



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0020162  
(43) 공개일자 2018년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G03F 7/105* (2006.01) *C09B 23/04* (2006.01)  
*C09B 23/06* (2006.01) *C09B 23/08* (2006.01)  
*C09B 23/10* (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)  
*G03F 7/029* (2006.01) *G03F 7/035* (2006.01)  
*G11B 7/24044* (2013.01) *G11B 7/245* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*G03F 7/105* (2013.01)  
*C09B 23/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036665
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월21일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년12월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/064302
- (87) 국제공개번호 WO 2016/207155  
 국제공개일자 2016년12월29일
- (30) 우선권주장  
 15173234.4 2015년06월23일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인  
 코베스트로 도이칠란트 아게  
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자  
 베르네트, 호르스트  
 독일 51373 레버쿠젠 에르푸르터 슈트라쎬 1  
 페케, 토마스  
 독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 슈트라쎬 16  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **쇄-치환된 시아닌 염료를 포함하는 홀로그래픽 매체**

**(57) 요약**

본 발명은 광중합성 성분 및 쇠-치환된 시아닌 염료를 포함하는 광개시제 시스템을 포함하는 광중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 광중합체 조성물을 포함하는 광중합체, 본 발명에 따른 광중합체를 포함하는 홀로그래픽 매체, 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체의 용도, 및 본 발명에 따른 광중합체 및 펄스 레이저 방사선의 도움과 함께 상응하는 홀로그래픽 매체의 노출을 사용함으로써 홀로그래픽 매체를 제조하는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C09B 23/06* (2013.01)  
*C09B 23/083* (2013.01)  
*C09B 23/105* (2013.01)  
*G03F 7/001* (2013.01)  
*G03F 7/029* (2013.01)  
*G03F 7/035* (2013.01)  
*G11B 7/24044* (2013.01)  
*G11B 7/245* (2013.01)

(72) 발명자

**윌레, 토마스**

독일 51381 레버쿠젠 노이엔캠프 60

**코스트로미네, 제르귀이**

독일 53913 스피스트탈-부슈호펜 알멘데 8

**브루더, 프리드리히-카를**

독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34

**희넬, 데니스**

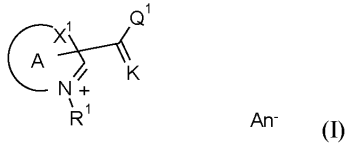
독일 53909 쾰피히-빅크테리히 인 데어 훔레 20

명세서

청구범위

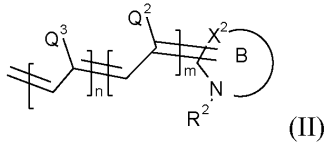
청구항 1

광중합성 성분 및 광개시제 시스템을 포함하며, 광개시제 시스템이 화학식 (I)의 켈-치환된 시아닌 염료를 함유하는 것을 특징으로 하는 광중합체 조성물.

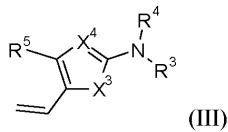


상기 식에서,

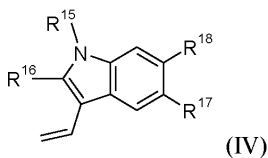
K는 화학식 (II)



(III)



또는 (IV)



의 라디칼이고,

N 및 X<sup>1</sup> 및 그들을 연결하는 원자와 함께 고리 A 및 N 및 X<sup>2</sup> 및 그들을 연결하는 원자와 함께 고리 B는 독립적으로 5- 또는 6-원 방향족 또는 준방향족 또는 부분적으로 수소화된 헤테로시클릭 고리이며, 이는 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유할 수 있고/거나 벤조- 또는 나프토유합될 수 있고/거나 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬, 아틸, 플루오린, 염소, 브로민, 메톡시, 에톡시에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 화학식 (I)에서 불포화 단위 (\*C=K-Q<sup>1</sup>)는 X<sup>1</sup> 또는 X<sup>2</sup>에 대하여 위치 2 또는 4에서 고리 A 또는 B 상에 연결되고,

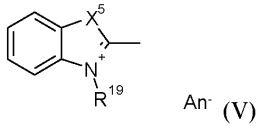
X<sup>1</sup>은 O, S, N-R<sup>7</sup>, CR<sup>9</sup> 또는 CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>이고,

X<sup>2</sup>는 O, S, N-R<sup>8</sup>, CR<sup>10</sup> 또는 CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>이고,

Q<sup>1</sup>은 수소, 시아노 또는 메틸이고,

Q<sup>2</sup>는 수소 또는 시아노이고,

Q<sup>3</sup>은 수소 또는 화학식 (V)



의 라디칼이고,

여기서 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 및 Q<sup>3</sup> 라디칼 중 적어도 1개는 수소가 아니며,

X<sup>3</sup>은 O 또는 S이고,

X<sup>4</sup>는 N 또는 C-R<sup>6</sup>이고,

X<sup>5</sup>는 N, O 또는 CR<sup>20</sup>R<sup>20</sup>이고,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>15</sup> 및 R<sup>19</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

R<sup>15</sup>는 추가적으로 수소일 수 있고,

R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>2</sub>-알킬이고,

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> 및 R<sup>20</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이거나, 또는 R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 함께 및/또는 R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고, 또한,

R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> 또는 R<sup>12</sup>는 Q<sup>1</sup>과 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성할 수 있고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬, C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아틸이거나, 또는

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(알킬)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

R<sup>5</sup> 및 R<sup>16</sup>은 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아틸이고,

R<sup>6</sup>은 수소, 알킬 또는 시아노이고,

R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 독립적으로 수소, 염소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고,

n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

여기서 n이 1일 경우, m은 또한 오직 1이고,

An<sup>-</sup>은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

## 청구항 2

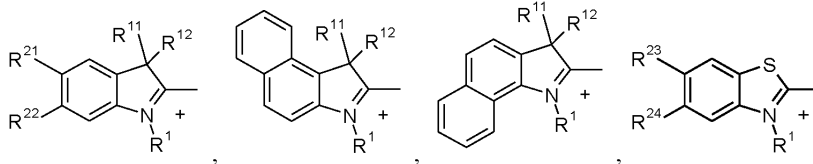
제1항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 광중합체 조성물.

Q<sup>1</sup>은 시아노이거나, 또는 R<sup>12</sup>와 함께, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

Q<sup>2</sup>는 수소 또는 시아노이고, 바람직하게는 수소이고,

Q<sup>3</sup>은 수소이고,

R<sup>1</sup>, N 및 X<sup>1</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



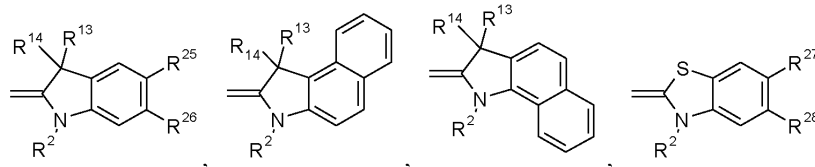
R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이거나 또는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>는 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

R<sup>2</sup>, N 및 X<sup>2</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



R<sup>2</sup>은 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이거나 또는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

R<sup>25</sup> 및 R<sup>26</sup>은 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>은 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

X<sup>3</sup>은 S이고,

X<sup>4</sup>는 N 또는 C-R<sup>6</sup>이고, 바람직하게는 N이고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬, C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아릴이거나, 또는

$R^3$ ;  $R^4$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,

$R^5$ 는  $\text{C}_1-$  내지  $\text{C}_8-$ 알킬 또는  $\text{C}_6-$  내지  $\text{C}_{10}-$ 아릴이고,

$R^6$ 은 수소 또는 시아노이고,

$R^{15}$ 는 수소,  $\text{C}_1-$  내지  $\text{C}_8-$ 알킬,  $\text{C}_3-$  내지  $\text{C}_6-$ 알케닐,  $\text{C}_4-$  내지  $\text{C}_7-$ 시클로알킬 또는  $\text{C}_7-$  내지  $\text{C}_{10}-$ 아르알킬이고,

$R^{16}$ 은 수소,  $\text{C}_1-$  내지  $\text{C}_4-$ 알킬,  $\text{C}_5-$  내지  $\text{C}_6-$ 시클로알킬 또는  $\text{C}_6-$ 아릴이고,

$R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 메틸 또는 메톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

$n$  및  $m$ 은 독립적으로 0 또는 1이고,

여기서  $n$ 이 1일 경우,  $m$ 은 또한 오직 1이고,

$An^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

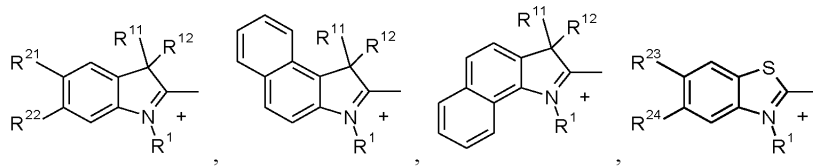
### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 광중합체 조성물.

$Q^1$  및  $Q^2$ 는 수소이고,

$Q^3$ 은 화학식 (V)의 라디칼이고,

$R^1$ ,  $N$  및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



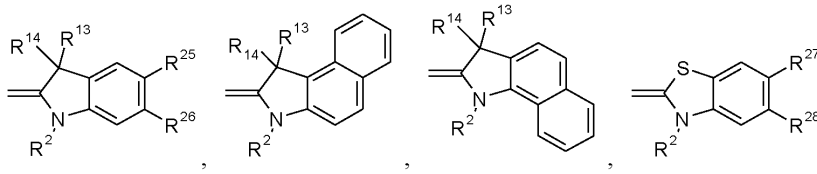
$R^1$  및  $R^{19}$ 는 독립적으로  $\text{C}_1-$  내지  $\text{C}_8-$ 알킬,  $\text{C}_3-$  내지  $\text{C}_6-$ 알케닐,  $\text{C}_4-$  내지  $\text{C}_7-$ 시클로알킬 또는  $\text{C}_7-$  내지  $\text{C}_{10}-$ 아르알킬이고,

$R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 독립적으로  $\text{C}_1-$  내지  $\text{C}_4-$ 알킬,  $\text{C}_3-$  내지  $\text{C}_6-$ 알케닐,  $\text{C}_4-$  내지  $\text{C}_7-$ 시클로알킬 또는  $\text{C}_7-$  내지  $\text{C}_{10}-$ 아르알킬이거나 또는 함께  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,

$R^{21}$  및  $R^{22}$ 는 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

$R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

$R^2$ , N 및  $X^2$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



$R^2$ 는  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이거나 또는 함께  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 함께 형성하고,

$R^{25}$  및  $R^{26}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

$X^5$ 는 S 또는  $C(CH_3)_2$ 이고,

$X^3$ 은 S이고,

$X^4$ 는 N 또는  $C-R^6$ 이고, 바람직하게는 N이고,

$R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬,  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이거나, 또는

$R^3$ ,  $R^4$ 는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

$R^5$ 는  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이고,

$R^6$ 은 수소 또는 시아노이고,

$R^{15}$ 는 수소,  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,

$R^{16}$ 은 수소,  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_5$ - 내지  $C_6$ -시클로알킬 또는  $C_6$ -아릴이고,

$R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 메틸 또는 메톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

n 및 m은 둘 다 1이고

$An^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

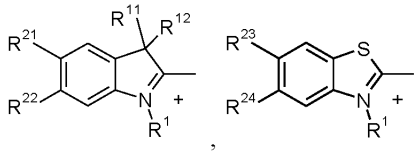
#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 광중합체 조성물.

$Q^1$ 은 시아노이거나, 또는  $R^{12}$ 와 함께,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

$Q^2$  및  $Q^3$ 은 수소이고,

$R^1$ , N 및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



$R^1$ 은 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 벤질 또는 시아노에틸이고,

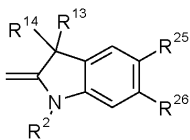
$R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 벤질이거나, 또는 함께  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,

$R^{21}$ 은 수소, 염소, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸 또는 메톡시이고,

$R^{22}$  및  $R^{24}$ 는 수소이고,

$R^{23}$ 은 수소, 염소, 시아노, 메틸 또는 메톡시이고,

$R^2$ , N 및  $X^2$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



$R^2$ 는 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 벤질 또는 시아노에틸이고,

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 벤질이거나, 또는 함께  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,

$R^{25}$ 은 수소, 염소, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸 또는 메톡시이고,

$R^{26}$ 은 수소이고,

$X^3$ 은 S이고,

$X^4$ 는 N이고,

$R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 1-옥틸, 시클로헥실 또는 벤질이거나, 또는

$R^3$ ,  $R^4$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,

$R^5$ 는 메틸, 에틸, tert-부틸, 페닐, 4-메틸페닐 또는 4-메톡시페닐이고,

$R^{15}$ 는 수소, 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 1-옥틸 또는 벤질이고,

$R^{16}$ 은 수소, 메틸 또는 페닐이고,

$R^{17}$ 은 수소, 염소 또는 메틸이고,

$R^{18}$ 은 수소이고

$An^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 중합체 및 적어도 1종의 기록 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합체 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제 시스템이 추가적으로 공개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합체 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 공개시제가 적어도 1종의 트리아진을 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합체 조성물.

**청구항 8**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 광중합체 조성물을 포함하고, 매트릭스 중합체가 가교된 것이고, 바람직하게는 3차원 가교된 상태에 있는 것을 특징으로 하는 광중합체.

**청구항 9**

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 광중합체.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 따른 광중합체를 포함하는, 특히 필름 형태인 홀로그래픽 매체.

**청구항 11**

홀로그래픽 정보가 제10항에 따른 홀로그래픽 매체에 노출된 것을 특징으로 하는, 상기 홀로그래픽 매체를 포함하는 홀로그램.

**청구항 12**

인-라인, 오프-엑시스, 완전-개구 전사, 백색광 투과, 반사, 데니슈크, 오프-엑시스 반사 또는 에지-릿 홀로그램, 및 또한 홀로그래픽 스테레오그램의 기록을 위한, 특히 광학 소자, 이미지 또는 이미지 표시의 제조를 위한, 제10항에 따른 홀로그래픽 매체의 용도.

**청구항 13**

제8항 또는 제9항에 따른 광중합체를 사용함으로써 제10항에 따른 홀로그래픽 매체를 제조하는 방법.

**청구항 14**

매체를 펄스 레이저 방사선을 사용하여 노출시키는 것을 특징으로 하는, 제11항에 따른 홀로그램을 제조하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,  $\leq 200$  ns의 펄스 지속기간을 사용하는 것을 특징으로 하는, 홀로그램을 제조하는 방법.

**청구항 16**

K가 화학식 (III)의 라디칼이고,

n 및 m이 0이고,

추가 라디칼은 제1항에 정의된 바와 같은 것인 화학식 (I)의 염료.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 광중합성 성분 및 쇠-치환된 시아닌 염료를 포함하는 광개시제 시스템을 포함하는 광중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 광중합체 조성물을 포함하는 광중합체, 본 발명에 따른 광중합체를 포함하는 홀로그래픽 매체, 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체의 용도, 및 본 발명에 따른 광중합체 및 펄스 레이저 방사선의 도움과 함께 상응하는 홀로그래픽 매체의 노출을 사용함으로써 홀로그래픽 매체를 제조하는 방법을 제공한다.

**배경 기술**

[0002] 도입부에 언급된 유형의 광중합체 조성물은 선행 기술에 공지되어 있다. WO 2008/125229 A1은, 예를 들어 각각이 폴리우레탄 매트릭스 중합체, 아크릴레이트계 기록 단량체, 및 또한 광개시제 및 염료를 포함하는 광개시제를 포함하는 것인 광중합체 조성물 및 그로부터 수득가능한 광중합체를 기재하고 있다. 광중합체의 사용은 결정적으로 홀로그래픽 노출에 의해 생성된 굴절률 변조  $\Delta n$ 에 의해 결정된다. 홀로그래픽 노출 시에, 신호 광 빔과 참조 광 빔의 간섭장 (가장 단순한 경우에 2개의 평면파의 간섭장)은, 간섭장에서의 고강도 부위에서 기록 단량체, 예컨대 예를 들어 고굴절률 아크릴레이트의 국부 광중합에 의해 굴절률 격자 내로 맵핑된다. 광중합체에서의 굴절률 격자 (홀로그램)는 신호 광 빔의 모든 정보를 함유한다. 홀로그램을 참조 광 빔만으로 조명함으로써, 신호가 재구성될 수 있다. 입사 참조 광의 강도에 대해 이렇게 하여 재구성된 신호의 강도는 회절 효율, 하기에서 DE로 칭해진다.

[0003] 2개의 평면파의 중첩으로부터 생성된 홀로그램의 가장 단순한 경우에, DE는 회절광 및 비회절광의 강도의 총 합계에 대한 재구성시에 회절된 광의 강도의 비이다. DE가 높을수록 고정 밝기를 갖는 신호를 가시화하는데 필요한 참조 광의 양에 대한 홀로그램의 효율이 커진다.

[0004] 홀로그램을 위해 매우 높은  $\Delta n$  및 DE가 실현될 수 있도록 하기 위해, 광중합체 조성물의 매트릭스 중합체 및 기록 단량체는 원칙적으로 이들의 굴절률에 있어서 매우 큰 차이가 존재하도록 선택되어야 한다. 이를 실현하기 위한 하나의 가능한 방식은 매우 낮은 굴절률을 갖는 매트릭스 중합체 및 매우 높은 굴절률을 갖는 기록 단량체를 사용하는 것이다. 낮은 굴절률의 적합한 매트릭스 중합체는, 예를 들어 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분의 반응에 의해 수득가능한 폴리우레탄이다.

[0005] 그러나, 높은 DE 및  $\Delta n$  값 이외에, 광중합체 조성물로부터의 홀로그래픽 매체에 대한 또 다른 중요한 요건은 매트릭스 중합체가 최종 매체에서 고도로 가교되어 있어야 한다는 것이다. 가교도가 너무 낮은 경우에, 매체는 적절한 안정성이 결여될 것이다. 상기의 하나의 결과는 매체에 새겨진 홀로그램의 품질이 인지가 가능하게 감소되는 것이다. 최악의 경우에, 후속적으로 홀로그램은 심지어 파괴될 수 있다.

[0006] 특히 광중합체 조성물로부터의 홀로그래픽 매체의 대규모 산업적 제조를 위해, 감광성이 굴절률 변조의 손실 없이 임의의 주어진 레이저 광원으로의 대면적 노출을 달성하기에 충분한 것이 추가로 매우 중요하다. 특히, 여기서 적합한 광개시제의 선택은 광중합체의 특성을 위해 결정적으로 중요한 것이다.

[0007] 그러나, 홀로그램의 효율적인 형성은 항상 특정 선량의 단위 면적당 광을 필요로 할 것이며 기술적으로 이용가능한 레이저 파워는 제한적이기 때문에, 대면적 노출의 경우에 연속 레이저 광원을 사용한 홀로그래픽 노출은 기술적인 한계에 직면한다. 비교적 낮은 선량의 방사선에서의 대면적 노출은 추가로 긴 노출 시간을 필요로 하며, 이는 또한 진동을 제거하기 위한 노출 설정의 기계적 감쇠에 대해 매우 높은 요건을 부여한다.

[0008] 홀로그램의 대면적 노출을 달성하기 위한 추가의 가능한 방식은, 예를 들어 초고속 셔터와 관련된 펄스 레이저 또는 연속파 레이저로부터, 광의 매우 짧은 펄스를 사용하는 것으로 이루어진다. 펄스 레이저로의 펄스 지속기간은 전형적으로 500 ns 이하이다. 연속파 레이저 및 초고속 셔터로의 펄스 지속기간은 전형적으로 100  $\mu s$  이하이다. 사실상, 연속 레이저가 갖는 것과 동일한 양의 에너지가 여기서 수초 내에 도입된다. 홀로그램은 이러한 방식으로 도트 바이 도트(dot by dot)로 기록될 수 있다. 펄스 레이저 또는 고속 광학 셔터가 기술적으로 이용가능하며 이러한 유형의 노출 구성이 진동을 제거하기 위한 기계적 감쇠에 대해 매우 낮은 요건을 갖기 때문에, 이는 홀로그램의 대면적 노출을 위한 연속 레이저를 수반하는 상기 기재된 구성에 대해 우수한 기술적 대안에 해당한다.

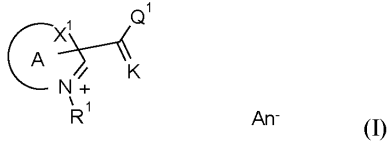
[0009] WO 2008/125229 A1로부터 공지된 광중합체는 그에 사용된 광개시제로 인해 펄스 레이저로의 홀로그램의 기록 시에 유용하기에는 불충분하게 감광성이다.

**발명의 내용**

[0010] 따라서, 본 발명에 의해 해결하고자 하는 과제는 더 높은 감광성으로 인해 펄스 레이저로 홀로그래프를 기록할 수 있는, 광중합체의 제조에 유용한 광중합체 조성물을 제공하는 것이었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

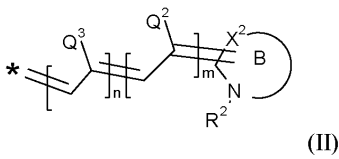
[0011] 이러한 문제는 광중합성 성분 및 화학식 (I)의 쇠-치환된 시아닌 염료를 포함하는 광개시제 시스템을 포함하는 광중합체 조성물에 의해 해결된다.



[0012]

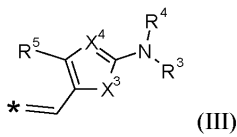
[0013] 상기 식에서,

[0014] K는 화학식 (II)



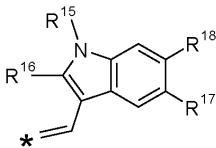
[0015]

[0016] (III)



[0017]

[0018] 또는 (IV)



[0019]

[0020] 의 라디칼이고,

[0021] N 및 X<sup>1</sup> 및 그들을 연결하는 원자와 함께 고리 A 및 N 및 X<sup>2</sup> 및 그들을 연결하는 원자와 함께 고리 b는 독립적으로 5- 또는 6-원 방향족 또는 준방향족 또는 부분적으로 수소화된 헤테로시클릭 고리이며, 이는 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유할 수 있고/거나 벤조- 또는 나프토용합될 수 있고/거나 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬, 아틸, 플루오린, 염소, 브로민, 메톡시, 에톡시에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 화학식 (I)에서의 불포화 단위 (\*(C=K)-Q<sup>1</sup>)는 X<sup>1</sup> 또는 X<sup>2</sup>에 대하여 위치 2 또는 4에서 고리 A 또는 B 상에 연결되고,

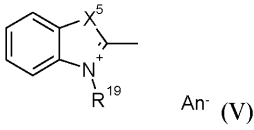
[0022] X<sup>1</sup>은 O, S, N-R<sup>7</sup>, CR<sup>9</sup> 또는 CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>이고,

[0023] X<sup>2</sup>는 O, S, N-R<sup>8</sup>, CR<sup>10</sup> 또는 CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>이고,

[0024] Q<sup>1</sup>은 수소, 시아노 또는 메틸이고,

[0025] Q<sup>2</sup>는 수소 또는 시아노이오,고,

[0026] Q<sup>3</sup>은 수소 또는 화학식 (V)의 라디칼이고,



[0027]

[0028] 여기서 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 및 Q<sup>3</sup> 라디칼 중 적어도 1개는 수소가 아니며,

[0029] X<sup>3</sup>은 O 또는 S이고,

[0030] X<sup>4</sup>는 N 또는 C-R<sup>6</sup>이고,

[0031] X<sup>5</sup>는 N, O 또는 CR<sup>20</sup>R<sup>20</sup>이고,

[0032] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>15</sup> 및 R<sup>19</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고

[0033] R<sup>15</sup>는 추가적으로 수소일 수 있고,

[0034] R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>2</sub>-알킬이고,

[0035] R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> 및 R<sup>20</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이거나, 또는 R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>은 함께 및/또는 R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고, 또한,

[0036] R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> 또는 R<sup>12</sup>는 Q<sup>1</sup>과 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성할 수 있고,

[0037] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬, C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아릴이거나, 또는

[0038] R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(알킬)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0039] R<sup>5</sup> 및 R<sup>16</sup>은 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아릴이고,

[0040] R<sup>6</sup>은 수소, 알킬 또는 시아노이오,고,

[0041] R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 독립적으로 수소, 염소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이고,

[0042] n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

[0043] 여기서 n이 1일 경우, m은 또한 오직 1이고,

[0044] An<sup>-</sup>은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

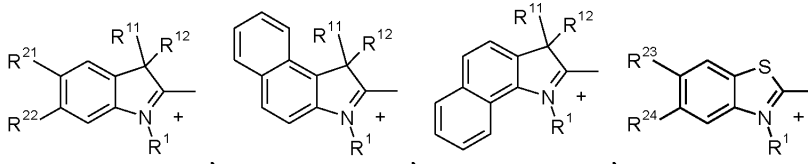
[0045] 본 발명의 추가 실시양태에서,

[0046] Q<sup>1</sup>은 시아노이거나, 또는 R<sup>12</sup>와 함께, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0047]  $Q^2$ 는 수소 또는 시아노이고, 바람직하게는 수소이고,

[0048]  $Q^3$ 은 수소이고,

[0049]  $R^1$ , N 및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0050]

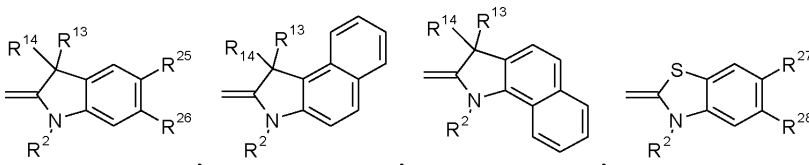
[0051]  $R^1$ 은  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,

[0052]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이거나, 또는 함께  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0053]  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 는 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0054]  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0055]  $R^2$ , N 및  $X^2$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0056]

[0057]  $R^2$ 는  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,

[0058]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이거나, 또는 함께  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0059]  $R^{25}$  및  $R^{26}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0060]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0061]  $X^3$ 은 S이고,

[0062]  $X^4$ 는 N 또는  $C-R^6$ 이고, 바람직하게는 N이고,

[0063]  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬,  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이거나, 또는

[0064]  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0065] R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬 또는 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아릴이고,

[0066] R<sup>6</sup>은 수소 또는 시아노이고,

[0067] R<sup>15</sup>는 수소, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

[0068] R<sup>16</sup>은 수소, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>5</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>6</sub>-아릴이고,

[0069] R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 독립적으로 수소, 염소, 메틸 또는 메톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0070] n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

[0071] 여기서 n이 1일 경우, m은 또한 오직 1이고,

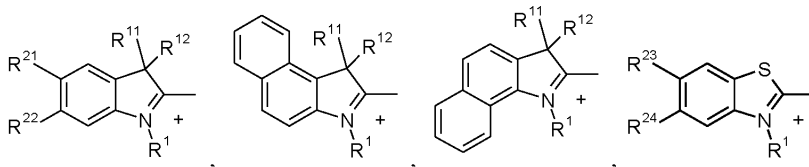
[0072] An<sup>-</sup>은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

[0073] 본 발명의 추가 실시양태는 하기를 특징으로 한다:

[0074] Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 수소이고,

[0075] Q<sup>3</sup>은 화학식 (V)의 라디칼이고,

[0076] R<sup>1</sup>, N 및 X<sup>1</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0077]

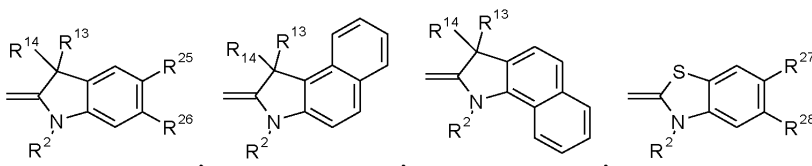
[0078] R<sup>1</sup> 및 R<sup>19</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

[0079] R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>4</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이거나, 또는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0080] R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>는 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0081] R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0082] R<sup>2</sup>, N 및 X<sup>2</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0083]

[0084] R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알케닐, C<sub>4</sub>- 내지 C<sub>7</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-아르알킬이고,

[0085]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이거나, 또는 함께  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0086]  $R^{25}$  및  $R^{26}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0087]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0088]  $X^5$ 는 S 또는  $C(CH_3)_2$ 이고,

[0089]  $X^3$ 은 S이고,

[0090]  $X^4$ 는 N 또는  $C-R^6$ 이고, 바람직하게는 N이고,

[0091]  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬,  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이거나, 또는

[0092]  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0093]  $R^5$ 는  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이고,

[0094]  $R^6$ 은 수소 또는 시아노이고,

[0095]  $R^{15}$ 는 수소,  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,

[0096]  $R^{16}$ 은 수소,  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_5$ - 내지  $C_6$ -시클로알킬 또는  $C_6$ -아릴이고,

[0097]  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 메틸 또는 메톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,

[0098] n 및 m은 둘 다 1이고

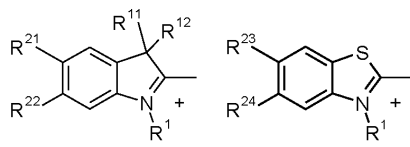
[0099]  $An^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

[0100] 본 발명의 추가 실시양태에서,

[0101]  $Q^1$ 은 시아노이거나, 또는  $R^{12}$ 와 함께,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  가교를 형성하고,

[0102]  $Q^2$  및  $Q^3$ 은 수소이고,

[0103]  $R^1$ , N 및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0104]

[0105]  $R^1$ 은 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 벤질 또는 시아노에틸이고,

[0106]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 벤질이거나, 또는 함께  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$

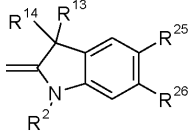
CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0107] R<sup>21</sup>은 수소, 염소, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸 또는 메톡시이고,

[0108] R<sup>22</sup> 및 R<sup>24</sup>는 수소이고,

[0109] R<sup>23</sup>은 수소, 염소, 시아노, 메틸 또는 메톡시이고,

[0110] R<sup>2</sup>, N 및 X<sup>2</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 B는 하기 화학식의 라디칼이고,



[0111]

[0112] R<sup>2</sup>는 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 벤질 또는 시아노에틸이고,

[0113] R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 벤질이거나, 또는 함께 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0114] R<sup>25</sup>은 수소, 염소, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸 또는 메톡시이고,

[0115] R<sup>26</sup>은 수소이고,

[0116] X<sup>3</sup>은 S이고,

[0117] X<sup>4</sup>는 N이고,

[0118] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 1-옥틸, 시클로헥실 또는 벤질이거나, 또는

[0119] R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,

[0120] R<sup>5</sup>는 메틸, 에틸, tert-부틸, 페닐, 4-메틸페닐 또는 4-메톡시페닐이고,

[0121] R<sup>15</sup>는 수소, 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 1-옥틸 또는 벤질이고,

[0122] R<sup>16</sup>은 수소, 메틸 또는 페닐이고,

[0123] R<sup>17</sup>은 수소, 염소 또는 메틸이고,

[0124] R<sup>18</sup>은 수소이고

[0125] An<sup>-</sup>은 1의 음이온의 당량을 나타낸다.

[0126] 알킬 및 알콕시 라디칼은 비분지형 또는 분지형일 수 있다. 그들은 또한 추가적 라디칼 예컨대 플루오린, 염소, 알콕시, 시아노 또는 알콕시카르보닐을 가질 수 있다. 예는 메틸, 에틸, 1- 또는 2-프로필, 1- 또는 2-부틸, tert-부틸, 1-옥틸, 클로로에틸, 시아노에틸, 메톡시에틸 또는 트리플루오로메틸이다.

[0127] 시클로알킬 라디칼은 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실이다.

[0128] 아르알킬 라디칼은 알킬 모이어티에서 비분지형 또는 분지형이고 추가적 라디칼을 아릴 모이어티에서 가질 수 있다. 예는 벤질, 페네틸, 2- 또는 3-페닐프로필, 4-클로로벤질, 4-메톡시벤질이다.

[0129] 아릴 라디칼은 페닐 또는 나프틸, 바람직하게는 페닐이고, 추가적 라디칼 예컨대 플루오린, 염소, 알콕시, 니트로, 시아노 또는 알콕시카르보닐을 가질 수 있다. 그러한 치환된 페닐 라디칼의 예는 2-, 3- 또는 4-플루오로페닐, 2-, 3- 또는 4-클로로페닐, 2-, 3- 또는 4-메틸페닐, 2-, 3- 또는 4-메톡시페닐, 2-, 3- 또는 4-시아노

페닐, 비페닐릴, 3,4-디클로로페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,4-디메톡시페닐이다.

- [0130] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에 따른 광중합체 조성물은 매트릭스 중합체 및 적어도 1종의 기록 단량체를 포함한다.
- [0131] 본 발명의 추가 실시양태에서, 광중합체 조성물은 추가적으로 공개시제를 포함한다.
- [0132] 적합한 공개시제는, 본 발명에 따른 염료와 함께, 유형 II 광개시제 (노리쉬 유형 II)를 형성하는 암모늄 알킬아릴보레이트이고 EP 0 223 587에 원칙적으로 기재되어 있다.
- [0133] 이러한 종류의 적합한 암모늄 알킬아릴보레이트는, 예를 들어 문헌 [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 ([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.
- [0134] 다른 적합한 보레이트는 WO 2015/055576 A1로부터 공지되고, 본 발명의 문맥에서 공개시제로서의 용도를 발견할 수 있다.
- [0135] 추가의 적합한 공개시제는 전자 수용자, 예를 들어 트리스(트리할로메틸)트리아진 및/또는 그의 유도체, 특히 예를 들어, JP 2008201912, EP 1 457 190 A1, EP 0 332 042, US 3 987 037 또는 US 5 489 499에 기재된 바와 같은 치환된비스(트리할로메틸)트리아진이다. 본 발명의 문맥에서, 광개시제 시스템은 따라서 기재된 바와 같은 적어도 1종의 암모늄 알킬아릴보레이트 및/또는 적어도 1종의 전자 수용자, 예를 들어 트리스(트리할로메틸)트리아진 및/또는 그의 유도체, 특히 치환된 비스(트리할로메틸)트리아진으로 이루어질 수 있다. 선행 기술 (US000005500453A1, W02006138637A1)로부터 공지된 추가적 전자 수용자, 예를 들어 아이오도늄 또는 술포늄 염은 또한, 광개시제 시스템의 일부일 수 있다. 언급된 공개시제의 임의의 바람직한 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0136] 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 광중합체 조성물을 포함하는 광중합체를 제공한다.
- [0137] 본 발명에 따른 광중합체의 매트릭스 중합체는 특히 가교된 상태, 및 보다 바람직하게는 3차원적으로 가교된 상태일 수 있다.
- [0138] 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것이 또한 유리하며, 이러한 경우에 폴리우레탄은 특히 적어도 1종의 폴리이소시아네이트 성분 a)를 적어도 1종의 이소시아네이트-반응성 성분 b)와 반응시킴으로써 수득가능할 수 있다.
- [0139] 폴리이소시아네이트 성분 a)는 바람직하게는 적어도 2개의 NCO 기를 갖는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함한다. 이들 유기 화합물은 특히 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및/또는 NCO-관능성 예비중합체일 수 있다. 폴리이소시아네이트 성분 a)는 또한 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및/또는 NCO-관능성 예비중합체의 혼합물을 함유하거나 그로 이루어질 수 있다.
- [0140] 사용되는 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 그 자체로 널리 공지된 화합물 중 임의의 것, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 이들 화합물은 방향족, 아르지방향족, 지방족 또는 시클로지방족 구조를 가질 수 있다. 단량체 디- 및 트리아이소시아네이트는 또한 미량의 모노이소시아네이트, 즉 1개의 NCO 기를 갖는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0141] 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'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및/또는 비스(2',4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및/또는 임의의 이성질체 함량을 갖는 그의 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 화합

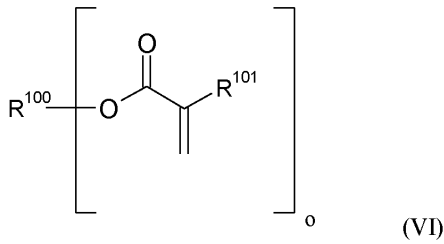
물의 임의의 바람직한 혼합물이다.

- [0142] 적합한 폴리이소시아네이트는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 아미드, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖고 상기 언급된 디- 또는 트리아이소시아네이트로부터 수득가능한 화합물이다.
- [0143] 보다 바람직하게는, 폴리이소시아네이트는 올리고머화 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리아이소시아네이트이고, 특히 상기 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리아이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다.
- [0144] 매우 특히 바람직한 것은 이소시아누레이트, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 폴리이소시아네이트, 및 HDI를 기재로 하는 뷰렛 또는 그의 혼합물이다.
- [0145] 적합한 예비중합체는 우레탄 및/또는 우레아 기, 및 임의로 상기 명시된 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.
- [0146] 사용되는 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)은 알콜, 아미노 또는 메르캅토 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.
- [0147] 적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물과, OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜의 반응에 의해 공지된 방식으로 수득될 수 있는 선형 폴리에스테르 디올 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올이다. 적합한 디- 또는 폴리카르복실산의 예는, 다염기성 카르복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 테칸디카르복실산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 또는 트리멜리트산, 및 산 무수물, 예컨대 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 또는 숙신산 무수물, 또는 그의 임의의 바람직한 혼합물이다. 폴리에스테르 폴리올은 또한 천연 원료, 예컨대 피마자 오일을 기재로 할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은, 바람직하게는, 예를 들어 하기에 언급되는 유형의,  $\geq 2$ 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜과 같은 히드록시-관능성 화합물에 대한 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤의 첨가에 의해 수득될 수 있는 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 하는 것이 마찬가지로 가능하다.
- [0148] 적합한 알콜의 예는, 모든 다가 알콜, 예를 들어  $C_2 - C_{12}$  디올, 이성질체 시클로헥산디올, 글리세롤 또는 그의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0149] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은 유기 카르보네이트 또는 포스겐과, 디올 또는 디올 혼합물의 반응에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 수득가능하다.
- [0150] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0151] 적합한 디올 또는 혼합물은 폴리에스테르 절편의 문맥에 그 자체로 언급된 OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜, 바람직하게는 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올 및/또는 3-메틸헥탄디올을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올을 폴리카르보네이트 폴리올로 전환시키는 것이 또한 가능하다.
- [0152] 적합한 폴리에테르 폴리올은 OH- 또는 NH-관능성 출발물 분자 상에의 시클릭 에테르의, 임의로 블록식 구조의, 중부가 생성물이다.
- [0153] 적합한 시클릭 에테르는, 예를 들어 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린, 및 그의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0154] 사용되는 출발물은 폴리에스테르 폴리올의 문맥에서 그 자체로 언급된 OH 관능가  $\geq 2$ 의 다가 알콜, 및 또한 1급 또는 2급 아민 및 아미노 알콜일 수 있다.
- [0155] 바람직한 폴리에테르 폴리올은 독점적으로 프로필렌 옥시드만을 기재로 하는 상기 언급된 유형의 것, 또는 프로필렌 옥시드와 추가의 1-알킬렌 옥시드를 기재로 하는 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 특히 바람직한 것은 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 단위를 함유하며, 여기서 모든 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 단위의 총량을 기준으로 한 옥시프로필렌 단위의 비율이 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 45 중량%에 해당하는 것인 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 여기서 옥시프로필렌 및 옥시부

틸렌은 모든 각각의 선형 및 분지형 C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 이성질체를 포괄한다.

- [0156] 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물로서의 폴리올 성분 b1)의 구성성분으로서 또한 저분자량 (즉, 분자량 ≤ 500 g/mol), 단쇄 (즉, 2 내지 20개의 탄소 원자 함유), 지방족, 아르지방족 또는 시클로지방족 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜이 추가로 적합하다.
- [0157] 이들은, 예를 들어, 상기 언급된 화합물에 추가로, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜탄디올, 위치 이성질체 디에틸옥탄디올, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 수소화된 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 또는 2,2-디메틸-3-히드록시프로피온산, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 에스테르일 수 있다. 적합한 트리올의 예는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이다. 적합한 더 고관능기인 알콜은 디(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 소르비톨이다.
- [0158] 폴리올 성분이 1급 OH 관능기를 갖는 이관능성 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리에테르-폴리에스테르 블록 코폴리에스테르 또는 폴리에테르-폴리에스테르 블록 공중합체인 경우가 특히 바람직하다.
- [0159] 아민을 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)로서 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다. 적합한 아민의 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로헥산, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 이소포론디아민 (IPDA), 이관능성 폴리아민, 예를 들어 특히 ≤ 10,000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 아민-종결 중합체인 제파민스 (Jeffamines®)이다. 상기 언급된 아민의 혼합물이 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0160] 아미노 알콜을 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)로서 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다. 적합한 아미노 알콜의 예는 이성질체 아미노에탄올, 이성질체 아미노프로판올, 이성질체 아미노부탄올 및 이성질체 아미노헥산올, 또는 그의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0161] 모든 상기 언급된 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)은 원하는 경우에 서로 혼합될 수 있다.
- [0162] 이소시아네이트-반응성 화합물 b1)이 ≥ 200 및 ≤ 10,000 g/mol, 추가로 바람직하게는 ≥ 500 및 ≤ 8000 g/mol, 가장 바람직하게는 ≥ 800 및 ≤ 5000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 경우가 또한 바람직하다. 폴리올의 OH 관능기는 바람직하게는 1.5 내지 6.0, 보다 바람직하게는 1.8 내지 4.0이다.
- [0163] 폴리이소시아네이트 성분 a)의 예비중합체는 특히 유리 단량체성 디- 및 트리이소시아네이트의 잔류 함량이 < 1 중량%, 보다 바람직하게는 < 0.5 중량% 및 가장 바람직하게는 < 0.3 중량%일 수 있다.
- [0164] 폴리이소시아네이트 성분 a)가 NCO 기를 코팅 기술로부터 공지된 블로킹제와 완전 또는 부분 반응시킨 유기 화합물을 전적으로 또는 부분적으로 함유하는 것이 임의로 또한 가능하다. 블로킹제의 예는, 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 피라졸, 및 아민, 예를 들어 부타논 옥심, 디이소프로필아민, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 3,5-디메틸피라졸, ε-카프로락탐, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0165] 폴리이소시아네이트 성분 a)가 지방족 결합된 NCO 기를 갖는 화합물을 포함하는 경우가 특히 바람직하며, 여기서 지방족 결합된 NCO 기는 1급 탄소 원자에 결합된 기를 의미하는 것으로 이해된다. 이소시아네이트-반응성 성분 b)는 바람직하게는, 평균 적어도 1.5개, 바람직하게는 2 내지 3개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함한다. 본 발명의 문맥에서, 이소시아네이트-반응성 기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 메르캡토 기인 것으로 간주된다.
- [0166] 이소시아네이트-반응성 성분은 특히 수 평균 적어도 1.5개, 바람직하게는 2 내지 3개의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0167] 성분 b)의 적합한 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물은, 예를 들어 상기 기재된 화합물 b1)이다.
- [0168] 추가의 바람직한 실시양태에서, 기록 단량체 c)는 적어도 1종의 일관능성 및/또는 1종의 다관능성 기록 단량체를 포함하거나 그로 이루어진다. 추가로 바람직하게는, 기록 단량체는 적어도 1종의 일관능성 및/또는 1종의 다관능성 (메트)아크릴레이트 기록 단량체를 포함하거나 그로 이루어질 수 있다. 가장 바람직하게는, 기록 단량체는 적어도 1종의 일관능성 및/또는 1종의 다관능성 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하거나 그로 이루어질 수 있다.

[0169] 적합한 아크릴레이트 기복 단량체는 특히 화학식 (VI)의 화합물이고,



[0170]

[0171] 상기 식에서,  $o \geq 1$  및  $n \leq 4$ 이고,  $\text{R}^{100}$ 는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이고/거나,  $\text{R}^{101}$ 은 수소 또는 비-치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다. 보다 바람직하게는,  $\text{R}^{101}$ 은 수소 또는 메틸이고/거나  $\text{R}^{100}$ 은 비치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다.

[0172] 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 본원의 문맥에서, 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.

[0173] 우레탄 아크릴레이트는 본원의 문맥에서 적어도 1개의 아크릴산 에스테르 기 및 적어도 1개의 우레탄 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 종류의 화합물은, 예를 들어 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시킴으로써 획득될 수 있다.

[0174] 이러한 목적에 사용가능한 이소시아네이트-관능성 화합물의 예는 모노이소시아네이트, 및 a) 하에 언급된 단량체 디이소시아네이트, 트리아이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트이다. 적합한 모노이소시아네이트의 예는 페닐 이소시아네이트, 이성질체 메틸티오페닐 이소시아네이트, 이성질체 페닐티오페닐 이소시아네이트이다. 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트는 상기 언급된 바 있으며, 또한 트리페닐메탄 4,4',4"-트리아이소시아네이트 및 트리스(p-이소시아네이트오페닐) 티오포스페이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보다이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 그의 유도체 및 그의 혼합물이다. 방향족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

[0175] 우레탄 아크릴레이트의 제조에 유용한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는, 예를 들어 화합물, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 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 그의 기술적 혼합물의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라아크릴레이트와 같은 화합물을 포함한다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

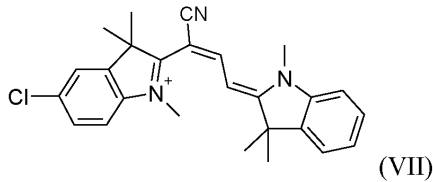
[0176] 기본적으로 공지된 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 히드록실-함유 에폭시 (메트)아크릴레이트 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 히드록실-함유 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 아크릴화 폴리아크릴레이트 및 그의 혼합물, 및 히드록실-함유 불포화 폴리에스테르와의 혼합물 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물 또는 히드록실-함유 불포화 폴리에스테르와 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다.

- [0177] 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트 및/또는 m-메틸티오페닐 이소시아네이트 및/또는 m- 또는 o-페닐 티오페닐 이소시아네이트와 알콜-관능성 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및/또는 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응으로부터 수득가능한 우레탄아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0178] 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 디시클로펜타디엔일 단위를 함유하는 화합물, 및 또한 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔 및/또는 올레핀을 포함하거나 그로 이루어진 것이 마찬가지로 가능하다.
- [0179] 성분 d)의 광개시제는 전형적으로 기록 단량체의 중합을 촉발시킬 수 있는 화학 방사선에 의해 활성화가능한 화합물이다. 광개시제의 경우에, 단분자 (유형 I)와 이분자 (유형 II) 개시제 사이에서 구별이 이루어질 수 있다. 추가로, 이들은 자유 라디칼, 음이온, 양이온 또는 혼합 유형의 중합을 위한 광개시제로서 그의 화학적 성질에 의해 구별된다.
- [0180] 본 발명의 문맥에서, 유형 II 광개시제가 사용된다.
- [0181] 자유 라디칼 중합을 위한 유형 II 광개시제 (노리쉬 유형 II)는 증감제로서의 염료 및 광개시제로 이루어지며, 상기 염료에 매칭된 광으로 광조사 시에 이분자 반응을 겪는다. 무엇보다도, 염료는 광자를 흡수하고, 여기 상태로부터의 에너지를 광개시제로 전달한다. 후자는 전자 또는 양성자 전달 또는 직접적 수소 제거를 통해 중합-촉발 자유 라디칼을 방출한다.
- [0182] 본 발명에 따른 쇠-치환된 시아닌 염료에서 바람직한 음이온  $An^-$ 은 특히  $C_8^-$  내지  $C_{25}^-$ -알칸술포네이트, 바람직하게는  $C_{13}^-$  내지  $C_{25}^-$ -알칸술포네이트,  $C_3^-$  내지  $C_{18}^-$ -퍼플루오로알칸술포네이트, 알킬 쇠 내에 적어도 3개의 수소 원자를 보유하는  $C_4^-$  내지  $C_{18}^-$ -퍼플루오로알칸술포네이트,  $C_9^-$  내지  $C_{25}^-$ -알카노에이트,  $C_9^-$  내지  $C_{25}^-$ -알케노에이트,  $C_8^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬술포에이트, 바람직하게는  $C_{13}^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬술포에이트,  $C_8^-$  내지  $C_{25}^-$ -알케닐술포에이트, 바람직하게는  $C_{13}^-$  내지  $C_{25}^-$ -알케닐술포에이트,  $C_3^-$  내지  $C_{18}^-$ -퍼플루오로알킬술포에이트, 알킬 쇠 내에 적어도 3개의 수소 원자를 보유하는  $C_4^-$  내지  $C_{18}^-$ -퍼플루오로알킬술포에이트, 적어도 4 당량의 에틸렌 옥시드 및/또는 4 당량의 프로필렌 옥시드를 기제로 하는 폴리에테르 술포에이트, 비스( $C_4^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬,  $C_5^-$  내지  $C_7^-$ -시클로알킬,  $C_3^-$  내지  $C_8^-$ -알케닐 또는  $C_7^-$  내지  $C_{11}^-$ -아르알킬)술포숙시네이트, 적어도 8개의 플루오린 원자에 의해 치환된 비스- $C_2^-$  내지  $C_{10}^-$ -알킬술포숙시네이트,  $C_8^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬술포아세테이트, 벤젠술포네이트 (할로젠,  $C_4^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬, 퍼플루오로- $C_1^-$  내지  $C_8^-$ -알킬 및/또는  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시카르보닐의 군으로부터의 적어도 1개의 라디칼에 의해 치환됨), 나프탈렌- 또는 비페닐술포네이트 (니트로, 시아노, 히드록실,  $C_1^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬,  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시, 아미노,  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시카르보닐 또는 염소에 의해 임의로 치환됨), 벤젠-, 나프탈렌- 또는 비페닐디술포네이트 (니트로, 시아노, 히드록실,  $C_1^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬,  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시,  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시카르보닐 또는 염소에 의해 임의로 치환됨), 벤조에이트 (디니트로,  $C_6^-$  내지  $C_{25}^-$ -알킬,  $C_4^-$  내지  $C_{12}^-$ -알콕시카르보닐, 벤조일, 클로로벤조일 또는 톨릴에 의해 치환됨), 나프탈렌디카르복실산의 음이온, 디페닐 에테르 디술포네이트, 지방족  $C_1$  내지  $C_8$  알콜 또는 글리세롤의 술포화 또는 황산화된, 임의로 적어도 단일불포화인  $C_8$  내지  $C_{25}$  지방산 에스테르, 비스(술포- $C_2^-$  내지  $C_6^-$ -알킬)  $C_3^-$  내지  $C_{12}^-$ -알칸디카르복실레이트, 비스(술포- $C_2^-$  내지  $C_6^-$ -알킬) 이타코네이트, (술포- $C_2^-$  내지  $C_6^-$ -알킬)  $C_6^-$  내지  $C_{18}^-$ -알칸카르복실레이트, (술포- $C_2^-$  내지  $C_6^-$ -알킬) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 최대 12개의 할로젠 라디칼에 의해 임의로 치환된 트리스카테콜 포스페이트, 테트라페닐보레이트, 시아노트리페닐보레이트, 테트라페녹시보레이트,  $C_4^-$  내지  $C_{12}^-$ -알킬트리페닐보레이트 (여기서 페닐 또는 페녹시 라디칼은 할로젠,  $C_1^-$  내지  $C_4^-$ -알킬 및/또는  $C_1^-$  내지  $C_4^-$ -알콕시에 의해 치환될 수 있음)의 군으로부터의 음이온,  $C_4^-$  내지  $C_{12}^-$ -알킬트리나프틸보레이트, 테트라- $C_1^-$  내지  $C_{20}^-$ -알콕시보레이트, 붕소 및/또는 탄소 원자 상에서 1 또는 2개의  $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알킬 또는 페닐 기에 의해 임의로 치환된 7,8- 또는 7,9-디카르바니도-운데카보레이트 (1-) 또는 (2-), 도데카히드로디카르바도데카보레이트(2-) 또는 B- $C_1^-$  내지  $C_{12}^-$ -알킬-C-페닐도데카히드로디카르바도데카보레이트(1-)이며, 여기서, 다가 음이온, 예컨대 나프탈렌디술포네이트의 경우에,  $A^-$ 는 이러한 음이온 1

당량을 나타내고, 여기서 알칸 및 알킬 기는 분지형일 수 있고/거나 할로젠, 시아노, 메톡시, 에톡시, 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐에 의해 치환될 수 있다.

[0183] 염료의 음이온 An<sup>-</sup>이 1 내지 30 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 12 범위, 특히 바람직하게는 1 내지 6.5 범위의 AClogP를 갖는 경우가 또한 바람직하다. AClogP는 문헌 [J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>]에 따라 계산된다.

[0184] 양이온성 켈-치환된 시아닌 염료가 화학식 (VII)을 갖는 경우, 반대이온은 음이온으로서 디벤질술포숙시네이트를 제외하고, 원하는 대로일 수 있다.



[0185] 이들 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 사용되는 방사선원에 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 기술되어 있다.

[0187] 광개시제가, 흡수 스펙트럼이 400 내지 800 nm의 스펙트럼 범위를 적어도 부분적으로 커버하는 것인 염료와, 상기 염료에 매칭된 적어도 1종의 광개시제의 조합을 포함하는 경우가 가장 바람직하다.

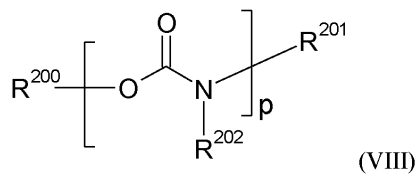
[0188] 청색, 녹색, 황색 및 적색으로부터 선택된 레이저 광 색상에 적합한 적어도 1종의 광개시제가 광중합체 조성물에 존재하는 경우가 또한 바람직하다.

[0189] 광중합체 조성물이 청색, 녹색, 황색 및 적색으로부터 선택된 적어도 2종의 레이저 광 색상에 대해 각각 1종의 적합한 광개시제를 함유하는 경우가 또한 추가로 바람직하다.

[0190] 최종적으로, 광중합체 조성물이 각각의 레이저 광 색상 청색, 녹색 및 적색에 대해 1종의 적합한 광개시제를 함유하는 경우가 가장 바람직하다.

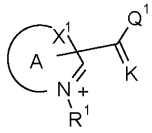
[0191] 추가의 바람직한 실시양태에서, 광중합체 조성물은 첨가제로서 우레탄을 추가적으로 함유하며, 이러한 경우에 우레탄은 특히 적어도 1개의 플루오린 원자에 의해 치환될 수 있다.

[0192] 바람직하게는, 우레탄은 화학식 (VIII)을 가질 수 있다:



[0193] 상기 식에서,  $p \geq 1$  및  $p \leq 8$ 이고,  $R^{200}$ ,  $R^{201}$  및  $R^{202}$ 는 각각 비치환된 또는 임의로 헤테로원자로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이고/거나  $R^{201}$ ,  $R^{202}$ 는 각각 독립적으로 수소이고, 이 경우 바람직하게는  $R^{200}$ ,  $R^{201}$ ,  $R^{202}$  모이어티 중 적어도 하나는 적어도 1개의 플루오린 원자로 치환되고, 보다 바람직하게는,  $R^{200}$ 은 적어도 1개의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다. 보다 바람직하게는,  $R^{201}$ 은 비치환된 또는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 플루오린으로 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 모이어티이다.

[0195] 본 발명은 매트릭스 중합체, 기록 단량체 및 광개시제를 포함하는 광중합체를 추가로 제공하며, 여기서 광개시제가 광개시제 및 양이온성 염료를 포함하고 양이온성 염료가 화학식 (I)의 켈-치환된 시아닌 염료이고,



An<sup>-</sup> (I)

[0196]

[0197]

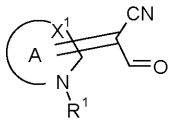
라디칼은 상기 개시된 바와 같이 정의된다.

[0198]

K가 n = 0 및 m = 1인 화학식 (II) 또는 (IV)의 라디칼인 화학식 (I)의 염료는, 예를 들어 DE 1 073 662로부터 공지되어 있다. K가 화학식 (II)의 라디칼이고 n = m = 0인 화학식 (I)의 염료는, 예를 들어 DE 2 617 345로부터 공지되어 있다.

[0199]

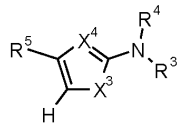
K가 화학식 (III)의 라디칼인 화학식 (I)의 염료는, 예를 들어, 하기 화학식의 알데히드와,



[0200]

[0201]

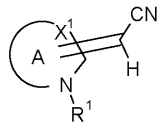
하기 화학식의 헤테로사이클을 반응시키거나, 또는



[0202]

[0203]

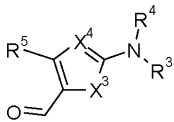
하기 화학식의 메틸렌 염기와,



[0204]

[0205]

하기 화학식의 헤테로시클릭 알데히드를 반응시킴으로써 제조될 수 있다.



[0206]

[0207]

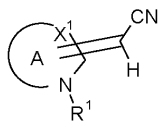
반응은 예를 들어, 양성자성 산 또는 무기 산 염화물의 존재 하에, 산성 조건 하에 수행될 수 있다. 적합한 양성자성 산은, 예를 들어 황산 및 술폰산 예컨대 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산 이고; 무기 산 염화물은 예를 들어 포스젠, 티오닐 염화물 또는 옥시염화물이다. 양성자성 산의 사용의 경우에 용매는 극성 용매, 예를 들어 알콜 예컨대 에탄올, 카르복실산 예컨대 빙초산, 비양성자성 용매 예컨대 디메틸 술폰, N-에틸피롤리돈, 디메틸포름아미드이다. 무기 산 염화물의 사용의 경우에 용매는 방향족 예컨대 톨루엔, 크실렌, 염소화 용매 예컨대 트리클로로메탄, 클로로벤젠이다.

[0208]

반응은 실온 내지 매체의 비점, 바람직하게는 30 내지 90℃에서 수행된다.

[0209]

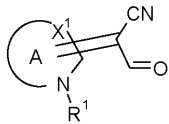
하기 화학식의 메틸렌 염기는 DD 294 246으로부터 공지되거나, 유사하게 제조될 수 있다.



[0210]

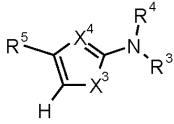
[0211]

하기 화학식의 알데히드는 문헌 [J. Amer. Chem. Soc. 2009, 131, 12960]으로부터 공지되거나, 유사하게 제조될 수 있다.



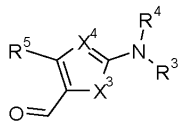
[0212]

[0213] 하기 화학식의 헤테로사이클은 문헌 [Z. Chem. 1968, 8, 182 또는 Tetrahedron 2005, 61, 903]으로부터 공지되거나, 유사하게 제조될 수 있다.



[0214]

[0215] 하기 화학식의 헤테로시클릭 알데히드는 US 3 573 289 또는 문헌 [J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1990, 329]로부터 공지되거나, 유사하게 제조될 수 있다.



[0216]

[0217] 본 발명에 따른 광중합체의 매트릭스 중합체는 특히 가교된 상태, 및 보다 바람직하게는 3차원적으로 가교된 상태일 수 있다.

[0218] 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것이 또한 유리하고, 이러한 경우에 폴리우레탄은 특히 적어도 1종의 폴리이소시아네이트 성분을 적어도 1종의 이소시아네이트-반응성 성분과 반응시킴으로써 수득가능할 수 있다.

[0219] 본 발명의 광중합체 조성물의 추가의 바람직한 실시양태에 관한 상기 언급은 또한 본 발명의 광중합체에 필요한 변경을 가하여 적용된다.

[0220] 본 발명은 본 발명의 광중합체를 포함하거나 또는 본 발명의 광중합체 조성물을 사용함으로써 수득가능한, 특히 필름 형태인 홀로그래픽 매체를 제공한다. 본 발명은 홀로그래픽 매체의 제조에서의 본 발명의 광중합체 조성물의 용도를 또한 추가로 제공한다.

[0221] 본 발명에 따른 홀로그래픽 매체의 하나의 바람직한 실시양태에서, 홀로그래픽 정보는 홀로그래픽 매체에 노출된 것이다.

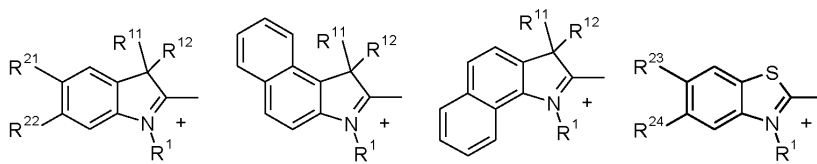
[0222] 본 발명의 홀로그래픽 매체는, 전체 가시 및 근 UV 범위 (300 내지 800 nm)에 걸쳐 광학 용도로 적절한 노출 공정에 의해 홀로그램으로 가공될 수 있다. 본 발명은 따라서 마찬가지로 본 발명의 홀로그래픽 매체를 포함하는 홀로그램을 제공한다. 시각적 홀로그램은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방법에 의해 기록될 수 있는 모든 홀로그램을 포함한다. 이들은 특히 광학 소자, 이미지 또는 이미지 표시의 제조를 위한 인-라인(in-line) (가버(Gabor)) 홀로그램, 오프-엑시스(off-axis) 홀로그램, 완전-개구 전사 (full-aperture transfer) 홀로그램, 백색광 투과 홀로그램 ("무지개 홀로그램"), 데니슈크(Denisjuk) 홀로그램, 오프-엑시스 반사 홀로그램, 에지-릿 홀로그램 및 홀로그래픽 스테레오그램을 포함한다. 반사 홀로그램, 데니슈크 홀로그램, 투과 홀로그램이 바람직하다.

[0223] 본 발명의 광중합체 조성물로 제조될 수 있는 홀로그램의 가능한 광학 기능은 광 소자, 예컨대 렌즈, 거울, 굴절 거울, 필터, 확산기 렌즈, 회절 소자, 확산기, 라이트 가이드, 도파관, 투영 렌즈 및/또는 마스크의 광학 기능에 상응한다. 이들 광학 기능의 조합은 1개의 홀로그램에서 서로 독립적으로 조합되는 것이 마찬가지로 가능하다. 이들 광학 소자는 빈번하게는 홀로그램을 노출시키는 방법 및 홀로그램의 치수에 따라 주파수 선택성을 갖는다.

[0224] 추가로, 본 발명의 매체에 의해, 예를 들어 개인 초상, 보안 문서에서의 생체인식 표현을 위한, 또는 일반적으로 광고용 이미지 또는 이미지 구조, 보안 라벨, 브랜드 보호, 브랜드부여, 라벨, 디자인 요소, 장식, 일러스트레이션, 수집용 카드, 이미지 등의 홀로그래픽 이미지 또는 표현, 및 또한 상기 상세화된 제품과 조합된 것을 포함한 디지털 데이터를 표현할 수 있는 이미지를 제조하는 것이 또한 가능하다. 홀로그래픽 이미지는 3차원 이미지의 인상을 가질 수 있지만, 또한 이들을 조명하는 각도 및 광원 (이동식 광원 포함) 등에 따라 이미지 시

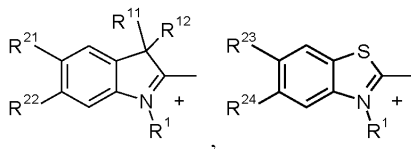
퀀스, 쇼트 필름 또는 다수의 상이한 대상을 표현할 수 있다. 이러한 다양한 가능한 디자인 때문에, 홀로그램, 특히 체적 홀로그램은 상기 언급된 적용에 대해 매력적인 기술적 해결책을 구성한다.

- [0225] 본 발명은 따라서 인-라인, 오프-엑시스, 완전-개구 전사, 백색광 투과, 데니슈크, 오프-엑시스 반사 또는 에지-릿 홀로그램 및 또한 홀로그래픽 스테레오그램의 기록을 위한, 특히 광학 소자, 이미지 또는 이미지 표시의 제조를 위한, 본 발명의 홀로그래픽 매체의 용도를 추가로 제공한다.
- [0226] 본 발명은 본 발명의 광중합체 또는 본 발명의 광중합체 조성물을 사용함으로써 홀로그래픽 매체를 제조하는 방법을 추가로 또한 제공한다.
- [0227] 방법의 바람직한 실시양태에서, 홀로그래픽 매체는 레이저 광의 도움으로 노출되고, 여기서 노출은 펄스 레이저 방사선에 의해 수행된다.
- [0228] 본 발명은 마찬가지로 매체가 펄스 레이저 방사선을 사용함으로써 노출된 홀로그램의 제조 방법을 제공한다.
- [0229] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 펄스 지속시간은  $\leq 200$  ns, 바람직하게는  $\leq 100$  ns, 보다 바람직하게는  $\leq 60$  ns이다. 펄스 지속시간은 0.5 ns 미만이지 않아야 한다. 4 ns의 펄스 지속시간이 특히 바람직하다.
- [0230] 광중합체 조성물은 특히 필름 형태인 홀로그래픽 매체의 제조에 사용될 수 있다. 이 경우, 캐리어로서 가시 스펙트럼 범위 (400 내지 780 nm 범위인 파장 내에서 85 % 초과 투과) 내의 광선에 투명한 물질 또는 물질 복합체의 플라이(ply)는 한측 또는 양측 면에 코팅되고, 커버 층은 광중합체 플라이 또는 플라이들에 임의로 적용된다.
- [0231] 캐리어에 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 그의 혼합물을 기재로 한다. 이들은 보다 바람직하게는 PC, PET 및 CTA를 기재로 한다. 물질 복합체는 필름 라미네이트 또는 공압출물일 수 있다. 바람직한 물질 복합체는 식 A/B, A/B/A 또는 A/B/C 중 1개에 따라 형성된 듀플렉스 및 트리플렉스 필름이다. 특히 바람직한 것은 PC/PET, PET/PC/PET 및 PC/TPU (TPU = 열가소성 폴리우레탄)이다.
- [0232] 캐리어의 물질 또는 물질 복합체에는 한측 또는 양측 상에 접착방지, 대전방지, 소수성화 또는 친수성화 피니시가 주어질 수 있다. 언급된 개질은 광중합체 층을 향하는 측 상에서, 광중합체 플라이를 캐리어로부터 파괴 없이 탈착가능하도록 하는 목적을 제공한다. 광중합체로부터의 캐리어의 대향 측면의 개질은, 본 발명의 매체가 예를 들어 롤 적층기, 특히 롤-투-롤 공정에서의 가공의 경우에 존재하는 특정한 기계적 요구를 충족시키는 것을 확보하기 위해 제공된다.
- [0233] 본 발명은 추가로
- [0234] K는 화학식 (III)의 라디칼이고,
- [0235] 추가적 라디칼은 상기 제공된 정의를 갖는 것인 화학식 (I)의 염료를 제공한다.
- [0236] K는 화학식 (III)의 라디칼이고,
- [0237] n 및 m은 0이고,
- [0238] Q<sup>1</sup>은 시아노이거나, 또는 R<sup>12</sup>와 함께, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 가교를 형성하고,
- [0239] R<sup>1</sup>, N 및 X<sup>1</sup> 및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



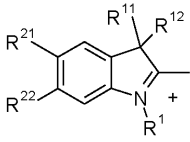
[0240]

- [0241]  $R^1$ 은  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이고,
- [0242]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 은 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_4$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬이거나,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 함께 형성하고,
- [0243]  $R^{21}$  및  $R^{22}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 니트로, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,
- [0244]  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 은 독립적으로 수소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며, 여기서 바람직하게는 둘 중 단지 하나는 수소가 아니고,
- [0245]  $X^3$ 은 S이고,
- [0246]  $X^4$ 는 N 또는  $C-R^6$ 이고, 바람직하게는 N이고,
- [0247]  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬,  $C_3$ - 내지  $C_6$ -알케닐,  $C_4$ - 내지  $C_7$ -시클로알킬 또는  $C_7$ - 내지  $C_{10}$ -아르알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이거나, 또는
- [0248]  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,
- [0249]  $R^5$ 는  $C_1$ - 내지  $C_8$ -알킬 또는  $C_6$ - 내지  $C_{10}$ -아릴이고,
- [0250]  $R^6$ 은 수소 또는 시아노이고
- [0251]  $An^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타내는 것인
- [0252] 화학식 (I)의 염료가 바람직하다.
- [0253] K는 화학식 (III)의 라디칼이고,
- [0254] n 및 m은 0이고,
- [0255]  $Q^1$ 은 시아노이고,
- [0256]  $R^1$ , N 및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



- [0257]
- [0258]  $R^1$ 은 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 벤질 또는 시아노에틸이고,
- [0259]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 벤질이거나, 또는 함께  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,
- [0260]  $R^{21}$ 은 수소, 염소, 시아노, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 메틸 또는 메톡시이고,
- [0261]  $R^{22}$  및  $R^{24}$ 는 수소이고,
- [0262]  $R^{23}$ 은 수소, 염소, 시아노, 메틸 또는 메톡시이고,
- [0263]  $X^3$ 은 S이고,

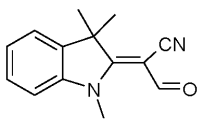
- [0264]  $X^4$ 는 N 또는 C-CN이고, 바람직하게는 N이고,
- [0265]  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 1-프로필, 1-부틸, 1-옥틸, 시클로헥실 또는 벤질이거나, 또는
- [0266]  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,
- [0267]  $R^5$ 는 메틸, 에틸, tert-부틸, 페닐, 4-메틸페닐 또는 4-메톡시페닐, 바람직하게는 tert-부틸 또는 페닐이고,
- [0268]  $\text{An}^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타내는 것인
- [0269] 화학식 (I)의 염료가 특히 바람직하다.
- [0270] K는 화학식 (III)의 라디칼이고,
- [0271] n 및 m은 0이고,
- [0272]  $Q^1$ 은 시아노이고,
- [0273]  $R^1$ , N 및  $X^1$  및 그들을 연결시키는 원자와 함께 고리 A는 하기 화학식의 라디칼이고,



- [0274]
- [0275]  $R^1$ 은 메틸 또는 벤질이고,
- [0276]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 메틸이고,
- [0277]  $R^{21}$ 은 수소, 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐이고,
- [0278]  $R^{22}$ 는 수소이고,
- [0279]  $X^3$ 은 S이고,
- [0280]  $X^4$ 는 N이고,
- [0281]  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하고, 메틸 또는 에틸이거나, 또는
- [0282]  $R^3$ ;  $R^4$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  가교를 형성하고,
- [0283]  $R^5$ 는 페닐이고
- [0284]  $\text{An}^-$ 은 1의 음이온의 당량을 나타내는 것인
- [0285] 화학식 (I)의 염료가 매우 특히 바람직하다.
- [0286] 하기 실시예는 본 발명을 설명하는 기능을 하나, 그것을 제한하지는 않는다.
- [0287] 도 1은 필름 상의 홀로그래픽 매체의 제조를 위한 필름 코팅 시스템을 기재한다.
- [0288] 도 2는 노출, 특히 레이저 펄스 노출 후에 회절 효율을 결정하기 위한 홀로그래픽 시험 설정을 기재한다.
- [0289] 실시예
- [0290] 시험 방법:
- [0291] OH가:

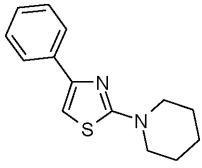
- [0292] 기록된 OH가는 DIN 53240-2에 따라 결정되었다.
- [0293] NCO 값:
- [0294] 기록된 NCO가 (이소시아네이트 함량)를 DIN EN ISO 11909에 따라 정량화하였다.
- [0295] 레이저 펄스 노출 시의 회절 효율의 결정:
- [0296] 펄스 노출 시의 회절 효율을 결정하기 위해, 거울의 테니슈크 홀로그램을 광중합체 필름이 적층된 유리 플레이트로 이루어진 샘플에서 기록하였다. 광중합체 필름의 기판 및 유리 기판은 각각 레이저원 및 거울과 대면하였다. 샘플을 레이저 빔에 대해 수직인 그의 평면으로 노출시켰다. 샘플과 거울 사이의 거리는 3 cm였다.
- [0297] 사용된 레이저는 퀀텔(Quantel, 프랑스)로부터의 브릴리언트(Brilliant) b 펄스 레이저였다. 해당 레이저를 532 nm로의 주파수 배가를 위한 모듈이 구비된 Q-스위치드 Nd-YAG 레이저였다. 단일 주파수 모드는 시드 레이저에 의해 보장되었다. 간섭성 길이는 산술적으로 약 1 m였다. 펄스 지속기간은 4 ns였고, 평균 전력 출력은 10 Hz의 펄스 반복율에서 3 와트였다.
- [0298] 전자 제어 셔터는 단일 펄스 노출을 확보하기 위해 사용되었다. 파장판은 레이저 광의 편광 평면을 회전시키는 것을 가능하게 했고, 후속 편광자는 샘플 방향에서 레이저 광의 S-편광 부분을 반사시키기 위해 사용되었다. 노출 면적은 빔 확대에 의해 조정되었다. 파장판 및 빔 확대기는 샘플에 100 mJ/cm<sup>2</sup>/펄스의 노출 선량이 주어지도록 조정되었다.
- [0299] 회절 효율을 결정하기 위해, 샘플을 각각 정확하게 하나의 펄스로 노출시켰다. 노출 후에, 샘플을 라이트 테이블 상에서 표백시켰다.
- [0300] 투과 스펙트럼은 표백된 샘플의 홀로그램을 통해 측정되었다. 오션 옵틱스(Ocean Optics)로부터의 HR4000분광계가 사용되었다. 샘플은 광 빔에 대해 수직으로 위치하였다. 투과 스펙트럼은 브래그 조건이 충족된 파장에서 투과 봉피를 나타내었다. 기준선에 대한 투과 봉피의 깊이는 거울의 테니슈크 홀로그램의 회절 효율 DE로서 평가되었다.
- [0301] 물질:
- [0302] 사용되는 용매는 상업적으로 획득되었다.
 

테스모라피드 Z	디부틸주석 디라우레이트 [77-58-7], 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 레버쿠젠)로부터의 제품.
테스모두르® N 3900,	바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 레버쿠젠)로부터의 제품, 헥산 디이소시아네이트-기제 폴리이소시아네이트, 이미노옥사디아진디온의 비율 적어도 30%, NCO 함량: 23.5%
폼레즈 UL 28	우레탄화 촉매, 모멘티브 퍼포먼스 케미칼즈(Momentive Performance Chemicals, 미국 코넥티컷주 월튼)의 상업적 제품.
- [0303]
- [0304] 실시예 1
- [0305] 알데히드 1.00 g



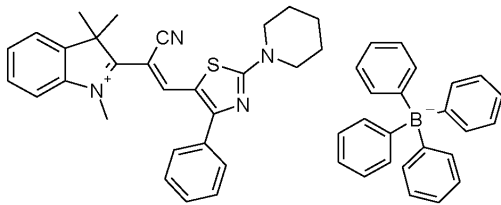
[0306]

[0307] (J. Amer. Chem. Soc. 2009, 131, 12960에 따라 제조됨) 및 하기 화학식의 티아졸 1.08 g



[0308]

[0309] (R. Flaig, Thesis, University of Halle-Wittenberg, 1996에 따라 제조됨)을 빙초산 15 ml 중에 용해시켰다. 아세트산 무수물 3 ml 및 메탄술폰산 0.425 g을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 70℃에서 4시간 동안 교반하였다. 냉각 후, 체리-적색 용액을 물 60 ml로 배출하고, 소량의 활성탄으로 정화하였다. 메탄올 10 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 1.53 g의 용액을 우수한 교반과 함께 천천히 적가하였다. 매우 농후한 현탁액을 흡인 하에 여과하였다. 메탄올/물 1:1 20 ml, 메탄올/물 1:3 20 ml 및 물 50 ml로 세척한 후, 여전히-습윤한 필터케이크를 1시간 동안 메탄올 50 ml과 함께 교반하였다. 혼합물을 다시 흡인 하에 여과하고, 메탄올 2 x 10 ml 및 물 30 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조하여 하기 화학식의 분홍색 분말 2.16 g (이론치의 63.2%)을 수득하였다.

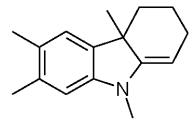


[0310]

[0311]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 538, 510 \text{ (sh) nm}, \epsilon = 73510 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

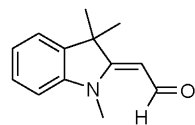
[0312] 실시예 2

[0313] 하기 화학식의 메틸렌 염기 2.00 g



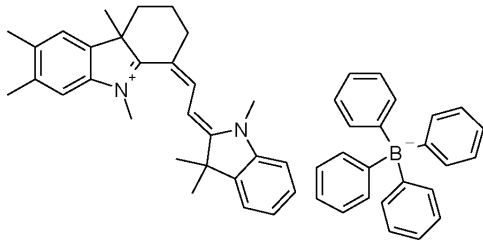
[0314]

[0315] (US2013/175509와 유사하게 3,4-디메틸히드라진 및 2-메틸시클로헥사노이드로부터 제조한 후, [Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York), 1982, 18, 923]과 유사하게 디메틸 술페이트로 메틸화함) 및 하기 화학식의 알데히드 1.77 g



[0316]

[0317] 을 가열하면서 아세트산 무수물 14 ml 중에 용해시켰다. 메탄술폰산 0.85 g을 교반하면서 5분의 과정에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 60℃에서 6시간 동안 교반하였다. 냉각 후, 바이올렛 용액을 물 50 ml로 배출하고, 소량의 활성탄으로 정화하였다. 물 100 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 3.02 g의 여과된 용액을 우수한 교반과 함께 적가하였다. 미세 바이올렛 현탁액을 흡인 하에 여과하고 물 2 x 25 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조한 후, 바이올렛 분말을 메탄올 20 ml로 3회 비등하고 각각의 냉각 작업 후에 흡인 하에 여과하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 바이올렛 분말 3.00 g (이론치의 46.8%)을 수득하였다.

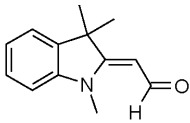


[0318]

[0319]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 543, 521 \text{ (sh) nm}, \epsilon = 36810 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

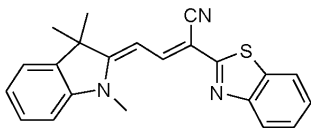
[0320] 실시예 3

[0321] 하기 화학식의 알데히드 4.03 g



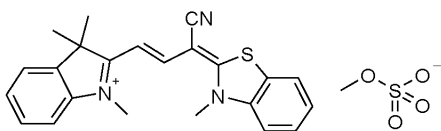
[0322]

[0323] 및 2-시아노메틸벤조티아졸 3.59 g을 90°C에서 1.5시간 동안 아세트산 무수물 25 ml 중에서 교반하였다. 냉각 후, 농후한 결정 슬러리를 물 100 ml로 배출하고 메탄올 15 ml로 희석하였다. 혼합물을 흡인 하에 여과하고 흘러보내는 물이 무색일 때까지 물 200 ml로 세척하였다. 감압 하에 50°C에서 건조시켜 하기 화학식의 오렌지색 결정 분말 7.03 g (이론치의 98.3%)을 수득하였다.



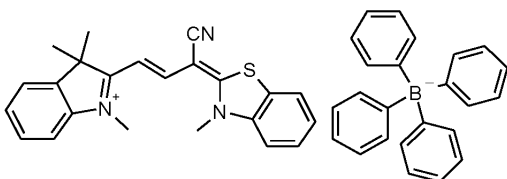
[0324]

[0325] 무수 톨루엔 20 ml 중 이 염료 2.50 g을 디메틸 술페이트 0.91 g에 첨가하고, 혼합물을 90°C에서 16시간 동안 교반하였으며, 이 기간 동안 각각 디메틸 술페이트 0.91 g을 2회 추가로 첨가하였다. 농후한 현탁액을 흡인 하에 여과하고 필터케이크를 톨루엔 25 ml로 3회 세척하였다. 여전히 습윤한 동안, 생성물을 70°C에서 3시간 동안 2회 톨루엔 50 ml와 함께 교반하고, 매번 흡인 하에 여과하고 톨루엔 100 ml로 세척하였다. 감압 하에 50°C에서 건조시켜 하기 화학식의 적색 결정 분말 2.46 g (이론치의 72.7%)을 수득하였다.



[0326]

[0327] 이 염료 2.00 g을 메탄올 15 ml 중에 용해시키고, 세로흠이 형성된 필터를 통해 여과하였다. 메탄올 5 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 1.43 g의 용액을 교반하면서 여과물에 적가하였다. 후자를 흡인 하에 여과하고 메탄올 8 x 10 ml로 세척하였다. 이어서 습윤한 필터케이크를 메탄올 25 ml 중에서 45°C에서 3시간 동안 교반하고, 다시 흡인 하에 여과하고 메탄올 6 x 10 ml로 세척하였다. 감압 하에 50°C에서 건조시켜 하기 화학식의 적색 분말 1.94 g (이론치의 67.8%)을 수득하였다.

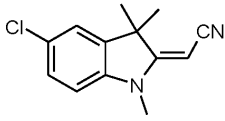


[0328]

[0329]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 519, 500 \text{ (sh) nm}, \epsilon = 91130 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

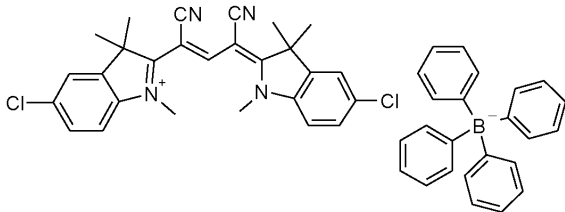
[0330] 실시예 4

[0331] 하기 화학식의 시아노메틸렌 염기 3.00 g



[0332]

[0333] 및 디페닐포름아미딘 1.29 g을 6시간 동안 90℃에서 메탄술폰산 0.62 g의 첨가와 함께 아세트산 무수물 15 ml 중에서 교반하였다. 냉각 후, 적색 용액을 물 75 ml 상에 배출하였다. 메탄올 3 ml를 첨가하였다. 활성탄을 첨가한 후, 약간의 침전된 수지를 여과하였다. 물 15 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 2.25 g의 용액을 우수한 교반과 함께 여과물에 적가하였다. 농후한 현탁액을 흡인 하에 여과하고 물 200 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시킨 후, 염료를 3시간 동안 메탄올 1 ml 및 빙초산 2 ml의 혼합물 중에서 교반하였다. 최종적으로, 물 5 ml를 천천히 적가하였다. 혼합물을 흡인 하에 여과하고 메탄올 10 ml 및 물 3 ml의 혼합물에 이어서, 물 100 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 주홍-적색 분말 2.36 g (이론치의 46.1%)을 수득하였다.

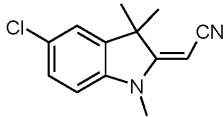


[0334]

[0335]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 515 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 54870 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

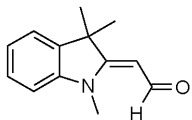
[0336] 실시예 5

[0337] DE 1 073 662의 실시예 6과 유사하게, 무수 톨루엔 30 ml 중 하기 화학식의 시아노메틸렌 염기 6.98 g



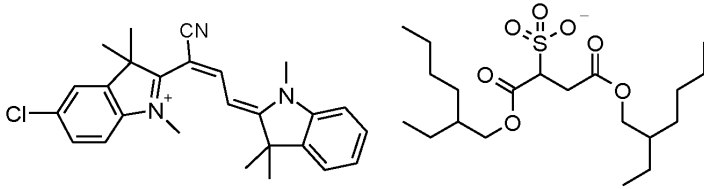
[0338]

[0339] 및 하기 화학식의 알데히드 6.16 g



[0340]

[0341] 을 교반하는 동안 티오닐 클로라이드 3.57 g과 함께 서서히 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 1시간 동안 100℃에서 교반하고 냉각시켰다. 톨루엔 50 ml를 첨가하고 염료를 흡인 하에 여과하였다. 이를 매번 톨루엔 30 ml와 함께 3회 교반하고, 매번 다시 흡인 하에 여과하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시킨 후, 적색 염료를 실질적으로 물 100 ml 중에 용해시켰다. 부틸 아세테이트 100 ml 중 소듐 비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트 12.38 g의 용액을 첨가하였다. 2상 혼합물을 1시간 동안 교반한 다음, 분리 깔때기로 옮겼다. 수성 상을 배출하고 유기 상을 물 40 ml로 4회 세척하였다. 마지막 물 세척물을 제거한 후, 유기 상을 부틸 아세테이트 250 ml로 희석하고 물이 없을 때까지 감압 하에 회전 증발기 상에서 증류시켰다. 이것을 또한 부틸 아세테이트 약 200 ml로 증류하여 궁극적으로 수득된 것이 부틸 아세테이트 중 하기 화학식의 염료의 적색 용액 150.1 g이 되도록 하였으며, 이는 저장-안정적이었다.



[0342]

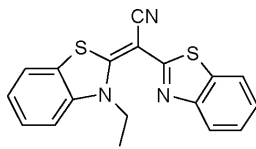
[0343] 샘플을 녹이고 용매의 나머지를 감압 하에 취출하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 염료를 적색 수지성 물질로서 수득하였다.

[0344]  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>3</sub>CN 중) = 498 nm 및 523 nm,  $\epsilon$  = 89580 (498 nm에서) 및 99423 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (523 nm에서) l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

[0345] 이들 분광학적 데이터로, 상기 용액의 농도가 10.0%이도록 결정하는 것이 가능했다.

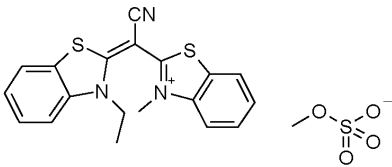
[0346] 실시예 6

[0347] DE 2 617 345로부터 공지된, 하기 화학식의 화합물 3.35 g



[0348]

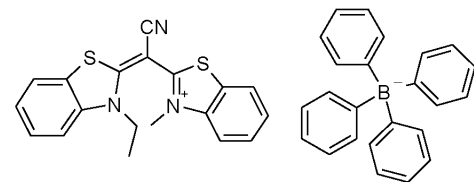
[0349] 을 교반과 함께 클로로벤젠 40 ml 중에서 환류 가열하고, 디메틸 술페이트 2.52 g를 첨가하였다. 환류에서 16 시간 후, 혼합물을 냉각시키고, 흡인 하에 여과하고 클로로벤젠 3 x 20 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 염료 4.41 g (이론치의 95%)을 수득하였다.



[0350]

[0351]  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>3</sub>OH 중) = 426 nm

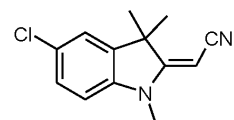
[0352] 이 염료 2.31 g을 메탄올 15 ml 중에 용해시켰다. 메탄올 5 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 1.72 g의 용액을 교반과 함께 첨가하였다. 혼합물을 흡인 하에 여과하고 메탄올 20 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 황색 분말 2.71 g (이론치의 80%)을 수득하였다.



[0353]

[0354] 실시예 7

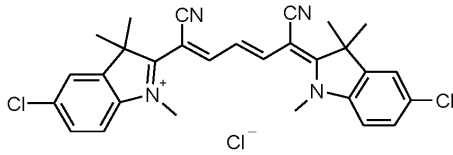
[0355] 하기 화학식의 시아노메틸렌 염기 3.00 g



[0356]

[0357] 및 말론알데히드 디아닐 히드록로라이드 1.70 g을 20분 동안 90℃에서 아세트산 무수물 15 ml 중에서 교반하

였다. 냉각 후, 청색 현탁액을 물 75 ml 상에 배출하였다. 메탄올 3 ml를 첨가하였다. 혼합물을 흡인 하에 여과하고, 흘러보내는 물이 거의 무색일 때까지 물로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 녹색 결정 분말 3.16 g (이론치의 91.1%)을 수득하였다.



[0358]

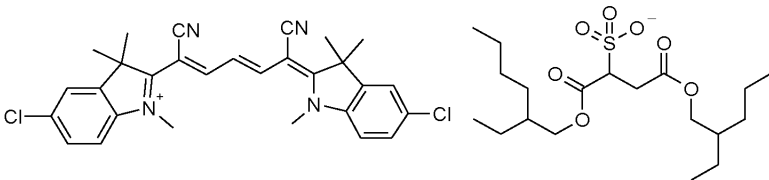
[0359]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 616, 580 \text{ (sh) nm}, \epsilon = 116965 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

[0360] 이 염료 2.00 g 및 소듐 비스(2-에틸헥실)술포숙시네이트 1.59 g을 5시간 동안 물 30 ml 및 부틸 아세테이트 30 ml의 혼합물 중에서 교반하였다. 분리 깔때기로 옮긴 후, 수성 상을 배출하였다. 유기 상을 최종적으로 어떠한 클로라이드 이온도 물 중 질산염으로 더 이상 검출가능하지 않을 때까지 물 15 ml로 5회 세척하였다. 유기 상을 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이로써, 분광학적 함량 결정을 통해, 하기 화학식의 염료의 8.0 퍼센트의 함량을 갖는 용액 39.5 g을 수득하였다.

[0361]

[0362] 실시예 8

[0363] 하기 화학식의 말론알데히드 0.80 g

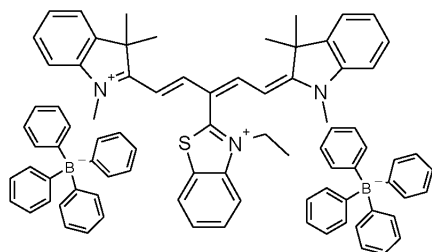


[0364]

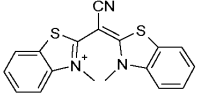
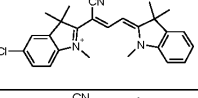
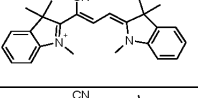
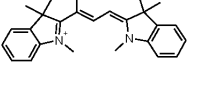
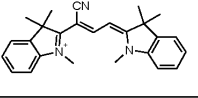
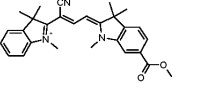
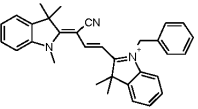
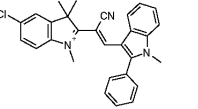
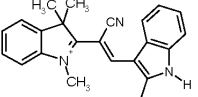
[0365] (Coll. Czech. Chem. Commun. 1972, 37, 2273에 따라 제조됨) 및 1,3,3-트리메틸-2-메틸렌인돌린 1.80 g을 혼합하였다. 옥시염화인 3.16 g을 교반과 함께 시린지를 사용하여 천천히 슬러리에 적가하였다. 혼합물은 즉시 청색으로 변하였다. 혼합물을 80℃로 가열하고, 2시간 동안 이 온도를 유지하였다. 냉각 후, 조심스럽게 메탄올 10 ml를 수조에 첨가함으로써 청색 수지를 용해시켰다. 메탄올 10 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 2.39 g의 용액을 교반하는 동안 이 용액에 적가하였다. 혼합물을 여과하였다. 염료가 부분적으로 수지로서 분리되는 도중에, 교반하면서 물 20 ml를 천천히 여과물에 적가하였다. 물 30 ml 중 소듐 테트라페닐보레이트 4.5 g의 용액의 적가 후, 침전은 완결되었고 생성물은 응고되었다. 생성물을 흡인 하에 여과하고 메탄올/물 1:2 100 ml 및 물 100 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시킨 후, 조 생성물을 아세톤 100 ml 중에 용해시키고 물 50 ml의 적가에 의해 침전시키고, 흡인 하에 여과하였다. 이 작업을 반복하였다. 생성물을 흡인 하에 여과하고 아세톤/물 2:1 15 ml 및 물 10 ml로 세척하였다. 감압 하에 50℃에서 건조시켜 하기 화학식의 구리 옥시드-색상 결정 분말 1.68 g (이론치의 41.4%)을 수득하였다.

[0366]

[0367]  $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN 중}) = 605, 566 \text{ (sh) nm}, \epsilon = 178480 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



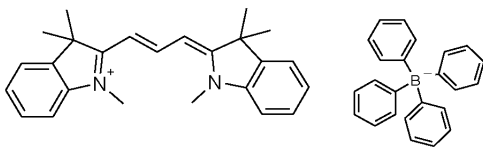
[0368] 본 발명에 따른 추가의 염료는 하기 표에서 발견할 수 있다:

실시예	염료 양이온	An <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN 중 λ <sub>max</sub>
9		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	424 nm
10		C, 6; H, 5; N, 4 증량%	523, 498(sh) nm
11		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	521, 497 nm
12		비스(2-에틸헥실)- 술포숙시네이트	520, 497 nm
13		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BCN <sup>-</sup>	521, 497 nm
14		비스(2-에틸헥실)- 술포숙시네이트	529, 503(sh) nm
15		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	527, 500 nm
16		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	501nm
17		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	488nm

[0369]

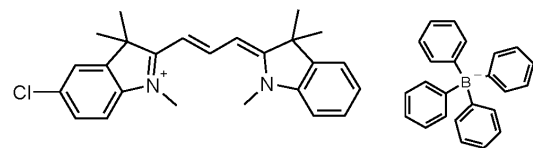
[0370] 비교예 염료 (EP 2 638 544 A2로부터 공지됨):

[0371] 비교예 염료 1:



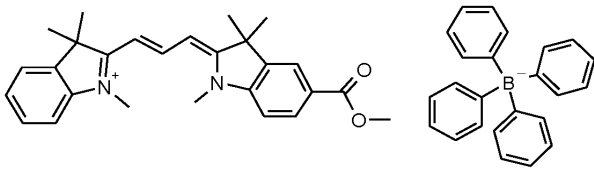
[0372]

[0373] 비교예 염료 2:



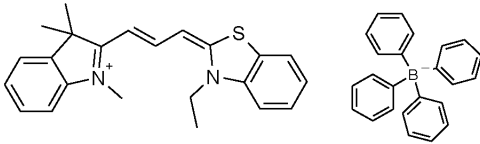
[0374]

[0375] 비교예 염료 3:



[0376]

[0377] 비교예 염료 4:



[0378]

[0379] 광중합체 조성물을 위한 추가 성분의 제조:

[0380] 폴리올 1의 제조:

[0381] 1 l 플라스크에 주석 옥토에이트 0.18 g, ε-카프로락톤 374.8 g 및 이관능성 폴리테트라히드رو푸란 폴리에테르 폴리올 (당량 500 g/mol OH) 374.8 g을 처음에 채우고, 이를 120℃로 가열하고, 고형물 함량 (비휘발성 구성성분의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 상기 온도에서 유지하였다. 후속적으로, 혼합물을 냉각시키고, 생성물을 왁스상 고체로서 수득하였다.

[0382] 우레탄 아크릴레이트 1 (기록 단량체): 포스포로티오일트리스(옥시벤젠-4,1-디일카르바모일옥시에탄-2,1-디일) 트리아크릴레이트의 제조

[0383] 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.1 g, 디부틸틴 디라우레이트 0.05 g 및 에틸 아세테이트 213.07 g 중 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트의 27% 용액 (데스모두르(Desmodur®) RFE, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 제품)를 처음에 채우고, 이를 60℃로 가열하였다. 후속적으로, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 42.37 g을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 여전히 60℃에서 유지하였다. 그 후, 진공에서의 에틸 아세테이트의 냉각 및 완전한 제거가 이루어졌다. 생성물을 부분적 결정질 고체로서 수득하였다.

[0384] 우레탄 아크릴레이트 2 (기록 단량체): 2-({3-(메틸술파닐)페닐}카르바모일}옥시)에틸 프로프-2-에노에이트의 제조

[0385] 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.02 g, 데스모라피드(Desmorapid) Z 0.01 g, 3-(메틸티오)페닐 이소시아네이트 [28479-1-8] 11.7 g을 처음에 채우고, 혼합물을 60℃로 가열하였다. 후속적으로, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 8.2 g을 적가하고, 혼합물을 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 여전히 60℃에서 유지하였다. 상기에 이어서 냉각시켰다. 생성물을 무색 액체로서 수득하였다.

[0386] 첨가제 1 비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸)(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일) 비스카르바메이트의 제조

[0387] 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 데스모라피드 Z 0.02 g 및 2,4,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트 (TMDI) 3.6 g을 처음에 채우고, 혼합물을 60℃로 가열하였다. 후속적으로, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탄-1-올 11.9 g을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 여전히 60℃에서 유지하였다. 상기에 이어서 냉각시켰다. 생성물을 무색 오일로서 수득하였다.

[0388] 보레이트 (광개시제): 벤질헥사테실디메틸암모늄 트리스-(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트의 제조

[0389] WO 2015/055576 A1에 따라 제조된다.

[0390] 트리아진 1

[0391] 2-(3-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진

[0392] US 3 987 037와 유사하게 제조된다.

- [0393] 트리아진 2
- [0394] 2-(4-(2-에틸헥실)카르보닐페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진
- [0395] EP 0 332 042와 유사하게 제조된다.
- [0396] 홀로그래픽 특성을 결정하기 위한 매체의 제조
- [0397] 필름 코팅 시스템 상의 홀로그래픽 매체의 제조
- [0398] 본 발명의 것 및 본 발명의 것이 아닌 광중합체 조성물의 필름 형태의 홀로그래픽 매체의 연속 제조에 대한 설명이 이어진다.
- [0399] 제조를 위해, 도 1에 나타난 필름 코팅 시스템을 사용하고, 개개의 구성요소에 하기와 같이 참조 번호를 부여하였다. 도 1은 사용된 코팅 시스템의 개략적 구조를 나타낸다. 도에서, 개개의 구성요소는 하기 참조 번호를 갖는다:
- 1, 1' 저장 용기
  - 2, 2' 계량 장치
  - 3, 3' 진공 탈휘발화 유닛
  - 4, 4' 필터
  - 5 정적 혼합기
  - 6 코팅 장치
  - 7 공기 순환 건조기
  - 8 캐리어 기관
  - 9 커버 층
- [0400]
- [0401] 광중합체 조성물을 제조하기 위해, 우레탄 아크릴레이트 1 30.0 g 및 우레탄 아크릴레이트 2 30.0 g, 첨가제 1 22.5 g, 트리아진 1 또는 2 0.15 g, 보레이트 1.5 g, 폼레즈 UL 28 0.075 g 및 표면-활성 첨가제 BYK<sup>®</sup> 310 1.35 g 및 에틸 아세테이트 50 g의 혼합물을 폴리올 1 (OH가 59.7) 53.7 g에 단계별로 첨가하고 혼합하였다. 후속적으로, 본 발명에 따른 염료 0.3 g을 광 차단 하에 혼합물에 첨가하고 혼합하여 투명 용액을 얻었다. 필요한 경우, 조성물을 단기간 동안 60°C에서 가열하여 출발 물질을 보다 빠르게 용액으로 만든다. 이러한 혼합물을 코팅기의 두 개의 저장 용기(1) 중 하나에 투입하였다. 제2 저장소 용기 (1')에 폴리이소시아네이트 성분 (데스모두르<sup>®</sup> N 3900, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)로부터의 상업용 제품, 헥산 디이소시아네이트-기재 폴리이소시아네이트, 이미노옥사디아진디온의 비율 적어도 30%, NCO 함량: 23.5%)을 채웠다. 이어서, 두 성분을 각각 18.2 (성분 혼합물) 대 1.0 (이소시아네이트)의 비율로 계량 유닛(2)에 의해 진공 탈휘발화 유닛(3)으로 이송하고, 탈휘발화시켰다. 이로부터, 이어서 이들을 필터(4)를 통해 정적 혼합기(5) 내로 각각 통과시키고, 여기서 성분들을 혼합하여 광중합체 조성물을 얻었다. 이어서, 수득한 액체 물질을 광 차단 하에 코팅 유닛(6)으로 전달하였다.
- [0402] 본 경우에 코팅 유닛(6)은 관련 기술분야의 숙련자에게 공지된 닥터 블레이드 시스템이었다. 그러나, 대안적으로, 슬롯 다이를 사용할 수도 있다. 코팅 유닛(6)의 보조 하에, 광중합체 조성물을 20°C의 가공 온도에서 36 μm-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 μm-두께의 폴리에틸렌 필름을 제공하고 권취하였다. 이 모든 단계를 암실에서 실행하였다.
- [0403] 필름의 바람직한 층 두께는 바람직하게는 1 내지 60 μm, 바람직하게는 5 내지 25 μm, 보다 바람직하게는 10 내지 15 μm이다.
- [0404] 제조 속도는 바람직하게는 0.2 m/분 내지 300 m/분의 범위, 보다 바람직하게는 1.0 m/분 내지 50 m/분의 범위이다.
- [0405] 필름에서 달성된 층 두께는 12 μm ± 1 μm였다.

[0406] 비교 매체 V

[0407] 비교예 염료 중 하나의 0.3 g을 사용한 것을 제외하고, 상기 절차를 따랐다.

[0408] 홀로그래픽 시험:

[0409] 기재된 바와 같이 수득된 매체를, 상기 기재된 방식으로 도 2에 따른 측정 배열을 사용함으로써 그의 홀로그래픽 특성에 대해 시험하였다 (시험 방법, 펄스 노출에서 회절 효율의 결정 참조). 하기 측정치를 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 고정 선량에서 DE에 대해 수득하였다:

매체	염료	염료 [%]	트리아진 1 [%]	트리아진 2 [%]	DE [%]
B-1	실시예 5	0.2	0.1		49
B-2	실시예 11	0.2	0.1		41
B-3	실시예 14	0.2	0.1		21
B-4	실시예 3	0.2	0.1		16
B-5	실시예 5	0.2		0.1	34
비교 매체	비교예 염료	비교예 염료 [%]	트리아진 1 [%]	트리아진 2 [%]	DE [%]
C-1	비교예 염료 1	0.2	0.1		8
C-2	비교예 염료 2	0.2	0.1		3
C-3	비교예 염료 2	0.2		0.1	2
C-4	비교예 염료 3	0.2	0.1		2
C-5	비교예 염료 4	0.2	0.1		0

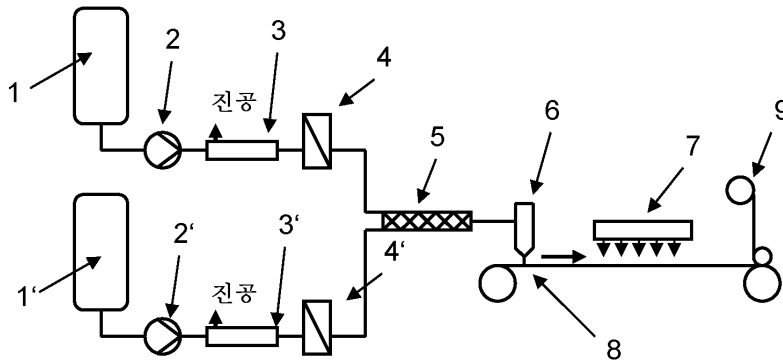
[0410]

[0411] 표 2: 선택된 매체 및 비교예 매체의 홀로그래픽 평가

[0412] 실시예 매체 B-1 내지 B-5에 대해 실측된 값은 광중합체 조성물에 사용된 본 발명의 화학식 (I)의 쇠-치환된 시아닌 염료가 펄스 레이저로 노출되는 홀로그래픽 매체에 매우 유용한 것을 나타낸다. 본 발명의 쇠 치환기가 결핍된 유사한 양이온성 염료를 사용한 비교예 매체 C-1 및 C-5는 펄스 레이저로 노출되는 홀로그래픽 매체에서의 사용에 대해 부적합하다.

도면

도면1



도면2

