－２を１４．５g得た。

[0314] 化合物Ｍ－２のＮＭＲ測定データは以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、δ、ｐｐｍ）８．８２－８．６１（Ａｒ、８Ｈ）、８．０１－７．５１（Ａｒ、２８Ｈ）、７．４４－７．１８（Ａｒ、４Ｈ）、５．６２－５．４８（Ｃ＝ＣＨ$_{2}$、２Ｈ）、５．３２－５．１９（Ｃ＝ＣＨ$_{2}$、２Ｈ）、４．２８－３．７８（ＮＨ、２Ｈ）、３．３３－２．７３（ＣＨ$_{2}$、４Ｈ）、２．７３－２．０５（ＣＨ$_{2}$、４Ｈ）、１．９８－１．７９（Ｍｅ、６Ｈ）、１．６２－１．５２（Ｍｅ、６Ｈ）

[0315] ＜ホログラム記録媒体の作製＞

デュラネート（登録商標）ＴＳＳ－１００：２．５１ｇに、重合性モノマーとして化合物Ｍ－１（０．１７８９ｇ）と化合物Ｍ－２（０．１１４９ｇ）の混合物（モル比９０：１０）を０．２９３８ｇ、光重合開始剤ＨＬＩ０２：０．００９６ｇ、ラジカル捕捉剤ＴＥＭＰＯＬ：３．３０ｍｇを溶解させてＡ液とした。

別に、プラクセルＰＣＬ－２０５Ｕ：１．７４ｇとプラクセルＰＣＬ－３０５：０．７５ｇを混合し（プラクセルＰＣＬ－２０５Ｕ：プラクセルＰＣＬ－３０５＝７０：３０（質量比））、トリス（２－エチルヘキサノエート）ビスマスのオクチル酸溶液：０．２ｍｇを溶解させてＢ液とした。

[0316] Ａ液、Ｂ液をそれぞれ減圧下、室温あるいは４５℃で２時間脱気した後、

Ａ液：２．３８ｇとＢ液：２．１２ｇを攪拌混合し、さらに数分間、真空で脱気した。

続いて、厚さ０．５ｍｍのスペーサシートを対向する２端辺部にのせたスライドガラスの上に、真空脱気した上記混合液を流し込み、その上にスライドガラスをかぶせ、クリップで周辺を固定して８０℃で２４時間加熱して、ホログラム記録媒体を評価用サンプルとして作製した。この評価用サンプルは、カバーとしてのスライドガラス間に、厚さ０．５ｍｍの記録層が形成されたものである。

[0317] ＜ホログラム記録と評価＞

評価用サンプルとして作製されたホログラム記録媒体を使用して、以下に説明する手順でホログラム記録と、ホログラム記録媒体のホログラム記録性能の評価を実施した。

[0318] ホログラム記録は、波長４０５ｎｍの半導体レーザーを用いて、ビーム１本あたりの露光パワー密度１０．２ｍＷ／ｃｍ^{2}で図１に示す露光装置を使用して、二光束平面波のホログラム記録を行った。媒体を－２２．５°から２２．５°まで回転させ、同一箇所に角度多重記録した。各多重記録での回折効率を測定した。得られた回折効率からΔｎを計算し、多重記録全体での総和をｔｏｔａｌΔｎとした。

以下詳細に説明する。

[0319] （ホログラム記録）

図１は、ホログラム記録に用いた装置の概要を示す構成図である。

図１中、Ｓはホログラム記録媒体のサンプルであり、Ｍ１～Ｍ３は何れもミラーを示す。ＰＢＳは偏光ビームスプリッタを示す。Ｌ１は波長４０５ｎｍの光を発する記録光用レーザー光源（波長４０５ｎｍ付近の光が得られるＴＯＰＴＩＣＡ　Ｐｈｏｔｏｎｉｃｓ製シングルモードレーザー（図１中「Ｌ１」））を示す。Ｌ２は波長６３３ｎｍの光を発する再生光用レーザー光源を示す。ＰＤ１、ＰＤ２、及びＰＤ３はフォトディテクタを示す。１はＬＥＤユニットを示す。

[0320] 図１に示すように、波長４０５ｎｍの光を偏光ビームスプリッタ（図中「ＰＢＳ」）により分割し、２本のビームのなす角が５９．３°になるように記録面上にて交差させた。このとき、２本のビームのなす角の２等分線が記録面に対して垂直になるようにし、更に、分割によって得られた２本のビームの電場ベクトルの振動面は、交差する２本のビームを含む平面と垂直になるようにして照射した。

[0321] ホログラム記録後、Ｈｅ－Ｎｅレーザーで波長６３３ｎｍの光を得られるもの（メレスグリオ社製Ｖ０５－ＬＨＰ１５１：図中「Ｌ２」）を用いた。その光をホログラム記録媒体に対し５０．７°の角度で照射し、回折された光をフォトダイオード及びフォトセンサアンプ（浜松ホトニクス社製Ｓ２２８１、Ｃ９３２９：図中「ＰＤ１」）を用いて検出することにより、ホログラム記録が正しく行なわれているか否かを判定した。

[0322] （回折効率の測定）

サンプルを光軸に対して動かす角度（二光束、すなわち図１のミラーＭ１及びＭ２からの入射光が交わる点における内角の二等分線とサンプルからの法線とがなす角度）を－２２．５°から２２．５°まで０．３°刻みで１５１多重の記録を行った。

[0323] 多重記録後、ＬＥＤユニット（図中１、中心波長４０５ｎｍ）を一定時間点灯させることで残存する開始剤とモノマーを消費しつくした。この工程を後露光と呼ぶ。ＬＥＤのパワーは３０ｍＷ／ｃｍ^{2}とし積算エネルギーが３．６Ｊ／ｃｍ^{2}となるように照射した。

[0324] ホログラムの回折効率は、回折された光の強度の透過光強度と回折光強度の和に対する比で与えられる。図１におけるミラーＭ１からの光（波長４０５ｎｍ）を照射し、角度－２３°から２３°までの回折効率を計測した。得られた回折効率から、Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｗａｖｅ Ｔｈｅｏｒｙ（Ｈ．Ｋｏｇｅｌｎｉｋ、Ｔｈｅ Ｂｅｌｌ Ｓｙｓｔｅｍ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ（１９６９）、４８、２９０９‐２９４７）による以下の式を用いてΔｎを算出し、多重記録全体での総和をｔｏｔａｌΔｎとした。

[0325] [数2]

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \cdot T \cdot \Delta n}{\lambda \cdot \cos\theta}\right)$$

$$total\Delta n = \sum \Delta n$$

[0326] ここでηは回折効率、Ｔは媒体の厚み、λは参照光の波長、θは参照光の入射角（２９．６５°）である。

[0327] 複数用意したサンプルを用いて、記録初期の照射エネルギーの増減、合計照射エネルギーの増減など、照射エネルギー条件を変えた複数回の評価を行い、重合性モノマーをほぼ消費しつくす（多重記録でｔｏｔａｌΔｎがほぼ平衡に達する）条件を模索し、ｔｏｔａｌΔｎが最大値となるようにした。そして、得られた最大値をその媒体のｔｏｔａｌΔｎとした。評価結果を下記表２に示す。

[0328] ［実施例２］

重合性モノマーとして、化合物Ｍ－１（０．２２６４ｇ）と化合物Ｍ－２（０．０３７９ｇ）の混合物（モル比９０：１０）を用いた以外は、実施例１と同様にホログラム記録媒体を作製し、その評価を行った。

[0329] ［比較例１］

重合性モノマーとして、化合物Ｍ－１（０．２５１５ｇ）を単独で用いた以外は、実施例１と同様にホログラム記録媒体を作製し、その評価を行った。

[0330] ［比較例２］

重合性モノマーとして、化合物Ｍ－２（０．３８２１ｇ）を単独で用いた以外は、実施例１と同様にホログラム記録媒体を作製し、その評価を行った。

[0331] ［屈折率の測定］

実施例で製造した光重合性モノマーである化合物Ｍ－１とＭ－２の屈折率を、以下の方法で測定した。結果を表１に示す。

[0332] 試料を所定濃度となるように、３－フェノキシベンジルアクリレートとト

リメチロールプロパントリメタクリラートの質量比４：１の混合溶液に溶解して試験溶液を調製した。試験溶液は、試料濃度が１０質量%、２０質量%の２種類とした。

[0333] 各試験溶液の屈折率を、カルニュー精密屈折計（株式会社島津製作所製、製品名：ＫＰＲ－２０００）で測定した。試験溶液の温度は２３℃、測定波長はヘリウムランプｄ線（５８７．６ｎｍ）とした。測定結果に基づいて、試料濃度と屈折率との相関を示す検量線を作成し、得られた検量線から、試料濃度が１００質量%であるときの屈折率を求め、試料の屈折率とした。

[0334] [表1]

光重合性モノマー	屈折率
M－1	1.6898
M－2	1.6923

[0335] 表１より、実施例で製造した化合物Ｍ－１、Ｍ－２の屈折率はいずれも１．６５以上の値であり、優れた高屈折率材料であることが分かる。

[0336] ［記録保存性］

ｔｏｔａｌΔｎを測定したホログラム記録媒体を、乾燥空気下７５℃で１００時間加熱保存し、加熱後のｔｏｔａｌΔｎを測定し、加熱前後でのΔｎ保持率を算出した。この保持率が９５%以上のものを◎、９５%未満８５%以上のものを○、８５%未満７５%以上のものを△、７５%未満のものを×で評価した。結果を表２に示す。

[0337] ［蛍光強度］

totalΔｎを測定したホログラム記録媒体とは別のホログラム記録媒体に対して、ＬＥＤユニット（図中１、中心波長４０５ｎｍ）を用いて、光照射パワー８０ｍW/ｃｍ^{2}で光照射エネルギーが４８Ｊ／ｃｍ^{2}となるように照射した。その後、蛍光分光光度計（日立ハイテクサイエンス社製Ｆ－７０００）を用いて、蛍光強度を測定した。蛍光強度の測定条件は、励起波長を４５０ｎｍ、蛍光測定波長範囲を４６５ｎｍ～７００ｎｍ、測定波長間隔を０．２

ｎｍとした。装置のリファレンスデータとして、ホログラム記録媒体で使用している同じスライドガラスのみの蛍光強度を、ホログラム記録媒体の蛍光強度から引いた。全測定範囲の蛍光強度を積算したものを積算蛍光強度とした。積算蛍光強度が７０００未満であるものを○、７０００以上であるものを×で評価した。結果を表２に示す。

[0338] [表2]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
単官能光重合性モノマー		M-1 (70)	M-1 (90)	M-1 (100)	―
多官能光重合性モノマー		M-2 (30)	M-2 (10)	―	M-2 (100)
加熱前totalΔn		0.0244	0.0240	0.0223	0.0191
75℃100h加熱後totalΔn		0.0234	0.0209	0.0120	0.0191
記録保存性	Δn保持率(%)	96	87	54	100
	評価	◎	○	×	◎
蛍光強度	測定値	5355	5163	7886	7389
	評価	○	○	×	×

[0339] 表２に示される通り、化合物（１）の単官能光重合性モノマーであるＭ－１を光重合性モノマーとして単独で用いた比較例１においては、加熱前に該ホログラム記録媒体が示していたｔｏｔａｌΔｎ０．０２２３が、加熱後には０．０１２０に低下しており、Δｎ保存率は５４％であった。

一方で、化合物（１）を含む単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせて用いた本発明の実施例１および２では、加熱前ｔｏｔａｌΔｎが０．０２４以上であり、加熱後のΔｎ保存率も８５％を超えるホログラム記録媒体であった。

また、蛍光強度についても、比較例１および２では積算蛍光強度が７０００以上であったのに対して、実施例１および２では５５００未満であり、単独で用いた比較例に対して優位に低下している。

[0340] ＡＲグラス導光板の光学素子用途ではホログラム記録媒体のｔｏｔａｌΔｎが高いほうが投影画像を明るくでき、視野角を広くできる。メモリ用途で

は、ｔｏｔａｌΔｎの向上で記録容量を向上できる。加えて、高いｔｏｔａｌΔｎを有するこれらホログラム記録媒体の記録保存性が高い方が長期間、上記の性能を発揮し続けることが出来る。比較例に比べ、本研究の実施例は記録保存性が優位に高く、本発明のホログラム記録用感光性組成物が優れていると言える。

[0341] また、ホログラム記録媒体は高い透明性が求められ、不溶物の混入および発生による濁りやノイズは、ホログラム記録時の意図しない干渉縞を形成させ、ホログラム記録媒体の性能低下につながる。特にＡＲグラス導波板用途においてこれら意図しない光散乱は、光利用効率や審美性を低下させる。また、経時で導波板に不溶物が析出してしまう場合、導波光の吸収強度も経時で変化するため、導波板の性能安定性低下につながる。したがって、重合性モノマーの光重合の進行とともに一般的に副生する蛍光体による蛍光現象を抑制できる本発明の組成物を利用することで、光利用効率や審美性、長期性能安定性に優れたＡＲグラス導光板を作ることが可能となる。

以上のことから、実施例で用いている本発明の組成物は、比較例の化合物より優れているといえる。

[0342] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、発明の効果が奏される範囲内で様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０２３年３月２９日付で出願された日本特許出願２０２３－０５３７４８に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0343] Ｓ　ホログラム記録媒体

Ｍ１，Ｍ２，Ｍ３　ミラー

Ｌ１　記録光用半導体レーザー光源

Ｌ２　再生光用レーザー光源

ＰＤ１，ＰＤ２，ＰＤ３　フォトディテクタ

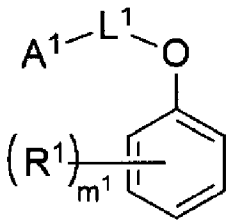
ＰＢＳ　偏光ビームスプリッタ

１　ＬＥＤユニット

請求の範囲

[請求項1] 光重合開始剤、および単官能光重合性モノマーと多官能光重合性モノマーを組み合わせた少なくとも２種の異なる光重合性モノマーを含んでなる感光性組成物であって、該光重合性モノマーの少なくとも１種が下記式（１－１）で表される化合物および下記式（１－２）で表される化合物より選ばれる化合物であることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

[化1]



(1-1)

[式（１－１）中、A^1は光重合性基を表す。

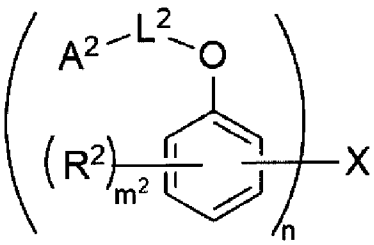
L^1は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

R^1は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

m^1は、２～５の整数であり、複数のR^1は同一であっても異なっていてもよい。

式（１－１）中のR^1を有するベンゼン環は、A^1－L^1－O、およびR^1の他に、更に置換基を有していてもよい。]

[化2]



(1-2)

[式（１－２）中、A^2は光重合性基を表す。

L^2は、単結合、または分岐していてもよい２価の連結基を表す。

R^2は、置換基を有していてもよい縮合芳香環基を表す。

m^2は、２～４の整数であり、複数のR^2は同一であっても異なっていてもよい。

ｎは、２～４の整数を表す。

ｎが２の場合、Ｘは単結合、または下記式（１ａ）～（１ｇ）で表される構造からなる群から選ばれる２価の基を表す。

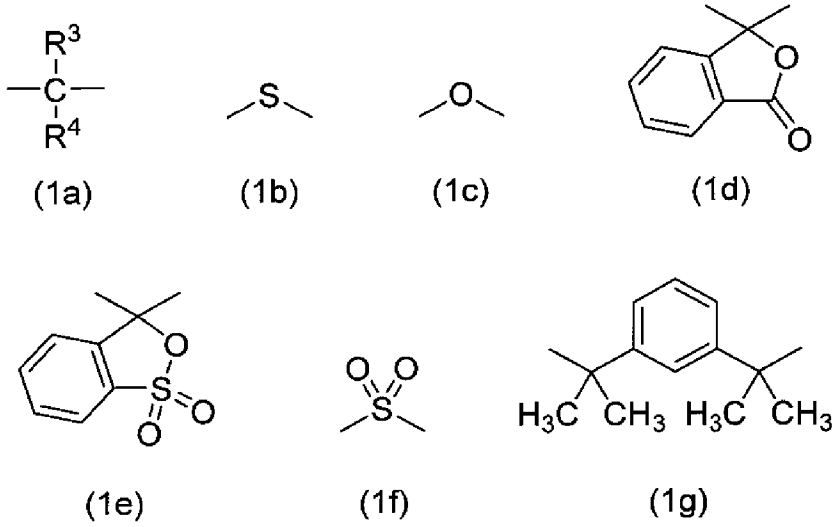
ｎが３の場合、Ｘは３価の有機基を表す。

ｎが４の場合、Ｘは炭素原子、またはケイ素原子を表す。

式（１－２）に複数存在するA^2、L^2、R^2、m^2は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。

式（１－２）中のR^2を有するベンゼン環は、A^2-L^2-O、R^2およびＸの他に、更に置換基を有していてもよい。］

[化3]



［式（１ａ）中、R^3とR^4は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。］

[請求項2] 前記ｎが２である、請求項１に記載のホログラム記録用感光性組成物。

[請求項3] 前記m^1およびm^2が２または３である、請求項１に記載のホログラム記録用感光性組成物。

[請求項4] 前記A^1およびA^2が（メタ）アクリロイル基またはアリル基である、請求項１に記載のホログラム記録用感光性組成物。

[請求項5] 前記R^1およびR^2の縮合芳香環が、ナフタレン環、フェナントレン環、ジベンゾチオフェン環、チアンスレン環のいずれかである、請求項１に記載のホログラム記録用感光性組成物。

[請求項6] 前記単官能光重合性モノマーの少なくとも１種が前記式（１－１）で表される化合物を含み、前記多官能光重合性モノマーの少なくとも１種が、前記式（１－２）で表される化合物を含む、請求項１に記載のホログラム記録用感光性組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物を含むホログラム記録媒体。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載のホログラム記録用感光性組成物を重合させてなる重合体。

[請求項9] 請求項８に記載の重合体を含む光学材料。

[請求項10] 請求項８に記載の重合体を含む光学部品。

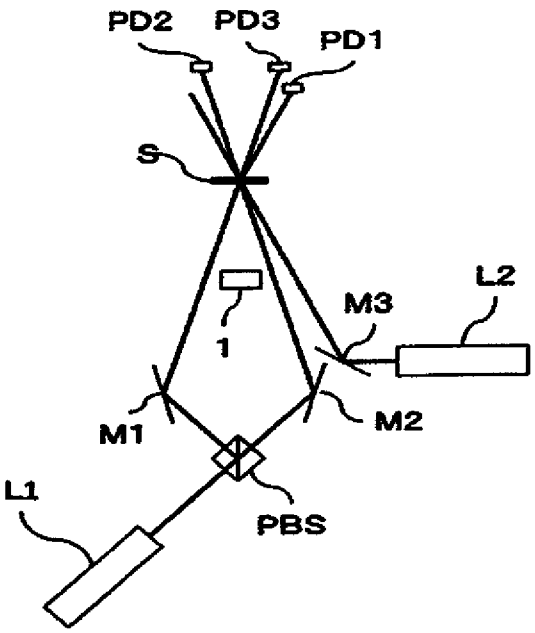
[請求項11] 請求項７に記載のホログラム記録媒体を含む大容量メモリ。

[請求項12] 請求項７に記載のホログラム記録媒体にホログラム記録をして得られる光学素子。

[請求項13] 請求項１２に記載の光学素子を含むＡＲ導光板。

[請求項14] 請求項１２に記載の光学素子を含むＡＲグラス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B 7/24044(2013.01)i; ***C07C 271/48***(2006.01)i; ***C08F 20/30***(2006.01)i; ***C08F 20/34***(2006.01)i; ***C08F 20/38***(2006.01)i; ***G02B 5/32***(2006.01)i; ***G03H 1/02***(2006.01)i; ***G11B 7/0065***(2006.01)i; ***G11B 7/245***(2006.01)i
FI: G11B7/24044; C07C271/48; C08F20/30; C08F20/34; C08F20/38; G02B5/32; G03H1/02; G11B7/0065; G11B7/245

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G11B7/24044; C07C271/48; C08F20/30; C08F20/34; C08F20/38; G02B5/32; G03H1/02; G11B7/0065; G11B7/245

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-114849 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 28 April 2005 (2005-04-28) paragraphs [0003], [0007]-[0010], [0018]-[0019], [0043]-[0044]	1-14
A	WO 2019/167947 A1 (SONY CORPORATION) 06 September 2019 (2019-09-06) paragraph [0097]	1-14
A	WO 2020/121653 A1 (SONY GROUP CORPORATION) 18 June 2020 (2020-06-18) paragraphs [0028]-[0030]	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May 2024	**11 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012676

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-114849 A	28 April 2005	(Family: none)	
WO 2019/167947 A1	06 September 2019	US 2021/0040061 A1 paragraph [0075] CN 111741985 A	
WO 2020/121653 A1	18 June 2020	US 2022/0013142 A1 paragraphs [0071]-[0074] EP 3896530 A1 CN 113168129 A KR 10-2021-0102237 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012676

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G11B 7/24044(2013.01)i; C07C 271/48(2006.01)i; C08F 20/30(2006.01)i; C08F 20/34(2006.01)i; C08F 20/38(2006.01)i; G02B 5/32(2006.01)i; G03H 1/02(2006.01)i; G11B 7/0065(2006.01)i; G11B 7/245(2006.01)i
FI: G11B7/24044; C07C271/48; C08F20/30; C08F20/34; C08F20/38; G02B5/32; G03H1/02; G11B7/0065; G11B7/245

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G11B7/24044; C07C271/48; C08F20/30; C08F20/34; C08F20/38; G02B5/32; G03H1/02; G11B7/0065; G11B7/245

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-114849 A (三菱化学株式会社) 28.04.2005 (2005-04-28) [0003],[0007]-[0010],[0018]-[0019],[0043]-[0044]	1-14
A	WO 2019/167947 A1 (ソニー株式会社) 06.09.2019 (2019-09-06) [0097]	1-14
A	WO 2020/121653 A1 (ソニーグループ株式会社) 18.06.2020 (2020-06-18) [0028]-[0030]	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29.05.2024	11.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松元　伸次 5C 9563

電話番号 03-3581-1101 内線 3539

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/012676

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-114849 A	28.04.2005	（ファミリーなし）	
WO 2019/167947 A1	06.09.2019	US 2021/0040061 A1 [0075] CN 111741985 A	
WO 2020/121653 A1	18.06.2020	US 2022/0013142 A1 [0071]-[0074] EP 3896530 A1 CN 113168129 A KR 10-2021-0102237 A	