



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월23일

(11) 등록번호 10-1767280

(24) 등록일자 2017년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 271/30 (2006.01) C07C 323/43 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)

G03F 7/035 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7011380

(22) 출원일자(국제) 2010년11월02일

심사청구일자 2015년10월30일

(85) 번역문제출일자 2012년05월02일

(65) 공개번호 10-2012-0099426

(43) 공개일자 2012년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066633

(87) 국제공개번호 WO 2011/054818

국제공개일자 2011년05월12일

(30) 우선권주장

09013763.9 2009년11월03일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US04420306 A\*

EP0684222 A

EP0134861 A

JP57038750 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코베스트로 도이칠란드 아게

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자

ække, 토마스

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎄 16

브루더, 프리드리히-칼

독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 신규한 비결정화 메타크릴레이트, 그의 제조 및 용도

**(57) 요 약**

본 발명은 신규한 비결정화 메타크릴레이트 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 본 발명의 메타크릴레이트를 포함하는 광중합체 배합물뿐 아니라, 홀로그래픽 매체를 제조하기 위한 상기 광중합체 배합물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**바이저, 마크-스테판**

독일 51379 레버쿠젠 뮌츠스트라쎄 5

**뮐레, 토마스**

독일 51381 레버쿠젠 노이엔кам프 60

---

**회넬, 데니스**

독일 53909 첼피히-비흐테리히 인 데르 헐레 20

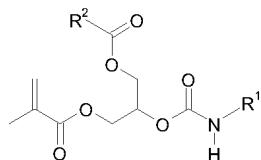
## 명세서

### 청구범위

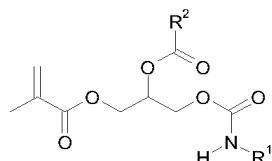
#### 청구항 1

하기 화학식 I 또는 화학식 II에서  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 치환된 페닐 라디칼, 치환된 나프틸 라디칼 또는 비치환된 나프틸 라디칼이고, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 티오에테르 기, 페닐 기 또는 할로겐 원자로 치환된 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 메타크릴레이트.

<화학식 I>



<화학식 II>



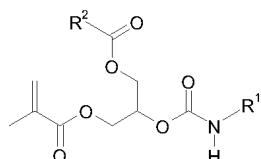
#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 6 내지 24개의 C 원자, 0 내지 5개의 S 원자 및 0 내지 5개의 할로겐 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 메타크릴레이트.

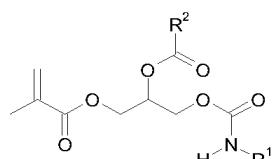
#### 청구항 3

하기 화학식 I 또는 화학식 II에서  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 치환된 페닐 라디칼, 치환된 나프틸 라디칼 또는 비치환된 나프틸 라디칼이고, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 티오에테르 기, 페닐 기 또는 할로겐 원자로 치환된 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 I 및 화학식 II의 메타크릴레이트 중 둘 이상을 포함하는 혼합물.

<화학식 I>



<화학식 II>



#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 나프틸, 3-메틸티오페닐, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-브로모페닐인 것을 특징으로 하는 메타크릴레이트.

**청구항 5**

단계 1로 20°C 내지 180°C의 온도에서 촉매의 존재 하에서 방향족 산  $R^2\text{-COOH}$ 를 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시킨 후,

단계 2로 20°C 내지 180°C의 온도에서 촉매의 존재 하에서 단계 1의 생성물을 방향족 이소시아네이트  $R^1\text{-NCO}$ 와 반응시키는 것을 특징으로 하며,

상기  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 치환된 페닐 라디칼, 치환된 나프틸 라디칼 또는 비치환된 나프틸 라디칼이고, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 티오에테르 기, 페닐 기 또는 할로겐 원자로 치환된 것인, 제1항에 따른 메타크릴레이트의 제조 방법.

**청구항 6**

기록 단량체가 제1항 또는 제2항에 따른 메타크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하는 광중합체 배합물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 광개시제가 음이온성, 양이온성 또는 중성 염료 및 공개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

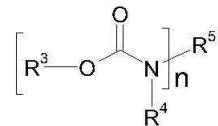
**청구항 9**

제6항에 있어서, 우레탄을 가소제로서 더 함유하는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 우레탄이 하기 화학식 III을 갖는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

<화학식 III>



상기 식에서,  $n \geq 1$  및  $n \leq 8$ 이고,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 는 수소 또는 독립적으로, 비치환되거나 또는 플루오린 원자로 치환될 수 있는 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이다.

**청구항 11**

제6항에 있어서, 기록 단량체가 다관능성 기록 단량체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 우레탄이 1개 이상의 플루오린 원자에 의하여 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

**청구항 13**

제6항에 있어서, 홀로그래픽 매체의 제조를 위해 사용되는 광중합체 배합물.

**청구항 14**

제10항에 있어서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  중 1종 이상은 1개 이상의 플루오린 원자로 치환되는 것을 특징으로 하는 광중합체

배합물.

### 청구항 15

제14항에 있어서,  $R^3$ 이 1개 이상의 플루오린 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

### 청구항 16

제11항에 있어서, 다관능성 기록 단량체가 다관능성 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

### 청구항 17

제13항에 있어서, 홀로그래픽 매체가 인-라인 (in-line) 홀로그램, 비축 (off-axis) 홀로그램, 완전 구경 전사 (full aperture transfer) 홀로그램, 백색광 투과형 홀로그램, 데니슈크 (Denisyuk) 홀로그램, 비축 반사형 홀로그램, 측면 발광 (edge-lit) 홀로그램 또는 홀로그래픽 스테레오로그램인 것을 특징으로 하는 광중합체 배합물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 비결정화 메타크릴레이트 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 본 발명에 따른 메타크릴레이트를 포함하는 광중합체 배합물 및 홀로그래픽 매체의 제조를 위한 광중합체 배합물의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

광중합체는 2종의 간섭성 광원의 중첩에 의하여 노출되어 일반적으로 굴절율의 국부적 변화에 의하여 물질에 기록을 가능케 하는 광중합체에서 3차원 구조를 형성할 수 있는 물질이다. 이와 같은 구조는 홀로그램으로 지칭되며, 이는 또한 굴절 광학 소자로서 기록될 수 있다. 이와 같은 홀로그램에 의하여 수행되는 광학적 기능은 특이적인 노출에 의존한다.

[0003]

WO 2008/125199 A1에는 폴리우레탄계 매트릭스 중합체, 아크릴레이트계 기록 단량체 및 광개시제를 함유하는 광중합체 배합물이 기재되어 있다. 경화된 상태에서, 기록 단량체 및 광개시제는 폴리우레탄 매트릭스에 공간 등방성 분포로 배립된다.

[0004]

상기 PCT 출원에 기재된 아크릴레이트 기록 단량체는 용매 제거를 위한 최종 중류 단계를 불가피하게 필요로 하므로 제조가 복잡하게 된다. 이는 또한 아크릴레이트의 중합이 그로 인하여 발생할 수 있어서 문제가 된다.

### 발명의 내용

[0005]

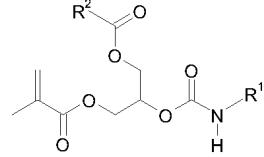
본 발명은 쉽게 얻을 수 있으며, 결정화 경향이 없으며, 폴리우레탄 망상구조에 용이하게 가용성인 메타크릴레이트를 제공하는 것을 목적으로 한다. 나아가, 이는 용이하게 중합될 수 있어야 하며, 상응하는 광중합체 배합물에서의 홀로그램의 기록을 가능하게 할 수 있어야 하며, 특히 복잡한 워크-업 절차가 그의 제조에서 필요하지 않아야 한다.

[0006]

이러한 목적은 하기 화학식 I 또는 화학식 II의 메타크릴레이트 및 그의 혼합물에 의하여 달성된다.

[0007]

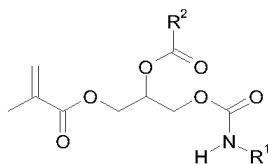
<화학식 I>



[0008]

[0009]

&lt;화학식 II&gt;



[0010]

상기 식에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 치환된 페닐 라디칼, 치환된 및/또는 비치환된 나프틸 라디칼이다.

[0011]

 $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 6 내지 24개의 C 원자, 0 내지 5개의 S 원자 및 0 내지 5개의 할로겐 원자를 포함할 수 있는 것이 바람직하다.

[0012]

바람직한 실시양태에 의하면,  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 티오에테르 기, 페닐 기 및/또는 할로겐 원자로 치환될 수 있다.

[0013]

 $R^1$  및/또는  $R^2$ 가 나프틸, 3-메틸티오페닐, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-브로모페닐인 경우 매우 특히 바람직하다.

[0014]

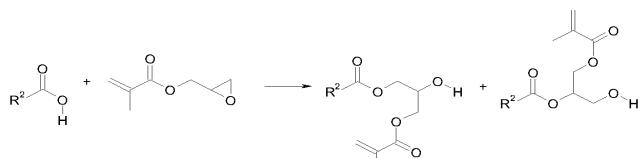
나아가, 본 발명은 방향족 산  $R^2$ -COOH을 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시킨 후, 생성물을 방향족 이소시아네이트  $R^1$ -NCO와 반응시키는 본 발명에 따른 메타크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[0015]

본 발명에 따른 메타크릴레이트의 제조는 2-단계 합성으로 실시된다. 제1의 반응에서, 산  $R^2$ -COOH을 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시키는데, 2종의 알콜의 혼합물이 하기의 반응식 1에 따라 형성된다.

[0016]

&lt;반응식 1&gt;



[0017]

이 반응은 통상적으로 20°C 내지 180°C, 바람직하게는 40°C 내지 120°C, 특히 바람직하게는 50°C 내지 100°C에서 실시된다. 글리시딜 메타크릴레이트 및 촉매를 초기에 투입하고, 산을 일부분씩 나누어 첨가한다. 제한된 용해도로 인하여, 산 첨가는 배치의 교반 가능성에 의하여 결정된다. 반응의 진행은 산의 용해에 의하여 나타난다. 반응 과정은 에폭시드 함량의 변화에 기초하여 모니터한다. 여기서  $^1$ H-NMR 분광학이 검출 방법으로서 특히 적절하다.

[0018]

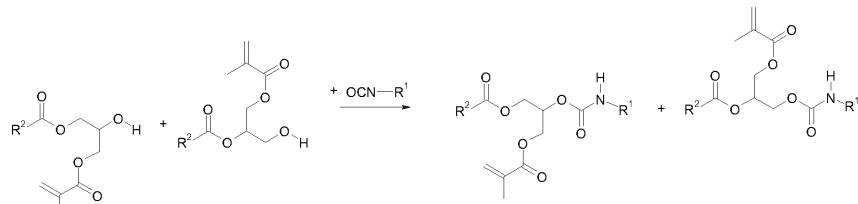
반응 시간은 수시간 내지 수일 범위일 수 있다. 촉매는 반응을 효율적으로 촉진시킨다. 상이한 부류의 물질을 촉매로서 사용할 수 있으며, 예를 들면 브뢴스테드 산, 예컨대 인산, 아인산, 황산; 루이스 산, 예컨대 아세트 산아연, 아연 세틸아세토네이트, 티타늄(IV) 메톡시드, 테트라카스(디메틸아미노)지르코늄, 루이스 염기, 예컨대 2-메틸이미다졸, 디메틸아미노페리딘, 보란 피리딘 착체, 트리스(디메틸아미노)보란, 트리페닐포스핀, 트리스(o-톨릴)포스핀, 염화콜린, 트리스(4-디메틸렌아미노페닐)포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 1,4,5,6-테트라히드로페리미딘, 디아자비시클로운데칸 (DABCO) 및 기타 아민, 암모늄 또는 포스포늄 염, 예를 들면 테트라에틸암모늄 트리플루오로아세테이트, 브롬화테트라부틸포스포늄, 브롬화벤질트리메틸암모늄, 염화벤질트리메틸암모늄, 염화테트라부틸포스포늄 및 또한 테트라카스(디메틸아미노)실란을 들 수 있다. 통상적으로, 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 중량%의 촉매를 사용한다. 트리페닐포스핀을 사용하는 것이 바람직하다.

[0019]

제2의 반응 단계에서, 알콜 혼합물을 하기 반응식 2에 따라 모노이소시아네이트  $R^1$ -NCO로 우레탄화하여 메타크릴레이트 혼합물을 생성한다:

[0022]

&lt;반응식 2&gt;



[0023]

[0024]

우레탄화는 통상적으로 20°C 내지 180°C, 바람직하게는 40°C 내지 120°C, 특히 바람직하게는 50°C 내지 100°C에서 실시된다. 알콜은 초기에 제1의 단계의 생성물로서 임의로 촉매와 함께 투입되고, 이어서 이소시아네이트가 적가된다.

[0025]

반응은 NCO 함량이 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만이 될 때 완료된다. NCO 함량은 IR 분광학 또는 적정에 의하여 결정될 수 있다.

[0026]

당업자에게 공지된 통상의 방법에 의하여 이성질체 혼합물을 분리할 수 있다. 이러한 목적으로 정제용 컬럼 크로마토그래피가 적절하다. 분리는 제1의 단계 이후에 또는 제2의 단계 이후에 실시될 수 있다.

[0027]

또한, 추가로 이소시아네이트를 투입한 후, 알콜을 적가할 수 있다. 바람직한 첨가 방법은 특정한 경우에서 취급에 의하여 및 출발 물질의 정도에 의하여 영향을 받는다.

[0028]

반응식 2의 반응에 사용될 수 있는 촉매는 금속 주석, 아연, 철, 비스무트, 몰리브데늄, 코발트, 칼슘, 마그네슘 및 지르코늄의 금속 화합물 및 아민을 들 수 있다. 옥탄산주석, 옥탄산아연, 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디카르복실레이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 염화철(II), 염화아연, 테트라알킬암모늄 수산화물, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콜레이트, 10 내지 20개의 탄소 원자 및 임의로 OH 측쇄기를 갖는 장쇄지방산의 알칼리 금속 염, 옥탄산납 또는 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, 디시클로헥실메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸 에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, N-메틸- 또는 N-에틸모르풀린, N,N'-디모르풀리노디에틸 에테르 (DMDEE), N-시클로헥실모르풀린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산-1,6-디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸피페라진, N-디메틸아미노에틸피페리딘, 1,2-디메틸이미다졸, N-히드록시프로필이미다졸, 1-아자비시클로[2.2.0]옥탄, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (맵코(Dabco)) 또는 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸-디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올 또는 N-트리스(디알킬아미노알킬)헥사히드로트리아진, 예를 들면 N,N',N-트리스(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-페리미도(1,2-a)페리미딘이 바람직하다.

[0029]

여기서 특히 바람직한 촉매로는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디카르복실레이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-페리미도(1,2-a)페리미딘을 들 수 있다.

[0030]

합성중에, 일반적으로 원치 않는 중합을 방지하기 위하여 공기를 통과시킨다. 이러한 절차 도중에, 충분한 폐놀, 예를 들면 p-메톡시페놀 또는 이오놀이 존재하도록 해야 하며, 0.001 내지 0.1 중량%의 양이 충분하다. 그러나, 또한 이하에 추가로 상세하게 기재되는 기타의 자유 라디칼 안정화제를 사용할 수 있다.

[0031]

이소시아네이트 R<sup>1</sup>-NCO는 모노이소시아네이트를 포함하며, R<sup>1</sup>은 전술한 의미를 가질 수 있다. 이성질체 메틸티오페닐 이소시아네이트, 예컨대 2-메틸티오페닐 이소시아네이트, 3-메틸티오페닐 이소시아네이트, 4-메틸티오페닐 이소시아네이트, 비스-, 트리스-, 테트라- 및 펜타(메틸티오)페닐 이소시아네이트, 에틸티오페닐 이소시아네이트, n-프로필티오페닐 이소시아네이트, 이소프로필티오페닐 이소시아네이트, 부틸티오페닐 이소시아네이트, 페닐티오페닐 이소시아네이트, 비스(페닐티오)페닐 이소시아네이트, 나프틸티오페닐 이소시아네이트, 비페닐 이소시아네이트, 예컨대 2-비페닐 이소시아네이트, 3-비페닐 이소시아네이트 및 4-비페닐 이소시아네이트, 트리페닐 이소시아네이트, 클로로페닐 이소시아네이트, 디클로로페닐 이소시아네이트, 예컨대 3,4-디클로로페닐 이소시아네이트, 트리-, 테트라- 및 펜타클로로페닐 이소시아네이트 및 그의 혼합물, 브로모페닐 이소시아네이트, 디-, 트리-, 테트라- 및 펜타브로모페닐 이소시아네이트 및 그의 혼합물이 특히 적절하다. 페닐 이소시아네이트상에서의 혼합된 치환기, 예를 들면 클로로브로모페닐 이소시아네이트, 브로모(메틸티오)페닐

이소시아네이트, 메틸티오(페닐)페닐 이소시아네이트 및 유사체도 또한 가능하다.

- [0032] 치환 또는 비치환된 나프틸 이소시아네이트, 예컨대 나프틸 이소시아네이트, 페닐나프틸 이소시아네이트, 티오메틸나프틸 이소시아네이트, 티오에틸나프틸 이소시아네이트, 티오프로필나프틸 이소시아네이트, 브로모나프틸 이소시아네이트, 클로로나프틸 이소시아네이트 및, 다중치환된 나프틸 이소시아네이트 및 혼합된 치환기인 것도 마찬가지로 적절하다.
- [0033] 이성질체 비페닐 이소시아네이트, 나프틸 이소시아네이트, 이성질체 메틸티오페닐 이소시아네이트, 브로모페닐 이소시아네이트, 3,4-디클로로페닐 이소시아네이트가 바람직하다.
- [0034] 2-비페닐 이소시아네이트, 3-비페닐 이소시아네이트 및 4-비페닐 이소시아네이트, 3-메틸티오페닐 이소시아네이트 및 나프틸 이소시아네이트가 특히 바람직하다.
- [0035] 적절한 산  $R^2\text{-COOH}$ 는 특히 방향족 산이며, 치환된 벤조산 또는 치환 또는 비치환된 나프틸산일 수 있다. 화학식  $R^2\text{-COOH}$ 에서,  $R^2$ 는 전술한 의미를 가질 수 있다.
- [0036] 페닐벤조산, 예컨대 2-, 3- 및 4-페닐벤조산 및 이성질체 비스- 및 트리스-(페닐)벤조산, 이성질체 나프틸벤조산, 클로로벤조산, 디클로로벤조산, 트리클로로벤조산, 테트라클로로벤조산, 펜타클로로벤조산, 이성질체 브로모벤조산, 디브로모벤조산, 트리브로모벤조산, 테트ラ브로모벤조산, 펜타브로모벤조산, 메틸티오페닐벤조산, 2-메틸티오페닐벤조산, 3-메틸티오벤조산, 4-메틸티오벤조산, 비스-, 트리스-, 테트라- 및 펜타(메틸티오)벤조산, 에틸티오벤조산, n-프로필티오벤조산, 이소프로필티오벤조산, 부틸티오벤조산, 페닐티오벤조산, 비스(페닐티오)벤조산, 나프틸티오벤조산을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0037] 2-, 3- 및 4-페닐벤조산, 이성질체 나프토산, 이성질체 클로로벤조산, 이성질체 브로모벤조산, 이성질체 메틸티오벤조산이 특히 바람직하다.
- [0038] 2-, 3- 및 4-페닐벤조산, 2-브로모벤조산 및 1-나프토산이 매우 특히 바람직하다.
- [0039] 추가로, 본 발명은 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하며, 기록 단량체가 본 발명에 따른 메타크릴레이트를 포함하는 광중합체 배합물에 관한 것이다.
- [0040] 적절한 매트릭스 중합체는 무정형 열가소성 물질, 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 또는 기타의 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트의 공중합체 및 아크릴산; 폴리비닐 아세테이트 및 그의 부분 가수분해된 유도체, 예컨대 폴리비닐 알콜, 젤라틴, 셀룰로스 에스테르 및 셀룰로스 에테르, 예컨대 셀룰로스 아세토부티레이트 및 폴리에틸렌 옥시드를 들 수 있다. 매트릭스 중합체가 특히 바람직한 폴리우레탄이다.
- [0041] 나아가, 관능성 결합제 및 가교제에 기초한 매트릭스 중합체도 또한 적절하다. 이를 위하여 2-성분 에폭시 시스템 및 우레탄 시스템을 사용할 수 있으며, 2-성분 우레탄 시스템이 바람직하다. 우레탄 가교를 사용하기 위하여는, 폴리이소시아네이트 가교제 및 히드록시- 또는 아민-관능성 결합제(수지)가 필요하다.
- [0042] 폴리이소시아네이트 가교제의 적절한 화합물로는 당업자에게 그 자체로서 공지된 모든 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 아르지방족 디- 및 트리이소시아네이트이며, 이들이 포스젠화 또는 무-포스겐 공정에 의하여 얻어지는지의 여부는 중요하지 않다. 또한, 당업자에게 그 자체로서 공지된 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체성 디- 및/또는 트리이소시아네이트의 고분자량 2차 생성물 (올리고- 및 폴리이소시아네이트)도 또한 각각의 경우에서 개별적으로 또는 서로의 임의의 목적하는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0043] 단량체성 디- 또는 트리이소시아네이트, 예컨대 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 1,8-디이소시아나토-4-(이소시아나토메틸)옥탄, 이소시아나토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (TIN), 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트가 적절하다. 마찬가지로, 이소시아누레이트 및/또는 이미노옥사디아진트리온 구조를 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 삼량체도 또한 적절하다.
- [0044] 전술한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트를 과량으로 히드록시- 또는 아미노-관능성 화합물과 반응시켜 그 자체로서 공지된 방식으로 얻을 수 있는 바와 같은 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛 구조를 갖는 이소시아네이트-관능성 예비중합체의 사용도 또한 가능하다. 임의의 전환되지 않은 출발 이소시아네이트는 추후에 제거되어 단량체 함량이 낮은 생성물을 얻을 수 있다. 폴리우레탄 화학으로부터 당업자에게 그 자체로서 공지된 촉매의

사용은 예비중합체의 형성을 촉진시키는데 유용할 수 있다.

[0045] 각각의 경우에서 개별적으로 또는 임의의 목적하는 서로의 혼합물로서 사용되는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체성 디이소시아네이트로부터 유래하는 올리고- 및 폴리이소시아네이트가 바람직하게는 적절하다.

[0046] 각각의 경우에서 개별적으로 또는 임의의 목적하는 서로의 혼합물로서 사용되는 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 지방족 디이소시아네이트의 올리고- 및 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다.

[0047] 적절한 히드록시- 또는 아민-관능성 결합체 (수지)는 수평균 분자량이 500 내지 13,000 g/mol, 바람직하게는 700 내지 8,500 g/mol 범위 내인 디- 또는 폴리올 및/또는 -아민이다.

[0048] 이 목적으로 바람직한 수지는 평균 관능가가 1.5 내지 3.5, 바람직하게는 1.8 내지 3.2, 특히 바람직하게는 1.9 내지 3.1이다.

[0049] 전술한 유형의 상기 폴리올은 예를 들면 지방족, 시클로지방족 및/또는 방향족 디-, 트리- 및/또는 폴리카르복실산에 기초한 폴리에스테르 알콜과 디-, 트리- 및/또는 다관능성 알콜 및 락톤계 폴리에스테르 알콜을 들 수 있다.

[0050] 분자량이 바람직하게는 500 내지 4,000 g/mol, 특히 바람직하게는 650 내지 2,500 g/mol인 바람직한 폴리에스테르 알콜은 예를 들면 아디프산과 헥산디올, 부탄디올 또는 네오펜틸 글리콜 또는 상기 디올의 혼합물과의 반응 생성물이다.

[0051] 시클릭 에테르의 중합에 의하여 또는 알킬렌 옥시드와 출발 물질 분자의 반응에 의하여 얻을 수 있는 폴리에테르 폴리올이 또한 적절하다.

[0052] 수평균 분자량이 500 내지 13,000 g/mol인 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 글리콜 및 추가로 수평균 분자량이 500 내지 8,000 g/mol, 바람직하게는 650 내지 3,000 g/mol인 폴리테트라히드로푸란을 예로서 들 수 있다.

[0053] 바람직한 폴리에테르폴리올은 폴리프로필렌 함량이 70% 이상이고, 관능가가 1.9 내지 3.1인 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜이다.

[0054] 폴리에테르 폴리올을 락톤과 반응시켜 얻을 수 있는 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올이 또한 적절하다.

[0055] 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올이 바람직하며, 수평균 분자량이 200 내지 2,000 g/mol인 폴리테트라히드로푸란 및  $\epsilon$ -카프로락톤에 기초한 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올이 특히 바람직하며, 이를 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올은 수평균 분자량이 1,000 내지 8,000 g/mol이다.

[0056] 디올 또는 락톤-개질된 디올 또는 비스페놀, 예를 들면 비스페놀 A와 포스겐 또는 탄산 디에스테르, 예컨대 디페닐 카르보네이트 또는 디메틸 카르보네이트를 반응시켜 얻을 수 있는 히드록실 말단 폴리카르보네이트도 또한 적절하다.

[0057] 수평균 분자량이 500 내지 8,000 g/mol인 1,6-헥산디올의 중합체성 카르보네이트, 1 내지 0.1의 몰비의 1,6-헥산디올과  $\epsilon$ -카프로락톤의 반응 생성물의 카르보네이트를 예로서 들 수 있다. 바람직한 카르보네이트는 수평균 분자량이 650 내지 3,000 g/mol이며 1,6-헥산디올에 기초한 전술한 폴리카르보네이트디올 및/또는 1 내지 0.33의 몰비의 1,6-헥산디올과  $\epsilon$ -카프로락톤의 반응 생성물의 카르보네이트이다.

[0058] 히드록실 말단 폴리아미드 알콜 및 히드록실 말단 폴리아크릴레이트디올, 예를 들면 테고머(Tegomer)<sup>®</sup> BD 1000 (독일 에센에 소재하는 테고 게엠베하(Tego GmbH))을 또한 사용할 수 있다.

[0059] 폴리프로필렌 함량이 70% 이상이고 관능가가 1.9 내지 2.5인 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜 및, 수평균 분자량이 400 내지 1,400 g/mol인 폴리테트라히드로푸란 및  $\epsilon$ -카프로락톤에 기초한 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올이 특히 바람직하며, 상기 폴리에스테르-폴리에테르-폴리에스테르 블록 폴리올은 수평균 분자량이 1,500 내지 4,000 g/mol이다.

[0060] 광개시체는 일반적으로 화학 방사선에 의하여 활성화될 수 있으며 상응하는 중합성 기의 중합을 개시하는 개시

제이다. 광개시제는 그 자체로 공지되어 있는 시판 화합물이며, 단분자 (유형 I) 및 이분자 (유형 II) 개시제로 구분된다. 나아가, 이들 개시제는 그의 화학적 성질에 의존하여 전술한 중합의 자유 라디칼, 음이온성 (또는) 양이온성 (또는 혼합된) 형태에 사용된다. 광개시제는 바람직하게는 음이온성, 양이온성 또는 중성 염료 및 공개시제를 포함할 수 있다.

[0061] 자유 라디칼 광중합을 위한 (유형 I) 시스템은 예를 들면 방향족 케톤 화합물, 예를 들면 3급 아민과 조합된 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미힐러(Michlers) 케톤), 안트론 및 할로겐화 벤조페논 또는 상기 유형의 혼합물을 들 수 있다. (유형 II) 개시제, 예컨대 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥시드, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스아실로포스핀 옥시드, 페닐글리옥실산 에스테르, 캄포르퀴논, 알파-아미노알킬페논, 알파-, 알파-디알콕시아세토페논, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심), 상이하게 치환된 헥스아릴비스이미다졸 (HABI)이며, 적절한 공개시제, 예컨대 머캅토벤즈옥사졸 및 알파-히드록시알킬페논이 또한 적절하다. EP-A 0223587에 기재된 암모늄 아릴보레이트 및 하나 이상의 염료의 혼합물로 이루어진 광개시제 시스템을 또한 광개시제로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸부틸보레이트, 테트라메틸암모늄 트리페닐벤질보레이트, 테트라(n-헥실)암모늄 (sec-부틸)트리페닐보레이트, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 디펜틸디페닐보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트가 암모늄 아릴보레이트로서 적절하다. 적절한 염료로는 예를 들면 뉴 메틸렌 블루, 티오닌, 베이직 엘로우, 피나시놀 클로라이드, 로다민 6G, 갈로시아닌, 에틸 바이올렛, 빅토리아 블루 R, 셀레스틴 블루, 퀴날딘 레드, 크리스탈 바이올렛, 브릴리언트 그린, 아스트라존 오렌지 G, 대로우 레드, 피로닌 Y, 베이직 레드 29, 페릴륨 I, 사프라닌 O, 시아닌 및 메틸렌 블루, 아주르 A (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998)를 들 수 있다.

[0062] 음이온성 중합에 사용되는 광개시제는 일반적으로 (유형 I) 시스템이며, 1주기의 전이 금속 촉매로부터 유래한다. 여기에는 크로뮴 염, 예를 들면 트랜스-Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub> (Kutal et al., *Macromolecules* 1991, 24, 6872) 또는 페로세닐 화합물 (Yamaguchi et al., *Macromolecules* 2000, 33, 1152)이 있다. 음이온성 중합의 또 다른 가능성은 광분해성 분해에 의하여 시아노아크릴레이트를 중합시킬 수 있는 염료, 예컨대 크리스탈 바이올렛 류코니트릴 또는 말라카이트 그린 류코니트릴의 사용에 있다 (Neckers et al., *Macromolecules* 2000, 33, 7761). 그러나, 여기서 발색단을 중합체에 혼입시켜, 생성되는 중합체가 이를 통하여 촉색되도록 한다.

[0063] 양이온성 중합에 사용되는 광개시제는 실질적으로 아릴디아조늄 염, 오늄 염(여기서는 특히 아이오도늄, 술포늄 및 셀레노늄 염) 및 유기금속 화합물의 3가지 부류를 포함한다. 수소 공여체의 존재 및 부재하 둘 다에서의 방사선 노출시 페닐디아조늄 염은 중합을 개시하는 양이온을 생성할 수 있다. 전체 시스템의 효율은 디아조늄 화합물에 사용된 반대이온의 성질에 의하여 결정된다. 반응성이 불량하지만, 매우 고가인 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>이 여기서 바람직하다. 이들 화합물은 대개 박막의 코팅에 사용하기에는 매우 적절하지는 않은데, 이는 노출후 질소가 방출되어 표면 품질이 저하되기 때문이다(핀홀) (Li et al., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139). 오늄 염, 특히 술포늄 또는 아이오도늄 염이 매우 널리 사용되며, 또한 다수의 형태로 시판된다. 이들 화합물의 광화학은 오랫 동안 연구되어 왔다. 여기 후, 아이오도늄 염은 초기에는 균일 분해되며, 그리하여 H 추출에 의하여 안정화되며 양성자를 방출한 후 양이온성 중합을 개시하는 라디칼 음이온 및 자유 라디칼을 생성한다 (Dektar et al., *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). 이러한 메카니즘은 또한 자유 라디칼 광중합을 위한 아이오도늄 염의 사용을 허용한다. 다시 한번, 반대이온의 선택이 여기서는 매우 중요하며, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>가 마찬가지로 바람직하다. 그렇지 않다면, 방향족의 치환의 선택은 이러한 구조 부류에서는 전적으로 자유로우며, 실질적으로 합성에 적절한 출발 빌딩 블록의 이용가능성에 의하여 결정된다. 술포늄 염은 노리쉬(Norrish)(II)에 따라 분해되는 화합물이다 (Crivello et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). 술포늄 염의 경우에서도 또한 반대이온의 선택이 결정적으로 중요하며, 이는 그 자체가 중합체의 경화 속도에서 실질적으로 명백해진다. 최선의 결과는 대개 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> 염을 사용하여 얻어진다. 아이오도늄 및 술포늄 염의 자체-흡수가 < 300 nm에서 발생하므로, 이들 화합물은 근 UV 또는 단파 가시광을 사용한 광중합에 대하여 적절하게 감광성을 띠어야만 한다. 이는 흡수가 보다 큰 방향족 화합물, 예컨대 안트라센 및 유도체 (Gu et al., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) 또는 페노티아진 또는 그의 유도체 (Hua et al., *Macromolecules*, 2001, 34, 2488-2494)의 사용에 의하여 달성된다.

- [0064] 또한, 이들 화합물을 혼합물을 사용하는 것이 이로울 수 있다. 경화에 사용되는 방사선원에 따라서, 광개시제의 유형 및 농도는 당업자에게 공지된 방식으로 적합화되어야만 한다. 추가의 세부사항은 예를 들면 문헌 [P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pages 61-328]에 기재되어 있다.
- [0065] 바람직한 광개시제로는 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트와 염료, 예를 들면 아스트라존 오렌지 G, 메틸렌 블루, 뉴 메틸렌 블루, 아주르 A, 피릴륨 I, 사프라닌 O, 시아닌, 갈로시아닌, 브릴리언트 그린, 크리스탈 바이올렛, 에틸 바이올렛 및 티오닌의 혼합물이다.
- [0066] 나아가, 본 발명에 따른 배합물에서, 자유 라디칼 안정화제, 촉매, 가소제 및 추가의 첨가제로 또한 부수적으로 사용될 수 있다.
- [0067] 적절한 유리 라디칼 안정화제는 문헌 ["Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]", (Houben-Weyl), 4th edition, volume XIV/1, page 433ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961]에 기재된 바와 같이 억제제 및 항산화제이다. 적절한 부류의 물질은 예를 들면 폐놀, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-4-메틸 폐놀, 크레졸, 히드로퀴논, 벤질 알콜, 예를 들면 벤즈히드롤, 임의로 또한 퀴논, 예를 들면 2,5-디-tert-부틸 퀴논, 임의로 또한 방향족 아민, 예컨대 디이소프로필아민 또는 폐노티아진을 들 수 있다. 바람직한 자유 라디칼 안정화제로는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 폐노티아진 및 벤즈히드롤을 들 수 있다.
- [0068] 나아가, 1종 이상의 촉매를 사용할 수 있다. 이는 우레탄 형성을 촉매화하는 것이 바람직하다. 이는 일반적으로 본 발명에 따른 메타크릴레이트의 제조에서의 제2의 반응 단계에 사용되는 동일한 촉매이다(상기 참조).
- [0069] 예를 들면, 용매, 가소제, 균전제, 습윤화제, 소포제 또는 접착 촉진제뿐 아니라, 폴리우레탄, 열가소성 중합체, 올리고머, 추가의 관능기, 예를 들면 아세탈, 에폭시드, 옥세탄, 옥사졸린, 디옥솔란 및/또는 친수성 기를 갖는 화합물, 예를 들면 염 및/또는 폴리에틸렌 옥시드가 추가의 보조제 및 첨가제로서 존재할 수 있다.
- [0070] 바람직하게 사용되는 용매는 본 발명에 필수적인 배합물과의 혼화성이 우수한 용이하게 휘발성인 용매, 예를 들면 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세톤이다.
- [0071] 사용되는 가소제는 우수한 용해 성질, 낮은 휘발성 및 고 비점율 갖는 액체인 것이 바람직하다. 적절한 가소제로는 폴리우레탄 화학에서 공지된 화합물, 예컨대 방향족 산의 에스테르, 예를 들면 디부틸 프탈레이트, 트리이소노닐 트리멜리테이트 또는 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트; 폐놀의 알칸솔폰산 에스테르; 지방족 산의 에스테르, 예를 들면 디이소노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실산, 아세틸트리부틸 시트레이트, 디부틸 세바케이트, 아디프산의 폴리에스테르 또는 디부틸 아디페이트; 아세트산 에스테르, 예를 들면 글리세릴 트리아세테이트; 불포화산의 에스테르, 예컨대 디(2-에틸헥실) 말레이이트; 인산의 에스테르, 예를 들면 트리부톡시에틸 포스페이트; 술폰아미드, 예를 들면 N-부틸벤젠술폰아미드; 미네랄 오일, 예컨대 방향족 오일, 나프тен 오일 및 파라핀 오일; 석물성 오일, 예컨대 캄포르, 에폭시드화 대두유 또는 아마인유, 피마자유 및 단쇄 알콜의 에테르 및 에테르, 예를 들면 헥산디올 디부틸 에테르 또는 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 들 수 있다.
- [0072] 광중합체 배합물은 우레탄을 가소제로서 더 함유할 수 있으며, 우레탄은 특히 1개 이상의 플루오린 원자에 의하여 치환될 수 있다. 우레탄은 하기 화학식 5를 가질 수 있는 것이 바람직하다.
- [0073] <화학식 5>
- $$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^3 - \text{O} - \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{R}^5$$
- [0074]
- [0075] 상기 식에서,  $n \geq 1$  및  $n \leq 8$ 이고,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ 는 수소 또는 독립적으로, 비치환되거나 또는 플루오린 원자로 임의로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 바람직하게는 라디칼  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  중 1종 이상은 1개 이상의 플루오린 원자로 치환되며, 특히 바람직하게는  $\text{R}^3$ 은 1개 이상의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

- [0076] 또한, 한가지 유형의 복수개의 첨가제를 동시에 사용하는 것이 이로울 수 있다. 물론, 복수의 유형의 복수개의 첨가제를 사용하는 것이 이로울 수 있다.
- [0077] 추가의 바람직한 실시양태에서, 기록 단량체는 다관능성 기록 단량체를 더 포함하며, 이는 특히 다관능성 아크릴레이트일 수 있는 것이 고려된다.
- [0078] 삭제
- [0079] 삭제
- [0080] 삭제
- [0081] 또한, 불포화 화합물, 예컨대  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 나아가 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및, 디시클로펜타디에닐 단위를 포함하는 화합물 및 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들면 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 올레핀, 예를 들면 1-옥텐 및/또는 1-데센, 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산, 아크릴산을 더 첨가할 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0082] 일반적으로, 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르는 각각 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 표기한다. 사용할 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예로는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, p-클로로페닐 아크릴레이트, p-클로로페닐 메타크릴레이트, p-브로모페닐 아크릴레이트, p-브로모페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모벤질 메타크릴레이트, 펜옥시에틸 아크릴레이트, 펜옥시에틸 메타크릴레이트, 펜옥시에톡시에틸 아크릴레이트, 펜옥시에톡시에틸 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, 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시)프로판-3,1-디일]옥시에탄-2,1-디일]디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 그의 에톡실화 유사체 화합물, N-카르바졸릴 아크릴레이트를 들 수 있으며, 사용할 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 선택할 수 있다.
- [0083] 물론, 추가의 우레탄 아크릴레이트도 또한 사용할 수 있다. 우레탄 아크릴레이트는 1개 이상의 아크릴산 에스테르 기를 갖고 1개 이상의 우레탄 결합을 추가로 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 이러한 화합물은 히드록시-관능성 아크릴산 에스테르를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시켜 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0084] 이를 위하여 사용할 수 있는 이소시아네이트의 예로는 방향족, 아르지방족, 지방족 및 시클로지방족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 또한, 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용할 수 있다. 적절한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 예로는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아나토-4-(이소시아나토메틸)옥탄, 2,2,4-및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아나토시클로헥실)메탄 및 임의의 목적하는 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 이소시아나토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소

시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트,  $m$ -메틸티오페닐 이소시아네이트, 트리페닐메탄 4,4',4''-트리이소시아네이트 및 트리스( $p$ -이소시아나토페닐) 티오포스페이트 또는, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 그의 유도체 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 방향족 또는 아르지방족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

[0085] 우레탄 아크릴레이트의 제조에 적절한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 예로는 화합물, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 예를 들면 톤(Tone)<sup>®</sup> M100 (독일 슈발바흐에 소재하는 다우(Dow)), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-펜옥시프로필 아크릴레이트, 다가 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로록실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 그의 공업적 혼합물의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라아크릴레이트를 들 수 있다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 단독으로 또는 전술한 단량체성 화합물과 조합하여 포함하는 이소시아네이트-반응성 올리고머성 또는 중합체성 불포화 화합물이 적절하다. 히드록실 기를 함유하며 OH 함량이 20 내지 300 mg KOH/g인 그 자체로 공지된 에폭시 (메트)아크릴레이트 또는, 히드록시 기를 함유하며 OH 함량이 20 내지 300 mg KOH/g인 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 또는, OH 함량이 20 내지 300 mg KOH/g인 아크릴화 폴리아크릴레이트 및 이들 서로의 혼합물 및, 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와의 혼합물 및, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물 또는, 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

[0086] 특히, 트리스( $p$ -이소시아나토페닐) 티오포스페이트 및  $m$ -메틸티오페닐 이소시아네이트와 알콜-관능성 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응으로부터 얻을 수 있는 우레탄 아크릴레이트가 바람직하다.

[0087] 나아가, 본 발명은 전체 가시광선 및 근 UV 범위(300-800 nm)에서의 광학적 적용예를 위한 적절한 노출 과정에 의하여 가공되어 홀로그램을 생성할 수 있는 홀로그래픽 매체의 제조를 위한 본 발명에 따른 광중합체 배합물의 용도에 관한 것이다. 가시 홀로그램은 당업자에게 공지된 방법에 의하여 기록될 수 있는 모든 홀로그램을 포함한다. 특히, 이의 예로는 인-라인 (가보르(Gabor)) 홀로그램, 비축 홀로그램, 완전 구경 전사 홀로그램, 백색 광 투과형 홀로그램 ("레인보우 홀로그램"), 데니슈크 홀로그램, 비축 반사형 홀로그램, 측면 발광 홀로그램 및 홀로그래픽 스테레오로그램을 들 수 있으며; 반사 홀로그램, 데니슈크 홀로그램 및 투과형 홀로그램이 바람직하다. 본 발명에 따른 광중합체 조성물을 사용하여 생성될 수 있는 홀로그램의 가능한 광학 기능은 광소자, 예컨대 렌즈, 거울, 편광경, 필터, 확산기 스크린, 회절 소자, 광 도체, 도파관, 프로젝션 스크린 및/또는 마스크의 광학 기능에 상응할 수 있다. 종종, 이들 광학 소자는 홀로그램이 노출되는 방법 및 홀로그램의 차원에 의존하여 주파수 선택성을 나타낸다.

[0088] 또한, 예를 들면 인물 초상에 대한 홀로그래픽 화상 또는 표시, 보안 문서에서의 생체특징 표시 또는 일반적으로 광고, 보안 라벨, 상표 보호, 상표 브랜딩, 라벨, 디자인 요소, 데코레이션, 일러스트레이션, 복수 여행 티켓을 위한 화상 또는 화상 구조체, 특히 상기 기재된 제품과 조합한 디지털 데이터를 나타낼 수 있는 화상 등은 또한 본 발명에 따른 광중합체 조성물에 의하여 생성될 수 있다. 홀로그래픽 화상은 3차원 화상의 인각을 생성할 수 있으나, 이들은 또한 조명하고자 하는 각도, 조명하고자 하는 광원(이동 광원 포함) 등에 의존하여 화상 시퀀스, 단편 영화 또는 다수의 상이한 물체를 나타낼 수 있다. 이들 다양한 디자인 가능성으로 인하여, 홀로그램, 특히 볼륨 홀로그램은 전술한 적용예에 대한 유망한 기술적 해결책이 된다.

[0089] 광중합체 배합물은 특히 필름의 형태로 홀로그래픽 매체로서 사용될 수 있다. 지지체로서 가시 스펙트럼 범위 내의 광에 투명한 (400 내지 780 nm)의 과장 범위 내에서 85% 초과의 투과율) 물질 또는 물질 복합체의 층을 단면 또는 양면에 코팅하고, 임의로 커버층을 광중합체 층 또는 층들에 적용한다.

[0090] 지지체의 바람직한 물질 또는 물질 복합체는 폴리카르보네이트 (PC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 수화물, 셀룰로스 질산염, 시클로올레핀 중합체, 폴리스티렌, 폴리에폭시드, 폴리술폰, 셀룰로스 트리아세테이트 (CTA), 폴리아미드, 폴리메

틸 메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 부티랄 또는 폴리디시클로펜타디엔 또는 그의 혼합물에 기초한다. 이들은 특히 바람직하게는 PC, PET 및 CTA에 기초한다. 물질 복합체는 필름 적층체 또는 공압출물일 수 있다. 바람직한 물질 복합체는 구조 A/B, A/B/A 또는 A/B/C 중 하나에 기초한 2중 및 3중 필름이다. PC/PET, PET/PC/PET 및 PC/TPU (TPU = 열가소성 폴리우레탄)이 특히 바람직하다.

[0091] 전술한 플라스틱 지지체에 대한 대안으로서, 특히 예를 들면 홀로그래픽 리토그래피를 위한 정확한 영상을 갖는 대면적 노출에 사용되는 평면 유리판을 사용할 수 있다. 문헌 [Ng, Willie W.; Hong, Chi-Shain; Yariv, Amnon. Holographic interference lithography for integrated optics. *IEEE Transactions on Electron Devices* (1978), ED-25(10), 1193-1200. ISSN:0018-9383].

[0092] 지지체의 물질 또는 물질 복합체는 접착방지제, 대전방지제, 발수제 또는 친수화 처리가 단면 또는 양면에 제공될 수 있다. 광중합체층에 대면하는 면에서, 상기 변형은 광중합체층이 파괴되지 않고 지지체로부터 분리될 수 있도록 하는 목적을 수행한다. 광중합체 층으로부터 대면하는 지지체의 면의 변형은 본 발명에 따른 매체가 예를 들면 룰 라미네이터, 특히 룰-대-룰 방법으로 가공시 요구되는 특정한 요건을 충족하는지를 확인하기 위한 것으로 수행된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### 실시예

[0094] 본 발명은 이하에서 실시예를 참조하여 보다 구체적으로 설명될 것이다.

#### 반사형 배열에서 2-빔 간섭에 의한 홀로그래픽 매체의 홀로그래픽 성질 DE 및 $\Delta n$ 의 측정

[0096] 이와 같은 방식으로 제조될 수 있는 홀로그래픽 매체를 이어서 하기와 같이 도 1에 따른 측정 배열에 의하여 그의 홀로그래픽 성질에 대하여 시험하였다.

[0097] He-Ne 레이저 (방출 파장 633 nm)의 빔을 공간 필터 (SF)의 도움으로 및 평행 균질 빔으로의 시준 렌즈 (collimation lens, CL)를 함께 사용하여 실시하였다. 신호 및 기준 빔의 최종 단면적은 홍채 조리개 (I)에 의하여 확립되었다. 홍채 조리개의 직경은 0.4 cm이었다. 편광-의존성 빔 분할기 (PBS)는 레이저 빔을 2개의 간섭성 동등 편광 빔으로 분할하였다.  $\lambda/2$  플레이트를 통해, 기준 빔의 전력을 0.5 mW로 조정하였으며, 신호 빔의 전력은 0.65 mW로 조정하였다. 전력은 취해진 샘플로 반도체 검출기 (D)를 사용하여 측정하였다. 기준 빔의 입사각 ( $\alpha_0$ )은  $-21.8^\circ$  였으며, 신호 빔의 입사각 ( $\beta_0$ )은  $41.8^\circ$  였다. 각도는 빔 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 출발하여 측정하였다. 따라서, 도 1에 의하면,  $\alpha_0$ 은 음의 부호이며,  $\beta_0$ 은 양의 부호이다. 샘플 (매체)의 위치에서, 2개의 중첩하는 빔의 간섭장은 샘플 (반사형 홀로그램)상에서 2개의 빔 입사의 각의 이등분선에 대하여 수직인 명 및 암 스트립의 격자를 생성하였다. 매체에서 격자 주기로도 또한 지칭되는 이 스트립 간격  $\Lambda$ 는 약 225 nm이었다(매체의 굴절률은 약 1.504로 추정됨).

[0098] 도 1은 매체의 회절 효율 (DE)을 측정하는 홀로그래픽 실험 장치를 도시한다. 도 1은  $\lambda = 633$  nm (He-Ne 레이저)에서의 홀로그래픽 매체 시험기 (HMT)의 기하학적 구조를 도시하며 ( $M$  = 거울,  $S$  = 셔터, SF = 공간 필터, CL = 시준 렌즈,  $\lambda/2$  =  $\lambda/2$  플레이트, PBS = 편광-민감성 빔 분할기, D = 검출기, I = 홍채 조리개),  $\alpha_0 = -21.8^\circ$ ,  $\beta_0 = 41.8^\circ$ 는 샘플의 외부 (매체의 외부)에서 측정한 간섭성 빔의 입사각이다. RD = 회전반의 기준 방향.

[0099] 홀로그램을 하기와 같은 방식으로 매체 내로 기록하였다.

[0100] · 셔터 (S)를 모두 노출 시간  $t$  동안 열어두었다.

[0101] · 그후, 셔터 (S)를 닫고, 여전히 중합되지 않은 기록 단량체가 확산되도록 매체에 5 분의 시간을 허용하였다.

[0102] 기록된 홀로그램을 하기와 같은 방식으로 판독하였다. 신호 빔의 셔터는 닫은 채로 두었다. 기준 빔의 셔터를 열었다. 기준 빔의 홍채 조리개를  $< 1$  mm의 직경으로 닫았다. 이는 빔이 항상 완전히 매체의 모든 회전각 ( $\Omega$ )에 대하여 이전에 기록된 홀로그램에 있도록 보장하였다. 컴퓨터 제어하의 회전반은 이제  $0.05^\circ$ 의 각도 단계 폭으로  $\Omega_{최소}$  내지  $\Omega_{최대}$ 의 각도 범위를 포함하였다.  $\Omega$ 는 회전반의 기준 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 측정하였다. 회전반의 기준 방향은 기준 빔 및 신호 빔의 입사각이 홀로그램의 기록에 동일한 절대값을 갖는 경우, 즉  $\alpha_0 = -31.8^\circ$  및  $\beta_0 = 31.8^\circ$ 인 경우 수득된다.  $\Omega_{기록}$ 은  $0^\circ$ 이다. 따라서,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$  및  $\beta_0 = 41.8^\circ$ 는 홀로그램을 하기와 같은 방식으로 판독하였다.

$\theta_0 = 41.8^\circ$  의 경우,  $\Omega_{기록}$ 은  $10^\circ$  이다. 일반적으로, 홀로그램의 기록 도중에 간섭장은 하기와 같다.

$$[0103] \quad \alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{기록}$$

[0104]  $\theta_0$ 은 매체의 외부에서 실험실 시스템 내에서의 각각이며, 홀로그램의 기록 도중에는 하기와 같다.

$$[0105] \quad \theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

[0106] 이러한 경우에,  $\theta_0$ 은  $-31.8^\circ$  가 된다. 접근되는 각각의 회전각  $\Omega$ 에서, 0차수에서 전송되는 빔의 전력은 상응하는 검출기 D에 의하여 측정되었으며, 1차수에서 회절된 빔의 전력은 검출기 D에 의하여 측정되었다. 회절 효율은 접근되는 각각의 각도  $\Omega$ 에서 하기 지수로서 얻었다.

$$[0107] \quad \eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

[0108]  $P_D$ 는 회절된 빔의 검출기에서의 전력이며,  $P_T$ 는 전송된 빔의 검출기에서의 전력이다.

[0109] 상기 기재된 방법에 의하면, 브래그 (Bragg) 곡선 (기록된 홀로그램의 회전각  $\Omega$ 에 대한 함수로서 회절 효율  $\eta$ 을 설명함)을 측정하고, 이를 컴퓨터에 저장하였다. 또한, 0차수에서 전송된 강도를 회전각  $\Omega$ 에 대하여 플롯하고, 컴퓨터에 저장하였다.

[0110] 홀로그램의 최대 회절 효율 ( $DE = \eta_{최대}$ ), 즉 그의 피크 값은  $\Omega_{제구성}$ 에서 측정하였다. 이를 위해서는 이러한 최대값을 측정하기 위하여 회절된 빔의 검출기의 위치를 변경하는 것이 필요했을 수 있다.

[0111] 광중합체 층의 비율절률 차  $\Delta n$  및 두께  $d$ 는 이제 각도의 함수로서 상기 측정된 브래그 곡선 및 전송된 강도의 변이로부터 결합 과동 이론 (문헌 [H. Kogelnik, *The Bell System Technical Journal*, Volume 48, November 1969, Number 9 page 2909 - page 2947] 참조)에 의하여 측정하였다. 광중합으로 인한 두께 수축으로 인하여, 홀로그램의 스트립 이격  $\Lambda'$  및 스트립의 배향 (경사)은 간섭 패턴의 스트립 이격  $\Lambda$  및 그의 배향과 상이할 수 있는 것에 유의해야 한다. 따라서, 최대 회절 효율이 달성되는 각도  $\alpha_0'$  또는 회전반의 상응하는 각도  $\Omega_{제구성}$ 은 또한 각각  $\alpha_0$  또는 상응하는  $\Omega_{기록}$ 과는 상이할 것이다. 그 결과, 브래그 조건이 변경된다. 이러한 변경을 평가 방법에서 고려한다. 평가 방법은 하기에 기재되어 있다.

[0112] 간섭 패턴이 아닌 기록된 홀로그램에 관한 모든 기하학적 양은 과선으로 나타낸 양으로서 표시되어 있다.

[0113] 반사형 홀로그램의 브래그 곡선  $\eta$  ( $\Omega$ )의 경우, 코겔닉 (Kogelnik)에 따라 이하가 적용된다.

$$[0114] \quad \eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, & v^2 - \xi^2 < 0 \text{ 의 경우} \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, & v^2 - \xi^2 \geq 0 \text{ 의 경우} \end{cases}$$

[0115]

여기서

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

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

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

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

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

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

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

[0116]

홀로그램의 판독("재구성")에서, 상기와 유사하게 나타낸 바와 같이, 이하가 적용된다.

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

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

[0119]

브래그 조건 하에서, "탈위상화" DP는 0이다. 따라서 하기와 같다.

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

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

[0121]

미지의 각도  $\beta'$ 는 두께 수축만이 발생한다고 가정하여 홀로그램의 기록 도중의 간섭장의 브래그 조건 및 홀로그램의 판독 도중의 브래그 조건의 비교로부터 결정될 수 있다. 따라서 하기와 같다.

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

[0122]

$v$ 는 격자 두께이며,  $\xi$ 는 이조 (detuning) 파라미터이며,  $\psi'$ 는 기록된 굴절률 격자의 배향 (경사)이다.  $\alpha'$  및  $\beta'$ 는 매체 중에서 측정하며 (두께 수축후) 홀로그램의 격자에 적용가능한 홀로그램의 기록 도중의 간섭장의 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에 상응한다.  $n$ 은 광중합체의 평균 굴절률이며, 1.504로 설정되었다.  $\lambda$ 는 진공하에서의 레이저 광의 파장이다.

[0124]

이어서, 하기와 같이  $\xi = 0$ 에 대하여 최대 회절 효율 ( $DE = n_{최대}$ )을 얻었다.

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

[0125]

회절 효율의 측정 데이터, 이론적 브래그 곡선 및 전송된 강도는 도 2에 도시한 바와 같이, 또한 각도 이조로서 지정되는 집중된 회전각  $\Delta\Omega \equiv \Omega_{재구성} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ 에 대하여 플롯되었다.

[0127]

DE는 공지되어 있으므로, 코젤닉에 따른 이론적 브래그 곡선의 형상은 광중합체 층의 두께  $d'$ 에 의하여서만 결정되었다.  $\Delta n$ 은 DE의 측정치 및 이론치가 항상 일치하도록 소정의 두께  $d'$ 에 대하여 DE를 통하여 차후에 보정되었다. 이제 이론적 브래그 곡선의 제1의 2차 최소치의 각도 위치가 전송된 강도의 제1의 2차 최대치의 각도 위치와 일치하며, 추가로 이론적 브래그 곡선 및 전송된 강도에 대한 반치전폭 (FWHM)이 일치할 때까지  $d'$ 를 조절하였다.

- [0128] 반사형 홀로그램이 Ω 스캔에 의하여 재구성시 부수적으로 회전하지만, 회절된 광에 대한 검출기가 유한의 각도 범위만을 검출할 수 있는 방향으로 인하여 넓은 홀로그램의 브래그 곡선 (작은  $d'$ )은 Ω 스캔에서는 완전하게 검출되지 않고, 적절한 검출기 위치 설정에 따라 중앙 영역에서만 검출되었다. 따라서, 브래그 곡선에 보충적인 전송된 강도의 형상이 총 두께  $d'$ 를 조정하기 위하여 추가로 사용되었다.
- [0129] 도 2는 각도  $\Delta\Omega$ 에 대하여 결합 파동 이론에 의한 브래그 곡선  $n$  (파선), 측정된 회절 효율 (검은색 원) 및 전송된 전력 (검은색 실선)의 플롯을 도시한다. 도 2는 각도  $\Delta\Omega$ 에 대하여 플롯된 전송된 전력  $P_t$  측정치 (우측 y축)를 실선으로서, 각도  $\Delta\Omega$ 에 대하여 플롯된 회절 효율 측정치  $n$  (좌측 y축) (검출기의 유한 크기에 의하여 허용되는 경우)를 검은색 원으로서 및 코렐닉 이론의 대입 (좌측 y축)을 파선으로서 도시한다.
- [0130] 배합물의 경우, DE가 홀로그램의 기록 도중의 포화값에 도달하는 입사 레이저 빔의 평균 에너지 선량을 측정하기 위하여 여러 매체상에서의 상이한 노출 시간  $t$ 에 대하여 이러한 절차를 가능하게는 수회 반복하였다. 평균 에너지 선량  $E$ 는 하기와 같이 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 의 좌표로 나타낸 2-파트 빔의 전력 ( $P_r = 0.50 \text{ mW}$ 의 기준 빔 및  $P_s = 0.63 \text{ mW}$ 의 신호 빔), 노출 시간  $t$  및 흥채 조리개의 직경 ( $0.4 \text{ cm}$ )으로부터 얻었다.
- $$E (\text{mJ/cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$
- [0131]
- [0132] 파트-빔의 전력은 사용된 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에서 동일한 전력 밀도가 매체 중에서 달성되도록 조절되었다.
- [0133] 본 발명에 따른 메타크릴레이트의 제조
- [0134] 실시예 1.1-1.3: 하기 표 1에 따른 일반적인 제조 방법
- [0135] 글리시딜 메타크릴레이트, 트리페닐포스핀 및 이오날 (2,5-디-tert-부틸-4-메틸페놀)을 초기에 교반기 및 환류 응축기가 장착된 3목 플라스크에 투입하고, 공기를 서서히 통과시켰다.  $70^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 이제 산을 첨가하고, 명시한 조건하에서  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 평가에 의하여 배치에 실질적으로 에폭시드가 없다는 것이 나타날 때 까지 교반을 지속하였다(에폭시드가 존재할 때는 에폭시드는  $^1\text{H-NMR}$  ( $400 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )에서 특징적인 공명  $\delta = 2.6$  (dd), 2.8 (dd), 3.2 (m)을 나타낸다).
- [0136] 실시예 2.1-2.3: 하기 표 2에 따른 일반적인 제조 방법
- [0137] 하기 표 2에 제시한 실시예로부터의 생성물 및 디부틸주석 디라우레이트를 초기에  $60^\circ\text{C}$ 에서 교반기 및 환류 응축기가 장착된 3목 플라스크에 투입하고, 공기를 서서히 통과시켰다. 25분 이내에,  $m$ -메틸티오페닐 이소시아네이트를 적가하였고, 발열 반응이 일어났다. 교반은 명시한 반응 조건에 의하여 실시하였으며, 생성물을 얻었다.
- [0138] 실시예 3.1-3.3: 하기 표 3에 따른 일반적인 제조 방법
- [0139] 하기 표 3에 제시한 실시예로부터의 생성물 및 디부틸주석 디라우레이트 (DBTL)를 초기에  $60^\circ\text{C}$ 에서 교반기 및 환류 응축기가 장착된 3목 플라스크에 투입하고, 공기를 서서히 통과시켰다. 25분 이내에, 나프틸 이소시아네이트를 적가하였고, 발열 반응이 일어났다. 교반은 명시한 반응 조건에 의하여 실시하였으며, 생성물을 얻었다.

[0140]

&lt;표 1&gt;

| 실시예 | 생성물 | 출발 물질   | 반응 조건       | 설명                    |
|-----|-----|---|-------------|-----------------------|
| 1.1 |     | 1.) 15.6 g의 글리시딜 메타크릴레이트<br>2.) 72 mg의 트리페닐포스핀<br>3.) 0.4 mg의 이오늘<br>4.) 22.1 g의 2-브로모벤조산 | 70 °C, 42 h | 맑은 무색 액체              |
| 1.2 |     | 1.) 21.3 g의 글리시딜 메타크릴레이트<br>2.) 98 mg의 트리페닐포스핀<br>3.) 15.3 mg의 이오늘<br>4.) 29.7 g의 2-페닐벤조산 | 70 °C, 52 h | 약간 황색을 띠는 맑은 중간 정도 액체 |
| 1.3 |     | 1.) 23.3 g의 글리시딜 메타크릴레이트<br>2.) 107 mg의 트리페닐포스핀<br>3.) 15.4 mg의 이오늘<br>4.) 28.2 g의 1-나프토산 | 70 °C, 44h  | 맑은 황색 점성 액체           |

[0141]

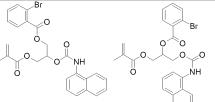
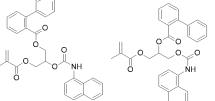
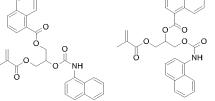
[0142] &lt;표 2&gt;

| 실시예 | 생성물 | 출발 물질   | 반응 조건      | 설명               |
|-----|-----|---|------------|------------------|
| 2.1 |     | 1.) 7.9 g의 실시예 1.1<br>2.) 1 mg의 DBTL<br>3.) 3.8 g의 m-메틸 티오페닐 이소시아네이트    | 60 °C, 22h | 맑은 크림색의 점성이 큰 액체 |
| 2.2 |     | 1.) 10.2 g의 실시예 1.2<br>2.) 2.0 mg의 DBTL<br>3.) 5.0 g의 m-메틸 티오페닐 이소시아네이트 | 60 °C, 19h | 맑은 황색의 페이스트형 덩어리 |
| 2.3 |     | 1.) 9.4 g의 실시예 1.3<br>2.) 1.0 mg의 DBTL<br>3.) 5.0 g의 m-메틸 티오페닐 이소시아네이트  | 60 °C, 22h | 점성이 크고, 약간 뿐연 액체 |

[0143]

[0144]

&lt;표 3&gt;

| 실시예 | 생성물   | 출발 물질  | 반응 조건         | 설명                |
|-----|---|--|---------------|-------------------|
| 3.1 |  | 1.) 7.9 g의 실시예 1.1<br>2.) 1.0 mg의 DBTL<br>3.) 3.9 g의 1-나프틸 이소시아네이트   | 60 °C, 22h    | 부연 크림색의 점성이 큰 링어리 |
| 3.2 |  | 1.) 10.2 g의 실시예 1.2<br>2.) 2.0 mg의 DBTL<br>3.) 5.1g of 1-나프틸 이소시아네이트 | 60 °C, 19h    | 부연, 갈색 유리         |
| 3.3 |  | 1.) 5.9 g의 실시예 1.3<br>2.) 1.0 mg의 DBTL<br>3.) 3.2 g의 1-나프틸 이소시아네이트   | 60 °C, 21.5 h | 부연, 갈색 유리         |

[0145]

[0146] 폴리올의 제조

[0147] 실시예 4.0

[0148]

1 ℥ 플라스크에 18 g의 옥탄산아연, 374.8 g의  $\varepsilon$ -카프로락톤 및 374.8 g의 이관능성 폴리테트라하이드로프란 폴리에테르폴리올 (당량 500 g/mol OH, 예를 들면 테라탄(Terathane)<sup>®</sup> 1000, 독일 루드빅스하펜의巴斯프 에스 이 (BASF SE)의 제품)을 초기에 투입하고, 120°C로 가열하고, 고체 함량이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다(1 g의 생성물을 미코팅 오븐 커버에서 1시간 동안 125°C에서의 저장에 의하여 측정된 비휘발 물 구성성분의 비율, 중량 결과에 의하여 계산함: 최종 중량 [g] · 100/취한 중량 [g] = 고체의 중량%). 그 후, 냉각을 실시하고, 생성물을 왁스질 고체로서 얻었다.

[0149] 홀로그래픽 매체의 제조

[0150] 실시예 5.1-5.6

[0151]

5.927 g의 상기 기재된 바와 같은 폴리올 성분 (실시예 4.0)을 2.50 g의 실시예 2.1로부터의 생성물, 0.10 g의 CGI-909 (테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트, 스위스 바젤에 소재하는 시바 인코포레이티드 (CIBA Inc.)가 출시하는 실험실용 제품인 [1147315-11-4]), 0.015 g의 20  $\mu$ m 유리 비드 (화이트하우스 사이언티픽 리미티드(Whitehouse Scientific Ltd.), 영국 CH3 7PB 체스터 웨이버튼 소재), 60°C의 0.010 g의 뉴 메틸렌 블루 및 0.35 g의 N-에틸페롤리돈과 혼합하여 맑은 용액을 얻었다. 그 후, 30°C로 냉각시키고, 1.098 g의 데스모듀르(Desmodur)<sup>®</sup> XP 2410 (독일 레버쿠젠에 소재하는 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (Bayer MaterialScience AG)의 실험실용 제품, 헥산 디이소시아네이트계 폴리이소시아네이트, 이미노옥사디아진 디온의 비율 30% 이상, NCO 함량: 23.5%)을 첨가하고, 혼합을 다시 실시하였다. 마지막으로, 0.006 g의 폼레즈 (Fomrez) UL 28 (우레탄화 촉매, 미국 코네티컷주 월턴에 소재하는 모멘티브 퍼포먼스 케미칼즈 (Momentive Performance Chemicals)의 시판 제품)을 첨가하고, 혼합을 다시 간단히 (스피드믹서(Speedmixer))에 의하여 실시하였다. 그 후, 얻은 액체 물질을 유리판에 붓고, 제2의 유리판으로 이를 덮었다. PU 배합물의 경화는 15 kg 주의 아래에서 수시간에 걸쳐 (일반적으로 밤새) 실시하였다. 치수 안정성 유리 샌드위치(쿠톤)를 얻었다. 매트릭스의 상이한 출발 점도 및 상이한 경화 속도를 갖는 상이한 배합물이 광중합체 층의 동일한 층 두께  $d'$ 를 항상 생성하는 것은 아니므로,  $d'$ 를 각각의 샘플에 대하여 기록된 홀로그램의 성질에 기초하여 별도로 측정하였다.

[0152]

매체 5.2 내지 5.6은 표 2 및 표 3에 제시된 실시예로부터 유사한 방식으로 생성하였다.

[0153]

&lt;표 4&gt;

본 발명에 따른 광증합체에서 기록 단량체로서  
본 발명에 따른 메타크릴레이트의 홀로그래픽 시험의 결과

|  | <p>실시예 5.1<br/>실시예 2.1로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0026</math><br/>노출 시간 4 s<br/>에너지 선량 <math>18.22 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>26.4 \mu\text{m}</math></p> | <p>실시예 5.4<br/>실시예 3.1로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0049</math><br/>노출 시간 1 s<br/>에너지 선량 <math>4.56 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>30.0 \mu\text{m}</math></p> |
|--|---|--|
|  | <p>실시예 5.2<br/>실시예 2.2로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0063</math><br/>노출 시간 1 s<br/>에너지 선량 <math>4.56 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>20.5 \mu\text{m}</math></p>  | <p>실시예 5.5<br/>실시예 3.2로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0099</math><br/>노출 시간 1 s<br/>에너지 선량 <math>4.56 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>16.0 \mu\text{m}</math></p> |
|  | <p>실시예 5.3<br/>실시예 2.3으로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0080</math><br/>노출 시간 1 s<br/>에너지 선량 <math>4.46 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>17.0 \mu\text{m}</math></p> | <p>실시예 5.6<br/>실시예 3.3로부터의<br/>메타크릴레이트<br/><math>D_n=0.0094</math><br/>노출 시간 1 s<br/>에너지 선량 <math>4.56 \text{ mJ/cm}^2</math><br/>층 두께 <math>11.5 \mu\text{m}</math></p> |

[0154]

[0155]

실시예 6.0 - 플루오린화 가소제[비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸)-(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일) 비스카르바메이트]의 제조

[0156]

환류 응축기 및 교반기가 장착된 3목 등근 바닥 플라스크에서 0.02 g의 데스모라피드(Desmopanid) Z (디부틸주석 디라우레이트) 및 3.60 g의 2,4,4-트리메틸헥산-1,6-디이소시아네이트(TMDI)를 초기에 투입하고, 70°C로 가열하였다. 그 후, 11.39 g의 1H,1H-7H-페플루오로헵탄-1-올을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만이 될 때까지 혼합물을 70°C에서 추가로 유지하였다. 그 후, 냉각을 실시하였다. 생성물은 무색 오일로서 얻었다.

[0157]

실시예 7.1 - 플루오린화 가소제의 사용

[0158]

실시예 5.1 내지 5.6의 절차와 유사하게, 3.792 g의 실시예 4.0으로부터의 폴리올, 2.500 g의 실시예 3.3, 2.500 g의 실시예 6.0으로부터의 플루오린화 가소제, 0.1 g의 CGI-909 (테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트), 0.015 g의 20  $\mu\text{m}$  유리 비드, 60°C의 0.01 g의 뉴 메틸렌 블루 및 0.345 g의 N-에틸파롤리돈을 혼합하여 맑은 용액을 얻었다. 그 후, 30°C로 냉각시키고, 0.702 g의 데스모듀르® XP 2410을 첨가하고, 혼합을 다시 실시하였다. 마지막으로, 0.006 g의 폼레즈 UL 28을 첨가하고, 혼합을 다시 간단히 (스피드믹서)에 의하여 실시하였다. 하기의 홀로그래픽 성능을 얻었다:  $D_n = 0.0244/4 \text{ s}$  노출 시간/에너지 선량  $18.1 \text{ mJ/cm}^2/12.0 \mu\text{m}$  층 두께 이론치.

[0159]

실시예 7.2 - 플루오린화 가소제의 사용

[0160]

실시예 7.1의 절차와 유사하게, 3.370 g의 실시예 4.0으로부터의 폴리올, 4.000 g의 실시예 3.3, 1.500 g의 실

시예 6.0으로부터의 플루오린화 가소제 및 0.624 g의 데스모듀르<sup>®</sup> XP 2410을 사용하였다. 기타의 성분은 동일한 양으로 사용하였다. 하기의 홀로그래픽 성능을 얻었다:  $D_n = 0.0265/2$  s 노출 시간/에너지 선량  $9.11 \text{ mJ/cm}^2/18.0 \mu\text{m}$  층 두께 이론치.

[0161] **실시예 8.1 - 본 발명에 포함되지 않는 기록 단량체의 제조 - 포스포로티오일트리스(옥시벤젠-4,1-디일카르바모일옥시에탄-2,1-디일)트리스아크릴레이트**

500 ml 둥근 바닥 플라스크에 0.1 g의 2,6-di-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.05 g의 디부틸주석 디라우레이트 (데스모라페드 Z, 독일 레베쿠젠에 소재하는 바이엘 머티리얼사이언스 아게) 및 에틸 아세테이트 중의 트리스(p-이소시아나토페닐) 티오포스페이트의 27% 강도 용액 213.07 g (데스모듀르<sup>®</sup> RFE, 독일 레베쿠젠에 소재하는 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품)을 초기에 투입하고, 60°C로 가열하였다. 그 후, 42.37 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만이 될 때까지 혼합물을 60°C에서 추가로 유지하였다. 그 후, 냉각을 실시하고, 에틸 아세테이트를 진공하에서 완전 제거하였다. 얻은 생성물을 반결정질 고체로서 얻었다.

[0163] **실시예 8.2 - 추가의 기록 단량체의 사용**

실시예 7.1의 절차와 유사하게, 5.901 g의 실시예 4.0의 폴리올, 1.500 g의 실시예 3.2로부터의 본 발명에 따른 기록 단량체, 1.000 g의 실시예 8.1로부터의 본 발명에 포함되지 않는 기록 단량체 및 1.093 g의 데스모듀르<sup>®</sup> XP 2410를 사용하였다. 기타의 성분은 동일한 양으로 사용하였다. 하기의 홀로그래픽 성능을 얻었다.  $D_n = 0.0061/4$  s 노출 시간/에너지 선량  $18.22 \text{ mJ/cm}^2/25.0 \mu\text{m}$  층 두께 이론치.

[0165] **실시예 8.3 - 추가의 가소제의 사용**

실시예 7.1의 절차와 유사하게, 4.636 g의 실시예 4.0로부터의 폴리올, 2.500 g의 실시예 3.2로부터의 본 발명에 따른 기록 단량체, 1.500 g의 실시예 6.0으로부터의 가소제 및 0.859 g의 데스모듀르<sup>®</sup> XP 2410을 사용하였다. 기타의 성분은 동일한 양으로 사용하였다. 하기의 홀로그래픽 성능을 얻었다.  $D_n = 0.0060/4$  s 노출 시간/에너지 선량  $18.22 \text{ mJ/cm}^2/15.0 \mu\text{m}$  층 두께 이론치.

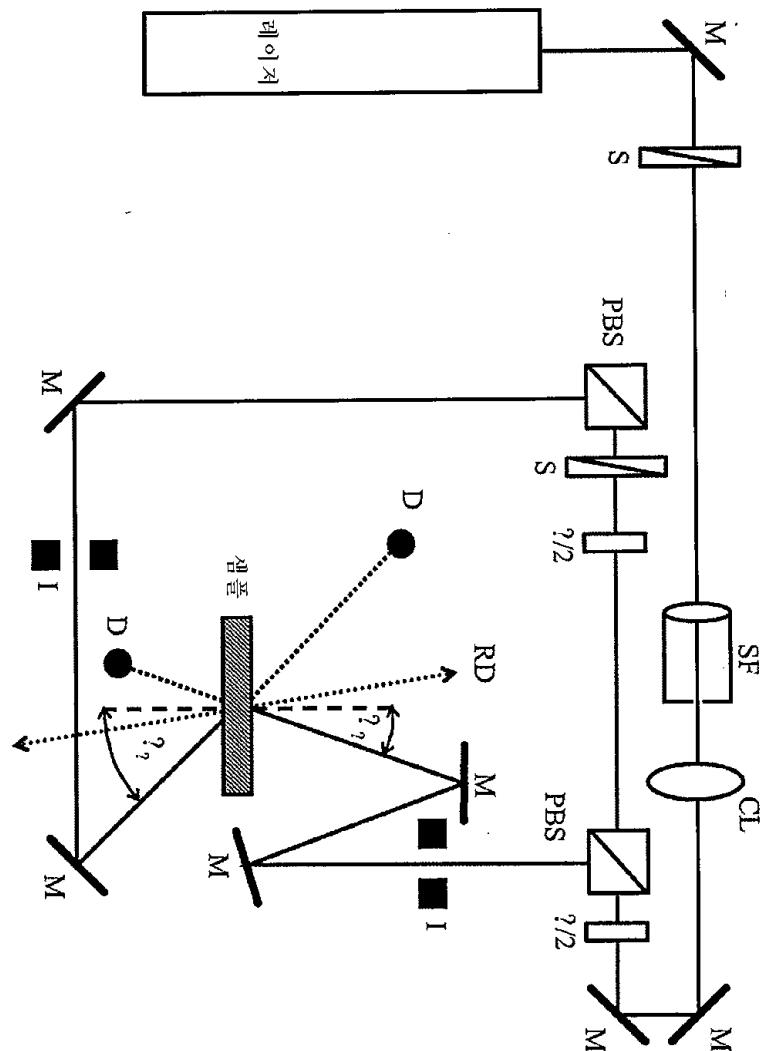
[0167] **실시예 8.4 - 추가의 기록 단량체 및 플루오린화된 가소제의 사용**

실시예 7.1의 절차와 유사하게, 4.636 g의 실시예 4.0로부터의 폴리올, 1.500 g의 실시예 3.2로부터의 본 발명에 따른 기록 단량체, 1.000 g의 실시예 8.1로부터의 본 발명에 포함되지 않는 기록 단량체, 1.500 g의 실시예 6.0으로부터의 가소제 및 0.859 g의 데스모듀르<sup>®</sup> XP 2410을 사용하였다. 기타의 성분은 동일한 양으로 사용하였다. 하기의 홀로그래픽 성능을 얻었다.  $D_n = 0.0026/8$  s 노출 시간/에너지 선량  $36.45 \text{ mJ/cm}^2/17.0 \mu\text{m}$  층 두께 이론치.

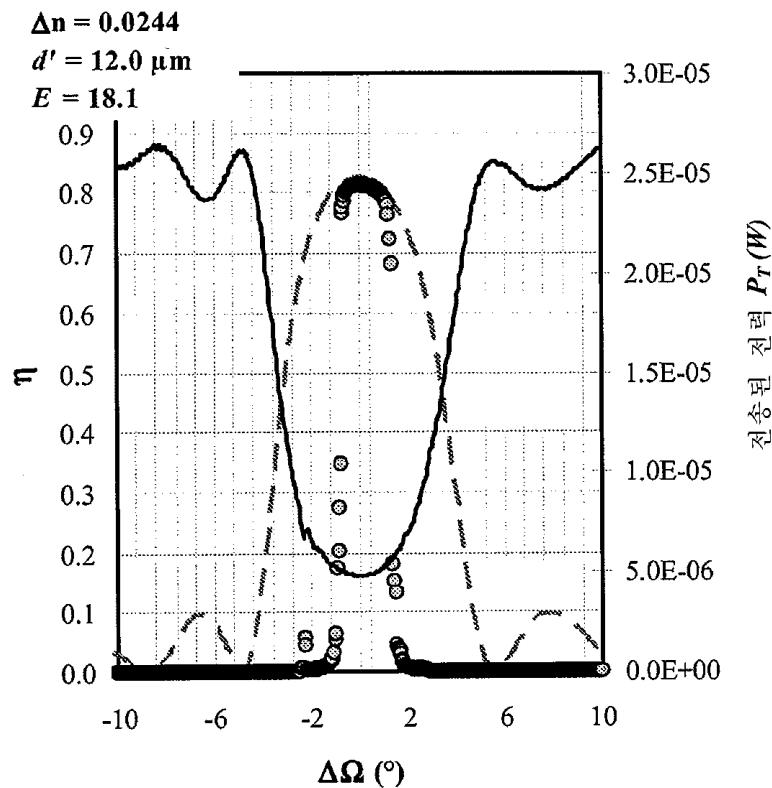
[0169] 표 4 및 실시예 7.1, 7.2 및 8.2 내지 8.4에 제시한 바와 같이, 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체는 홀로그래픽 성능이 우수하다. 지수 변화는 0.0026 내지 0.0265이다. 또한, 본 발명에 따른 메타크릴레이트의 제조 (실시예 1.1 내지 3.3)는 용이하게 실시될 수 있는데, 특히 중류 단계를 필요로 하지 않는다.

도면

도면1



## 도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 [0075]

【변경전】

'수소이고/이거나, 서로 독립적으로~'

【변경후】

'수소 또는 독립적으로 ~'

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제10항

【변경전】

'수소이고/이거나, 서로 독립적으로~'

【변경후】

'수소 또는 독립적으로 ~'