



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월27일  
(11) 등록번호 10-2583200  
(24) 등록일자 2023년09월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 271/48 (2006.01) C07C 271/30 (2006.01)  
C08F 2/48 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)  
C08F 20/38 (2006.01) C08F 20/54 (2006.01)  
C08L 75/04 (2006.01) G03H 1/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 271/48 (2013.01)  
C07C 271/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7015767
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월09일  
심사청구일자 2020년12월08일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월09일
- (65) 공개번호 10-2017-0094201
- (43) 공개일자 2017년08월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/079152
- (87) 국제공개번호 WO 2016/091965  
국제공개일자 2016년06월16일
- (30) 우선권주장  
14197565.6 2014년12월12일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
15173157.7 2015년06월22일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN102209708 A\*  
JP2013014533 A\*  
Polymer Journal, 2001, 33, 411-418, 1부.\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
코베스트로 도이칠란트 아게  
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자  
윌레, 토마스  
독일 51381 레버쿠젠 노이엔캄프 60  
베르네트, 호르스트  
독일 51373 레버쿠젠 에르푸르터 스트라쎄 1  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 방성철

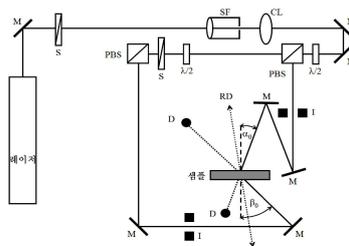
(54) 발명의 명칭 광중합체에 대한 기록 단량체로서의 나프틸 아크릴레이트

(57) 요약

본 발명은, 특히 홀로그래픽 매체용 광중합체 배합물에서의 기록 단량체로서 사용될 수 있는 나프틸 우레탄 아크릴레이트에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 본 발명에 따른 나프틸 우레탄 아크릴레이트를 함유하는 것인 광중합체 배합물, 매트릭스 중합체,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 상기 기록 단량체는 본 발명에 따른 나프틸 우레탄 아크릴레이트를 함유하는 것인 홀로그래픽 매체에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체를 포함하는 디스플레이에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/48* (2013.01)  
*C08F 20/18* (2013.01)  
*C08F 20/38* (2013.01)  
*C08F 20/54* (2013.01)  
*C08L 75/04* (2013.01)  
*G03H 2001/0264* (2013.01)

**코스트로미네, 세르게이**

독일 53913 스페스탈-부쉬호펜 알멘데 8

**팩케, 토마스**

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎬 16

(72) 발명자

**브루더, 프리드리히-칼**

독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34

**희넬, 데니스**

독일 53909 칠피히-비흐테리히 인 데르 홀레 20

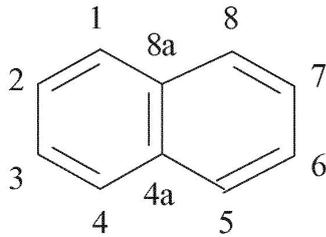
명세서

청구범위

청구항 1

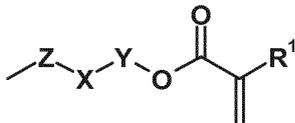
매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 화학식 I의 화합물을 포함하는 것인 광중합 배합물.

<화학식 I>



a) 이 는 탄소 원자 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 및 8 중 적어도 하나에서 화학식 II의 모이어티 R<sub>아르실</sub>로 치환되고,

<화학식 II>



상기 화학식 II에서,

R<sup>1</sup>은 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-알킬 기이고,

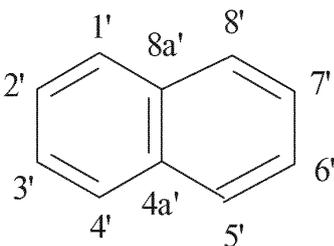
X는 카르복사미드 (-C(O)N-) 또는 카르복실산 에스테르 (-C(O)O-) 또는 술폰아미드 (-SO<sub>2</sub>N-) 기이고,

Y는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형의 비치환 또는 치환된 모이어티 또는 1 내지 5개의 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)- 또는 (-C(CH<sub>3</sub>)H-CH<sub>2</sub>-O)- 기를 갖는 폴리에테르 또는 1 내지 5개의 질소 원자를 갖는 폴리아민이고,

Z는 산소 또는 황이고,

b) 화학식 I의 화합물은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 및 8 중 하나 이상의 추가의 탄소 원자에서 화학식 III의 모이어티로 치환되고,

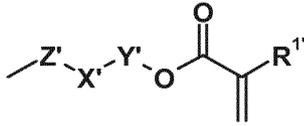
<화학식 III>



상기 화학식 III에서,

화학식 III의 화합물의 탄소 원자는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노 기, 니트로 기 또는 비치환 또는 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아르알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기 또는 비치환 또는 치환된 알콕시 또는 알킬티오 기 또는 임의의 치환된 카르바모일 기 (이들은 또한 화학식 I의 모이어티에 브릿징 연결될 수 있음), 또는 트리플루오로메틸 기 또는 트리플루오로메톡시 기 또는 화학식 IV의 모이어티 R<sub>아르실</sub>로 치환되고,

<화학식 IV>



상기 화학식 IV에서,

R<sup>1</sup>'는 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-알킬 기이고,

X'는 카르복사미드 (-C(O)N-) 또는 카르복실산 에스테르 (-C(O)O-) 또는 술폰아미드 (-SO<sub>2</sub>N-) 기이고,

Y'는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형의 비치환 또는 치환된 모이어티 또는 1 내지 5개의 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)- 또는 (-C(CH<sub>3</sub>)H-CH<sub>2</sub>-O)- 기를 갖는 폴리에테르 또는 1 내지 5개의 질소 원자를 갖는 폴리아민이고,

Z는 산소 또는 황이고,

c) 화학식 I의 화합물의 나머지 탄소 원자는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노 기, 니트로 기 또는 비치환 또는 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아르알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기 또는 비치환 또는 치환된 알콕시 또는 알킬티오 기 또는 트리플루오로메틸 기 또는 트리플루오로메톡시 기로 치환된 것임.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 화학식 I의 위치 5의 탄소 원자 상에서 화학식 III의 모이어티로 치환된 것을 특징으로 하며, 여기서 화학식 III의 모이어티는 위치 8'의 탄소 원자를 통해 위치 5의 탄소 원자에 결합된 것인 광중합 배합물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I의 위치 6의 탄소 원자 상에서 화학식 II의 모이어티 R<sub>아르실</sub>로 치환된 것을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 III의 모이어티가 위치 7'의 탄소 원자 상에서 화학식 IV의 모이어티 R<sub>아르실</sub>로 치환된 것을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 X가 카르복사미드이고/이거나

모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 X가 카르복사미드인 것

을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 R<sup>1</sup>이 수소 또는 CH<sub>3</sub> 모이어티이고/이거나  
 모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 R<sup>1</sup>이 수소 또는 CH<sub>3</sub> 모이어티인 것  
 을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 Y가 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 모이어티이고/이거나  
 모이어티 R<sub>아르실</sub>에서 Y'가 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 모이어티인 것  
 을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, Z 및/또는 Z'가 산소인 것을 특징으로 하는 광중합 배합물.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항의 광중합 배합물을 포함하는 홀로그래픽 매체.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 매트릭스 중합체가 가교된 매트릭스 중합체, 3차원 가교된 매트릭스 중합체 또는 3차원 가교된 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 홀로그래픽 매체.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 첨가제로서 적어도 플루오로우레탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 홀로그래픽 매체.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 필름이거나, 또는 0.5 μm 내지 200 μm의 필름 두께를 갖는 필름, 0.8 μm 내지 50 μm의 필름 두께를 갖는 필름 또는 1 μm 내지 25 μm의 필름 두께를 갖는 필름인 것을 특징으로 하는 홀로그래픽 매체.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 적어도 하나의 노출된 홀로그램을 함유하는 것을 특징으로 하는 홀로그래픽 매체.

**청구항 14**

제9항에 따른 홀로그래픽 매체를 포함하는 디스플레이.

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 홀로그래픽 매체용 광중합체 배합물에서의 기록(writing) 단량체로서 특히 유용한 나프틸 아크릴레이트에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 본 발명에 따른 나프틸 아크릴레이트를 포함하는 것인 광중합체 배합물, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 본 발명에 따른 나프틸 아크릴레이트를 포함하는 것인 홀로그래픽 매체, 및 또한 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체를 포함하는 디스플레이에 관한 것이다.

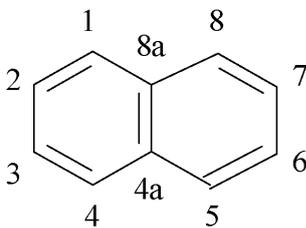
**배경 기술**

- [0002] 광중합체 배합물은 선행 기술에서 공지되어 있다. 예를 들어 EP 2 154 128에는 폴리우레탄 기재의 매트릭스 중합체, 아크릴레이트 기재의 기록 단량체, 및 또한 광개시제를 함유하는 광중합체 배합물이 기재되어 있다. 경화된 상태에서, 기록 단량체 및 광개시제는 폴리우레탄 매트릭스 내에 매립된 공간적으로 등방성인 분포를 형성한다.
- [0003] 광중합체 배합물의 사용에 대하여, 결정적인 역할은 홀로그래픽 노출에 의한 광중합체에서 생성된 굴절률 변조  $\Delta n$ 에 의해 수행된다. 홀로그래픽 노출에서, 신호 광 빔 및 참조 광 빔의 간섭장 (가장 간단한 경우 2개의 평면파의 것)은, 예를 들어, 간섭장에서 높은 강도의 장소에서 고굴절 아크릴레이트의 국소적 광중합에 의해 굴절률 격자로 맵핑된다. 이는, 홀로그램이고, 신호 광 빔에서 모든 정보를 함유하는 광중합체 내의 굴절률 격자이다. 이어서, 단지 참조 광 빔으로 홀로그램을 광조사함으로써, 신호가 재구성될 수 있다. 따라서, 입사 참조 광의 강도에 대하여 재구성된 신호의 강도는 회절 효율 (하기에서 DE)이라 불린다.
- [0004] 2개의 평면파의 중첩으로부터 형성된 홀로그램의 가장 간단한 경우에서, DE는 입사 참조 광 및 회절 광의 강도의 총 합계에 대한 재구성시 회절된 광의 강도의 비율이다. DE가 높을수록, 고정된 휘도를 갖는 신호를 가시화하는 데 필요한 참조 광의 양에 대한 홀로그램의 효율이 커진다.
- [0005] 고굴절 아크릴레이트는 저굴절률을 갖는 영역과 고굴절률을 갖는 영역 사이의 높은 진폭을 갖는 굴절률 격자를 생성할 수 있고, 따라서 광중합체에서 고DE 및 고 $\Delta n$ 을 갖는 홀로그램을 가능하게 할 수 있다. 여기서, DE는  $\Delta n$ 과 광중합체 층 두께  $d$ 의 곱에 의존한다. 이 곱이 클수록, 가능한 DE가 커진다 (반사형 홀로그램에 대하여). 홀로그램이, 예를 들어 단색 조명 하에 가시적인 (재구성되는) 각도 범위의 폭은 단지 층 두께  $d$ 에 의존한다.
- [0006] 예를 들어, 백색광으로의 홀로그램의 조명시, 홀로그램의 재구성에 기여할 수 있는 스펙트럼 범위의 폭도 마찬가지로 단지 층 두께  $d$ 에 의존한다.  $d$ 가 작을수록, 각각의 수용 폭이 커진다. 따라서, 밝고 용이하게 가시적인 홀로그램을 생성하도록 의도되는 경우, DE를 최대화하기 위해 목표는 높은  $\Delta n$  및 낮은 두께  $d$ 이다. 이는,  $\Delta n$ 이 높을수록, DE 손실 없이 밝은 홀로그램을 위한 층 두께  $d$ 를 구성하기 위해 보다 많은 자유가 달성됨을 의미한다. 따라서, 광중합체 배합물의 최적화에 있어  $\Delta n$ 의 최적화가 주요한 중요성을 갖는다 (P. Hariharan, Optical Holography, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1996).

**발명의 내용**

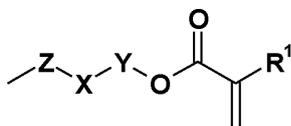
[0007] 본 발명에 의해 다루어지는 문제는, 높은 굴절률 차 ( $\Delta n$ )의 홀로그래픽 매체의 제조에서 기록 단량체로서 유용한 화합물을 제공하는 것이었다. 상기 문제는, 화학식 I의 화합물에 의해 해결되며:

[0008] <화학식 I>



[0009] a) 이는 탄소 원자 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 중 적어도 하나에서 화학식 II의 모이어티  $R_{1}$ 로 치환되고,

[0011] <화학식 II>



[0012] [0013] 상기 화학식 II에서,

[0014] R<sup>1</sup>은 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-알킬 기이고,

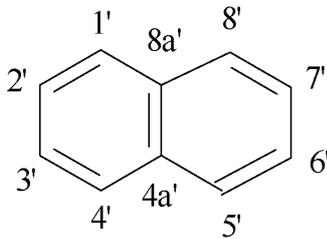
[0015] X는 카르복사미드 (-C(O)N-) 또는 카르복실산 에스테르 (-C(O)O-) 또는 술폰아미드 (-SO<sub>2</sub>N-) 기이고,

[0016] Y는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형의 임의로 치환된 모이어티 또는 1 내지 5개의 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)- 또는 (-C(CH<sub>3</sub>)H-CH<sub>2</sub>-O)- 기를 갖는 폴리에테르 또는 1 내지 5개의 질소 원자를 갖는 폴리아민이고,

[0017] Z는 산소 또는 황이고,

[0018] b) 화학식 I의 화합물은 1개 이상의 추가의 탄소 원자, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8에서 화학식 III의 모이어티로 치환되고,

[0019] <화학식 III>

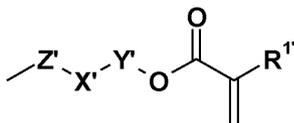


[0020]

[0021] 상기 화학식 III에서,

[0022] 화학식 III의 화합물의 탄소 원자는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노 기, 니트로 기 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아르알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기 또는 임의로 치환된 알콕시 또는 알킬티오 기 또는 임의의 치환된 카르바모일 기 (이들은 또한 화학식 I의 모이어티에 브릿징 연결될 수 있음), 또는 트리플루오로 메틸 기 또는 트리플루오로메톡시 기 또는 화학식 IV의 모이어티 R<sub>아르실</sub>로 치환되고,

[0023] <화학식 IV>



[0024]

[0025] 상기 화학식 IV에서,

[0026] R<sup>1</sup>'은 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-알킬 기이고,

[0027] X'는 카르복사미드 (-C(O)N-) 또는 카르복실산 에스테르 (-C(O)O-) 또는 술폰아미드 (-SO<sub>2</sub>N-) 기이고,

[0028] Y'는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형의 임의로 치환된 모이어티 또는 1 내지 5개의 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)- 또는 (-C(CH<sub>3</sub>)H-CH<sub>2</sub>-O-) 기를 갖는 폴리에테르 또는 1 내지 5개의 질소 원자를 갖는 폴리아민이고,

[0029] Z는 산소 또는 황이고,

[0030] c) 화학식 I의 화합물의 나머지 탄소 원자는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노 기, 니트로 기 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아르알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기 또는 임의로 치환된 알콕시 또는 알킬티오 기 또는 트리플루오로메틸 기 또는 트리플루오로메톡시 기로 치환된다.

[0031] 따라서, 놀랍게도, 화학식 I의 화합물은 매우 높은 굴절률 차 (Δn) 및 높은 광학 품질의 홀로그래픽 매체의 제조에서 기록 단량체로서 매우 유용한 것으로 나타났다.



프틸-2-일}옥시)카르보닐]아미노}에틸 2-메틸아크릴레이트, 2-{{{2'-[(헥실카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시)카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[(헥실카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시)카르보닐]아미노}에틸 2-메틸아크릴레이트, 2-{{{2'-[(부틸카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시)카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[(부틸카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시)카르보닐]아미노}에틸 2-메틸아크릴레이트, 2-{{{2'-[[3-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[[3-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트, 2-{{{2'-[[2-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트, 2-{{{2'-[[4-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[[4-(메틸술폰과닐)페닐]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트, 2-{{{2'-[[1-나프틸카르바모일]옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[[1-나프틸카르바모일]옥시]-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트, 헥산-1,6-디일비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, 헥산-1,6-디일비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일)비스아크릴레이트, (2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일)비스(2-메틸아크릴레이트), 2-{{{2'-[[3-[[2'-[[2-(아크릴로일옥시)에틸]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일]옥시}카르보닐]아미노}메틸]-3,5,5-트리메틸시클로헥실]카르바모일]-옥시}-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트, 2-{{{2'-[[3-[[2'-[[2-(메타크릴로일옥시)에틸]카르바모일}옥시]-1,1'-비나프틸-2-일]옥시}카르보닐]아미노}메틸]-3,5,5-트리메틸시클로헥실]카르바모일]-옥시}-1,1'-비나프틸-2-일}옥시}카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트, (6-플루오로-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-플루오로-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-클로로-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-클로로-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-아이오도-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-아이오도-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-플루오로-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-플루오로-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-클로로-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-클로로-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-브로모-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-브로모-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트), (6-아이오도-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트, (6-아이오도-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트).

- [0042] 본 발명은 추가로, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물을 포함하는 것인, 광중합체 배합물을 제공한다.
- [0043] 본 발명에 따른 광중합체 배합물의 매트릭스 중합체는 특히 가교된 상태로, 또한 보다 바람직하게는 3차원 가교된 상태로 존재할 수 있다.
- [0044] 또한, 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것이 유리하고, 이 경우 폴리우레탄은 특히 적어도 하나의 폴리이소시아네이트 성분 a)를 적어도 하나의 이소시아네이트-반응성 성분 b)와 반응시킴으로써 수득가능할 수 있다.
- [0045] 폴리이소시아네이트 성분 a)는 바람직하게는 적어도 2개의 NCO 기를 갖는 적어도 하나의 유기 화합물을 포함한다. 이들 유기 화합물은 특히 단량체 디- 및 트리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및/또는 NCO-관능성 예비중합체일 수 있다. 폴리이소시아네이트 성분 a)는 또한 단량체 디- 및 트리이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및/또는 NCO-관능성 예비중합체를 함유하거나 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.

- [0046] 사용되는 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 자चे 널리 공지된 임의의 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이들 화합물은 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 시클로지방족 구조를 가질 수 있다. 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트는 또한 소량의 모노이소시아네이트, 즉 1개의 NCO 기를 갖는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0047] 적합한 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트의 예는, 부탄 1,4-다이소시아네이트, 펜탄 1,5-다이소시아네이트, 헥산 1,6-다이소시아네이트 (헥사메틸렌 다이소시아네이트, HDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트 및 /또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트 (TMDI), 이소포론 다이소시아네이트 (IPDI), 1,8-다이소시아네이트-4-(이소시아네이트도메틸)옥탄, 비스(4,4'-이소시아네이트도메틸)메탄 및/또는 비스(2',4'-이소시아네이트도메틸)메탄 및/또는 임의의 이성질체 함량을 갖는 이들의 혼합물, 시클로헥산 1,4-다이소시아네이트, 이성질체 비스(이소시아네이트도메틸)시클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-다이소시아네이트-1-메틸시클로헥산 (헥사히드로톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-다이소시아네이트, H<sub>6</sub>-TDI), 페닐렌 1,4-다이소시아네이트, 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-다이소시아네이트 (TDI), 나프틸렌 1,5-다이소시아네이트 (NDI), 디페닐메탄 2,4'- 및/또는 4,4'-다이소시아네이트 (MDI), 1,3-비스(이소시아네이트도메틸)벤젠 (XDI) 및/또는 유사체 1,4 이성질체 또는 상기 언급된 화합물의 임의의 요망되는 혼합물이다.
- [0048] 적합한 폴리이소시아네이트는, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 아미드, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 비우레트, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖고, 상기 언급된 디- 또는 트리아이소시아네이트로부터 수득가능한 화합물이다.
- [0049] 보다 바람직하게는, 폴리이소시아네이트는 올리고머화된 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리아이소시아네이트이고, 특히 상기 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리아이소시아네이트를 사용할 수 있다.
- [0050] 이소시아누레이드, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조, 및 HDI 기재의 비우레트 또는 이들의 혼합물을 갖는 폴리이소시아네이트가 매우 특히 바람직하다.
- [0051] 적합한 예비중합체는, 우레탄 및/또는 우레아 기, 및 임의로 상기에 특정된 바와 같은 NCO 기의 개질을 통해 형성된 추가의 구조를 함유한다. 이러한 종류의 예비중합체는, 예를 들어, 상기 언급된 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 a1)과 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)의 반응에 의해 수득가능하다.
- [0052] 사용되는 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)은 알콜, 아미노 또는 메르캡토 화합물, 바람직하게는 알콜일 수 있다. 이들은 특히 폴리올일 수 있다. 가장 바람직하게는, 사용되는 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리(메트)아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리우레탄 폴리올일 수 있다.
- [0053] 적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물과 OH 관능가  $\geq 2$ 인 다가 알콜의 반응에 의해 공지된 방식으로 얻을 수 있는 선형 폴리에스테르 디올 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올이다. 적합한 디- 또는 폴리카르복실산의 예는, 다염기성 카르복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 수베르산, 세박산, 데칸디카르복실산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 또는 트리멜리트산, 및 산 무수물, 예컨대 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 또는 숙신산 무수물, 또는 임의의 요망되는 이들의 혼합물이다. 폴리에스테르 폴리올은 또한, 피마자유와 같은 천연 원료를 기재로 할 수 있다. 마찬가지로, 폴리에스테르 폴리올은, 바람직하게는, 예를 들어 하기에 언급되는 유형의, OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜과 같은 히드록시-관능성 화합물 상으로의 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤의 부가에 의해 얻어질 수 있는, 락톤의 단독- 또는 공중합체를 기재로 할 수 있다.
- [0054] 적합한 알콜의 예는, 모든 다가 알콜, 예를 들어 C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub> 디올, 이성질체 시클로헥산디올, 글리세롤 또는 임의의 요망되는 이들의 혼합물이다.
- [0055] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은 유기 카르보네이트 또는 포스젠과 디올 또는 디올 혼합물의 반응에 의해 자체 공지된 방식으로 수득가능하다.
- [0056] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0057] 적합한 디올 또는 혼합물은 폴리에스테르 세그먼트와 관련하여 자체 언급된 OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜, 바람직하게는 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 포함한다. 또한, 폴리에스테르 폴리올을 폴

리카르보네이트 폴리올로 전환시킬 수 있다.

- [0058] 적합한 폴리에테르 폴리올은, OH- 또는 NH-관능성 출발물 분자 상으로의 시클릭 에테르의, 임의로 블록식 구조의, 중부가 생성물이다.
- [0059] 적합한 시클릭 에테르는, 예를 들어, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 및 임의의 요망되는 이들의 혼합물이다.
- [0060] 사용되는 출발물은 폴리에스테르 폴리올과 관련하여 자체 언급된 OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜, 및 또한 1급 또는 2급 아민 및 아미노 알콜일 수 있다.
- [0061] 바람직한 폴리에테르 폴리올은 프로필렌 옥시드만을 기재로 하는 상기 언급된 유형의 것들, 또는 프로필렌 옥시드와 추가의 1-알킬렌 옥시드를 기재로 하는 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 옥시프로필렌 단위의 비율이 모든 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 단위의 총량을 기준으로 하여 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 45 중량%의 양인, 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 단위를 함유하는 랜덤 또는 블록 공중합체가 특히 바람직하다. 여기서 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌은 모든 각각의 선형 및 분지형 C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 이성질체를 포함한다.
- [0062] 다관능성, 이소시아네이트-반응성 화합물로서, 폴리올 성분 b1)의 구성성분으로서 추가로 적합한 것은 또한, 저분자량 (즉,  $\leq 500$  g/mol의 분자량을 가짐), 단쇄 (즉, 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유함), 지방족, 방향지방족 또는 시클로지방족 디-, 트리- 또는 다관능성 알콜이다.
- [0063] 이들은, 예를 들어, 상기 언급된 화합물에 추가로, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜타디올, 위치 이성질체 디에틸옥탄디올, 시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-hex산디올, 1,2- 및 1,4-시클로hex산디올, 수소화된 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시시클로hex실)프로판 또는 2,2-디메틸-3-히드록시프로피온산, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 에스테르일 수 있다. 적합한 트리에올의 예는, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이다. 적합한 고관능가 알콜은, 디(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 소르비톨이다.
- [0064] 폴리올 성분이 1급 OH 관능기를 갖는 이관능성 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리에테르-폴리에스테르 블록 코폴리에스테르 또는 폴리에테르-폴리에스테르 블록 공중합체인 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 마찬가지로 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)로서 아민을 사용할 수 있다. 적합한 아민의 예는, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로hex산, 4,4'-디시클로hex실메탄디아민, 이소포론디아민 (IPDA), 이관능성 폴리아민, 예를 들어 제파민(Jeffamine)<sup>®</sup>, 아민-말단의 중합체 (특히 수-평균 물질량  $\leq 10,000$  g/mol을 갖는 것)이다. 상기 언급된 아민의 혼합물이 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0066] 마찬가지로 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)로서 아미노 알콜을 사용할 수 있다. 적합한 아미노 알콜의 예는, 이성질체 아미노에탄올, 이성질체 아미노프로판올, 이성질체 아미노부탄올 및 이성질체 아미노hex산올, 또는 임의의 요망되는 이들의 혼합물이다.
- [0067] 모든 상기 언급된 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)을 요망되는 바에 따라 서로 혼합할 수 있다.
- [0068] 또한, 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)이  $\geq 200$  및  $\leq 10,000$  g/mol, 추가로 바람직하게는  $\geq 500$  및  $\leq 8000$  g/mol, 또한 가장 바람직하게는  $\geq 800$  및  $\leq 5000$  g/mol의 수-평균 물질량을 갖는 것이 바람직하다. 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 6.0, 보다 바람직하게는 1.8 내지 4.0이다.
- [0069] 폴리이소시아네이트 성분 a)의 예비중합체는 특히  $< 1$  중량%, 보다 바람직하게는  $< 0.5$  중량%, 또한 가장 바람직하게는  $< 0.3$  중량%의 유리 단량체 디- 및 트리이소시아네이트의 잔류 함량을 가질 수 있다.
- [0070] 또한 임의로, 폴리이소시아네이트 성분 a)는, 전체적으로 또는 부분적으로, NCO 기가 완전히 또는 부분적으로 코팅 기술로부터 공지된 블록화제와 반응된 유기 화합물을 함유할 수 있다. 블록화제의 예는, 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 피라졸, 및 아민, 예를 들어 부탄온 옥심, 디이소프로필아민, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 3,5-디메틸피라졸,  $\epsilon$ -카프로락탐, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0071] 폴리이소시아네이트 성분 a)가 지방족 결합된 NCO 기 (1급 탄소 원자에 결합된 기를 의미하는 것으로 이해됨)를 갖는 화합물을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이소시아네이트-반응성 성분 b)는 바람직하게는 평균 적어도 1.5, 또한 바람직하게는 2 내지 3개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 적어도 하나의 유기 화합물을

포함한다. 본 발명의 맥락에서, 이소시아네이트-반응성 기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 메르캅토 기인 것으로 간주된다.

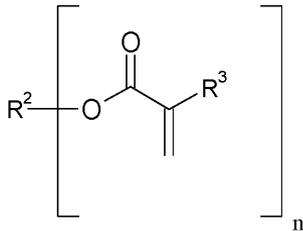
[0072] 이소시아네이트-반응성 성분은 특히 수 평균적으로 적어도 1.5, 또한 바람직하게는 2 내지 3개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] 성분 b)의 적합한 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물은 예를 들어 상기에 기재된 화합물 b1)이다.

[0074] 추가의 바람직한 실시양태는, 기록 단량체가 일관능성 및/또는 다관능성 (메트)아크릴레이트 기록 단량체를 포함하는 것을 제공한다. 기록 단량체가 적어도 하나의 일관능성 및/또는 다관능성 우레탄 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0075] 적합한 아크릴레이트 기록 단량체는 특히 화학식 II의 화합물이다.

[0076] <화학식 II>



[0077]

[0078] 상기 식에서,  $n \geq 1$  및  $n \leq 4$ 이고,  $R^2$ 는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이고/거나,  $R^3$ 은 수소 또는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다. 보다 바람직하게는,  $R^3$ 은 수소 또는 메틸이고/거나,  $R^2$ 는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다.

[0079] 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는, 각각, 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르를 지칭한다. 바람직하게 사용가능한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 메타크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 페닐티오에틸 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 및 그의 에톡실화 유사체 화합물, N-카르바졸릴 아크릴레이트이다.

[0080] 우레탄 아크릴레이트는 적어도 하나의 아크릴산 에스테르 기 및 적어도 하나의 우레탄 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 종류의 화합물은, 예를 들어, 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0081] 이러한 목적상 사용가능한 이소시아네이트-관능성 화합물의 예는, a) 하에 언급된 모노이소시아네이트, 및 단량체 디이소시아네이트, 트라이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트이다. 적합한 모노이소시아네이트의 예는, 페닐 이소시아네이트, 이성질체 메틸티오페닐 이소시아네이트이다. 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트는 상기에서 언급되었고, 또한 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 옥사디아진트리온, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 구조 및 이들의 혼합물을 갖는 트리페닐메탄 4,4',4''-트라이소시아네이트 및 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트 또는 이들의 유도체이다. 방향족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

[0082] 우레탄 아크릴레이트의 제조에 유용한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는, 예를 들어, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트 등의 화합물, 예를 들어 톤(Tone)<sup>®</sup> M100 (다우(Dow, 독일 슈발바흐)), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 다가 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨,

디펜타에리트리톨 또는 이들의 기술적 혼합물의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라아크릴레이트를 포함한다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

- [0083] 마찬가지로, 기본적으로 공지된 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 히드록실-함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 히드록실-함유 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 아크릴화 폴리(아크릴레이트 및 이들의 혼합물, 및 히드록실-함유 불포화 폴리에스테르와의 혼합물 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물 또는 히드록실-함유 불포화 폴리에스테르와 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0084] 특히 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트 및/또는 m-메틸티오페닐 이소시아네이트와 알콜-관능성 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및/또는 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응으로부터 수득가능한 우레탄 아크릴레이트가 바람직하다.
- [0085] 마찬가지로, 기록 단량체는 추가의 불포화 화합물, 예컨대  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예를 들어 말레이이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 및 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하는 화합물, 및 또한 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔 및/또는 올레핀을 포함할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 목적상 적합한 광개시제는, 전형적으로, 기록 단량체의 중합을 촉발할 수 있는, 화학 방사선에 의해 활성화가능한 화합물이다. 광개시제의 경우, 단분자 (유형 I)와 이분자 (유형 II) 개시제로 구분될 수 있다. 추가로, 이들은 자유-라디칼, 음이온성, 양이온성 또는 혼합 유형의 중합에 대한 광개시제로서의 이들의 화학적 성질로 구별된다.
- [0087] 자유-라디칼 광중합에 대한 유형 I 광개시제 (노리쉬(Norrish) 유형 I)는 단분자 결합 절단을 통해 조사시 자유라디칼을 형성한다. 유형 I 광개시제의 예는, 트리아진, 옥심, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 비스이미다졸, 아로일포스핀 옥시드, 술포늄 염 및 아이오도늄 염이다.
- [0088] 자유-라디칼 중합에 대한 유형 II 광개시제 (노리쉬 유형 II)는 감광제로서의 염료 및 공개시제로 이루어지고, 염료에 대해 조율된 광조사시 이분자 반응이 일어난다. 먼저, 염료가 광자를 흡수하고, 여기 상태로부터의 에너지를 공개시제로 전달한다. 후자는 전자 또는 양성자 전달 또는 직접적 수소 제거를 통해 중합-촉발 자유 라디칼을 방출시킨다.
- [0089] 본 발명의 맥락에서는, 유형 II 광개시제의 사용이 바람직하다.
- [0090] 유형 II 광개시제의 염료 및 공개시제는 광중합체의 추가의 성분과 공동으로 직접 혼합되거나 또는 다르게는 개개의 성분과 개별적으로 예비혼합될 수 있다. 특히 광중합체가 폴리우레탄 매트릭스 중합체를 함유하는 경우, 염료를 이소시아네이트-반응성 성분과, 또한 공개시제를 이소시아네이트 성분과 예비혼합할 수 있다. 그러나, 유사하게, 공개시제를 이소시아네이트-반응성 성분과, 또한 염료를 이소시아네이트 성분과 예비혼합할 수도 있다.
- [0091] 이러한 종류의 광개시제 시스템은 원칙적으로 EP 0 223 587 A에 기재되어 있고, 이는 바람직하게는 하나 이상의 염료와 암모늄 알킬아릴보레이트(들)의 혼합물로 이루어진다.
- [0092] 암모늄 알킬아릴보레이트와 함께 유형 II 광개시제를 형성하는 적합한 염료는, WO 2012062655에 기재된 양이온성 염료 (마찬가지로 그에 기재된 음이온과 함께)이다.
- [0093] 양이온성 염료는 바람직하게는 하기 부류로부터의 것들을 의미하는 것으로 이해된다: 아크리딘 염료, 크산텐 염료, 티오크산텐 염료, 페나진 염료, 페녹사진 염료, 페노티아진 염료, 트리(het)아릴메탄 염료 - 특히 디아미노- 및 트리아미노(het)아릴메탄 염료, 모노-, 디-, 트리- 및 펜타메틴시아닌 염료, 헤미시아닌 염료, 외부 양이온성 메로시아닌 염료, 외부 양이온성 뉴트로시아닌 염료, 제로메틴 염료 - 특히 나프토티람 염료, 스트렙토시아닌 염료. 이러한 종류의 염료는, 예를 들어, 문헌 [H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008], [H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008], [T. Gessner, U. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000]에 기재되어 있다.
- [0094] 페나진 염료, 페녹사진 염료, 페노티아진 염료, 트리(het)아릴메탄 염료 - 특히 디아미노- 및 트리아미노(het)

아릴메탄 염료, 모노-, 디-, 트리- 및 펜타메틴시아닌 염료, 헤미시아닌 염료, 제로메틴 염료 - 특히 나프토티람 염료, 스트렙토시아닌 염료가 특히 바람직하다.

[0095] 양이온성 염료의 예는, 아스트라존 오렌지(Astrazon Orange) G, 베이직 블루(Basic Blue) 3, 베이직 오렌지(Basic Orange) 22, 베이직 레드(Basic Red) 13, 베이직 바이올렛(Basic Violet) 7, 메틸렌 블루(Methylene Blue), 뉴 메틸렌 블루(New Methylene Blue), 아주르(Azure) A, 2,4-디페닐-6-(4-메톡시페닐)피릴륨, 사프란린(Safranin) O, 아스트라플록신(Astraphloxin), 브릴리언트 그린(Brilliant Green), 크리스탈 바이올렛(Crystal Violet), 에틸 바이올렛(Ethyl Violet) 및 티오닌이다.

[0096] 바람직한 음이온은, 특히 C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알칸술포네이트, 바람직하게는 C<sub>13</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알칸술포네이트, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-퍼플루오로알칸술포네이트, 알킬 사슬 내에 적어도 3개의 수소 원자를 갖는 C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-퍼플루오로알칸술포네이트, C<sub>9</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알카노에이트, C<sub>9</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알케노에이트, C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬술포에이트, 바람직하게는 C<sub>13</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬술포에이트, C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알케닐술포에이트, 바람직하게는 C<sub>13</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알케닐술포에이트, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-퍼플루오로알킬술포에이트, 알킬 사슬 내에 적어도 3개의 수소 원자를 갖는 C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-퍼플루오로알킬술포에이트, 적어도 4 당량의 에틸렌 옥시드 및/또는 4 당량의 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 폴리에테르 술포에이트, 비스(C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬, C<sub>5</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알케닐 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>11</sub>-아르알킬)술포숙시네이트, 적어도 8개의 플루오린 원자로 치환된 비스-C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-알킬술포숙시네이트, C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬술포아세테이트, 할로젠, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬, 퍼플루오로-C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬 및/또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시카르보닐의 군으로부터의 적어도 하나의 라디칼로 치환된 벤젠술포네이트, 임의로 니트로, 시아노, 히드록실, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시, 아미노, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시카르보닐 또는 염소로 치환된 나프탈렌- 또는 비페닐술포네이트, 임의로 니트로, 시아노, 히드록실, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시카르보닐 또는 염소로 치환된 벤젠-, 나프탈렌- 또는 비페닐디술포네이트, 디니트로, C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>25</sub>-알킬, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알콕시카르보닐, 벤조일, 클로로벤조일 또는 톨릴로 치환된 벤조에이트, 나프탈렌디카르복실산의 음이온, 디페닐 에테르 디술포네이트, 지방족 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알콜 또는 글리세롤의 술포화 또는 황산화된, 임의로 적어도 모노불포화된 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>25</sub> 지방산 에스테르, 비스(술포-C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬) C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알칸디카르복실레이트, 비스(술포-C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬) 이타코네이트, (술포-C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬) C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-알칸카르복실레이트, (술포-C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 임의로 12개 이하의 할로젠 라디칼로 치환된 트리스카테콜 포스페이트, 테트라페닐보레이트, 시아노트리페닐보레이트, 테트라페녹시보레이트, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알킬트리페닐보레이트의 군으로부터의 음이온 (여기서, 페닐 또는 페녹시 라디칼은 할로젠으로 치환될 수 있음), C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬 및/또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알킬트리나프틸보레이트, 테트라-C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>20</sub>-알콕시보레이트, 7,8- 또는 7,9-디카르바-니도-운데카보레이트(1-) 또는 (2-) (이들은 임의로 붕소 및/또는 탄소 원자 상에서 1 또는 2개의 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알킬 또는 페닐 기로 치환됨), 도데카히드로디카르바도데카보레이트(2-) 또는 B-C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알킬-C-페닐도데카히드로디카르바도데카보레이트(1-) (여기서, 나프탈렌디술포네이트와 같은 다가 음이온의 경우, A<sup>-</sup>는 1 당량의 이러한 음이온을 나타내며, 여기서 알칸 및 알킬 기는 분지형일 수 있고/거나 할로젠, 시아노, 메톡시, 에톡시, 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐로 치환될 수 있음)이다.

[0097] 염료의 음이온 A<sup>-</sup>가 1 내지 30 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 12 범위, 또한 특히 바람직하게는 1 내지 6.5의 AClogP를 갖는 것이 또한 바람직하다. AClogP는 문헌 [J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory] (<http://www.vcclab.org>)에 따라 산출된다.

[0098] 적합한 암모늄 알킬아릴보레이트는, 예를 들어 (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998): 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 헥실보레이트 ([191726-69-9], CGI 7460, 바스프 에스이(BASF SE, 스위스 바젤)로부터의 제품), 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 디펜틸디페닐보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트 ([1147315-11-4], CGI 909, 바스프 에스이(스위스 바젤)로부터의 제품)이다.

[0099] 이들 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 사용되는 방사선 공급원에 따라, 광개시제의 유형 및 농도는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방식으로 조정되어야 한다. 추가의 상세사항은, 예를 들어, 문헌 [P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, p. 61-328]에 기재되어 있다.

[0100] 광개시제가, 염료에 대해 매칭된 적어도 하나의 광개시제와, 흡수 스펙트럼이 400 내지 800 nm의 스펙트럼 범위를 적어도 부분적으로 커버하는 염료의 조합을 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[0101] 청색, 녹색 및 적색으로부터 선택된 레이저 광 색에 적합한 적어도 하나의 광개시제가 광중합체 배합물 중에 존재하는 것이 또한 바람직하다.

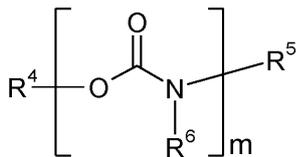
[0102] 광중합체 배합물이 각각 청색, 녹색 및 적색으로부터 선택된 2개 이상의 레이저 광 색에 적합한 하나의 광개시제를 함유하는 것이 또한 추가로 바람직하다.

[0103] 마지막으로, 광중합체 배합물이 청색, 녹색 및 적색의 레이저 광 색 각각에 적합한 하나의 광개시제를 함유하는 것이 가장 바람직하다.

[0104] 추가의 바람직한 실시양태에서, 광중합체 배합물은 첨가제로서 단량체 우레탄을 추가로 함유하며, 이 경우 우레탄은 특히 적어도 하나의 플루오린 원자로 치환될 수 있다.

[0105] 바람직하게는, 우레탄은 화학식 III을 가질 수 있다:

[0106] <화학식 III>



[0107]

[0108] 상기 식에서,  $m \geq 1$  및  $m \leq 8$ 이고,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 은 각각 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이고/거나  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ 은 각각 독립적으로 수소이고, 이 경우 바람직하게는  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  모이어티 중 적어도 하나는 적어도 하나의 플루오린 원자로 치환되고, 보다 바람직하게는,  $\text{R}^4$ 는 적어도 하나의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다. 보다 바람직하게는,  $\text{R}^5$ 는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 플루오린으로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다.

[0109] 본 발명은 마찬가지로, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 여기서 기록 단량체는 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물을 포함하는 것인 홀로그래픽 매체를 제공한다.

[0110] 본 발명의 광중합체 배합물에 대해 상기에 기재된 추가의 바람직한 실시양태는 또한 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체의 바람직한 실시양태를 구성한다.

[0111] 홀로그래픽 매체의 바람직한 실시양태는, 매트릭스 중합체가 가교된 매트릭스 중합체, 바람직하게는 3차원 가교된 매트릭스 중합체이고, 가장 바람직하게는 3차원 가교된 폴리우레탄인 것을 제공한다.

[0112] 홀로그래픽 매체가 첨가제로서 적어도 플루오로우레탄을 포함하는 것이 또한 바람직하다.

[0113] 홀로그래픽 매체는 특히, 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께, 보다 바람직하게는 0.8  $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께, 또한 보다 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 25  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 갖는 필름일 수 있다.

[0114] 홀로그래픽 매체는 또한 적어도 하나의 노출된 홀로그래프를 함유할 수 있다.

[0115] 본 발명의 홀로그래픽 매체는, 전체 가시 및 근 UV 범위 (300 내지 800 nm)에 걸쳐 광학 용도로 적절한 노출 공정에 의해 홀로그래프로 가공될 수 있다. 가시적 홀로그래프는, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방법에 의해 레코딩될 수 있는 모든 홀로그래프를 포함한다. 이들은 인라인(in-line) (가보르(Gabor)) 홀로그래프, 비-축(off-axis) 홀로그래프, 전 구경(full-aperture) 전사 홀로그래프, 백색광 투과 홀로그래프 ("레인보우 홀로그래프"), 데니슈크(Denisyuk) 홀로그래프, 비-축 반사 홀로그래프, 엣지-릿(edge-lit) 홀로그래프 및 홀로그래픽 스테레오그램

을 포함한다. 반사 홀로그램, 데니슈크 홀로그램, 투과 홀로그램이 바람직하다.

- [0116] 홀로그램의 가능한 광학적 기능은, 광 부재, 예컨대 렌즈, 미러, 편향 미러, 필터, 확산 렌즈, 지향 확산 부재, 회절 부재, 도광부, 도파관, 투사 렌즈 및/또는 마스크의 광학적 기능에 상응한다. 마찬가지로, 이들 광학적 기능의 조합이 서로 독립적으로 하나의 홀로그램으로 조합될 수 있다. 이들 광학 소자는 빈번하게, 홀로그램이 노출되는 방식 및 홀로그램의 자원에 따라 주파수 선택성을 갖는다.
- [0117] 추가로, 본 발명의 매체에 의해, 예를 들어, 개인 초상화, 보안 문서에서의 생체측정 화상, 또는 광고, 보안 라벨, 상표 보호, 상표부여, 라벨, 디자인 요소, 장식, 일러스트레이션, 컬렉터블 카드, 이미지 등을 위한 이미지 또는 이미지 구조, 및 또한 디지털 정보를 나타낼 수 있는 이미지 (상기에 상술된 생성물과의 조합 포함)를 위한, 홀로그래픽 이미지 또는 화상을 생성할 수도 있다. 홀로그래픽 이미지는 3차원 이미지의 인상을 가질 수 있지만, 이들은 또한 이미지 시퀀스, 짧은 필름 또는 광조사되는 각도 및 광조사되는 광원 (움직이는 광원) 등에 따라 다수의 상이한 물체를 나타낼 수 있다. 이러한 다양한 가능한 디자인으로 인해, 홀로그램, 특히 부피 홀로그램은, 상기 언급된 용도에 대해 매력적인 기술적 해결책을 구성한다.
- [0118] 따라서, 본 발명은 추가로, 인라인, 비-축, 전 구경 전사, 백색광 투과, 데니슈크, 비-축 반사 또는 엣지-릿 홀로그램 및 또한 홀로그래픽 스테레오그램의 레코딩을 위한, 특히 광학 소자, 이미지 또는 이미지 묘사를 위한 본 발명의 홀로그래픽 매체의 용도를 제공한다.
- [0119] 본 발명은 마찬가지로, 본 발명의 광중합체 배합물을 사용하는 홀로그래픽 매체의 제조 방법을 제공한다.
- [0120] 광중합체 배합물은 특히 필름 형태의 홀로그래픽 매체의 제조에 사용될 수 있다. 이 경우, 캐리어 기판으로서의 가시 스펙트럼 범위 내에서 광 투명성인 (400 내지 780 nm의 파장 범위 내에서 85% 초과 투과율) 물질 또는 물질 복합체의 겹을 하나 또는 양쪽 측면 상에 코팅하고, 커버 층을 임의로 광중합체 겹(들)에 적용한다.
- [0121] 캐리어 기판에 바람직한 물질 또는 물질 복합체는 폴리카르보네이트 (PC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 수화물, 셀룰로스 니트레이트, 시클로올레핀 중합체, 폴리스티렌, 폴리에폭시드, 폴리술폰, 셀룰로스 트리아세테이트 (CTA), 폴리아미드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티랄 또는 폴리디시클로펜타디엔 또는 이들의 혼합물을 기재로 한다. 이들은 보다 바람직하게는 PC, PET 및 CTA를 기재로 한다. 물질 복합체는 필름 라미네이트 또는 공압출물일 수 있다. 바람직한 물질 복합체는 구성 A/B, A/B/A 또는 A/B/C 중 하나에 따라 형성된 이중 및 삼중 필름이다. PC/PET, PET/PC/PET 및 PC/TPU (TPU = 열가소성 폴리우레탄)이 특히 바람직하다.
- [0122] 캐리어 기판의 물질 또는 물질 복합체에는 하나 또는 양쪽 측면 상의 부착방지, 대전방지, 소수화 또는 친수화 마감 처리가 제공될 수 있다. 언급된 개질은, 광중합체 층을 향하는 측면 상에, 캐리어 기판으로부터의 파괴 없이 탈착가능한 광중합체 겹을 이루는 목적을 수행한다. 광중합체 겹으로부터 캐리어 기판의 반대쪽 측면의 개질은, 본 발명의 매체가, 예를 들어 롤 라미네이터에서, 특히 롤-투-롤(roll-to-roll) 방법에서의 가공의 경우, 존재하는 특정 기계적 요건을 만족시키도록 보장하는 역할을 한다.
- [0123] 본 발명은 추가로, 본 발명의 홀로그래픽 매체를 포함하는 디스플레이를 제공한다.
- [0124] 이러한 디스플레이의 예는, 예를 들어 US 2009/174919 A1, WO 2012/035058, 및 미공개 출원 EP 14155599.5에 기재되어 있다.
- [0125] 이제, 본 발명을 실시예에 의해 보다 특별하게 설명할 것이다.
- [0126] **측정 방법:**
- [0127] OH가: 레코딩된 OH가는 DIN 53240-2에 따라 측정되었다.
- [0128] NCO가: 레코딩된 NCO 값 (이소시아네이트 함량)은 DIN EN ISO 11909에 따라 정량화되었다.
- [0129] 고형분: 레코딩된 고형분은 DIN EN ISO 3251에 따라 측정되었다.
- [0130] 반사 배열에서의 2 빔 간섭에 의한 홀로그래픽 매체의 홀로그래픽 특성 DE 및  $\Delta n$ 의 측정
- [0131] "홀로그래픽 특성의 측정을 위한 매체의 제조"에 기재된 바와 같이 얻어진 매체를 도 1에 따른 측정 배열을 사용하여 하기와 같이 이들의 홀로그래픽 특성에 대해 시험하였다: He-Ne 레이저 (방출 파장 633 nm)의 빔을 공간 필터 (SF)의 보조 하에, 또한 조준 렌즈 (CL)와 함께 평행 균일 빔으로 전환시켰다. 신호 및 참조 빔의 최종 단면을 조리개 (I)로 고정시킨다. 조리개 개구의 직경은 0.4 cm이다. 편광-의존 빔 스플리터 (PBS)는 레이저

빔을 동일한 편광의 2개의 부합(coherent) 빔으로 분할한다.  $\lambda/2$  플레이트에 의해, 참조 빔의 전력을 0.5 mW로, 또한 신호 빔의 전력을 0.65 mW로 셋팅하였다. 샘플 제거 하에 반도체 검출기 (D)를 사용하여 전력을 측정하였다. 참조 빔의 입사 각 ( $\alpha_0$ )은  $-21.8^\circ$  이고; 신호 빔의 입사 각 ( $\beta_0$ )은  $41.8^\circ$  이다. 각도는 빔 방향에 수직인 샘플로부터 진행시켜 측정한다. 따라서, 도 1에 따르면,  $\alpha_0$ 은 음의 부호를, 또한  $\beta_0$ 은 양의 부호를 갖는다. 샘플 (매체)의 위치에서, 2개의 오버랩된 빔의 간섭장은 샘플 상에 입사된 2개 빔의 각 이등분선에 수직인 밝은 및 어두운 스트립의 패턴을 형성하였다 (반사 홀로그래프). 매체에서 스트립 간격  $\Lambda$  (또한 격자 간격이라 불림)은  $\sim 225$  nm이다 (매체의 굴절률은  $\sim 1.504$ 로 가정됨).

[0132] 도 1은,  $\lambda = 633$  nm (He-Ne 레이저)에서의 홀로그래픽 매체 시험기 (HMT)의 기하구조를 나타낸다: M = 미러, S = 셔터, SF = 공간 필터, CL = 조준기 렌즈,  $\lambda/2 = \lambda/2$  플레이트, PBS = 편광-감광 빔 스플리터, D = 검출기, I = 조리개,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$ ,  $\beta_0 = 41.8^\circ$  (샘플 외부에서 (매체 외부에서) 측정된 부합 빔의 입사 각). RD = 턴테이블의 참조 방향. 도 1에 나타낸 바와 같은 홀로그래픽 시험 셋업을 사용하여 매체의 회절 효율 (DE)을 측정하였다.

[0133] 홀로그래프를 하기 방식으로 매체에서 레코딩하였다:

[0134] · 두 셔터 (S)를 노출 시간  $t$  동안 개방함.

[0135] · 그 후, 셔터 (S)를 폐쇄하고, 매체를 아직 비-중합된 기록 단량체의 확산을 위해 5분 동안 둔다.

[0136] 이어서, 기록된 홀로그래프를 하기 방식으로 판독하였다: 신호 빔의 셔터를 폐쇄하여 유지하였다. 참조 빔의 셔터를 개방하였다. 참조 빔의 조리개를  $< 1$  mm의 직경으로 폐쇄하였다. 이는, 빔이 매체의 모든 회전 각 ( $\Omega$ )에 대해 항상 완전히 이전에 레코딩된 홀로그래프 내에 있도록 보장한다. 턴테이블을, 컴퓨터 제어 하에,  $0.05^\circ$ 의 각도 단계 폭으로 턴테이블을  $\Omega_{\min}$  내지  $\Omega_{\max}$ 의 각도 범위에 걸쳐 이동시켰다. 턴테이블의 참조 방향에 수직인 샘플로부터  $\Omega$ 를 측정한다. 턴테이블의 참조 방향은, 참조 빔 및 신호 빔의 입사 각이 홀로그래프의 레코딩 상에서 동일한 절대값을 갖는 (즉  $\alpha_0 = -31.8^\circ$  및  $\beta_0 = 31.8^\circ$ ) 경우에 얻어진다. 이 경우,  $\Omega_{\text{레코딩}} = 0^\circ$ 이다. 따라서,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$  및  $\beta_0 = 41.8^\circ$ 인 경우,  $\Omega_{\text{레코딩}}$ 은  $10^\circ$ 이다. 일반적으로, 홀로그래프의 레코딩 과정에서 간섭장에 대해서는 하기와 같다:

[0137] 
$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{레코딩}}$$

[0138]  $\theta_0$ 은 홀로그래프의 레코딩 과정에서, 또한 매체 외부의 실험실 시스템에서의 반-각도이고, 하기와 같다:

[0139] 
$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

[0140] 따라서, 이 경우,  $\theta_0 = -31.8^\circ$ 이다. 각각의 회전 각  $\Omega$ 에 대한 셋팅에서, 0차 투과 빔의 전력은 상응하는 검출기 D에 의해, 또한 1차 회절 빔의 전력은 검출기 D에 의해 측정하였다. 회절 효율은 각도  $\Omega$ 의 각각의 셋팅에서 하기 식의 몫으로서 계산하였다:

[0141] 
$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

[0142]  $P_0$ 는 회절 빔에 대한 검출기의 전력이고,  $P_T$ 는 투과 빔에 대한 검출기의 전력이다.

[0143] 상기에 기재된 방법에 의해, 레코딩된 홀로그래프에 대한, 회절 효율  $\eta$ 을 회전 각  $\Omega$ 의 함수로서 나타내는, 브래그(Bragg) 곡선을 측정하고, 컴퓨터 상에 저장하였다. 추가로, 0차 투과 강도를 또한, 회전 각  $\Omega$ 에 대해 레코딩하고 컴퓨터 상에 저장하였다.

[0144] 홀로그래프의 최대 회절 효율 ( $DE = \eta_{\max}$ ), 즉 그의 피크 값을  $\Omega_{\text{제구성}}$ 에서 측정하였다. 일부 경우, 이러한 목적상 이 최대 값을 측정하기 위해 회절 빔에 대해 검출기의 위치를 변화시키는 것이 필수적이었다.

[0145] 이제, 광중합체 층의 굴절률 차  $\Delta n$  및 두께  $d$ 를, 측정된 브래그 곡선 및 투과 강도의 각도 프로파일로부터 결합과 이론 (문헌 [H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9 page 2909 - page 2947] 참조)에 의해 측정하였다. 이와 관련하여, 광중합의 결과로 발생하는 두께 수축으로

인해, 홀로그래ムの 스트립 간격  $\Lambda'$  및 스트립 배향 (경사)은 간섭 패턴의 스트립 간격  $\Lambda$  및 그의 배향과 상이할 수 있음을 인지하여야 한다. 따라서, 각도  $\alpha_0'$  및 최대 회절 효율이 달성되는 턴테이블  $\Omega$  재구성의 상응하는 각도 또한  $\alpha_0$  및 상응하는  $\Omega_{\text{레코딩}}$ 과 상이할 것이다. 이는 브래그 조건을 변경시킨다. 이러한 변경이 평가 과정에서 고려된다. 평가 과정을 하기에 기재한다:

[0146] 레코딩된 홀로그래ム에 관련되고 간섭 패턴에 관련되지 않는 모든 기하학적 파라미터를 프라임 표시된 파라미터로 나타내었다.

[0147] 반사 홀로그래ムの 브래그 곡선  $\eta(\Omega)$ 에 대하여, 코겔니크(Kogelnik)에 따르면 하기와 같고:

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

[0148]

[0149] 여기서,

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

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

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

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

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

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

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

[0150]

[0151] 이다.

[0152] 상기 설명과 유사하게 홀로그래ムの 관독 ("재구성")에 대해서는 하기와 같이 유지된다:

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

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

[0153]

[0154] 브래그 조건 하에, "탈위상(dephasing)"  $DP = 0$ 이다. 또한, 이는 상응하게 하기를 따른다:

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

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

[0155]

[0156] 홀로그래ムの 레코딩 과정에서 간섭장의 브래그 조건과 홀로그래ムの 재구성 과정에서 브래그 조건의 비교로부터 아직 미지의 각도  $\beta'$ 을 구할 수 있고, 여기서는 단지 두께 수축만이 일어난다고 가정된다. 이어서, 이는 하기를 따른다:

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

[0157]

[0158]  $v$ 는 격자 강도이고,  $\xi$ 는 이조(detuning) 파라미터이고,  $\psi'$ 은 기록된 굴절률 격자의 배향 (경사)이다.  $\alpha'$  및  $\beta'$ 은, 홀로그래프의 격자에 대해 타당하며 매체 내에서 측정된 (두께 수축), 홀로그래프 레코딩 동안 간섭장의 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에 상응한다.  $n$ 은 광중합체의 평균 굴절률이고, 이는 1.504로 셋팅되었다.  $\lambda$ 는 진공에서의 레 이저 광의 파장이다.

[0159] 따라서,  $\xi = 0$ 일 때의 최대 회절 효율 ( $DE = n_{max}$ )은 하기와 같이 계산된다:

[0160] 
$$DE = \tanh^2(v) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi')}}\right)$$

[0161] 도 2는, 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대하여 실선으로 플롯팅된 측정된 투과 전력  $P_t$  (우측 y축)를 나타내고; 측정된 회절 효율  $\eta$  (좌측 y축)이 (검출기의 유한 크기에 의해 허용되는 범위까지) 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대하여 채워진 원으로 플롯팅되어 있고, 이는 파선으로서 코켈니크 이론에 핏팅되어 있다 (좌측 y축).

[0162] 회절 효율에 대한 측정된 데이터, 이론적 브래그 곡선 및 투과 강도는, 도 2에 나타낸 바와 같이, 중심화된 회 전 각  $\Delta\Omega = \Omega_{제거} - \Omega = \alpha'_0 - \theta'_0$  에 대하여 플롯팅되어 있다 (또한 각도 이조라 불림).

[0163] DE가 기지의 값이기 때문에, 코켈니크에 따르면, 이론적 브래그 곡선의 형상은, 단지 광중합체 층의 두께  $d'$ 에 의해 결정된다.  $\Delta n$ 은, DE에 대한 측정 및 이론이 항상 일치하도록 주어진 두께  $d'$ 에 대해 DE를 통해 보정된다.  $d'$ 는 이론적 브래그 곡선의 최초 2차 최소값의 각도 위치가 투과 강도의 최초 2차 최대값의 각도 위치 상응할 때까지 조정되고, 추가로 이론적 브래그 곡선 및 투과 강도에 대하여 반치전폭 (FWHM)의 일치가 존재한다.

[0164]  $\Omega$  스캔에 의해 재구성시 반사 홀로그래프이 또한 회전하는 방향, 그러나 회절 광에 대한 검출기는 단지 유한 각도 범위만을 커버할 수 있기 때문에, 폭넓은 홀로그래프 (작은  $d'$ )의 브래그 곡선은,  $\Omega$  스캔에서 완전히 커버되지 않고, 주어진 적합한 검출기 위치에서, 단지 중심 영역만을 커버한다. 따라서, 브래그 곡선에 대해 상보적인 투과 강도의 형상이 층 두께  $d'$ 의 조정을 위해 추가로 사용된다.

[0165] 도 2는, 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대한, 결합과 이론에 따른 브래그 곡선  $\eta$  (파선), 측정된 회절 효율 (채워진 원) 및 투과 전력 (흑색 실선)의 플롯을 나타낸다.

[0166] 배합을 위해, 이 절차를, 상이한 매체에 대하여 상이한 노출 시간  $t$  동안, 능하게는 수 회 반복하여, DE가 포화 값에 도달하는 홀로그래프의 레코딩 과정에서의 입사 레이저 빔의 평균 에너지 선량을 확인하였다. 평균 에너지 선량  $E$ 를 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$  ( $P_r = 0.50$  mW인 참조 빔 및  $P_s = 0.63$  mW인 신호 빔)에 지정된 2개의 성분 빔의 전력, 노출 시간  $t$  및 조리개의 직경 (0.4 cm)으로부터 계산한다:

[0167] 
$$E (\text{mJ/cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

[0168] 사용되는 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에서 동일한 전력 밀도가 매체에서 달성되도록 성분 빔의 전력을 조정하였다.

[0169] **물질:**

[0170] 사용된 용매 및 시약은 상업적으로 입수하였다.

[0171] 비놀(BINOL): (+/-)-1,1'-비(2-나프톨) [602-09-5]은 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게(ABCR GmbH & Co. KG, 독일 카를스루에)로부터 입수가가능함.

[0172] 6,6'-디브로모-1,1'-비나프탈렌-2,2'-디올: [80655-81-8]은 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일)로부터 입수가가능함.

[0173] 7-메톡시-2-나프톨: [5060-82-2]는 알드리치 케미(Aldrich Chemie, 독일 스타인하임)로부터 입수가가능함.

[0174] 메틸 3-히드록시-2-나프토에이트: [883-99-8]은 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함.

- [0175] 6-브로모-2-나프톨: [15231-91-1]은 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함.
- [0176] 6-시아노-2-나프톨: [52927-22-7]은 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함.
- [0177] 2-(페닐티오)-페닐 이소시아네이트: [13739-55-4]는 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함.
- [0178] CGI-909: 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트 [1147315-11-4]는 시바 인크.(CIBA Inc., 스위스 바젤)에서 제조된 제품임.
- [0179] 데스모두르(Desmodur)® N 3900: 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 레버쿠젠)로부터의 제품, 헥산 디이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트, 이미노옥사디아진디온의 비율 적어도 30%, NCO 함량: 23.5%. 23.5%.
- [0180] 데스모두르® H: 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 제품, 단량체 지방족 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트 (HDI) 또는 1,6-디이소시아네이트헥산, NCO 함량:  $\geq 49.7\%$ .
- [0181] 베스타나트(Vestanat) TMDI: 에보닉 인더스트리즈 아게(Evonik Industries AG, 독일 에센)로부터의 제품, 단량체 치환된 지방족 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트의 대략 1:1 혼합물, 이 혼합물은 명확성의 이유로 단지 특정 2,2,4-이성질체만이 기재되어 있는 실시예의 명칭에서는 반영되지 않음. 형성되는 2,4,4-이성질체도 마찬가지로 의도되며 포함된다.
- [0182] 데스모라피드(Desmorapid) Z: 디부틸렌 디라우레이트 [77-58-7], 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 제품.
- [0183] 폼레즈(Fomrez) UL 28: 우레탄화 촉매, 모멘티브 퍼포먼스 케미칼즈(Momentive Performance Chemicals, 미국 코넥티컷주 윌튼)로부터의 상업적 제품.
- [0184] 보르히(Borchi)® 캣트(Kat) 22: 우레탄화 촉매, 오엠게 보르헤르스 게엠베하(OMG Borchers GmbH, 독일 랑겐펠트)로부터의 제품.
- [0185] 카렌즈(Karenz)AOI®: 2-이소시아네이트에틸 아크릴레이트, [13641-96-8], 쇼와 덴코 케이.케이.(SHOWA DENKO K.K., Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Chemicals Division)로부터의 제품.
- [0186] 카렌즈(Karenz)MOI®: 2-이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, [30674-80-7], 쇼와 덴코 케이.케이. (Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Chemicals Division)로부터의 제품
- [0187] 염료 1: 씨. 아이. 베이직 블루(C. I. Basic Blue) 3 (비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트로서)는 W02012062655, 실시예 9로부터 공지된 방법에 의해 제조됨.
- [0188] 달리 지시되지 않는 한, 백분율은 모두 중량 기준이다.
- [0189] **실시예 1: 2-[[{2'-({[2-(아크릴로일옥시)에틸]카르바모일}옥시)-1,1'-비나프틸-2-일]옥시}카르보닐]아미노]에틸 메타크릴레이트**
- [0190] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 디클로로메탄 중에서 18.4 g의 비놀, 0.08 g의 데스모라피드 Z 및 0.03 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 10.0 g의 카렌즈MOI® 및 9.1 g의 카렌즈AOI®의 1:1 혼합물을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 디클로로메탄을 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0191] **실시예 2: 디메틸 2,2'-비스({[2-(메타크릴로일옥시)에틸]카르바모일}옥시)-1,1'-비나프틸-3,3'-디카르복실레이트**
- [0192] 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 10 mL의 에틸 아세테이트 중에서 3.0 g의 디메틸 2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸-3,3'-디카르복실레이트 ([47644-69-9], 문헌 [Tetrahedron Letters (1994), 35(43), 7983-4]에 기재된 바와 같이 제조됨), 0.01 g의 보르히® 캣트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 2.3 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

- [0193] **실시예 3: 1,1'-비나프틸-2,2'-디일비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0194] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 80 mL의 디클로로메탄 중에서 40.0 g의 비놀, 0.18 g의 테스모라피드 Z 및 0.06 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 39.4 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 디클로로메탄을 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0195] **실시예 4: 1,1'-비나프틸-2,2'-디일비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0196] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 디클로로메탄 중에서 12.0 g의 비놀, 0.05 g의 테스모라피드 Z 및 0.02 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 13.0 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 디클로로메탄을 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0197] **실시예 5: (6,6'-디시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0198] 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 10 mL의 에틸 아세테이트 중에서 3.0 g의 2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸-6,6'-디카르보닐트릴 ([164171-19-1] (문헌 [Tetrahedron Letters (1994), 35(43), 7983-4]에 기재된 바와 같이 6-시아노-2-나프톨로부터 제조됨), 0.01 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 2.5 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0199] **실시예 6: (6,6'-디브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0200] 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 10 mL의 에틸 아세테이트 중에서 2.5 g의 6,6'-디브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디올 ([80655-81-8], 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함), 0.01 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 1.6 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0201] **실시예 7: (6,6'-디브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0202] 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 10 mL의 에틸 아세테이트 중에서 2.5 g의 6,6'-디브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디올 ([80655-81-8], 아베체에르 게엠베하 운트 코. 카게 (독일 카를스루에)로부터 입수가가능함), 0.01 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 1.7 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0203] **실시예 8: (7,7'-디메톡시-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0204] 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 10 mL의 에틸 아세테이트 중에서 3.0 g의 7,7'-디메톡시-1,1'-비나프틸-2,2'-디올 ([128702-28-3], 문헌 [Tetrahedron Letters (1994), 35(43), 7983-4]에 기재된 바와 같이 7-메톡시-2-나프톨로부터 제조됨), 0.01 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 2.5 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0205] **실시예 9: 2-[(2'-[(헥실카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐아미노에틸 아크릴레이트**
- [0206] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 50 mL의 에틸 아세테이트 중에서 34.6 g의 비놀 및 0.09 g의 보르히® 캐트 22로 충전시켰다. 이어서, 15.4 g의 헥실 이소시아네이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 이로부터 49.3 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 헥실카르바메이트를 무색 고체로서 수득하였다.
- [0207] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.6 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일-헥실카르바메이트, 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이

어서, 6.35 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0208] **실시예 10:** 2-[(2'-[(**헥실카르바모일**)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸 메타크릴레이트

[0209] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.1 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일-헥실카르바메이트 (실시예 9 참조), 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 6.81 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0210] **실시예 11:** 2-[(2'-[(**헥실카르바모일**)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸 아크릴레이트

[0211] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 50 mL의 에틸 아세테이트 중에서 35.3 g의 비놀 및 0.09 g의 보르히® 캐트 22로 충전시켰다. 이어서, 14.7 g의 페닐 이소시아네이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 이로부터 49.2 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 페닐카르바메이트를 무색 고체로서 수득하였다.

[0212] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.5 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일-페닐카르바메이트, 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 6.44 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0213] **실시예 12:** 2-[(2'-[(**헥실카르바모일**)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸 아크릴레이트

[0214] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.0 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일-페닐카르바메이트 (실시예 11 참조), 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 6.90 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0215] **실시예 13:** 2-[(2'-[(3-(**메틸술폰파닐**)페닐]카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸 아크릴레이트

[0216] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 50 mL의 에틸 아세테이트 중에서 31.7 g의 비놀 및 0.08 g의 보르히® 캐트 22로 충전시켰다. 이어서, 18.3 g의 3-메틸티오펜일 이소시아네이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 이로부터 49.5 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [3-(메틸술폰파닐)페닐]카르바메이트를 무색 고체로서 수득하였다.

[0217] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 19.0 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [3-(메틸술폰파닐)페닐]카르바메이트, 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.02 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 5.94 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0218] **실시예 14:** 2-[(2'-[(**헥실카르바모일**)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸 메타크릴레이트

[0219] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.6 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [3-(메틸술폰파닐)페닐]카르바메이트 (실시예 13 참조), 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 6.38 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

[0220] **실시예 15:** 2-[(2'-[(3-(**메틸술폰파닐**)페닐]카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐]아미노)에틸

**아크릴레이트**

- [0221] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 50 mL의 에틸 아세테이트 중에서 27.8 g의 비놀 및 0.07 g의 보르히® 캐트 22로 충전시켰다. 이어서, 22.1 g의 2-이소시아네이트페닐 페닐 술폰아이드 [13739-55-4]를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 이로부터 48.9 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [2-(페닐술폰아이드)페닐]카르바메이트를 무색 고체로서 수득하였다.
- [0222] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 19.6 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [2-(페닐술폰아이드)페닐]카르바메이트, 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.02 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 5.38 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0223] **실시예 16: 2-[(2'-[(헥실카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일]옥시)카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트**
- [0224] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 19.2 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [2-(페닐술폰아이드)페닐]카르바메이트 (실시예 15 참조), 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 5.79 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0225] **실시예 17: 2-[(2'-[(1-나프틸카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일]옥시)카르보닐]아미노}에틸 아크릴레이트**
- [0226] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 50 mL의 에틸 아세테이트 중에서 31.4 g의 비놀 및 0.08 g의 보르히® 캐트 22로 충전시켰다. 이어서, 18.5 g의 1-나프틸 이소시아네이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 이로부터 49.1 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 1-나프틸카르바메이트를 무색 고체로서 수득하였다.
- [0227] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 19.0 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 [2-(페닐술폰아이드)페닐]카르바메이트, 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.02 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 5.90 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0228] **실시예 18: 2-[(2'-[(1-나프틸카르바모일)옥시]-1,1'-비나프틸-2-일]옥시)카르보닐]아미노}에틸 메타크릴레이트**
- [0229] 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 25 mL의 에틸 아세테이트 중에서 18.6 g의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일 1-나프틸카르바메이트 (실시예 17 참조), 0.03 g의 보르히® 캐트 22 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀로 충전시켰다. 이어서, 6.34 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0230] **실시예 19: 헥산-1,6-디일비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시)카르보닐아미노에탄-2,1-디일) 비스 아크릴레이트**
- [0231] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 80°C에서 150 g의 에틸 아세테이트 중에서 37.2 g의 비놀로, 이어서 0.005 g의 데스모라피드 Z로 충전시켰다. 10.7 g 양의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (데스모두르 H, 바이엘 퍼티리얼사이언스 아게로부터의 제품, NCO 함량 >49.7%)를 강력 교반 하에 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반을 계속하였다. 이렇게 얻어진 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일) 헥산-1,6-디일비스카르바메이트는 에틸 아세테이트 중에서 24.2%의 고형분을 가졌다.
- [0232] 61.2 g 양의, 상기 에틸 아세테이트 중의 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일) 헥산-1,6-디일비스카르바메이트의 용액을 공기 스트림 하에 80°C에서 적가된 5.6 g의 카렌즈AOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트

를 제거하였다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.

- [0233] **실시예 20:** **헥산-1,6-디일비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일)비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0234] 61.2 g 양의, 에틸 아세테이트 중의 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일) 헥산-1,6-디일비스카르바메이트의 용액 (실시예 19 참조)을 공기 스트림 하에 80℃에서 적가된 6.2 g의 카렌즈MOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.
- [0235] **실시예 21:** **(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일)비스아크릴레이트**
- [0236] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 80℃에서 150 g의 에틸 아세테이트 중의 40.1 g의 비놀로, 이어서 0.005 g의 테스모라피드 Z로 충전시켰다. 14.5 g 양의 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (베스타나트 TMDI, 예보닉 인더스트리즈로부터의 제품, NCO 함량 =40.0%)를 강력 교반 하에 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반을 계속하였다. 이렇게 얻어진 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스카르바메이트는 에틸 아세테이트 중에서 26.7%의 고형분을 가졌다.
- [0237] 58.7 g 양의, 상기 에틸 아세테이트 중의 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스카르바메이트의 용액을 공기 스트림 하에 80℃에서 적가된 5.6 g의 카렌즈AOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.
- [0238] **실시예 22:** **(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스(카르바모일옥시-1,1'-비나프틸-2',2-디일옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일)비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0239] 58.7 g 양의, 에틸 아세테이트 중의 비스(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스카르바메이트의 용액 (실시예 21 참조)을 공기 스트림 하에 80℃에서 적가된 6.2 g의 카렌즈MOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.
- [0240] **실시예 23:** **2-({(2'-((3-((2'-((2-(아크릴로일옥시)에틸)카르바모일)옥시)-1,1'-비나프틸-2-일)옥시)카르보닐)아미노)메틸}-3,5,5-트리메틸시클로헥실)카르바모일)옥시}-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐)아미노)에틸 아크릴레이트**
- [0241] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 80℃에서 150 g의 에틸 아세테이트 중의 40.1 g의 비놀, 이어서 0.005 g의 테스모라피드 Z로 충전시켰다. 15.2 g 양의 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 (테스모두르 I, 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 제품, NCO 함량 >37.5%)를 강력 교반 하에 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이렇게 얻어진 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일{3-[(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐}아미노)메틸} 3,5,5-트리메틸시클로헥실}카르바메이트는 에틸 아세테이트 중에서 26.9%의 고형분을 가졌다.
- [0242] 59.1 g 양의, 상기 에틸 아세테이트 중의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일{3-[(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐}아미노)메틸} 3,5,5-트리메틸시클로헥실}카르바메이트의 용액을 공기 스트림 하에 80℃에서 적가된 5.6 g의 카렌즈AOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.
- [0243] **실시예 24:** **2-({(2'-((3-((2'-((2-(메타크릴로일옥시)에틸)카르바모일)옥시)-1,1'-비나프틸-2-일)옥시)카르보닐)아미노)메틸}-3,5,5-트리메틸시클로헥실)카르바모일)옥시}-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐)아미노)에틸 메타크릴레이트)**
- [0244] 59.1 g 양의, 에틸 아세테이트 중의 2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일{3-[(2'-히드록시-1,1'-비나프틸-2-일)옥시]카르보닐}아미노)메틸} 3,5,5-트리메틸시클로헥실}카르바메이트의 용액 (실시예 23 참조)을 공기 스트림 하에 80℃에서 적가된 6.2 g의 카렌즈MOI®와 혼합하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성

물을 무색 오일로서 수득하였다.

- [0245] **실시예 25: (6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0246] 유리 비커 내에서, 16.0 g의 2-나프톨, 22.5 g의 6-브로모-2-나프톨 및 1.5 g의 CuCl(OH)\*TMEDA (문헌 [Tetrahedron Letters 1994 (35), 7983-7984]에 기재된 바와 같이 제조됨)를 강력 혼합하고, 이어서 120 min 동안 100℃로 가열하였다. 얻어진 혼합물을 200 mL의 10% 암모니아 용액으로, 또한 200 mL의 물로 2회 세척하고, 건조시키고, 크로마토그래피로 정제하였다. 이로부터 21.2 g의 6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디올을 수득하였다.
- [0247] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 4.41 g의 6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디올을 0.015 g의 데스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.41 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0248] **실시예 26: (6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0249] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 4.23 g의 6-브로모-1,1'-비나프틸-2,2'-디올 (실시예 25에 기재된 바와 같이 제조됨)을 0.015 g의 데스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.59 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0250] **실시예 27: (6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0251] 유리 비커 내에서, 20.8 g의 2-나프톨, 22.2 g의 6-시아노-2-나프톨 및 1.5 g의 CuCl(OH)\*TMEDA (문헌 [Tetrahedron Letters 1994 (35), 7983-7984]에 기재된 바와 같이 제조됨)를 강력 혼합하고, 이어서 120 min 동안 100℃로 가열하였다. 얻어진 혼합물을 200 mL의 10% 암모니아 용액으로, 또한 200 mL의 물로 2회 세척하고, 건조시키고, 크로마토그래피로 정제하였다. 이로부터 4.80 g의 6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디올을 수득하였다.
- [0252] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 4.10 g의 6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디올을 0.015 g의 데스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.72 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0253] **실시예 28: (6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸아크릴레이트)**
- [0254] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 3.92 g의 6-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디올 (실시예 27에 기재된 바와 같이 제조됨)을 0.015 g의 데스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.90 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0255] **실시예 29: (6-브로모-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트**
- [0256] 유리 비커 내에서, 22.8 g의 6-브로모-2-나프톨, 15.8 g의 6-시아노-2-나프톨 및 1.4 g의 CuCl(OH)\*TMEDA (문헌 [Tetrahedron Letters 1994 (35), 7983-7984]에 기재된 바와 같이 제조됨)를 강력 혼합하고, 이어서 120 min 동안 100℃로 가열하였다. 얻어진 혼합물을 200 mL의 10% 암모니아 용액으로, 또한 200 mL의 물로 2회 세척하고, 건조시키고, 크로마토그래피로 정제하였다. 이로부터 4.70 g의 6'-브로모-2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸-6-카르보니트릴을 수득하였다.
- [0257] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 4.54 g의 6'-브로모-2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸-6-카르보니트릴을 0.015 g의 데스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.28 g의 카렌즈AOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80℃에서 교반하였다.

이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.

- [0258] **실시예 30: (6-브로모-6'-시아노-1,1'-비나프틸-2,2'-디일)비스(옥시카르보닐이미노에탄-2,1-디일) 비스(2-메틸 아크릴레이트)**
- [0259] 25 mL 에틸 아세테이트의 초기 충전물에 4.36 g의 6'-브로모-2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸-6-카르보닐트릴 (실시예 29에 기재된 바와 같이 제조됨)을 0.015 g의 테스모라피드 Z 및 0.01 g의 2,6-디tert-부틸-4-메틸페놀 과 함께 첨가하였다. 이어서, 3.46 g의 카렌즈MOI®를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 이어서, 회전 증발기 상에서 생성물로부터 에틸 아세테이트를 제거하였 다. 생성물을 무색 고체로서 수득하였다.
- [0260] **광중합체 배합물에 대한 추가 성분의 제조:**
- [0261] **폴리올 1의 제조:**
- [0262] 1 l 플라스크를 초기에 0.18 g의 틴 옥토에이트, 374.8 g의 ε-카프로락톤 및 374.8 g의 이관능성 폴리테트라히 드로푸란 폴리에테르 폴리올 (당량 500 g/mol OH)로 충전시키고, 이를 120°C로 가열하고, 고형분 (비-휘발성 구 성성분의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 이어서, 혼합물을 냉각시켰고, 생성 물을 왁스형 고체로서 수득하였다.
- [0263] **우레탄 아크릴레이트 (기록 단량체) 1: 2-({3-(메틸술팜닐)페닐}카르바모일)옥시)에틸 프로프-2-에노에이트의 제조**
- [0264] 100 ml 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 0.02 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.01 g의 테스모라피드 Z, 11.7 g의 3-(메틸티오)페닐 이소시아네이트 [28479-1-8]로 충전시키고, 혼합물을 60°C로 가열하였다. 이어서, 8.2 g 의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 여 전히 60°C에서 유지하였다. 그 후 이를 냉각시켰다. 생성물을 무색 액체로서 수득하였다.
- [0265] **첨가제 1 비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸)(2,2,4-트리메틸hexan-1,6-디일) 비스카르바메이트 의 제조**
- [0266] 50 ml 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 0.02 g의 테스모라피드 Z 및 3.6 g의 베스타나트 TMDI로 충전시키고, 혼합물 을 60°C로 가열하였다. 이어서, 11.9 g의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탄-1-올을 적가하고, 이 소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 여전히 60°C에서 유지하였다. 그 후 이를 냉각시 켰다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.
- [0267] **비교예 1 (기록 단량체): 포스포로티오일트리스(옥시벤젠-4,1-디일카르바모일옥시에탄-2,1-디일) 트리스아크릴 레이트의 제조**
- [0268] 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 초기에, 0.1 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.05 g의 디부틸틴 디라우레이트 및 213.07 g의, 에틸 아세테이트 중의 트리스(p-이소시아네이토펜) 티오포스페이트의 27% 용액 (테스모두르 ® RFE, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 제품)으로 충전시키고, 이를 60°C로 가열하였 다. 이어서, 42.37 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어 질 때까지 혼합물을 여전히 60°C에서 유지하였다. 그 후 이를 냉각시키고, 진공에서 에틸 아세테이트를 완전히 제거하였다. 생성물을 부분적 결정성 고체로서 수득하였다.
- [0269] **비교예 2 (기록 단량체): ((4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-2,1-디일] 비 스아크릴레이트 및 (4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-1,2-디일] 비스아크릴 레이트 및 유사 이성질체의 혼합물)의 제조:**
- [0270] 환류 응축기 및 교반기가 장착된 3-목 플라스크를 초기에, 430.2 g의 데나콜(Denacol) EX 142 (나가세-켄텍스 (Nagase-Chemtex, 일본)), 129.7 g의 아크릴산, 1.18 g의 트리페닐포스핀 및 0.006 g의 2,6-디tert-부틸-4-메 틸페놀로 충전시켰다. 추가로, 시스템을 60°C로 온도-조절하고, 공기의 느린 스트림을 여기로 통과시켰다. 이 어서, 반응 혼합물을 90°C에서 24시간 동안 교반하였다. 이로부터 0H가 = 157.8 mg KOH/g인 맑은 액체를 수득 하였다. 21.3 g의 이 중간체 및 5.2 g의 2,4- 및 2,6-톨루이덴 디이소시아네이트 (테스모두르 T80, 바이엘 머 티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠))의 혼합물을 초기에 환류 응축기 및 교반기가 장착된 3-목 플라스크에 충 전시켰다. 추가로, 시스템을 60°C로 온도-조절하고, 공기의 느린 스트림을 여기로 통과시켰다. 초기 발열반응

후, 생성물을 60℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이로부터 NCO = 0%인 맑은 무색 유리형 생성물을 수득하였다.

[0271] **홀로그래픽 특성의 측정을 위한 매체의 제조**

[0272] **실시에 매체 I**

[0273] 3.38 g의 폴리에올 성분 1을 2.00 g의 화학식 I에 따른 실시예 1, 2.00 g의 우레탄 아크릴레이트 2, 1.50 g의 첨가제 1, 0.10 g의 CGI 909, 0.026 g의 염료 1 및 0.35 g의 N-에틸피롤리돈과 60℃에서 혼합하여 맑은 용액을 수득하였다. 그 후 이를 30℃로 냉각시키고, 0.65 g의 데스모두르<sup>®</sup> N3900과 혼합하고, 혼합을 재개하였다. 마지막으로 그 후, 0.01 g의 폼레즈 UL 28을 혼합하고, 짧은 혼합을 재개하였다. 이어서, 얻어진 액체 물질을 유리판 상에 붓고, 그 위를 제2 유리판으로 덮었다. 이 시험편을 경화를 위해 실온에서 12시간 동안 두었다.

[0274] 실시예 매체 I 하에 기재된 바와 같이 실시예 매체 II 내지 IX를 제조하였다. 표 1에 나열된 바와 같이, 실시예 1을 동일한 중량 비율의 특정 행에 제시된 실시예로 대체하였다.

[0275] **비교예 매체 V-I**

[0276] 3.38 g의 폴리에올 성분 1을 2.00 g의 비교예 1, 2.00 g의 우레탄 아크릴레이트 1, 1.50 g의 첨가제 1, 0.10 g의 CGI 909, 0.010 g의 염료 1 및 0.35 g의 N-에틸피롤리돈과 60℃에서 혼합하여 맑은 용액을 수득하였다. 그 후 이를 30℃로 냉각시키고, 0.65 g의 데스모두르<sup>®</sup> N3900과 혼합하고, 혼합을 재개하였다. 마지막으로 그 후, 0.01 g의 폼레즈 UL 28을 혼합하고, 짧은 혼합을 재개하였다. 이어서, 얻어진 액체 물질을 유리판 상에 붓고, 그 위를 제2 유리판으로 덮었다. 이 시험편을 경화를 위해 실온에서 12시간 동안 두었다.

[0277] **비교예 매체 V-II**

[0278] 3.38 g의 폴리에올 성분 1을 2.00 g의 비교예 2, 2.00 g의 우레탄 아크릴레이트 1, 1.50 g의 첨가제 1, 0.10 g의 CGI 909, 0.010 g의 염료 1 및 0.35 g의 N-에틸피롤리돈과 60℃에서 혼합하여 맑은 용액을 수득하였다. 그 후 이를 30℃로 냉각시키고, 0.65 g의 데스모두르<sup>®</sup> N3900과 혼합하고, 혼합을 재개하였다. 마지막으로 그 후, 0.01 g의 폼레즈 UL 28을 혼합하고, 짧은 혼합을 재개하였다. 이어서, 얻어진 액체 물질을 유리판 상에 붓고, 그 위를 제2 유리판으로 덮었다. 이 시험편을 경화를 위해 실온에서 12시간 동안 두었다.

[0279] **필름 코팅 시스템 상의 홀로그래픽 매체의 제조**

[0280] 상기에 기재된 방법에 의해 홀로그래픽 노출된 광중합체에서 굴절률 변조  $\Delta n$ 의 가장 정확한 측정을 달성하기 위해, 회절 효율을 완전히는 아니지만 100%에 가깝게 포화시켰다. 회절 효율 DE는 광중합체의  $\Delta n$ 과 층 두께 d의 곱에 의존한다. 따라서, 매우 높은 굴절률 차  $\Delta n$ 을 갖는 여기서 얻어진 매우 밝은 홀로그램은 매우 얇은 두께 d를 갖는 시험편의 제조를 필요로 한다. 이를 위해, 선택된 실시예 (실시예 3)를 연속 코팅 시스템에서 광중합체로 가공하였다.

[0281] 도 3은, 하기 구성요소 부분을 특징으로 하는, 사용된 코팅 시스템에 대한 개략적 셋업을 나타낸다:

[0282] 1a, b 보존 저장 용기

[0283] 2a, b 계량 유닛

[0284] 3a, b 진공 탈기 유닛

[0285] 4a, b 필터

[0286] 5 정적 혼합기

[0287] 6 코팅 유닛

[0288] 7 순환 공기 건조기

[0289] 8 캐리어 기관

[0290] 9 커버링 층

[0291] 광중합체 배합물을 제조하기 위해, 교반 용기 내의 45.7 g의 폴리에올 1을 290.0 g의 에틸 아세테이트, 20.0 g의 실시예 1, 60.0 g의 우레탄-아크릴레이트 1, 60.0 g의 첨가제 1, 0.10 g의 폼레즈 UL 28, 1.80 g의 BYK<sup>®</sup> 310

및 0.52 g의 염료 1과 점진적으로 혼합하여 맑은 용액을 수득하였다. 이 혼합물을 코팅 시스템의 보존 저장 용기(1a)로 도입하였다. 제2 보존 저장 용기(1b)를 별도로 제조된 3.0 g의 CGI 909, 8.87의 테스모두르 N 3900 및 2.22 g의 부틸 아세테이트의 맑은 혼합물로 충전시켰다. 이어서, 두 성분을 각각 16.3:1 (보존 저장 용기 1a:1b)의 비율로 계량 유닛(2a 및 2b)에 의해 탈기를 위해 진공 탈기 유닛(3a 및 3b)으로 공급하였다. 이어서, 이로부터, 이들을 각각 필터(4a 및 4b)를 통해 정적 혼합기(5) 내로 통과시키고, 여기서 성분들을 혼합하여 광중합체 배합물을 얻었다. 이어서, 얻어진 액체 물질을 광 차단 하에 코팅 유닛(6)으로 전달하였다.

[0292] 이 경우에 코팅 유닛(6)은 관련 기술 분야의 통상의 기술자에게 공지된 슬롯 다이였다. 그러나, 다르게는, 닥터 블레이드 시스템 또는 롤러 적용 시스템이 또한 사용될 수 있다. 코팅 유닛(6)의 보조 하에, 광중합체 배합물을 20°C의 가공 온도에서 36  $\mu\text{m}$ -두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 형태로 캐리어 기관(8)으로 적용하고, 80°C의 가공 온도에서 5.8분 동안 공기 순환 건조기(7)에서 건조시켰다. 이로부터 필름 형태의 매체를 얻었고, 이어서 여기에 커버링 층(9)으로서 40  $\mu\text{m}$ -두께의 폴리에틸렌 필름을 제공하고 권취하였다.

[0293] 필름에서 달성된 층 두께는 6  $\mu\text{m}$  내지 8  $\mu\text{m}$ 였다.

[0294] **홀로그래픽 시험:**

[0295] 상기와 같이 얻어진 매체를, 상기에 기재된 방식으로 도 1에 따른 측정 배열을 사용하여 이들의 홀로그래픽 특성에 대해 시험하였다. 36  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 고정된 선량에서  $\Delta n$ 에 대해 하기 측정치를 얻었다:

[0296] <표 1> 선택 실시예의 홀로그래픽 평가

실시예 매체	화학식 I에 따른 실시예	$\Delta n$
I	1	0.043
II	3	0.050
III	4	0.051
IV	6	0.050
V	7	0.040
VI	8	0.040
VII	19	0.038
VIII	20	0.037
IX	22	0.038
X	3	0.060

[0297]

[0298] <표 2> 선택 비교예 매체의 홀로그래픽 평가

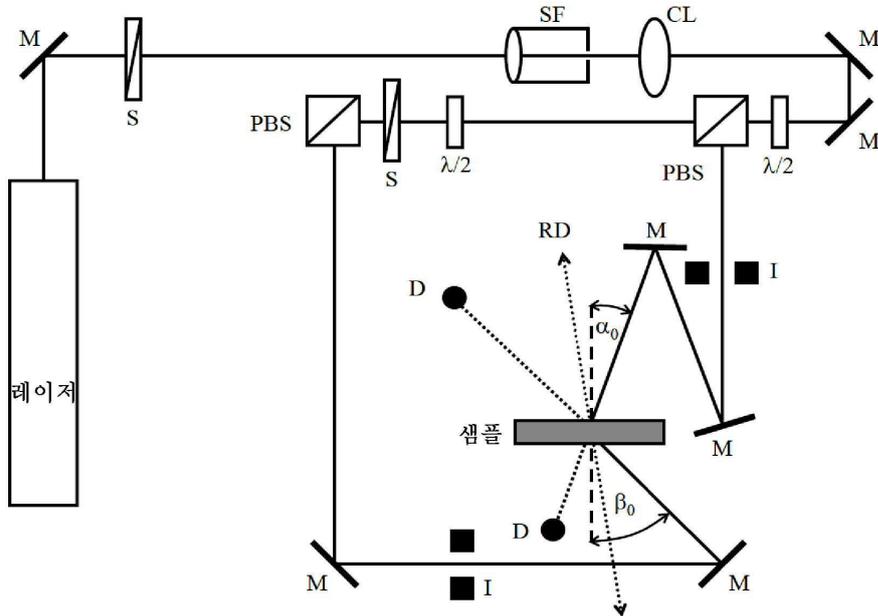
비교예 매체	$\Delta n$
V-I	0.035
V-II	0.035

[0299]

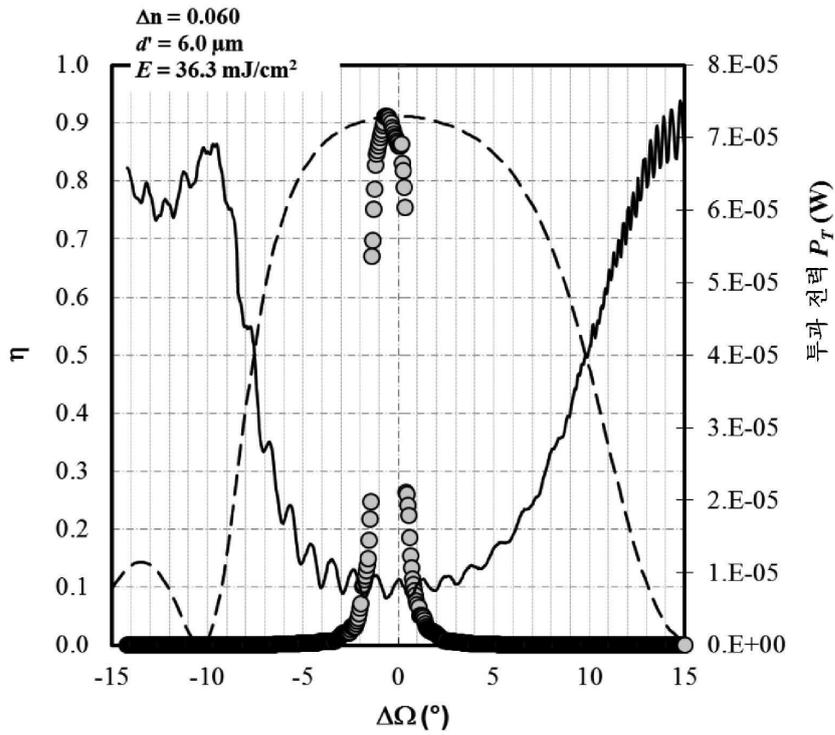
[0300] 매체 I 내지 IX에 대해 확인된 값은, 광중합체 배합물에 사용된 본 발명의 화학식 I의 화합물이 매우 높은 굴절률 변조  $\Delta n$ 를 갖는 홀로그래픽 매체에서 매우 유용함을 보여준다. 비교예 매체 V-1 및 V-2는 임의의 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물을 함유하지 않으며, 홀로그래픽 매체에서 보다 낮은  $\Delta n$  값을 갖는다. 실시예 매체 X는, 사용된 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물이 매우 높은 굴절률 변조  $\Delta n$ 를 가짐을 보여준다.

도면

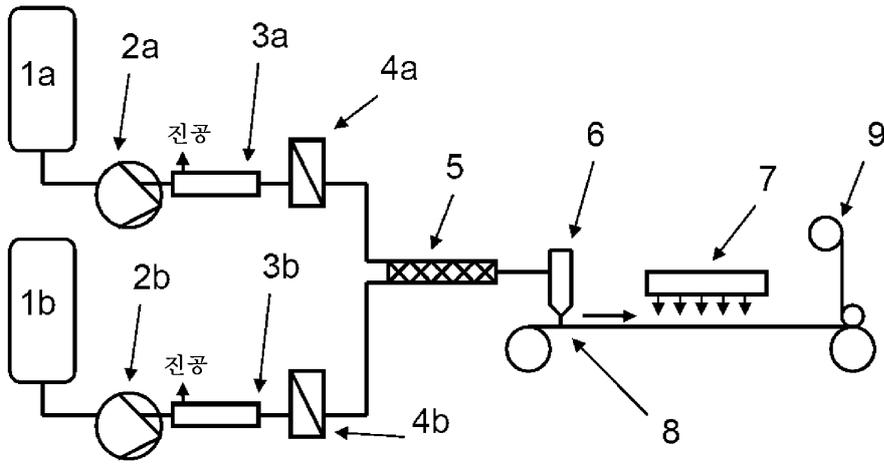
도면1



도면2



도면3



(물-투-물 방법으로서) 사용된 연속 필름-코팅 시스템의 개략적 구성