



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119422198 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202380047858.0

(22) 申请日 2023.06.29

(30) 优先权数据

2022-106253 2022.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024171 2023.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/005141 JA 2024.01.04

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目  
1番1号

(72) 发明人 井上一真 佐藤宪 田中麻人

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.

G11B 7/24044 (2006.01)

G08G 18/28 (2006.01)

G02B 5/32 (2006.01)

G03H 1/02 (2006.01)

G11B 7/0065 (2006.01)

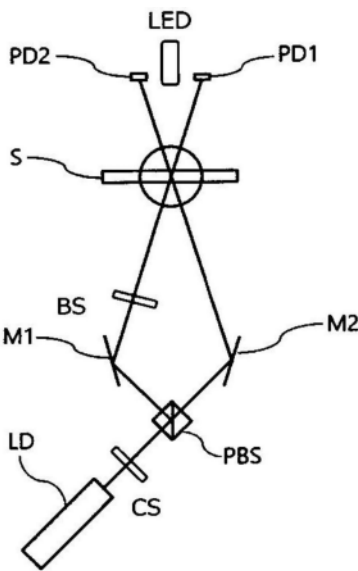
权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

全息图像记录介质用组合物

(57) 摘要

一种的全息图像记录介质用组合物,其特征在于:含有下述成分(a)~(d),且相对于成分(a)和成分(b)的合计重量,成分(a)中所含有的脒基甲酸酯键单元的存在量为 $6.5 \times 10^{-4}$ mol/g以上。成分(a):具有异氰酸酯基的化合物,成分(b):具有异氰酸酯反应性官能团的化合物,成分(c):聚合性单体,成分(d):光聚合引发剂。



1. 一种全息图像记录介质用组合物,其特征在于:含有下述成分a~d,且相对于成分a与成分b的合计重量,成分a中所含有的脲基甲酸酯键单元的存在量为 $6.5 \times 10^{-4}$ mol/g以上;  
成分a:具有异氰酸酯基的化合物  
成分b:具有异氰酸酯反应性官能团的化合物  
成分c:聚合性单体  
成分d:光聚合引发剂。
2. 根据权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述成分c聚合性单体为(甲基)丙烯酸系单体。
3. 根据权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述成分c聚合性单体的分子量为300以上。
4. 根据权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述组合物中的所述成分c的含量为0.1重量%以上80重量%以下,所述成分d的含量相对于所述成分c为0.1重量%以上20重量%以下。
5. 根据权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物,其中,进一步包含下述成分e;  
成分e:具有硝酰自由基的化合物。
6. 根据权利要求5所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述成分e为具有异氰酸酯反应性官能团和硝酰自由基的化合物。
7. 根据权利要求6所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述成分e为4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。
8. 根据权利要求5所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述组合物中的所述成分e与所述成分d的摩尔比、即成分e/成分d为0.1以上10以下。
9. 根据权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物,其中,所述组合物中的所述成分a与所述成分b的合计含量为0.1重量%以上99.9重量%以下,所述成分b中所含有的异氰酸酯反应性官能团数相对于所述成分a中所含有的异氰酸酯基数的比率为0.1以上10.0以下。
10. 根据权利要求1的全息图像记录介质用组合物,其中,进一步包含下述成分f;  
成分f:固化催化剂。
11. 一种全息图像记录介质用固化物,其为由权利要求1所述的全息图像记录介质用组合物固化而成。
12. 一种全息图像记录介质用层叠体,其中,具有由权利要求11所述的全息图像记录介质用固化物形成的记录层,以及支持体。
13. 一种全息图像记录介质,其为对权利要求11所述的全息图像记录介质用固化物或权利要求12所述的全息图像记录介质用层叠体进行曝光而成。
14. 根据权利要求13所述的全息图像记录介质,其为AR眼镜导光板。

## 全息图像记录介质用组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全息图像记录介质用组合物、将该全息图像记录介质用组合物固化而成的全息图像记录介质用固化物、以及使用该全息图像记录介质用组合物的全息图像记录介质。

### 背景技术

[0002] 近年来备受关注的全息图像记录介质是利用光的干涉、衍射现象的记录介质。所谓全息图像,是指将由被称作参考光与物体反射光(也被称作信息光或信号光)的两种光(将这些称作记录光)的干涉条纹所形成的干涉图案立体地记录于记录介质内部的记录手法。全息图像记录介质的记录层包含感光材料,感光材料根据干涉图案而发生化学变化,使得光学特性局部地改变,由此记录干涉图案。

[0003] 关于全息图像记录介质,进行了面向存储用途的开发。作为全息图像记录介质的其他用途,研究将全息图像记录介质应用于AR(Augmented Reality,增强现实)眼镜导光板等发光组件用途。于AR玻璃(AR眼镜)用途的情形时,对于导光板所用的进行全息图像记录的发光组件,要求具有较广的视角、对可见区域的光的较高的衍射效率、及介质的较高的透明性。

[0004] 全息图像记录介质根据使何种光学特性改变而分为若干种类。关于通过使具有一定以上厚度的记录层内产生折射率差而进行记录的体积型全息图像介质,由于省空间且可实现较高的衍射效率和波长选择性,故认为有利于AR眼镜导光板用途。

[0005] 作为体积型全息图像记录介质的示例,包括无需湿式处理或漂白处理的一次写入形式。作为该体积型全息图像记录介质的记录层的组成,通常是在光活性化合物中与基质树脂相溶而成。例如,已知作为记录层,使用组合基质树脂与作为光活性化合物的光聚合引发剂及能够自由基聚合或阳离子聚合的聚合性的反应性化合物的光聚合物(专利文献1~4)。

[0006] 在记录全息图像时,若于参考光与物体反射光交叉而形成干涉图案的部分存在包含光聚合物的记录层,则于干涉图案中的光强度较高的部分,光聚合引发剂发生化学反应而成为活性物质,其作用于聚合性化合物而使聚合性化合物聚合。此时,若基质树脂与由聚合性化合物所生成的聚合物之间存在折射率差,则干涉图案成为折射率差,被固定于记录层中。此外,当聚合性化合物聚合时,自四周发生聚合性化合物的扩散,记录层内部形成聚合性化合物或其聚合物的浓度分布。根据该原理,干涉图案以折射率差的形式记录于全息图像记录介质中。

[0007] 以下,将如上所述通过在规定条件下对介质的记录层进行曝光而使记录层的光学特性改变的过程称作“记录曝光”。将改变记录曝光的参考光与物体反射光的交叉角度,或改变各光的入射角度而在同一位置重复地记录曝光不同干涉图案的方法称作“多重记录曝光”。将进行多重记录曝光的次数称作“合计多重数”。

[现有技术文献]

[专利文献]

- [0008] 专利文献1:日本专利特开2021-12249号公报  
专利文献2:日本专利特开2007-34334号公报  
专利文献3:日本专利特开平8-160842号公报  
专利文献4:日本专利特开2003-156992号公报

## 发明内容

[发明所要解决的课题]

[0009] 当进行记录曝光时,形成于介质中的干涉图案的间隔(光栅间距)并不固定,一般而言,光栅间距由窄至宽形成。

此时,无论光栅间距窄或宽,均优选为同等进行聚合反应而形成全息图像。但是,本发明人研究后发现,根据介质的不同,存在所形成的全息图像性能随光栅间距而发生变化的问题。

[0010] 本发明的课题在于提供一种全息图像记录介质,其全息图像记录性能不依赖于光栅间距。

[解决问题的技术方案]

[0011] 本发明人发现通过使用包含一定量以上的脲基甲酸酯键单位的记录材料,能够制作全息图像的记录性能不依赖于光栅间距,记录性能稳定性优异的全息图像记录介质。由此,可以减少全息图像的色彩不均并提高亮度。

即,本发明的主旨如下。

[0012] [1]一种全息图像记录介质用组合物,其特征在于:含有下述成分(a)~(d),且相对于成分(a)与成分(b)的合计重量,成分(a)中所含有的脲基甲酸酯键单位的存在量为 $6.5 \times 10^{-4}$ mol/g以上。

成分(a):具有异氰酸酯基的化合物

成分(b):具有异氰酸酯反应性官能团的化合物

成分(c):聚合性单体

成分(d):光聚合引发剂

[0013] [2]根据[1]所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述成分(c)聚合性单体为(甲基)丙烯酸系单体。

[0014] [3]根据[1]或[2]所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述成分(c)聚合性单体的分子量为300以上。

[0015] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述组合物中的所述成分(c)的含量为0.1重量%以上80重量%以下,所述成分(d)的含量相对于所述成分(c)为0.1重量%以上20重量%以下。

[0016] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物,其中,进一步包含下述成分(e)。

成分(e):具有硝酰自由基的化合物

[0017] [6]根据[5]所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述成分(e)为具有异氰酸酯反应性官能团和硝酰自由基的化合物。

[0018] [7]根据[6]所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述成分(e)为4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0019] [8]根据[5]至[7]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述组合物中的所述成分(e)与所述成分(d)的摩尔比(成分(e)/成分(d))为0.1以上10以下。

[0020] [9]根据[1]至[8]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物,其中所述组合物中的所述成分(a)与所述成分(b)的合计含量为0.1重量%以上99.9重量%以下,所述成分(b)中所含有的异氰酸酯反应性官能团数相对于所述成分(a)中所含有的异氰酸酯基数的比率为0.1以上10.0以下。

[0021] [10]根据[1]至[9]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物,其中,进一步包含下述成分(f)。

成分(f):固化催化剂

[0022] [11]一种全息图像记录介质用固化物,其为由[1]至[10]中任一项所述的全息图像记录介质用组合物固化而成。

[0023] [12]一种全息图像记录介质用层叠体,其中,具有由根据[11]所述的全息图像记录介质用固化物形成的记录层以及支持体。

[0024] [13]一种全息图像记录介质,其为对[11]所述的全息图像记录介质用固化物或[12]所述的全息图像记录介质用层叠体进行曝光而成。

[0025] [14]根据[13]所述的全息图像记录介质,其为AR眼镜导光板。

[发明的效果]

[0026] 根据本发明,通过使用包含一定量以上的脲基甲酸酯键单元的记录材料,能够制作全息图像的记录性能不依赖于光栅间距的全息图像记录介质。由此,可以减少全息图像的色彩不均并提高亮度。

## 附图说明

[0027] [图1]图1为表示实施例中用于透射型全息图像记录的装置的概要的构成图。

[图2]图2为表示实施例中的用于反射型全息图像记录的装置的概要的构成图。

[附图标记]

S全息图像记录介质

M1,M2,M3反射镜

CS曝光时间控制快门

BS光束快门

LED后曝光用光源

LD记录光用激光光源

PD1,PD2光电检测器

PBS偏振分光镜。

## 具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的实施方式详细地进行说明。以下所例示的物或方法等系本发明的实施方式的一例(代表例),只要不偏离本发明的主旨,则并不特定于这些内容。

[0029] [全息图像记录介质用组合物]

本发明的全息图像记录介质用组合物,其特征在于:含有下述成分(a)~(d),且相对于成分(a)与成分(b)的合计重量,成分(a)中所含有的脲基甲酸酯键单元的存在量为 $6.5 \times 10^{-4}$ mol/g以上。

成分(a):具有异氰酸酯基的化合物

成分(b):具有异氰酸酯反应性官能团的化合物

成分(c):聚合性单体

成分(d):光聚合引发剂

[0030] <成分(a)>

成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物优选为在后述固化催化剂(成分(f))的存在下,与具有异氰酸酯反应性官能团的化合物(成分(b))进行反应而构成树脂基质的成分。

[0031] 具有异氰酸酯基的化合物的分子内的异氰酸酯基的比率优选为50重量%以下,更优选为47重量%以下,进一步优选为45重量%以下。其下限通常为0.1重量%以上,优选为1重量%以上。若异氰酸酯基的比率为所述上限值以下,则制得全息图像记录介质时,不易发生浑浊。能够获得光学均匀性。若异氰酸酯基的比率为所述下限值以上,则树脂基质的硬度或玻璃转移温度提高,能够防止记录的消失。

[0032] 本发明中的异氰酸酯基的比率是指所使用的具有异氰酸酯基的化合物整体中的异氰酸酯基的比率,异氰酸酯基在具有异氰酸酯基的化合物中所占的比率根据以下公式求出。异氰酸酯基的分子量为42。

$$(42 \times \text{异氰酸酯基数} / \text{具有异氰酸酯基的化合物的分子量}) \times 100$$

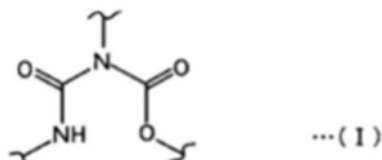
[0033] 具有异氰酸酯基的化合物的种类并无特别限制,例如可具有芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、或脂环式骨架。此外,具有异氰酸酯基的化合物可于分子内具有1个异氰酸酯基,也可具有2个以上异氰酸酯基,优选为具有2个以上异氰酸酯基。其原因在于,根据由分子内具有2个以上异氰酸酯基的化合物(成分(a))与分子内具有3个以上异氰酸酯反应性官能团的化合物(成分(b))、或分子内具有3个以上异氰酸酯基的化合物(成分(a))与分子内具有2个以上异氰酸酯反应性官能团的化合物(成分(b))所获得的三维交联基质,可获得具有优异的记录保持性的记录层。

[0034] 作为具有异氰酸酯基的化合物,例如可例举:异氰酸、异氰酸丁酯、异氰酸辛酯、二异氰酸丁酯、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸酯基-4-(异氰酸酯甲基)辛烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构体双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及任意的具有所需异构体含量的异构体混合物、异氰酸酯甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、异构体环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1,4-苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘基二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯等。

[0035] 此外,也可使用具有胺基甲酸酯、脲、碳二酰亚胺、丙烯酸脲、异氰尿酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮及/或亚胺基噁二嗪二酮结构的异氰酸酯衍生物。

[0036] 本发明的全息图像记录介质用组合物中,使用具有下述式(I)所表示的脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物作为这种成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物。

[0037] [化学式1]



[0038] 脲基甲酸酯键单元通过使胺基甲酸酯键与异氰酸酯基进行反应而生成。因此,具有上述式(I)所表示的脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物例如可如下述获得,即,使多官能异氰酸酯与醇进行胺基甲酸酯化反应而获得多官能异氰酸酯的胺基甲酸酯化合物,然后与具有异氰酸酯基的化合物进行反应。

[0039] 作为该反应中所使用的多官能异氰酸酯,例如可例举:六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸酯基-4-(异氰酸酯甲基)辛烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构体双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及任意的具有所需异构体含量的异构体混合物、异氰酸酯甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、异构体环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1,4-苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘基二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷4,4',4"-三异氰酸酯等。

这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0040] 作为醇,例如可例举:直链状脂肪族一元醇和支链状脂肪族一元醇。

作为直链状脂肪族一元醇,例如可例举碳原子数1~20的直链状脂肪族一元醇。作为碳原子数1~20的直链状脂肪族一元醇,例如可例举:甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇(月桂醇)、正十三醇、正十四醇、正十五醇、正十六醇、正十七醇、正十八醇(硬脂醇)、正十九醇、及二十醇。

作为支链状脂肪族一元醇,例如可例举碳原子数3~20的支链状脂肪族一元醇。作为碳原子数3~20的支链状脂肪族一元醇,例如可例举:异丙醇、异丁醇(Isobutyl Alcohol)、第二丁醇、第三丁醇、异戊醇、异己醇、异庚醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、异癸醇、5-乙基-2-壬醇、三甲基壬醇、2-己基癸醇、3,9-二乙基-6-十三醇、2-异庚基异十一醇、及2-辛基十二醇。

这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0041] 本发明中,作为成分(a),以成为下述存在量的方式,使用如上所述包含脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物。

若脲基甲酸酯键单元的存在量处于以下范围内,则作为具有异氰酸酯基的化合物,可仅使用包含脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物,也可并用包含脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物与不含脲基甲酸酯键单元的具有异氰酸酯基的化合物。

[0042] 本发明的全息图像记录介质用组合中,成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物中所含有的脲基甲酸酯键单元的存在量以相对于成分(a)与后述成分(b)的合计重量的摩尔量计,通常为 $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上,优选为 $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上。通过使脲基甲酸酯键单元的存在量为所述下限值以上,从而可确保后述聚合性单体(成分(c))于基质内的移动度,进行记录时可有效率地消耗聚合性单体。即,脲基甲酸酯键单元由于具有弱于胺基甲酸酯键

的分子间作用力,故与聚合性单体的相互作用较小,从而可维持聚合性单体于组合物内的扩散系数,因此抑制了全息图像记录对光栅间距的依赖,由此可减少色彩不均并提高亮度。

另一方面,成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物中所含有的脲基甲酸酯键单元的存在量以相对于成分(a)与成分(b)的合计重量的摩尔比计,优选为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下,更优选为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下,进一步优选为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下。若脲基甲酸酯键单元的存在量为所述上限值以下,则后述聚合性单体(成分(c))与基质的亲和性提高,于制成全息图像记录介质时不易发生浑浊。

[0043] 脲基甲酸酯键单元的存在量可根据用作成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物与用作成分(b)的具有异氰酸酯反应性官能团的化合物的合计重量、及成分(a)中的脲基甲酸酯键单元的摩尔量进行计算而求出。关于其计算方法,将在后述的实施例的项目中进行说明。

[0044] <成分(b)>

成分(b)的具有异氰酸酯反应性官能团的化合物意指具有参与到与成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物的扩链反应中的活性氢(异氰酸酯反应性官能团)的化合物。作为异氰酸酯反应性官能团,例如可例举:羟基、胺基、巯基。具有异氰酸酯反应性官能团的化合物可在分子内具有1个异氰酸酯反应性官能团,也可以具有2个以上异氰酸酯反应性官能团,优选为具有2个以上异氰酸酯反应性官能团。需要说明的是,在具有2个以上异氰酸酯反应性官能团的情况下,1个分子中所含有的异氰酸酯反应性官能团可为一种,也可为多种。

[0045] 具有异氰酸酯反应性官能团的化合物的数均分子量通常为50以上,优选为100以上,更优选为150以上。此外,通常为50000以下,10000以下,更优选为5000以下。当具有异氰酸酯反应性官能团的化合物的数均分子量为所述下限值以上时,交联密度下降,能够防止记录速度变慢。当具有异氰酸酯反应性官能团的化合物的数均分子量为所述上限值以下时,由于与其他成分的兼容性提高或交联密度提升,因此能够防止记录内容的消失。

[0046] 成分(b)的数均分子量是利用凝胶渗透层析法(GPC, Gel Permeation Chromatography)进行测定所得的值。

[0047] (具有羟基的化合物)

具有羟基作为异氰酸酯反应性官能团的化合物只要在1分子中具有1个以上的羟基即可,优选为具有2个以上羟基。作为其例,可例举:乙二醇、三乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇(PPG)、新戊二醇等甘醇(glycol)类;丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、1,4-丁二醇(TMGE)、聚1,4-丁二醇(PTMG)等二醇(diol)类;双酚类;甘油、三羟甲基丙烷、丁三醇、戊三醇、己三醇、癸三醇等三醇类;将这些多官能醇利用聚亚乙基氧基链或聚亚丙基氧基链加以修饰而成的化合物;多官能聚氧化丁烯(polyoxybutylene);多官能聚己内酯;多官能聚酯;多官能聚碳酸酯;多官能聚丙二醇等。这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0048] 具有羟基的化合物的数均分子量通常为50以上,优选为100以上,更优选为150以上。此外,通常为50000以下,10000以下,更优选为5000以下。当具有羟基的化合物的数均分子量为所述下限值以上时,交联密度下降,能够防止记录速度变慢。当具有羟基的化合物的数均分子量为所述上限值以下时,由于与其他成分的兼容性提高或交联密度提升,因此能够防止记录内容的消失。

[0049] (具有胺基的化合物)



具有胺基作为异氰酸酯反应性官能团的化合物只要在1分子中具有1个以上胺基即可,优选为具有2个以上胺基。作为其例,可例举:乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、六亚甲基二胺等脂肪族胺;异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺、4,4'-二胺基二环己基甲烷等脂环族胺;间苯二甲胺、二胺基二苯甲烷、间苯二胺等芳香族胺等。这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0050] 具有胺基的化合物的数均分子量通常为50以上,优选为100以上,更优选为150以上。此外,通常为50000以下,10000以下,更优选为5000以下。当具有胺基的化合物的数均分子量为所述下限值以上时,交联密度下降,能够防止记录速度变慢。当具有胺基的化合物的数均分子量为所述上限值以下时,由于与其他成分的兼容性提高或交联密度提升,因此能够防止记录内容的消失。

[0051] (具有巯基的化合物)

具有巯基作为异氰酸酯反应性官能团的化合物只要于1分子中具有1个以上巯基即可,优选为具有2个以上巯基。作为其例,可例举:1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,10-癸二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,9-壬二硫醇、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷等。这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0052] 具有巯基的化合物的数均分子量通常为50以上,优选为100以上,更优选为150以上。此外,通常为50000以下,10000以下,更优选为5000以下。当具有巯基的化合物的数均分子量为所述下限值以上时,交联密度下降,能够防止记录速度变慢。当具有巯基的化合物的数均分子量为所述上限值以下时,由于与其他成分的兼容性提高或交联密度提升,因此能够防止记录内容的消失。

[0053] 作为成分(b),从作为材料的稳定性、结构的柔软性的观点出发,优选为使用聚己内酯类。

关于用作成分(b)的聚己内酯类,例如可例举,在乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、甲基戊二醇、2,4-二乙基戊二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇;或聚丙二醇、聚1,4-丁二醇(PTMG)等二醇类的存在下使 $\epsilon$ -己内酯开环聚合而得到的聚己内酯多元醇(聚己内酯二醇、聚己内酯三醇等)等。这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0054] <成分(c)>

成分(c)的聚合性单体是指能够通过后述成分(d)的光聚合引发剂进行聚合的化合物,其为在进行记录时及/或进行后曝光时进行聚合的单体化合物。

[0055] 用于本发明的全息图像记录介质用组合物的聚合性单体的种类并无特别限制,能够自公知的化合物中适当地选择。作为聚合性单体的例,可例举:阳离子聚合性单体、阴离子聚合性单体、自由基聚合性单体等。这些可使用任一种,此外,也可并用两种以上。其中,出于不易阻碍具有异氰酸酯基的化合物及具有异氰酸酯反应性官能团的化合物形成基质的反应的理由考虑,优选为使用自由基聚合性单体作为成分(c)。

**[0056] (阳离子聚合性单体)**

作为阳离子聚合性单体的例,可例举:环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、氧杂环戊烷化合物、环状缩醛化合物、环状内酯化合物、硫杂环丙烷化合物、硫杂环丁烷化合物、乙烯醚化合物、螺原酸酯化合物、乙烯性不饱和键化合物、环状醚化合物、环状硫醚化合物、乙烯基化合物等。所述阳离子聚合性单体可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

**[0057] (阴离子聚合性单体)**

作为阴离子聚合性单体的例,可例举:烃单体、极性单体等。

作为烃单体的例,可例举:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、乙烯基吡啶、乙烯基蒽以及这些的衍生物等。

作为极性单体的例,可例举:甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯类、乙烯基酮类、异丙烯基酮类、其他极性单体等。

所述例示的阴离子聚合性单体可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

**[0058] (自由基聚合性单体)**

作为自由基聚合性单体的例,可例举:具有(甲基)丙烯酰基的化合物、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯酯类、乙烯基化合物、苯乙烯类、含螺环的化合物等。所述例示的自由基聚合性单体可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

**[0059]** 本说明书中,将甲基丙烯酸和丙烯酸的总称记载为(甲基)丙烯酸系。

**[0060]** 上述之中,从自由基聚合时的空间位阻的观点出发,更优选为具有(甲基)丙烯酰基的化合物。

**[0061] (聚合性单体的分子量)**

用于本发明的全息图像记录介质用组合物的聚合性单体的分子量通常为80以上,优选为150以上,更优选为300以上。此外,通常为3000以下,优选为2500以下,更优选为2000以下。通过使分子量为上述下限值以上,可减少全息图像信息记录时伴随光照射的聚合的收缩率。通过使分子量为所述上限值以下,使用全息图像记录介质用组合物的记录层中的聚合性单体的移动度较高,容易发生扩散,可获得充分的衍射效率。

**[0062] (聚合性单体的折射率)**

所述聚合性单体于对全息图像记录介质的照射光波长(记录波长等)下的折射率通常为1.50以上,优选为1.52以上,进一步优选为1.55以上,且通常为1.80以下,优选为1.78以下。若折射率过小,则衍射效率不充分,多重性有时不充分。若折射率过大,则与树脂基质的折射率差变得过大,散射变大,导致透射度下降,当进行记录或再现时需要更大能量。

关于折射率,在短波长下进行评价时,显示出较大的值,但在短波长下显示出相对较大折射率的样品即便于长波长下也显示出相对较大的折射率,其关系不会逆转。因此,也可在记录波长以外的波长下评价折射率,并预测记录波长下的折射率。

**[0063]** 当试样为液态时,聚合性单体的折射率可利用最小偏向角法、临界角法、V型块(V-block)法等进行测定。当试样为固态时,可将化合物溶解于合适的溶剂中制得溶液,测定该溶液的折射率,并通过外推求出化合物为100%的情况下的折射率。

[0064] 作为上述折射率较高的聚合性单体,优选为分子内具有卤素原子(碘、氯、溴等)的化合物或具有杂原子(氮、硫、氧等)的化合物。其中,更优选为具有杂环结构的化合物。

[0065] (聚合性单体的摩尔吸光系数)

所述聚合性单体在全息图像记录波长下的摩尔吸光系数优选为 $100\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。通过使摩尔吸光系数为 $100\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,可防止介质的透射率变低,从而获得相对于厚度充分的衍射效率。

[0066] <成分(d)>

光聚合引发剂是指通过光而产生的引起化学反应的阳离子、阴离子、自由基,其有助于所述聚合性单体的聚合。光聚合引发剂的种类并无特别限制,可根据聚合性单体的种类等适当地进行选择。

[0067] 阳离子光聚合引发剂可使用任一种公知的阳离子光聚合引发剂。作为示例,可例举芳香族鎓盐等。作为具体例,可例举包含 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等阴离子成分、及含有碘、硫、氮、磷等原子的芳香族阳离子成分的化合物。其中,优选为二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐等。

所述例示的阳离子光聚合引发剂可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0068] 阴离子光聚合引发剂可使用任一种公知的阴离子光聚合引发剂。作为示例,可例举胺类等。作为胺类的例,可例举:二甲基苄胺、二甲胺基甲基苯酚、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7等含胺基的化合物以及这些的衍生物;咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物及其衍生物等。

所述例示的阴离子光聚合引发剂可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0069] 自由基光聚合引发剂可使用任一种公知的自由基光聚合引发剂。作为例,可使用:氧化膦化合物、偶氮化合物、迭氮化合物、有机过氧化物、有机硼酸盐、鎓盐类、双咪唑衍生物、二茂钛化合物、碘鎓盐类、有机硫醇化合物、卤化烃衍生物、脲酯化合物等。

所述例示的自由基光聚合引发剂可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0070] 作为光聚合引发剂的其他例,可例举:咪唑衍生物或嘧啶衍生物、萘、茈、茈、葱、香豆素、蒽、对双(2-苯基乙烯基)苯以及这些的衍生物、喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 等铝错合物、红荧烯、哌啶酮衍生物、苯并吡喃衍生物、罗丹明衍生物、苯并噻吨衍生物、氮杂苯并噻吨、苯基吡啶络合物、卟啉络合物、聚苯乙炔系材料等。

[0071] 作为光聚合引发剂,特别是更优选为在记录波长下的的摩尔吸光系数为 $1000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下的化合物。通过使摩尔吸光系数为 $1000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,可抑制在以获得足够衍射效率的量混合时所产生的记录波长下的全息图像记录介质的透射率的下降。

[0072] <成分(e)>

本发明的全息图像记录介质用组合物优选为包含成分(e)的具有硝酰自由基的化合物作为任意成分。

作为成分(e)的具有硝酰自由基的化合物,优选为使用具有异氰酸酯反应性官能团及硝酰自由基的化合物。通过使本发明的全息图像记录介质用组合物包含此种成分(e),

成分(e)的异氰酸酯反应性官能团与成分(a)的异氰酸酯基发生反应,从而固定于树脂基质中,并且由于成分(e)所含有的硝酰自由基,可提高记录灵敏度而实现较高的 $\Delta n$ 。

[0073] 作为成分(e)所具有的异氰酸酯反应性官能团,可例举与成分(b)所具有的异氰酸酯反应性官能团相同者。

[0074] 作为成分(e),其种类并无特别限定,作为具体例,可例举:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPOL)、4-巯基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-巯基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-胺甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-(2,3-环氧丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、3-羟基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-巯基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-胺基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-巯基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-胺甲酰基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-(2,3-环氧丙氧基)-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-羟基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-巯基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-胺基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-巯基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-胺甲酰基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基、3-(2,3-环氧丙氧基)-2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基等稳定的硝酰自由基化合物。

但,成分(e)并不仅限于这些中的任何一种。

这些化合物可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

这些硝酰自由基优选为稳定的自由基。

[0075] 其中,基于化合物的稳定性及与异氰酸酯基的反应性的观点而言,优选为使用TEMPOL、4-巯基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-巯基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基,特佳为使用TEMPOL。

[0076] <成分(f)>

本发明的全息图像记录介质用组合物优选为进一步包含促进成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物与成分(b)的具有异氰酸酯反应性官能团的化合物的反应的固化催化剂作为成分(f)。作为成分(f)的固化催化剂,优选为使用发挥作为路易斯酸的功绩的铋系催化剂。

[0077] 作为铋系催化剂的例,可例举:三(2-乙基己酸)铋、三苯甲酰氧基铋、三乙酸铋、三(二甲基二硫代胺基甲酸)铋、氢氧化铋、三苯基铋(V)双(三氯醋酸盐)、三(4-甲基苯基)氧化铋(V)、三苯基双(3-氯苯甲酰氧基)铋(V)等。

[0078] 其中,出于催化剂活性的考虑,优选为三价铋化合物,更优选为羧酸铋、通式Bi(OCOR)<sub>3</sub>(R为直链、支链的烷基、环烷基、或者经取代或未经取代的芳香族基)所表示者。

铋系催化剂可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0079] 此外,作为固化催化剂,为了调整反应速度,也可并用所述铋系催化剂与其他固化催化剂。作为能够并用的催化剂,只要不违反本发明的主旨,则并无特别限制,为了获得催化剂的协同效应,优选为使用结构的一部分具有胺基的化合物。作为其例,可例举:三乙胺(TEA)、N,N-二甲基环己胺(DMEDA)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、N,N,N',N'-四甲基丙烷-1,3-二胺(TMPDA)、N,N,N',N'-四甲基己烷-1,6-二胺(TMHEMA)、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺(PMDETA)、N,N,N',N'',N''-五甲基二丙三胺(PMDPTA)、三乙二胺(TEDA)、N,N'-二

甲基哌啶 (DMP)、N,-甲基、N'- (2-二甲基氨基)-乙基哌啶 (TMNAEP)、N-甲基吗啉 (NMMO)、N-(N',N'-二甲基氨基乙基)-吗啉 (DMAEMO)、双(2-二甲基氨基乙基)醚 (BDMEE)、乙二醇双(3-二甲基)-胺基丙基醚 (TMEGDA)、二异丙基乙基胺 (DIEA) 等胺化合物。

这些可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0080] <其他成分>

只要不违反本发明的主旨,则本发明的全息图像记录介质用组合物除了含有所述成分(a)~(f)以外,还可含有其他成分。

[0081] 作为其他成分,可例举:用于制备全息图像记录介质的记录层的溶剂、增塑剂、分散剂、流平剂、消泡剂、粘合促进剂等;或用于记录的反应控制的链转移剂、聚合终止剂、相溶剂、反应辅助剂、增感剂、抗氧化剂等。

这些成分可单独地使用任一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。

[0082] <全息图像记录介质用组合物中的各成分的组成比>

只要不违反本发明的主旨,则本发明的全息图像记录介质用组合物中的各成分的含量任意,各成分的含量优选处于以下范围内。

[0083] 本发明的全息图像记录介质用组合物的成分(a)与成分(b)的合计含量通常为0.1重量%以上,优选为10重量%以上,进一步优选为35重量%以上。此外,通常为99.9重量%以下,优选为99重量%以下,更优选为98重量%以下。通过使该含量为上述下限值以上,从而容易形成记录层。通过使该含量为上述上限值以下,从而可确保其他必须成分的含量。

[0084] 本发明的全息图像记录介质用组合物中,在满足所述脲基甲酸酯键单元存在量的基础上,成分(b)的异氰酸酯反应性官能团数相对于成分(a)的异氰酸酯基数的比优选为0.1以上,更优选为0.5以上。此外,该比率通常为10.0以下,优选为2.0以下。通过使该比率处于上述范围内,从而使得未反应的官能团较少,保存稳定性提高。

[0085] 本发明的全息图像记录介质用组合物的成分(c)的含量通常为0.1重量%以上,优选为1重量%以上,更优选为2重量%以上。此外,通常为80重量%以下,优选为50重量%以下,进一步优选为30重量%以下。通过使成分(c)的量为所述下限值以上,从而能够获得充分的衍射效率。通过使成分(c)的量为上述上限值以下,从而保证记录层的兼容性。

[0086] 本发明的全息图像记录介质用组合物的成分(d)的含量相对于成分(c)的含量而言,通常为0.1重量%以上,优选为0.2重量%以上,更优选为0.3重量%以上。此外,通常为20重量%以下,优选为18重量%以下,更优选为16重量%以下。通过使成分(d)的比率为上述下限值以上,从而能够获得充分的记录灵敏度。若成分(d)的比率为上述上限值以下,则可抑制因产生过多自由基而引起双分子终止反应从而导致灵敏度下降。

[0087] 当本发明的全息图像记录介质用组合物包含成分(e)时,关于成分(e)的含量,优选为成分(e)与成分(d)的摩尔比(成分(e)/成分(d))通常为0.1以上、优选为0.2以上、更优选为0.3以上且通常为10以下、优选为8以下、更优选为6以下的量。

若成分(e)/成分(d)为上述下限以上,则可有效地获得含有成分(e)所带来的提高 $\Delta n$ 的效果。若成分(e)/成分(d)为上述上限以下,则可在记录目标的曝光时进行自由基聚合反应,获得衍射光栅的形成所需的折射率调制度,获得充分的记录灵敏度。

[0088] 本发明的全息图像记录介质用组合物的成分(f)的含量优选为考虑成分(a)及成分(b)的反应速度而决定,通常为5重量%以下,优选为4重量%以下,进一步优选为1重量%

以下,且优选为0.001重量%以上。

[0089] 本发明的全息图像记录介质用组合物中的除成分(a)~(f)以外的其他成分的总量通常为30重量%以下,优选为15重量%以下,更优选为5重量%。

[0090] <全息图像记录介质用组合物及全息图像记录介质用固化物的制造方法>

当制造本发明的全息图像记录介质用组合物时,能够以任意组合、顺序混合成分(a)~(d)、优选为成分(a)~(e)、更优选为成分(a)~(f),此外,进行混合时,也可组合其他成分进行混合。

通过使所获得的全息图像记录介质用组合物固化,从而可获得本发明的全息图像记录介质用固化物。

此时,为了促进固化反应,也可于30~100℃下进行1~72小时左右的加热。

[0091] 本发明的全息图像记录介质用组合物及全息图像记录介质用固化物也可依照后述本发明的全息图像记录介质的制造方法中的记录层的形成方法进行制造。

[0092] [全息图像记录介质]

由于对本发明的全息图像记录介质用固化物进行干涉曝光,从而可获得本发明的全息图像记录介质。

[0093] 以下,对本发明的全息图像记录介质的优选方式进行说明。

[0094] 本发明的全息图像记录介质具备记录层和进一步根据需要的支持体或其他层。通常而言,全息图像记录介质具有支持体,记录层和其他层层叠于该支持体上而构成全息图像记录介质。但是,在记录层和其他层具有介质所需的强度或耐久性时,全息图像记录介质也可不具有支持体。作为其他层的例,可例举:保护层、反射层、抗反射层(防反射膜)等。

[0095] 本发明的全息图像记录介质的记录层优选为由本发明的全息图像记录介质用组合物所形成。

[0096] <记录层>

本发明的全息图像记录介质的记录层系由本发明的全息图像记录介质用组合物所形成的层,其为记录信息的层。信息通常以全息图像的形式记录。如后述记录方法的项目中所详细说明,该记录层中所含有的聚合性单体由于全息图像记录等而一部分发生聚合等化学性变化。因此,进行记录后的全息图像记录介质中,聚合性单体的一部分被消耗,以聚合物等反应后的化合物的形式存在。

[0097] 记录层的厚度并无特别限制,只要考虑记录方法等而适当地规定即可,一般而言,通常为1μm以上,优选为10μm以上,且通常为3000μm以下,优选为2000μm以下的范围。通过使记录层的厚度为所述下限值以上,在对全息图像记录介质进行多重记录时,各全息图像的选择性变高,可提高多重记录的程度。通过使记录层的厚度为所述上限值以下,从而能够使整个记录层均匀地成形,可使各全息图像的衍射效率均匀且进行S/N比较高的多重记录。

[0098] 因信息的记录、再现时的曝光所致的记录层的收缩率优选为0.5%以下。

[0099] <支持体>

支持体只要具有介质所需的强度及耐久性即可,其详情并无特别限制,可使用任意支持体。

支持体的形状也无限制,通常形成为平板状或膜状。

构成支持体的材料也无限制,可透明,也可不透明。

[0100] 作为支持体的材料,以透明材料为例,可例举:丙烯酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶质聚烯烃、聚苯乙烯、乙酸纤维素等有机材料;玻璃、硅、石英等无机材料。其中,优选为聚碳酸酯、丙烯酸、聚酯、非晶质聚烯烃、玻璃等,特别是,更优选为聚碳酸酯、丙烯酸、非晶质聚烯烃、玻璃。

[0101] 作为支持体的材料,以不透明材料为例,可例举:铝等金属;在所述透明支持体上涂布有金、银、铝等金属、或氟化镁、氧化锆等电介质而成者等。

[0102] 支持体的厚度也无特别限制,通常优选为0.05mm以上1mm以下的范围。若支持体的厚度为所述下限值以上,则可获得全息图像记录介质的机械强度,能够防止基板的翘曲。若支持体的厚度为所述上限值以下,则可确保光的透射量,可抑制成本上涨。

[0103] 对支持体的表面也可施以表面处理。该表面处理通常用于提高支持体与记录层的粘合性。作为表面处理的例,可例举:对支持体施以电晕放电处理,或在支持体上预先形成底涂层。此处,作为底涂层的组合物,可例举:卤代苯、或经部分水解的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚胺酯树脂等。

[0104] 进一步,也可以出于除提高粘合性以外的目的而进行表面处理。作为其例,例如可例举如下等处理:形成以金、银、铝等金属作为素材的反射涂层的反射涂层处理;以及形成氟化镁或氧化锆等介电层的介电体涂层处理。这些层可形成为单层,也可形成为两层以上。

还可以出于控制基板的气体或水分的透射性而进行这些表面处理。例如,通过使夹持记录层的支持体也具备抑制气体或水分的透射性的功效,从而可更进一步提高介质的可靠性。

[0105] 支持体可仅设置于本发明中的全息图像记录介质的记录层的上侧及下侧中的任一侧,也可设置于两侧。其中,当支持体设置于记录层的上下两侧时,支持体的至少任一者构成为透明以使活性能量线(激发光、参考光、再现光等)透过。

当记录层的单侧或两侧具有支持体的全息图像记录介质时,能够记录透射型全息图像或反射型全息图像。当记录层的单侧使用具有反射特性的支持体时,能够记录反射型全息图像。

[0106] 进一步,也可在支持体上设置数据地址用图案化。这种情况下的图案化方法并无限制,例如,可在支持体的本身形成凹凸,也可在后述反射层上形成图案,还可利用组合这些的方法来形成。

[0107] <保护层>

保护层是用于防止记录层因氧或水分而灵敏度下降或保存稳定性劣化等影响的层。保护层的具体构成并无限制,能够任意地应用公知的构成。例如,可形成包含水溶性聚合物、有机/无机材料等的层作为保护层。

保护层的形成位置并无特别限制,例如可形成于记录层表面、或记录层与支持体的间。保护层也可形成于支持体的外表面侧。保护层还可形成于支持体与其他层之间。

[0108] <反射层>

反射层在使介质构成反射型的全息图像记录介质时来形成。在反射型全息图像记录介质时,反射层可形成于支持体与记录层之间,也可形成于支持体的外侧面。通常而言,反射层优选为位于支持体与记录层之间。

作为反射层,可任意地应用公知者。例如,可使用金属薄膜等。

**[0109] <防反射膜>**

在将本发明中的介质构成为透射型全息图像记录介质及反射型全息图像记录介质中的任一类型时,均可在物体反射光和读出光的入射及出射一侧、或在记录层与支持体之间设置防反射膜。防反射膜具备提高光的利用效率,且抑制重影图像的产生的功效。

作为防反射膜,可任意地使用公知者。

**[0110] <全息图像记录介质的制造方法>**

本发明的全息图像记录介质的制造方法并无限制。例如,可在无溶剂下将本发明的全息图像记录介质用组合物涂布于支持体上来形成记录层从而进行制造。

作为全息图像记录介质用组合物的涂布方法,可使用任意方法。若举出具体例,可例举:喷雾法、旋转涂布法、线棒涂布法、浸渍法、气刀涂布法、辊涂法、及刮刀涂布法、刮刀辊涂布法等。

此外,当形成记录层时,特别是形成膜厚较厚的记录层时,也可使用如下的方法:将本发明的全息图像记录介质用组合物放入至模具中进行成型的方法,或将记录层形成用组合物涂布于离型膜上并进行模具冲裁的方法。

此外,还可如下进行制造,即,使本发明的全息图像记录介质用组合物与溶剂或添加剂加以混合而制备涂布液,将该涂布液涂布于支持体上并进行干燥而形成记录层。于该情形时,作为涂布方法,也可使用任意方法,例如可采用与所述方法相同者。

**[0111]** 所述涂布液中所使用的溶剂并无限制,通常而言,优选为使用对使用成分具有充分的溶解度,可赋予良好的涂膜性,且不会渗入树脂基板等支持体的溶剂。作为溶剂的例,可例举:丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;甲醇、乙醇等醇系溶剂;二丙酮醇等酮醇系溶剂;四氢呋喃等醚系溶剂;二氯甲烷、氯仿等卤素系溶剂;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等溶纤剂系溶剂;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等丙二醇系溶剂;乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯系溶剂;四氟丙醇等全氟烷基醇系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等高级性溶剂;正己烷等链状烃系溶剂;环己烷、环辛烷等环状烃系溶剂;或其等的混合溶剂等。需要说明的是,溶剂可单独地使用一种,也可以任意组合及比率并用两种以上。此外,溶剂的使用量并无限制。但是,出于涂布效率、操作性的考虑,优选为制备以固形物成分浓度计为1~1000重量%左右的涂布液。

**[0112]** 进一步,当本发明的全息图像记录介质用组合物的成分(a)及(b)所形成的树脂基质为热塑性时,例如可利用射出成形法、板材成形法、热压法等使本发明的全息图像记录介质用组合物成形而形成记录层。

此外,当由成分(a)及(b)所形成的树脂基质为挥发性成分较少的光固化性或热固化性时,例如可利用反应射出成形法、液体射出成形法使本发明的全息图像记录介质用组合物成形而形成记录层。此时,若成形体具有足够的厚度、刚性、强度等,则该成形体可直接作为全息图像记录介质。

**[0113]** 此外,作为全息图像记录介质的制造方法,例如也可例举如下等方法:将通过热熔解的全息图像记录介质用组合物涂布于支持体,进行冷却使其固化形成记录层来进行制造的方法;将液态全息图像记录介质用组合物涂布于支持体,进行热聚合使其固化形成记录层来进行制造的方法;将液态全息图像记录介质用组合物涂布于支持体,进行光聚合使其固化而形成记录层来进行制造的方法。



[0114] 如此制得的全息图像记录介质可为自立型平板状或盘片状的形态,其可用于三维图像显示设备或衍射发光组件、及大容量存储器、以及其他用途。

尤其是使用本发明的全息图像记录介质用组合物的本发明的全息图像记录介质不仅具有较高的 $\Delta n$ ,并且可减少色彩不均,还可提高亮度,可有效用作AR玻璃用导光板。

[0115] <大容量存储器用途>

本发明的全息图像记录介质上的信息的写入(记录)及读出(再现)均以光的照射来进行。

首先,进行信息的记录时,使用能够使聚合性单体发生化学变化、即、使其聚合及浓度发生变化的光作为物体反射光。

[0116] 例如,以体积型全息图像的形式记录信息时,向记录层同时照射物体反射光与参考光,使物体反射光与参考光在记录层中产生干涉。由此,该干涉光使记录层内的聚合性单体发生聚合及浓度变化,其结果,干涉条纹使记录层内产生折射率差,根据记录于记录层内的所述干涉条纹而以全息图像的形式记录于记录层中。

[0117] 另一方面,对记录于记录层中的体积型全息图像进行再现时,向记录层照射规定的再现光(通常系参考光)。照射的再现光根据所述干涉条纹而产生衍射。由于该衍射光包含与所述记录层相同的信息,因此通过利用合适的检测方法来读取所述衍射光,从而可进行记录于记录层中的信息的再现。

[0118] 物体反射光、再现光及参考光的波长区域系根据各自的用途而为任意区域,可为可见光区域,也可为紫外光区域。其中,作为较合适的光,例如可例举单色性与指向性优异的激光等,如:红宝石、玻璃、Nd-YAG、Nd-YVO4等固态激光;GaAs、InGaAs、GaN等二极管激光;氦-氖、氩、氦、氦、准分子、CO2等气态激光;具有色素的色素激光等。

[0119] 物体反射光、再现光及参考光的照射量均无限制,只要处于能够进行记录及再现的范围内即可,其照射量任意。但,于照射量极少的情形时,聚合性单体的化学变化太不充分,记录层的耐热性、机械特性可能无法充分地表现。相反地,于照射量极大的情形时,记录层的成分(本发明的全息图像记录介质用组合物的成分)可能发生劣化。因此,物体反射光、再现光及参考光系根据用于形成记录层的本发明的全息图像记录介质用组合物的组成、或光聚合引发剂的种类、及配混量等,通常在 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的范围内进行照射。

[0120] 作为全息图像的记录方式,包括:偏振共线全息图像(Collinear holography)记录方式、参考光入射角多重型全息图像记录方式等。在将本发明的全息图像记录介质用作记录介质时,任一记录方式均能够提供良好的记录质量。

[0121] <AR眼镜导光板用途>

对于本发明的全息图像记录介质,与所述大容量存储器用途同样地进行体积型全息图像记录。

[0122] 对于记录于记录层中的体积型全息图像,向记录层照射规定的再现光。照射的再现光根据所述干涉条纹而产生衍射。此时,即便再现光的波长与记录光的波长不一致,只要所述干涉条纹与布勒格条件成立,便会产生衍射。因此,只要根据希望发生衍射的再现光的波长及入射角来记录对应的干涉条纹,则对于较宽的波长区域的再现光,也可使其产生衍射,可拓宽AR玻璃的显示色域。

[0123] 若根据再现光的波长及衍射角来记录对应的干涉条纹,则可使自全息图像记录介

质的外部入射的再现光传导至全息图像记录介质内部,或者使全息图像记录介质内部传导的再现光反射、分波、放大、缩小,又或使全息图像记录介质内部传导的再现光向全息图像记录介质的外部出射,可扩宽AR玻璃的视角。

[0124] 物体反射光、再现光的波长区域根据各自的用途而为任意区域,可为可见光区域,也可作为紫外光区域。其中,作为较合适的光,可例举所述的激光等。作为再现光,并不限定于激光等,作为较合适的再现光,也可例举:液晶显示器(LCD,Liquid crystal display)或有机电致发光显示器(OLED,Organic Light-Emitting Diode)等显示设备。

[0125] 物体反射光、再现光及参考光的照射量均无限制,只要处于能够进行记录及再现的范围内,则其照射量任意。但是,在照射量极少的情况下,聚合性单体的化学变化太不充分,记录层的耐热性、机械特性可能无法充分地表现。相反地,当照射量极大的情况下,记录层的成分(本发明的全息图像记录介质用组合物的成分)可能发生劣化。因此,物体反射光、再现光及参考光系根据用于形成记录层的本发明的全息图像记录介质用组合物的组成、或光聚合引发剂的种类、及配混量等,通常在 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的范围内进行照射。

#### [实施例]

[0126] 以下,基于实施例对本发明进一步详细地说明。只要不脱离其主旨,则本发明并不限于以下实施例。

#### [0127] [使用原料]

实施例、比较例及参考例中所使用的组合物原料系如下所述。

#### [0128] 成分(a):具有异氰酸酯基的化合物

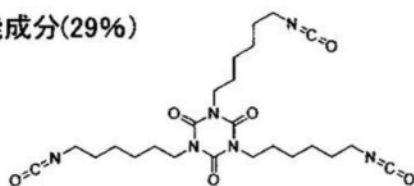
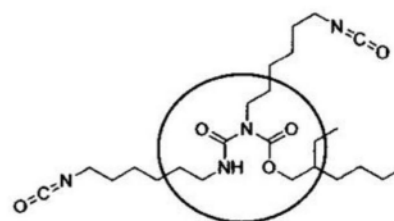
- DURANATE<sup>TM</sup>TSS-100:六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯(NC017.8%) (旭化成公司制造)
- DURANATE<sup>TM</sup>A201H:六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯(NC017.1%) (旭化成公司制造)
- DURANATE<sup>TM</sup>TUL-100:六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯(NC023.2%) (旭化成公司制造)
- Tolonate XFL0100:六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯(NC012.1.%) (Vencorex公司制造)
- Takenate 600:1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷(NC043.3%) (三井化学公司制造)

[0129] 这些具有异氰酸酯基的化合物中所含有的成分由下述式表示。下述式中,圆圈包围的部分所含有的所述式(I)所表示的结构部分为脲基甲酸酯键单元。

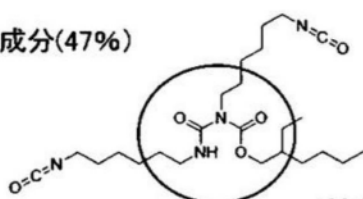
#### [0130] [化学式2]

< DURANATE<sup>TM</sup>TSS-100 >

3官能成分(29%)

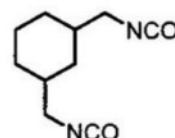
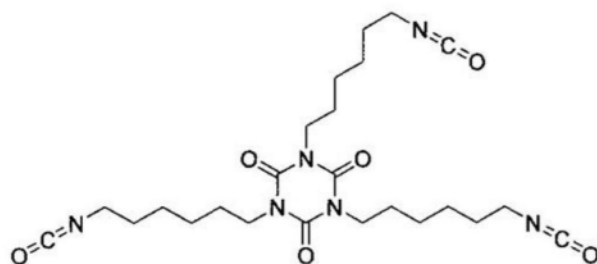
< DURANATE<sup>TM</sup>A201H >

2官能成分(47%)

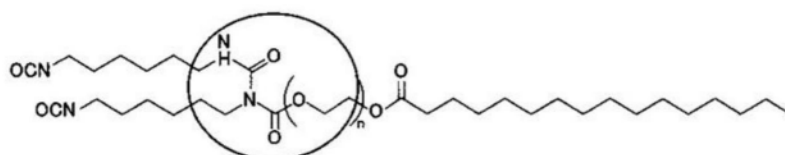


+其他 (24%)

## &lt; Takenate 600 &gt;

< DURANATE<sup>TM</sup>TUL-100 >

## &lt; Tolonate XFLO100 &gt;



[0131] 成分(b):具有异氰酸酯反应性官能团的化合物

- PCL-204HGT:聚己内酯二醇(分子量400)(大赛璐公司制造)
- PCL-205U:聚己内酯二醇(分子量530)(大赛璐公司制造)
- PCL-305:聚己内酯三醇(分子量550)(大赛璐公司製造)

[0132] 成分(c):聚合性单体

- HLM201:丙烯酸2-[[2,2-双(4-二苯并噻吩基硫甲基)-3-(4-二苯并噻吩基硫基)丙氧基]羰基胺基]乙酯(分子量872)
- HLM303:丙烯酸2-[[2,2-双[(2-二苯并噻吩-4-基苯基)巯基甲基]-3-(1,3-苯并噻唑-2-基巯基甲基)丙氧基]羰基胺基]乙酯(分子量975)

[0133] 成分(d):光聚合引发剂

- HLI02:1-(9-乙基-6-环己酰基-9H-吖唑-3-基)-1-(0-乙酰肟)戊二酸甲酯(分子量505)

[0134] 成分(e):具有异氰酸酯反应性官能团和硝酰自由基的化合物  
• 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPOL):东京化成公司制造

[0135] 成分(f):固化催化剂  
• 三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液(有效成分量56重量%)

[0136] [实施例1]

将聚合性单体HLM303:0.8541g、光聚合引发剂HLI02:0.0274g、及TEMPOL:0.0103g溶解于DURANATE™TSS-100:0.8470g与DURANATE™A201H:1.9764g中。向其中混合PCL-204HGT:0.7618g及PCL-305:1.4148g,并溶解三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.0005g,进行搅拌混合。

[0137] 将所述混合液流入至于对向的两个端缘部放置有厚度0.5mm的间隔片的载玻片上,并在其之上加盖载玻片,通过夹具固定周围后,在80℃下进行24小时加热,从而制得全息图像记录介质用组合物评价用样品。该评价用样品在作为盖体的载玻片之间形成有厚度0.5mm的记录层。

[0138] [实施例2]

将聚合性单体HLM201:0.6306g、光聚合引发剂HLI02:0.0227g、及TEMPOL:0.0085g溶解于DURANATE™TSS-100:1.7661g与Tolonate XFL0100:1.1774g中。于其中搅拌混合PCL-205U:0.2057g及PCL-305:1.8509g。

使用混合溶液,与实施例1同样地制作评价用样品。

[0139] [比较例1]

将聚合性单体HLM303:0.8727g、光聚合引发剂HLI02:0.0274g、及TEMPOL:0.0103g溶解于DURANATE™TSS-100:2.5365g中。于其中混合PCL-205U:1.6013g及PCL-305:0.8622g,并溶解三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.0002g,进行搅拌混合。

使用混合溶液,与实施例1同样地制作评价用样品。

[0140] [比较例2]

将聚合性单体HLM303:0.7697g、光聚合引发剂HLI02:0.0242g以及TEMPOL:0.0091g溶解于DURANATE™TSS-100:2.1080g与Takenate 600:0.3720g中。向其中混合PCL-204HGT:2.2680g及PCL-305:0.2520g,并溶解三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.0002g,进行搅拌混合。

使用混合溶液,与实施例1同样地制作评价用样品。

[0141] [比较例3]

将聚合性单体HLM201:0.6306g、光聚合引发剂HLI02:0.0227g以及TEMPOL:0.0085g溶解于DURANATE™TUL-100:2.3419g中。向其中溶解PCL-204HGT:2.1264g及PCL-205U:0.5316g,进行搅拌混合,并溶解三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.0001g,进行搅拌混合。

使用混合溶液,与实施例1同样地制作评价用样品。

[0142] [脲基甲酸酯键单元量的计算]

依据以下所说明的顺序,算出实施例及比较例中所使用的成分(a)的具有异氰酸酯基的化合物中的脲基甲酸酯键单元存在量(mol/g)。

DURANATE™A201H和Tolonate XFL0100为具有脲基甲酸酯键单元的二官能异氰酸

酯化合物,根据NCO值并使用下述式求出脲基甲酸酯键单元存在量 (mol/g)。

$$\text{NCO值} / (42 \times \text{异氰酸酯基数} \times 100)$$

[0143] 由于DURANATE™TSS-100是二官能或三官能异氰酸酯化合物的混合物,因此无法根据NCO值进行计算来确定。因此,依据以下所说明的顺序,算出脲基甲酸酯键单元量 (mol/g)。

向DURANATE™TSS-100:5mg/1mL(乙腈)中加入苄胺:10mg/1mL(乙腈),在室温下反应30分钟。向其中加入DMF (Dimethylformamide,二甲基甲酰胺) (3mL),使析出成分溶解而制得样品,通过LC/MS (Liquid Chromatograph Mass Spectrometer,液相层析-质谱联用仪) 实施分析。LC/MS的条件如下述表1所示。由所获得的光谱,根据所有成分的峰面积与含有脲基甲酸酯键单元的结构峰面积的比,求出脲基甲酸酯键单元存在量 (mol/g)。

[0144] [表1]

<表1>

LC	Waters Acquity
色谱柱	UPLC BEH C <sub>18</sub> 2.1×50mm 1.7 μm
温度	40°C
溶离液条件	A=0.1%HCOOH Water B=CH <sub>3</sub> CN 0min. 40%B→6min. 100%B (4min)
流速	0.2mL/min
UV检测波长	254nm
MS	Waters LCT Premier XE
离子化法	ESI法

[0145] DURANATE™TUL-100及Takenate 600为不含脲基甲酸酯键单元的异氰酸酯化合物。

[0146] 基于由所述计算所得的各异氰酸酯化合物的脲基甲酸酯键单元存在量 (mol/g),相对于各实施例及比较例中所制得的全息图像记录介质用组合物的成分(a)与成分(b)的合计重量,求出脲基甲酸酯键单元存在量 (mol/g),将结果示于表1中。

[0147] [全息图像记录及评价方法]

使用实施例及比较例中所制得的全息图像记录介质用组合物评价用样品,根据以下所说明的顺序,评价全息图像记录、及全息图像记录介质的全息图像的记录性能。

关于全息图像记录,使用波长405nm的半导体激光,在每一道光束的曝光功率密度为10mW/cm<sup>2</sup>的条件下,使用图1所示的曝光装置进行双光束平面波的全息图像记录。

以下,详细地进行说明。

[0148] (全息图像记录装置)

图1是表示用于透射型全息图像记录的装置的概要的构成图。图2是表示用于反射型全息图像记录的装置的概要的构成图。

[0149] 图1和图2中,S为全息图像记录介质的样品。M1、M2及M3均表示反射镜。CS为曝光时间控制快门。BS为光束快门。PBS为偏振分光镜。LED为后曝光用光源 (THORLAB公司制造的中心波长405nm的LED)。LD表示发出波长405nm的光的记录光用激光光源 (能够获得波长405nm

附近的光的TOPTICA Photonics制造的单模激光)。PD1、PD2表示光电探测器。

[0150] <投射型全息图像记录曝光>

投射型全息图像记录曝光中,对自LD发出的波长405nm的光,通过PBS进行分割,将这些分割光视作物体反射光(M1侧)及参考光(M2侧),以两道光束所成的角成为 $59.3^\circ$ 的方式于记录面上交叉地照射。此时,使两道光束所成角度的二等分线(以下,记载为光轴)相对于全息图像记录介质S的记录层的记录面垂直,进一步使分割后获得的两道光束的电场向量的振动面垂直于包含交叉的两道光束的平面。

将所述情形时的样品旋转角度设为 $0^\circ$ ,在 $-18^\circ$ 至 $+18^\circ$ 的范围内,一面以 $0.2^\circ$ 为单位改变样品旋转角度,一面对同一部位进行181次多重记录曝光。此时,为了使记录所消耗的聚合性单体及光聚合引发剂的量相等,在所有实施例及比较例中,以总记录能量为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式同等地进行记录曝光。

[0151] <反射型全息图像记录曝光>

反射型全息图像记录曝光中,对自LD发出的波长405nm的光通过由PBS进行分割,将这些分割光视作物体反射光(M1-M3侧)及参考光(M2侧),以两道光束所成的角成为 $127^\circ$ 的方式于记录面上交叉地照射。样品旋转角度 $0^\circ$ 系与透射型全息图像记录曝光装置的情形相同,一面在 $-24^\circ$ 至 $+29^\circ$ 的范围内改变全息图像记录介质S的朝向角度,一面对同一部位进行161次多重记录曝光。此时,为了使记录所消耗的聚合性单体及光聚合引发剂的量相等,在所有实施例及比较例中,以总记录能量为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式同等地进行记录曝光。

[0152] <后曝光>

多重记录曝光后,将所述旋转角度回复至 $0^\circ$ ,在暗态下等待120秒的信号产生时间后,以 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 照射后曝光用光源LED而使记录固定。

[0153] <全息图像记录再现>

关闭图1及图2的物体反射光侧的光束快门BS,照射反射镜M2一侧的参考光,对记录的全息图像进行再现。将PD1所检测出的光强度作为衍射光 $I_{di}$ ,将PD2所检测出的光强度作为透射光 $I_{ti}$ ,根据下述式(1)求出自进行多重记录的各干涉图案衍射的各光的衍射效率 $\eta_i$ 的值。根据下述式(2)及式(3),算出透射型累积 $\Delta n_T$ 及反射型累积 $\Delta n_R$ 。

[0154] [数1]

$$\eta_i = \frac{I_{di}}{I_{di} + I_{ti}} \quad \dots(1)$$

$$\text{累加}\Delta n_T = \frac{\lambda \cdot \cos \theta}{\pi \cdot d} \sum_{i=1}^m \sqrt{\sin^{-1} \eta_i} \quad \dots(2)$$

$$\text{累加}\Delta n_R = \frac{\lambda \cdot \cos \theta}{\pi \cdot d} \sum_{i=1}^m \sqrt{\tanh^{-1} \eta_i} \quad \dots(3)$$

[0155] 根据这些测定值,算出“ $(\Delta n_T - \Delta n_R) / \Delta n_R \times 100$ ”,比较透射型 $\Delta n$ 与反射型 $\Delta n$ 的差相对于反射型 $\Delta n_R$ 的大小关系,将其作为不依赖于光栅间距的记录性能稳定性的指针。

[0156] 利用所述方法评价实施例1、2及比较例1~3中所制得的全息图像记录介质,将结果示于下述表2中。

[0157] [表2]

<表2>	组成			评价结果			
	成分(a)	成分(b)	脲基甲酸酯键单元存在量 (mol/g)	$\Delta n_T$	$\Delta n_R$	$\Delta n_T - \Delta n_R$	记录性能 稳定性 (%)
实施例1	TSS-100 + A201H	PCL-204HGT + PCL-305	$1.0 \times 10^{-3}$	0.041	0.038	0.003	8
实施例2	TSS-100 + XFLO100	PCL-205U + PCL-305	$7.5 \times 10^{-4}$	0.038	0.036	0.002	6
比较例1	TSS-100	PCL-205U + PCL-305	$6.1 \times 10^{-4}$	0.046	0.040	0.006	15
比较例2	TSS-100 + Takenate 600	PCL-204HGT + PCL-305	$4.9 \times 10^{-4}$	0.042	0.036	0.006	17
比较例3	TUL-100	PCL-204HGT + PCL-205U	0	0.037	0.031	0.006	19

[0158] 根据表2,可明确如下内容。

实施例1、2中,脲基甲酸酯键单元存在量为 $6.5 \times 10^{-4}$  mol/g以上,可知介质内包含足够量的脲基甲酸酯键单元。此时,  $(\Delta n_T - \Delta n_R) / \Delta n_R \times 100$  的值为10%以下,表明透射型

$\Delta n$ 与反射型 $\Delta n$ 的差足够小,即,不依赖于光栅间距的记录性能稳定性优异。

比较例1~3中,脲基甲酸酯键单元存在量小于 $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ,或不存在脲基甲酸酯键单元,可知介质内未含足够量的脲基甲酸酯键单元。此时, $(\Delta n_T - \Delta n_R) / \Delta n_R \times 100$ 的值为15%以上,表明透射型 $\Delta n$ 与反射型 $\Delta n$ 的差较大,即,依赖于光栅间距,记录性能的稳定性较差。

[0159] 虽然使用特定方式对本发明详细地进行了说明,但显然本领域技术人员能够在不脱离本发明的意图与范围的情况下进行各种改变。

本申请案系以2022年6月30日提出申请的日本专利申请2022-106253为基础,由此引用并援用其整体。



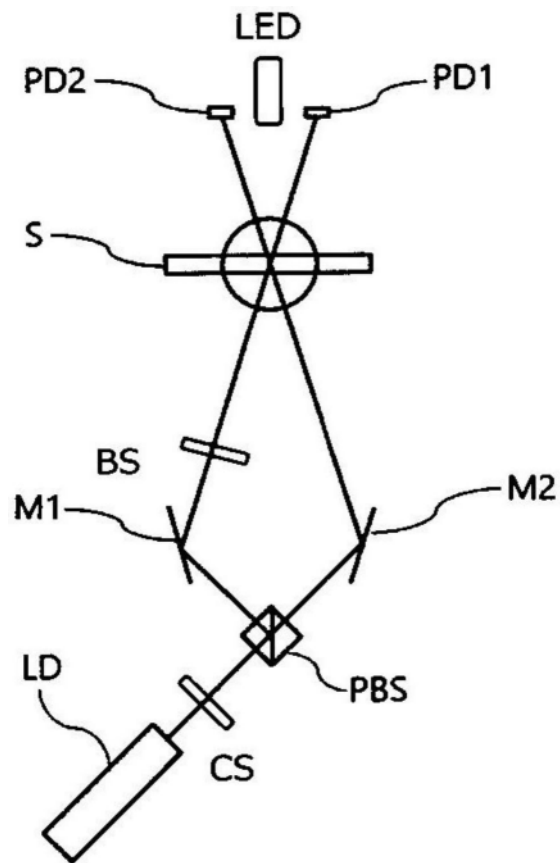


图1

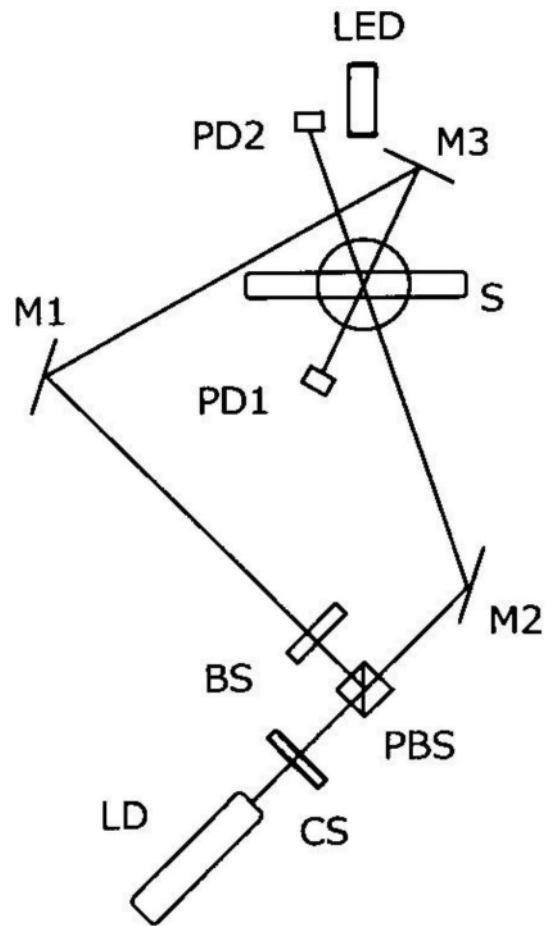


图2