



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월27일

(11) 등록번호 10-1746883

(24) 등록일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G11B 7/24044* (2013.01) *G11B 7/245* (2006.01)  
*G11B 7/26* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7011405  
 (22) 출원일자(국제) 2010년11월02일  
 심사청구일자 2015년10월30일  
 (85) 번역문제출일자 2012년05월02일  
 (65) 공개번호 10-2012-0101643  
 (43) 공개일자 2012년09월14일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066587  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/054791  
 국제공개일자 2011년05월12일  
 (30) 우선권주장  
 09013768.8 2009년11월03일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2008096712 A1  
 JP2005181709 A  
 WO2004011522 A1  
 JP2004537620 A

(73) 특허권자  
 코베스트로 도이칠란드 아게  
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60  
 (72) 발명자  
 브루더, 프리드리히-칼  
 독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34  
 회넬, 데니스  
 독일 53909 첼피히-비호테리히 인 데르 휠레 20  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 장경태

(54) 발명의 명칭 홀로그래피 필름의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 매트릭스 중합체, 기록 단량체, 광개시제 시스템, 및 임의로 보조 재료 및 첨가제를 포함하는 광중합체 제제를 제공하고, 상기 광중합체 제제를 필름으로서 기관의 표면에 적용하고, 상기 필름을 건조시키는 홀로그래피 필름의 제조 방법에 관한 것으로서,  $\geq 0.03$  MPa의 플레토 모듈러스  $G_0$ 를 갖는 광중합체 제제가 사용되는, 홀로그래피 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 홀로그래피 매체에 관한 것이다.

(72) 발명자

**바이저, 마크-스테판**

독일 51379 레버쿠젠 뮌츠스트라쎄 5

**윌레, 토마스**

독일 51381 레버쿠젠 노이엔캠프 60

**팍케, 토마스**

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎄 16

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- i) A) 무정형 네트워크로서의 매트릭스 중합체,  
B) 일관능성 기록 단량체 및 다관능성 기록 단량체의 조합,  
C) 광개시제 시스템,  
D) 임의로 비-광중합성 성분, 및  
E) 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 중 하나 이상을 포함하는 광중합체 제제를 제공하고,  
ii) 광중합체 제제를 기관에 광범위하게 필름으로서 적용하고,  
iii) 필름을 건조시키며,  
 $\geq 0.03$  MPa의 플래토 모듈러스(plateau modulus)  $G_0$ 를 갖는 광중합체 제제를 사용하는 것을 특징으로 하는 홀로그래피 필름의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $\geq 0.03$  MPa 내지  $\leq 1$  MPa의 플래토 모듈러스를 갖는 광중합체 제제를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 iii)에서의 건조 후, 필름에 라미네이팅 필름을 적용하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 필름을 라미네이팅 필름과 함께 권취시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 광중합체 제제의 플래토 모듈러스를 하기와 같이 진동 레오미터에서 매트릭스의 경화의 측정에 의해 측정하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 10 rad/초의 일정한 원 진동수  $\omega_0$  및 1%의 조절된 변형 진폭에서의 진동 측정 모드,
- 온도 50℃, 항력 조절 설정 0 뉴턴,
- 저장 모듈러스  $G'$ 의 일정한 값  $G_{\text{최대}}$ 에 도달할 때까지의 측정 시간 동안, 또는 3시간 이하 동안의 저장 모듈러스  $G'$ 의 기록으로, 이 값이 플래토 모듈러스  $G_0$ 로 간주됨.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 매트릭스 중합체가 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 기록 단량체가 아크릴레이트 또는 메트(아크릴레이트), 또는 아크릴레이트 및 메트(아크릴레이트)인 것을 특징으로 하는 방법.

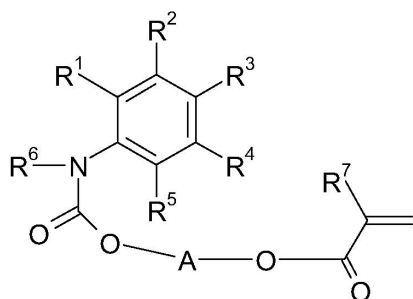
#### 청구항 8

제7항에 있어서, 일관능성 및 다관능성 기록 단량체의 조합을 기록 단량체로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 일관능성 기록 단량체가 하기 화학식 III을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 III>

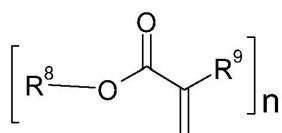


상기 식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ 는 각 경우에 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐 원자 또는 C1-C6-알킬, 트리플루오로메틸, C1-C6-알킬티오, C1-C6-알킬셀레노, C1-C6-알킬텔루로 또는 니트로 기이고, 단 기  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  중 1개 이상의 치환기는 수소가 아니며,  $R^6$ ,  $R^7$ 은 각 경우에 독립적으로 수소 또는 C1-C6-알킬 기이고, A는 각 경우에 중합체 사슬에 2-6개의 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌 옥시드 라디칼 또는 폴리프로필렌 옥시드 라디칼 또는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형 C1-C6-알킬 라디칼이다.

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 다관능성 기록 단량체가 하기 화학식 IV를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 IV>



상기 식에서,  $n$ 은  $\geq 2$ 이고,  $n$ 은  $\leq 4$ 이고,  $R^8$ ,  $R^9$ 는 수소이거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환된다.

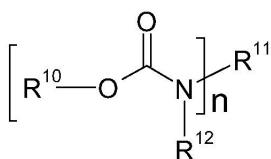
#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 광중합체 제제가 가소제로서 우레탄을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 가소제로서 하기 화학식 V의 우레탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 V>



상기 식에서,  $n$ 은  $\geq 1$ 이며,  $n$ 은  $\leq 8$ 이고,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ 는 수소이거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환되는 유기 라디칼이다.

### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 광개시제 시스템이 음이온성, 양이온성 또는 중성의 염료 및 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득가능한 홀로그래피 매체.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 홀로그래피 필름의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 수득가능한 홀로그래피 필름에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 홀로그래피 필름은 예를 들면 특별한 광중합체 제제의 도움으로 제조될 수 있다. 따라서, 예를 들어 WO 2008/125199 A1은 폴리우레탄-기재 매트릭스 중합체, 아크릴레이트-기재 기록 단량체 및 광개시제를 함유하는 광중합체 제제에 대해 기술하고 있다. 광중합체 제제의 층이 경화되면, 상기 기록 단량체 및 광개시제는 생성되는 폴리우레탄 매트릭스 중 공간에 등방성 분포로 매립된다. 이와 같은 방식으로, 광에의 노출에 의해 홀로그램이 도입될 수 있는 필름이 수득된다.

[0003] 이는 2개 간섭 광원의 중첩에 의해 수행될 수 있으며, 매체에서는, 일반적으로 굴절률의 영역 변화 (굴절을 변조(refractive index modulation)  $\Delta n$ )로 기술될 수 있는 3-차원적 구조가 형성된다. 그와 같은 구조는 홀로그램으로 지칭되며, 회절 광학 소자로 기술될 수도 있다. 그와 같은 홀로그램에 의해 수행되는 광학적 기능은 구체적인 광 노출에 따라 달라진다.

[0004] 광중합체 제제의 용도에 있어서, 광에의 홀로그래피 노출에 의해 생성되는 광중합체에서의 굴절을 변조  $\Delta n$ 은 결정적인 역할을 한다. 홀로그래피 광 노출 동안에는, 굴절을 격자(refractive index grating)의 간섭장 중 고강도 부위에서의 예컨대 고도 굴절성인 아크릴레이트의 국소적 광중합에 의해 신호 및 참조 광 빔의 간섭장 (가장 간단한 경우로, 2개 평면파의 것)이 형성된다. 광중합체의 굴절률 격자 (홀로그램)는 신호 광 빔의 모든 정보를 포함한다. 참조 광 빔에만 홀로그램을 노출시키더라도, 신호는 재구성될 수 있다. 입사 참조 광의 강도에 대비한 이와 같은 방식으로 재구성되는 신호의 강도는 하기에 회절 효율 또는 DE로 지칭된다. 2개 평면파의 중첩으로부터 형성되는 가장 간단한 경우의 홀로그램에서, DE는 재구성에서 회절되는 광의 강도와 입사 참조 광 및 회절 광 강도 합계의 비율로부터 수득된다. DE가 높을수록, 고정된 휘도로 신호를 가시화하기 위하여 요구되는 참조 광의 양과 관련하여 홀로그램이 더욱 효율적이 된다.

[0005] 고도 굴절성 아크릴레이트는 낮은 굴절률을 갖는 영역과 높은 굴절률을 갖는 영역 사이에 큰 진폭을 가지며, 그에 따라 광중합체 제제에서 높은 DE 및 큰  $\Delta n$ 을 갖는 홀로그램을 가능케 하는 굴절을 격자를 생성시킬 수 있다. DE는  $\Delta n$ 과 광중합체 층 두께  $d$ 의 곱에 따라 달라진다는 것에 유의해야 한다. 곱이 클수록, 가능한 DE (반사 홀로그램)가 커진다. 홀로그램이 가시화되는 (재구성되는) 각도 범위의 폭은 예컨대 단색광에의 노출의 경우 층 두께  $d$ 에 따라서만 달라진다. 예컨대 백색광에의 홀로그램의 노출의 경우, 홀로그램의 재구성에 기여할 수 있는 스펙트럼 영역의 폭 역시 층 두께  $d$ 에 따라서만 달라진다.  $d$ 가 더 작을수록, 각도 허용 폭은 더 커진다.

[0006] 밝고 용이하게 볼 수 있는 홀로그램을 제조하고자 한다면, 큰  $\Delta n$  및 작은 두께  $d$ 를 추구하고, 그에 의해 특히 가능한 한 DE가 크도록 해야 한다. 이는  $\Delta n$ 이 클수록, DE 손실 없이 밝은 홀로그램을 위한 층 두께  $d$ 를 설정하는 더 큰 범위가 달성된다는 것을 의미한다. 따라서, 광중합체 제제 최적화에서의  $\Delta n$ 의 최적화는 대단히 중요하다 (문헌 [P. Hariharan, Optical Holography, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1996]).

[0007] 따라서, 홀로그래피 필름의 제조에 사용되는 광중합체 제제의 조성을 변화시킴으로써 가능한 한 큰  $\Delta n$ 을 실현하기 위한 시도가 오늘날까지 이루어져 왔다. 그러나, 실험실 실험에서 개발된 광중합체 제제들은 홀로그래피 필름의 산업적 생산을 위한 일부 경우에는 상당한 문제 없이는 사용될 수 없는 것으로 밝혀졌다.

[0008] 그와 같은 산업적 생산 공정에 대해서는 예를 들면 아직 공개되지 않았으며 09001952.2의 출원 번호를 갖는 유럽 특허 출원에 기술되어 있다. 이와 같은 공정에서, 광중합체 제제는 기관 재료에 적용된 다음, 승온에서 건

조된다. 이와 같은 방식으로, 필름 형태의 홀로그래피 매체가 획득될 수 있다.

[0009] 큰  $\Delta n$ 을 위하여 실험실 실험에서 최적화된 광중합체 제제가 상기한 공정에 사용될 경우, 많은 경우에서 광중합체 제제가 충분한 기계적 안정성을 가지지 않는 필름이 획득된다. 필름이 롤로서 권취될 수 없기 때문에, 이는 매우 불리하다. 예를 들어, 보호 필름을 통한 압력의 적용시 광중합체의 이동이 발생할 수 있거나, 또는 광중합체의 점착성이 너무 커서, 보호 필름을 벗겨낼 때 (홀로그래피 노출을 위해 필요할 수 있음), 광중합체 층 또는 적어도 그의 표면이 파괴된다.

[0010] 따라서, 실험실용 제제를 산업적인 규모로 홀로그래피 필름을 제조하는 데에 사용하는 것은 오늘날까지 직접적으로는 가능하지 않았다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이에 따라, 본 발명의 목적은 충분한 기계적 안정성을 가지며, 특히 롤로서 권취될 수 있는 홀로그래피 필름을 제조하는 것이 그의 도움으로 가능한 (산업적) 방법을 제공하는 것이었다.

[0012] 이와 같은 목적은

[0013] i) A) 무정형 네트워크로서의 매트릭스 중합체,

[0014] B) 일관능성 기록 단량체 및 다관능성 기록 단량체의 조합,

[0015] C) 광개시제 시스템,

[0016] D) 임의로 비-광중합성 성분,

[0017] E) 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 및/또는 첨가제

[0018] 를 포함하는 광중합체 제제를 제공하고,

[0019] ii) 광중합체 제제를 기관에 광범위하게 필름으로서 적용하고,

[0020] iii) 필름을 건조시키며,

[0021]  $\geq 0.03$  MPa의 플레토 모듈러스(plateau modulus)를 갖는 광중합체 제제가 사용되는, 홀로그래피 필름의 제조 방법에 의해 달성된다.

[0022]  $\geq 0.03$  MPa의 플레토 모듈러스를 갖는 광중합체 제제가 사용될 경우, 기계적으로 안정하며 권취가능한 홀로그래피 필름이 제조될 수 있다는 것이 발견되었다.

[0023] 본 출원의 문맥에서, 플레토 모듈러스는 비노출 광중합체 제제의 복소 전단 모듈러스 (저장 모듈러스로도 지칭됨)의 실수부(real part)을 의미하는 것으로 양해된다.

[0024] 바람직하게는,  $\geq 0.03$  MPa 내지  $\leq 1$  MPa, 바람직하게는  $\geq 0.05$  MPa 내지  $\leq 1$  MPa, 특히 바람직하게는  $\geq 0.1$  MPa 내지  $\leq 1$  MPa, 특히 바람직하게는  $\geq 0.1$  MPa 내지  $\leq 0.6$  MPa의 플레토 모듈러스를 갖는 광중합체 제제가 사용될 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 iii)에서의 건조 후 필름에 라미네이팅 필름을 적용하고자 한다. 이어서 바람직하게는, 필름은 라미네이팅 필름과 함께 권취될 수 있다.

[0026] 광중합체 제제의 플레토 모듈러스는 구체적으로 플레이트-플레이트 형상구조를 갖는 진동 레오미터에서 광중합체 제제의 복소 전단 모듈러스를 측정하는 것에 의해 측정될 수 있다. 특히 매트릭스 성분 A가 반응성 성분들 (예컨대 2-성분 시스템)로 구성되는 경우, 매트릭스 성분 경화 시간 동안의 시간의 함수로서의 광중합체 제제 전단 모듈러스의 경향이 모니터링될 수 있으며, 그에 의해 그 종료시에 생성되는 복소 전단 모듈러스의 실수부로서 플레토 모듈러스가 출현한다. 플레토 모듈러스의 측정이 더 용이하게 수행될 수 있도록 하기 위해서는, 광중합체 제제 중 광개시제 시스템 (성분 C)이 생략될 수 있다.

[0027] 매트릭스 중합체 (성분 A)는 바람직하게는 특히 이소시아네이트 성분 a)를 이소시아네이트-반응성 성분 b)와 반응시키는 것에 의해 획득가능한 폴리우레탄일 수 있다.

[0028] 상기 이소시아네이트 성분 a)에는 바람직하게는 폴리이소시아네이트가 포함된다. 사용될 수 있는 폴리이소시아

네이트는 분자 당 평균 2개 이상의 NCO 관능기를 갖는 당업자에게 그 자체로 알려져 있는 모든 화합물 또는 그들의 혼합물이다. 이들은 방향족, 아르지방향족, 지방족 또는 시클로지방족 기재의 것들일 수 있다. 불포화기를 포함하는 모노이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 동시에 미량으로 사용될 수도 있다.

- [0029] 예를 들면, 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 원하는 이성질체 함량을 갖는 그들의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및/또는 트리페닐메탄 4,4',4'-트리이소시아네이트가 적합하다.
- [0030] 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체성 디- 또는 트리이소시아네이트의 유도체를 사용하는 것 역시 가능하다.
- [0031] 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 특히 바람직하게는, 성분 a)의 폴리이소시아네이트는 디- 또는 올리고머화된 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트리이소시아네이트이다.
- [0033] HDI 및 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄 기재의 이소시아누레이트, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 또는 그들의 혼합물이 매우 특히 바람직하다.
- [0034] 마찬가지로, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및/또는 아미드 기를 갖는 NCO-관능성 예비중합체가 성분 a)로 사용될 수 있다. 성분 a)의 예비중합체는 임의로 촉매 및 용매를 사용하여, 단량체성, 올리고머성 또는 폴리이소시아네이트 a1)을 적합한 화학량론으로 이소시아네이트-반응성 화합물 a2)와 반응시키는 것에 의해, 당업자에게 그 자체로 잘 알려져 있는 방식으로 수득된다.
- [0035] 적합한 폴리이소시아네이트 a1)은 당업자에게 그 자체로 알려져 있는 모든 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 아르지방향족 디- 및 트리이소시아네이트로서, 그것이 포스겐화에 의해, 또는 무-포스겐 공정에 의해 수득되었는지의 여부는 중요하지 않다. 또한, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 가지며, 당업자에게 그 자체로 잘 알려져 있는 단량체성 디- 및/또는 트리이소시아네이트의 이후의 더 고분자량인 생성물이 각 경우에 개별적으로, 또는 서로간의 임의의 원하는 혼합물로서 사용될 수도 있다.
- [0036] 성분 a1)으로 사용될 수 있는 적합한 단량체성 디- 또는 트리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (TIN), 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트이다.
- [0037] 예비중합체를 합성하기 위한 이소시아네이트-반응성 화합물 a2)로는 바람직하게는 OH-관능성 화합물이 사용된다. 상기 화합물은 성분 b)에 대하여 하기에 기술되어 있는 바와 같은 OH-관능성 화합물과 유사하다.
- [0038] 알로파네이트가 성분 a1)의 다른 예비중합체 또는 올리고머와의 혼합물로서 사용될 수도 있다. 이러한 경우, 1 내지 3.1의 관능도를 갖는 OH-관능성 화합물을 사용하는 것이 유리하다. 일관능성 알콜이 사용되는 경우에는, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것들이 바람직하다.
- [0039] 아민을 예비중합체 제조에 사용하는 것 역시 가능하다. 예를 들면, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로헥산, 디아미노벤젠, 디아미노비스페닐, 이관능성 폴리아민, 예컨대 제파민스(Jeffamines)<sup>®</sup>, 10,000 g/mol 이하의 수 평균 몰 질량을 갖는 아민-종결 중합체, 또는 이들 서로간의 임의의 원하는 혼합물이 적합하다.
- [0040] 뷰렛 기를 포함하는 예비중합체의 제조를 위해서는, 과량의 이소시아네이트가 아민과 반응됨으로써, 뷰렛 기가 형성된다. 이와 같은 경우, 언급된 디-, 트리- 및 폴리이소시아네이트와의 반응에 적합한 아민은 상기 언급된 유형의 모든 올리고머성 또는 중합체성, 1급 또는 2급의 이관능성 아민이다. 그들의 예는 지방족 아민 및 지방

족 이소시아네이트, 특히 HDI 및 TMDI 기재의 지방족 뷰렛이다.

- [0041] 바람직한 예비중합체는 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물과 200 내지 10,000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 올리고머성 또는 중합체성 이소시아네이트-반응성 화합물로부터 수득되는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛이다.
- [0042] 상기한 예비중합체는 바람직하게는 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.0 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 자유 단량체성 이소시아네이트 잔류 함량을 가진다.
- [0043] 물론, 이소시아네이트 성분은 기술된 예비중합체 이외의 다른 이소시아네이트 성분을 비례적으로 포함할 수 있다. 임의로, 이소시아네이트 성분 a)가 이소시아네이트-반응성의 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응되어 있는 이소시아네이트를 비례적으로 함유하는 것 역시 가능하다.
- [0044] 임의로, 상기 언급된 이소시아네이트 성분 a)가, 완전히 또는 비례적으로, 코팅 기술의 당업자에게 알려져 있는 블로킹제와 완전히 또는 부분적으로 반응되어 있는 이소시아네이트를 함유하는 것 역시 가능하다. 블로킹제의 예로는 하기가 언급될 수 있다: 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어 부타논 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸,  $\epsilon$ -카프로락탐, N-tert-부틸벤질아민, 시클로펜타논 카르복시에틸 에스테르 또는 이러한 블로킹제들의 임의의 원하는 혼합물.
- [0045] 원칙적으로, 분자 당 평균 1.5개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 모든 다관능성의 이소시아네이트-반응성 화합물이 성분 b)로서 사용될 수 있다.
- [0046] 본 발명 문맥에서의 이소시아네이트-반응성 기는 바람직하게는 히드록시, 아미노 또는 티오 기로서; 히드록시 화합물이 특히 바람직하다.
- [0047] 적합한 다관능성의 이소시아네이트-반응성 화합물은 예를 들면 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0048] 또한, 저분자량, 즉 500 g/mol 미만의 분자량을 가지며 단쇄, 즉 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 지방족, 아르지방족 또는 시클로지방족의 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜 역시 성분 b)의 구성요소로서의 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물로 적합하다.
- [0049] 그것은 예를 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜탄디올, 디에틸옥탄디올의 위치 이성질체, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로피온산 (2,2-디메틸-3-히드록시프로필 에스테르)일 수 있다. 적합한 트리올의 예는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이다. 적합한 더 고도-관능성의 알콜은 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 소르비톨이다.
- [0050] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들면  $\geq 2$ 의 OH 관능도를 갖는 다가 알콜과 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물로부터 공지된 방식으로 수득되는 바와 같은 선형 폴리에스테르 디올 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올이다. 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 지방족 알콜, 및 지방족 및 방향족 산의 혼합물을 기재로 하며, 500 내지 10,000 g/mol 사이의 수 평균 몰 질량 및 1.8 내지 6.1 사이의 관능도를 가진다.
- [0051] 폴리에스테르 폴리올은 피마자 오일과 같은 천연 원료를 기재로 할 수도 있다. 폴리에스테르 폴리올이 바람직하게는 히드록시 관능성 화합물, 예컨대  $\geq 2$ 의 OH 관능도를 갖는 다가 알콜, 또는 1.8 초과와 관능도를 갖는 폴리올, 예컨대 상기 언급된 유형의 것들과, 개환 락톤 중합에서의 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤과 같은 락톤 또는 락톤 혼합물의 부가 반응에 의해 수득될 수 있는 바와 같은 락톤의 단일중합체 또는 공중합체를 기재로 하는 것 역시 가능하다.
- [0052] 여기에서 출발제로 사용되는 폴리올의 예는 1.8 내지 3.1의 관능도 및 200 내지 4000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리에테르 폴리올이며; 1.9 내지 2.2의 관능도 및 500 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리(테트라히드로푸란)이 바람직하다. 부가물이 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤인

경우,  $\epsilon$ -카프로락톤이 특히 바람직하다.

- [0053] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은 유기 카르보네이트 또는 포스겐의 디올 또는 디올 혼합물과의 반응에 의해 공지된 방식으로 수득가능하다.
- [0054] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0055] 적합한 디올 또는 혼합물은 폴리에스테르 부문의 문맥에서 언급되었으며,  $\geq 2$ 의 OH 관능도를 갖는 다가의 알콜, 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 포함하거나, 또는 폴리에스테르 폴리올이 폴리카르보네이트 폴리올로 전환될 수 있다.
- [0056] 적합한 폴리에테르 폴리올은 OH- 또는 NH-관능성 출발 분자에 의한 시클릭 에테르의 중부가물로서, 상기 중부가물은 임의로 블록 구조를 가진다.
- [0057] 적합한 시클릭 에테르는 예를 들면 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로하이드린 및 그들의 임의의 원하는 혼합물이다.
- [0058] 사용될 수 있는 출발제는 폴리에스테르 폴리올의 문맥에서 언급되었으며,  $\geq 2$ 의 OH 관능도를 갖는 다가 알콜, 그리고 1급 또는 2급 아민 및 아미노 알콜이다.
- [0059] 바람직한 폴리에테르 폴리올은 전적으로 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 상기 언급된 유형의 것들, 또는 추가적인 1-알킬렌 옥시드를 포함하며 상기 1-알킬렌 옥시드의 비율이 80 중량% 이하인 프로필렌 옥시드 기재의 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 프로필렌 옥시드 단일중합체, 그리고 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 단위를 갖는 랜덤 또는 블록 공중합체가 특히 바람직한데, 옥시프로필렌 단위의 비율은 모든 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 단위의 총량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 45 중량% 이상에 달한다. 여기서, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌에는 각각의 모든 선형 및 분지형 C3- 및 C4-이성질체가 포함된다.
- [0060] 바람직하게 사용되는 특별한 폴리에테르 폴리올은 유형  $Y(X_i-H)_n$  ( $i = 1$  내지 10이며,  $n = 2$  내지 8임)의 1500 g/mol 초과와 수 평균 분자량을 갖는 히드록시-관능성 다블록 공중합체를 포함하는 이소시아네이트-반응성 성분으로 구성되는 것들로서, 상기 분절  $X_i$ 는 각각 하기 화학식 I의 옥시알킬렌 단위로 구성된다.
- [0061] <화학식 I>
- [0062]  $-CH_2-CH(R)-O-$
- [0063] 상기 식에서, R은 수소, 알킬 또는 아릴 라디칼 (치환되었을 수도 있거나, 또는 헤테로원자 (에컨대 에테르 산소)가 개재되었을 수 있음)이고, Y는 기본적인 출발제이며, 분절  $X_i$ 의 비율은 분절  $X_i$  및 Y의 총량을 기준으로 50 중량% 이상에 달한다.
- [0064] 화학식 I에서, R은 바람직하게는 수소, 메틸, 부틸, 헥실 또는 옥틸 기, 또는 에테르 기를 포함하는 알킬 라디칼이다. 에테르 기를 포함하는 바람직한 알킬 라디칼은 옥시알킬렌 단위를 기재로 하는 것들이다.
- [0065] 다블록 공중합체  $Y(X_i-H)_n$ 은 바람직하게는 1200 g/mol 초과, 특히 바람직하게는 1950 g/mol 초과, 그러나 바람직하게는 12,000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 8000 g/mol 이하의 수 평균 분자량을 가진다.
- [0066] 구조  $Y(X_i-H)_n$ 의 바람직하게 사용되는 블록 공중합체는 50 중량% 초과와 본 발명에 따르는 것으로 상기한 바와 같은 블록  $X_i$ 로 구성되며, 1200 g/mol 초과와 수 평균 총 물 질량을 가진다.
- [0067] 매트릭스 중합체 제조에 있어서의 성분 a)와 b)의 바람직한 조합은 하기이다.
- [0068]  $\alpha$ ) HDI 기재의 이소시아누레이트, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 1.8 내지 3.1의 관능도 및 200 내지 4000 g/mol의 수 평균 물 질량을 갖는 폴리에테르 폴리올과 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤의 부가물. 특히 바람직하게는, HDI 기재의 올리고머, 이소시아누레이트 및/또는 이미노옥사디아진디온과 조합된, 1.9 내지 2.2의 관능도 및 500 내지 2000 g/mol (특히 600 내지 1400 g/mol)의 수 평균 물 질량을 갖는 폴리(테트라히드로푸란)과  $\epsilon$ -카프로락톤의 부가물 (수 평균 총 물 질량은 800 내지 4500 g/mol, 특히 1000 내지 3000 g/mol임).
- [0069]  $\beta$ ) 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물로부터 수득되는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛, 및 200 내지 6000 g/mol의 수 평균 물 질량을 갖는 올리고머성 또는 중합체성 이소시아네이트-반응성 화합물과 조합된, 프로필렌

옥시드 단독 기재의 500 내지 8500 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.8 내지 3.2의 OH 관능도를 갖는 폴리에테르 폴리올, 또는 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드 기재의 랜덤 또는 블록 코폴리올 (에틸렌 옥시드의 비율은 60 중량%를 초과하지 않음). HDI 또는 TMDI로부터 수득되는 알로파네이트와 조합된, 1800 내지 4500 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.9 내지 2.2의 OH 관능도를 갖는 프로필렌 옥시드 단일중합체, 및 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 폴리에테르 폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜)이 특히 바람직하다.

[0070]  $\gamma$ ) 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물로부터 수득되는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛, 및 200 내지 6000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 올리고머성 또는 중합체성 이소시아네이트-반응성 화합물과 조합되거나, 또는 HDI 기재의 이소시아누레이드, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 1950 내지 9000 g/mol의 총 수 평균 몰 질량을 갖는 화학식 I의 폴리에테르 블록 또는 다블록 공중합체 (여기서 Y는 각 경우에 1.8 내지 3.1의 OH 관능도 및 400 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 순수 지방족 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 테트라히드로푸란의 중합체이며, n은 2이고, i는 1 또는 2이며, R은 메틸 또는 H임). HDI 또는 TMDI로부터 수득되는 알로파네이트, 및 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 폴리에테르 폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜)과 조합되거나, 200 내지 1400 g/mol의 수 평균 몰 질량을 가지며, 지방족 디아민 또는 폴리아민 및 지방족 디이소시아네이트, 특히 HDI 및 TMDI를 기재로 하는 (특히 또한 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트 올리고머와의 혼합물로서의) 뷰렛과 조합되거나, HDI 또는 TMDI로부터 수득되고, 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하며, 200 내지 3000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 지방족, 아르지지방족 또는 시클로지방족의 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜 (특히 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 이관능성 지방족 알콜) (특히 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트 올리고머와의 혼합물로서)와 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤 (특히  $\epsilon$ -카프로락톤)의 부가물을 기재로 하는 우레탄과 조합되거나, 또는 HDI 기재의 이소시아누레이드, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 화학식 I의 폴리에테르 블록 또는 다블록 공중합체 (여기서 Y는 1.8 내지 2.2의 OH 관능도 및 600 내지 1400 g/mol (특히 1000 g/mol 이하)의 수 평균 몰 질량을 갖는 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트와 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올 기재의 순수 지방족 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 테트라히드로푸란의 중합체이며, n은 2이고, i는 1 또는 2이며, R은 메틸 또는 H이고, 에틸렌 옥시드 단위의 비율은 Xi의 총 질량을 기준으로 60 중량%를 초과하지 않음)이 특히 바람직하다.

[0071] 화학 방사선의 작용 하에 에틸렌계 불포화 화합물과 반응하여 중합되는 기 (방사선-경화 기)를 가지며, 그 자체에는 NCO 기가 없는 1종 이상의 상이한 화합물이 성분 B)로서 사용된다.

[0072] 성분 B)에는,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르와 같은 화합물, 그리고 디시클로펜타디에닐 단위를 포함하는 화합물 및 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 올레핀, 예를 들어 1-옥텐 및/또는 1-데센, 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산, 아크릴산이 사용될 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0073] 일반적으로, 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르는 각각 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 지칭된다. 사용될 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 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, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 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)프로판노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 그들의 에톡실화 유사 화합물이며, N-카르바졸릴 아크릴레이트가 사용될 수 있는 아

크릴레이트 및 메타크릴레이트의 선택 이외에 언급될 수 있다.

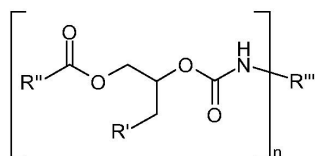
[0074] 물론, 우레탄 아크릴레이트가 성분 B)로서 사용될 수도 있다. 우레탄 아크릴레이트는 1개 이상의 아크릴레이트기를 가지며, 추가적으로 1개 이상의 우레탄 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 그와 같은 화합물은 히드록시-관능성 아크릴레이트를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0075] 1.450을 초과하는 굴절률  $n_D^{20}$  (405 nm의 파장에서 측정)을 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하게 사용된다. 1개 이상의 방향족 구조 단위를 포함하며, 1.500을 초과하는 굴절률  $n_D^{20}$ 을 갖는 아크릴레이트가 특히 바람직하게 사용된다. 비스페놀 A 또는 그의 유도체 기재의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 그리고 티오아릴 기를 포함하는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 특히 적합한 그의 예로 언급될 수 있다.

[0076] 성분 B)로서 사용되는 우레탄 아크릴레이트 및/또는 우레탄 메타크릴레이트의 예는 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와 방향족 트리이소시아네이트 (배우 특히 바람직하게는 트리스(4-페닐이소시아네이트)티오포스페이트, 또는 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 톨루엔 디이소시아네이트의 삼량체)의 부가물, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와 3-티오메틸페닐 이소시아네이트의 부가물, 및 불포화 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄 (출원 WO 2008/125229 A1 및 비-선행-공개 출원 EP 09009651.2에서 기술된 바와 같음) 또는 이들 서로간의 임의의 원하는 혼합물이다.

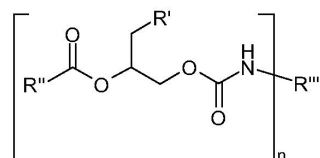
[0077] 또한, 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄을 기록 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다. 여기에는 하기 화학식 IIa 또는 IIb, 또는 IIa와 IIb의 혼합물이 해당된다.

[0078] <화학식 IIa>



[0079]

[0080] <화학식 IIb>



[0081]

[0082] 상기 식에서,

[0083] n은 2 내지 6의 자연수이며,

[0084] R'는 방향족 기를 포함하고 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 유기 라디칼이며,

[0085] R''는 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 올레핀계 불포화 라디칼이고,

[0086] R'''는 지방족 또는 방향족의 디- 또는 폴리이소시아네이트로부터 유래하며 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

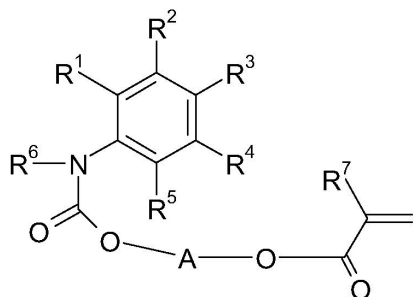
[0087] 화학식 IIa 또는 IIb의 불포화 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄은 2-단계 합성으로 제조될 수 있다. 첫 번째 반응에서는, 불포화 카르복실산이 에폭시드와 반응되어, 2중 알콜의 혼합물이 형성된다. 물론, 이와 같은 반응 단계에서, 불포화 에폭시드를 임의의 원하는 카르복실산과 반응시킴으로써, 유사한 중간체를 생성시키는 것 역시 가능하다. 두 번째 반응 단계에서는, 상기 알콜 혼합물이 관능도 n의 디- 또는 폴리이소시아네이트 R''' (NCO)<sub>n</sub>에 의해 우레탄화됨으로써 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄을 생성시킨다 (비-선행-공개 출원 EP 09002180.9에 기술되어 있는 바와 같음). 메타크릴산 및 아크릴산 또는 그들의 유도체 또는 방향족 카르복실산이 바람직하게는 불포화 에폭시드와의 반응에 사용되며; 페닐, 디브로모페닐, 나프틸 또는 비페닐 글리시딜 에테르와 같이, 사용되는 에폭시드가 바람직하게는 방향족 또는 불포화 에폭시드이거나, 또는 바람직하게는 글

리시딜 (메트)아크릴레이트 및 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 또는 트리이소시아네이트도난 (TIN)이 이소시아네이트 성분으로 사용된다.

[0088] 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, (아크릴산, 비페닐 글리시딜 에테르 및 TDI), (아크릴산, 페닐 글리시딜 에테르 및 TDI) 및 (아크릴산, 비페닐 글리시딜 에테르 및 HDI)의 조합이 사용된다.

[0089] 일관능성 기록 단량체는 특히 하기 화학식 III을 가질 수 있고, 일관능성 기록 단량체는 바람직하게는  $< 0^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도  $T_g$ , 및 바람직하게는 589 nm에서  $> 1.50$ 의 굴절률을 가진다.

[0090] <화학식 III>

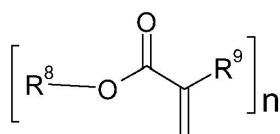


[0091]

[0092] 상기 식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ 는 각 경우에 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐 원자 또는 C1-C6-알킬, 트리플루오로메틸, C1-C6-알킬티오, C1-C6-알킬셀레노, C1-C6-알킬텔루로 또는 니트로 기이고, 단  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ 기 중 1개 이상의 치환기는 수소가 아니며,  $R^6, R^7$ 은 각 경우에 독립적으로 수소 또는 C1-C6-알킬 기이고, A는 각 경우에 중합체 사슬에 2-6개의 반복 단위를 갖는 포화 또는 불포화 또는 선형 또는 분지형 C1-C6-알킬 라디칼 또는 폴리에틸렌 옥사이드 라디칼 또는 폴리프로필렌 옥사이드 라디칼이다.

[0093] 다관능성 기록 단량체는 특히 하기 화학식 IV를 가질 수 있다.

[0094] <화학식 IV>



[0095]

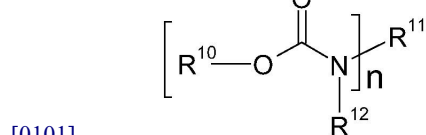
[0096] 상기 식에서,  $n \geq 2$ 이고,  $n \leq 4$ 이며,  $R^8, R^9$ 는 수소이고/거나 서로 독립적으로 비치환되거나, 또는 임의로 헤테로원자에 의해 치환된 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이다. 또한, 다관능성 기록 단량체는 바람직하게는 589 nm에서  $> 1.50$ 의 굴절률을 가질 수 있다.

[0097] 1종 이상의 광개시제가 성분 C)로서 사용된다. 사용되는 광개시제 시스템은 바람직하게는 음이온성, 양이온성 또는 중성의 염료 및 광개시제를 포함할 수 있다. 그들의 예는 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트의 예를 들면 아스트라존 오렌지 G, 메틸렌 블루, 뉴 메틸렌 블루, 아주르 A, 피릴륨 I, 사프란인 O, 시아닌, 갈로시아닌, 브릴리안트 그린, 크리스탈 바이올렛, 에틸 바이올렛 및 티오닌과 같은 염료와의 혼합물이다.

[0098] 광중합체 제제는 특히 광중합성 첨가제를 함유하지 않는 경우가 바람직하다 (성분 D)). 이러한 첨가제는 특히 우레탄일 수 있으며, 상기 우레탄은 바람직하게는 1개 이상의 플루오린 원자에 의해 치환될 수 있다.

[0099] 특히 바람직하게는, 하기 화학식 V의 우레탄이 성분 D)로서 사용될 수 있다.

[0100] <화학식 V>



[0102] 상기 식에서, n은  $\geq 1$ 이며, n은  $\leq 8$ 이고,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ 는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환되고, 바람직하게는 라디칼  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  중 1개 이상은 1개 이상의 플루오린 원자에 의해 치환되고, 특히 바람직하게는  $R^{10}$ 이 1개 이상의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

[0103] 광중합체 제제의 추가적인 성분 (성분 E))은 자유 라디칼 안정화제, 임의로 촉매 또는 기타 보조제 및 첨가제일 수 있다.

[0104] 예컨대 문헌 ["Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), 4th Edition, Vol. XIV/1, page 433 et seq., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961]에 기술되어 있는 바와 같은 억제제 및 항산화제들이 자유 라디칼 안정화제의 예로 적합하다. 적합한 물질 종류는 예를 들면 페놀 예를 들어 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀, 크레졸, 히드로퀴논, 벤질 알콜, 예를 들어 벤즈히드롤, 임의로 또한 퀴논, 예를 들어 2,5-디-*tert*-부틸퀴논, 임의로 또한 방향족 아민 예컨대 디소프로필아민 또는 페노티아진이다.

[0105] 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀, 페노티아진, p-메톡시페놀, 2-메톡시-p-히드로퀴논 및 벤즈히드롤이 바람직하다.

[0106] 임의로, 1종 이상의 촉매가 사용될 수 있다. 그것은 우레탄 형성을 촉진하는 촉매이다. 이와 같은 목적으로 알려져 있는 촉매는 예를 들면 주석 옥토에이트, 아연 옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 지르코늄 비스(에틸헥사노에이트), 지르코늄 아세틸아세토네이트 또는 3급 아민, 예를 들어 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이다.

[0107] 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이 바람직하다.

[0108] 물론, 추가적인 보조제 또는 첨가제가 임의로 사용될 수 있다 (역시 성분 E)). 이들은 예를 들면 코팅 기술 분야에 있어서 보편적인 첨가제들, 예컨대 용매, 가소제, 균전제 또는 접착 촉진제일 수 있다. 한 가지 유형의 다수 첨가제를 동시에 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 물론, 다수 유형의 다수의 첨가제를 사용하는 것 역시 유리할 수 있다.

[0109] 롤 코팅 장치에서의 상기 언급된 광중합체 조성물의 코팅을 위해서는, 매트릭스 (성분 A))가 경화된 후 광에의 노출 전에, 전체 제제가 0.03 MPa 이상의 플레토 모듈러스  $G_0$ 를 가지도록 보장되어야 한다.

[0110] 광중합체 제제를 포함하는 필름이 예를 들면 롤 코팅 장치를 사용하여, 기관 필름에 적용될 수 있다.

[0111] 이는 당업자에게 알려져 있는 포지티브 계량 펌프, 진공 탈휘발화기, 플레이트 필터, 고정식 혼합기, 슬롯 노즐 및 다양한 나이프코팅 시스템, 단일-롤 권출기, 건조기, 건조 라미네이트화 장치 및 단일-롤 권취 장치가 사용되는 상이한 공정 단계들의 조합에 의해 수행될 수 있다. 특히, 기관 재료를 이동시키는 액체 광중합체 제제의 적용에는 예를 들면 슬롯 노즐 및 나이프코팅 시스템을 갖는 코팅 장치가 적합한데, 적용 층 두께에 있어서의 높은 정밀도를 특징으로 한다.

[0112] 바람직한 실시양태에서, 기관 필름의 코팅 방법은 상기 언급된 광중합체 제제의 처리를 위한 하기의 개별 단계들을 포함한다.

[0113] I. 먼저, 임의로 성분 B), C), D) 및 E) 중 1종 이상과 혼합되어 있는 성분 a)를 이송 및 계량하고, 그와 별도로 두 번째로, 임의로 성분 B), C), D) 및 E) 중 1종 이상과 혼합되어 있는 성분 b)를 이송 및 계량하는 단계,

[0114] II. I)에 따라 이송, 계량 및 임의로 예비혼합된 스트림을 탈휘발화하는 단계,

- [0115] III. II)에 따라 수득된 혼합물을 여과하는 단계,
- [0116] IV. III)에 따라 수득된 혼합물을 균질화하는 단계,
- [0117] V. 기관 필름을 권출 및 예비-처리하는 단계,
- [0118] VI. 단계 IV)에 따라 수득된 혼합물을 사용하여 기관 필름을 코팅하는 단계,
- [0119] VII. VI)에 따라 코팅된 필름을 건조시키는 단계,
- [0120] VIII. VII)에 따라 수득된 코팅 필름을 라미네이트화하는 단계,
- [0121] IX. VIII)에 따라 수득된 라미네이트화 필름을 권취하는 단계.
- [0122] 특히 바람직한 실시양태에서, 출발 재료의 계량은 기어 펌프 또는 편심 스크류 펌프 중 어느 것에 의해 수행된다. 출발 재료를 탈휘발화하는 데에는 원심분리 탈휘발화기(devolatilizer)가, 여과에는 플레이트 필터가 사용된다. 개별 성분들의 혼합은 예를 들면 길이 및 직경과 같은 적절하게 원하는 혼합 형상구조를 갖는 고정식 혼합기를 통하여 수행된다. 바람직하게 사용되는 코팅 장치는 슬롯 다이이다. 코팅된 재료는 원하는 공기 온도 및 수분 함량을 갖는 공기 건조기를 통하여 정해진 기간 동안 건조된다.
- [0123] 도 4는 코팅 재료의 예비-처리 배열 (1-5), 기관 필름의 개략적 경로 (8+9), 기관 필름에의 적용을 위한 코팅 장치 (6), 및 이후의 건조 공정 (7)을 포함하는, 통상적인 코팅 장치의 개략적 설정을 나타낸다.
- [0124] 도 4에서, 명칭들은 하기의 성분들을 나타낸다.
- [0125] 1 저장 용기
- [0126] 2 계량 장치
- [0127] 3 진공 탈휘발화
- [0128] 4 필터
- [0129] 5 고정식 혼합기
- [0130] 6 코팅 장치
- [0131] 7 건조기
- [0132] 8 웹 경로(Web path)
- [0133] 9 생성물 라미네이트화
- [0134] 기술된 방법 단계들을 조합함으로써, 도 4에 나타난 바와 같이, 광중합체 제제가 움직이는 기관 재료 상에 더 고도의 층 두께 정밀도로 적용될 수 있다.
- [0135] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 홀로그래피 매체는 임의의 원하는 배열의 1개 이상 기관 필름, 1개 이상 광중합체 층 및 1개 이상 보호 필름으로 구성될 수 있는 필름 복합체일 수 있다.
- [0136] 바람직한 기관 층의 재료 또는 재료 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, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티랄 또는 폴리디시클로펜타디엔, 또는 그들의 혼합물을 기재로 한다. 또한, 필름 라미네이트 또는 공동압출물과 같은 재료 복합체가 기관 필름으로서 사용될 수 있다. 재료 복합체의 예는 A/B, A/B/A 또는 A/B/C, 예컨대 PC/PET, PET/PC/PET 및 PC/TPU (TPU = 열가소성 폴리우레탄) 체계 중 하나에 따른 구조를 갖는 이중 및 삼중 필름이다. PC 및 PET가 기관 필름으로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0137] 상기 구성요소들 이외에도, 필름 복합체는 먼지 및 환경 영향으로부터 그것을 보호하기 위하여 광중합체 층 상에 1개 이상의 커버 층을 가질 수 있다. 플라스틱 필름 또는 필름 복합체 시스템은 물론, 클리어코트 (clearcoat)가 이와 같은 목적에 사용될 수 있다.
- [0138] 또한, 예컨대 기관 필름을 지지하는 추가적인 보호 층이 사용될 수도 있다.

- [0139] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 홀로그래피 매체에 관한 것이다.
- [0140] 본 발명은 또한 홀로그래피 필름의, 시각적 홀로그래프의 기록, 광학 소자, 화상, 표시의 제조를 위한 용도, 그리고 홀로그래피 필름을 사용한 홀로그래프의 기록 방법에 관한 것이다.
- [0141] 상기 홀로그래피 필름을 사용함으로써, 적절한 노출 과정에 의해 전체 가시 범위 및 근UV 범위 (300-800 nm)에서의 광학 적용분야를 위한 홀로그래프가 제조될 수 있다. 가시 홀로그래프에는 특히 인라인 (가버(Gabor)) 홀로그래프, 비축 홀로그래프, 완전 구경 전사 홀로그래프, 백색광 투과 홀로그래프 ("무지개 홀로그래프"), 데니슈크(Denisyuk) 홀로그래프, 이축 반사 홀로그래프, 엣지-릿(edge-lit) 홀로그래프 및 홀로그래피 스테레오그램을 포함하여, 당업자에게 알려져 있는 방법에 의해 기록될 수 있는 모든 홀로그래프가 포함되는데; 반사 홀로그래프, 데니슈크 홀로그래프, 투과 홀로그래프가 바람직하다. 광학 소자, 예컨대 렌즈, 거울, 편향 거울, 필터, 디퓨저 스크린, 회절 소자, 광전도체, 도파로, 프로젝션 스크린 및/또는 마스크가 바람직하다. 종종, 이러한 광학 소자들은 어떻게 홀로그래프가 조명되는지에 따라, 그리고 홀로그래프의 차원에 따라 주파수 선택성을 나타낸다.
- [0142] 또한, 예를 들면 개인 초상, 보안 서류의 바이오인식 표시와 같은 홀로그래피 화상 또는 표시, 또는 일반적으로는 광고, 보안 라벨, 상표 보호, 상표 브랜드화, 라벨, 디자인 요소, 장식, 삽화, 통합-여행(multi-journey) 티켓, 화상 등을 위한 화상 또는 화상 구조, 그리고 특히 상기한 제품들과 조합되어 디지털 데이터를 표시할 수 있는 화상이 상기 홀로그래피 필름에 의해 생성될 수도 있다. 홀로그래피 화상은 3차원적 화상의 효과를 제공할 수 있으나, 어느 각도에서 조명되는지, 어떤 광원 (이동성 광원 포함)을 사용하여 조사되는지 등에 따라서, 화상 순서, 짧은 필름 또는 수많은 각종 대상을 나타낼 수도 있다. 이러한 가변 설계 가능성으로 인하여, 홀로그래프, 특히 체적 홀로그래프는 상기 언급된 적용분야에 있어서의 매력적인 기술적 해답이 된다.
- [0143] **[실시예]**
- [0144] 하기에서, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 기술한다.
- [0145] **하기에서 사용되는 지정 사항:**
- [0146] 광중합체 제제는 하기를 포함한다.
- [0147] \* 3-차원적으로 가교된 매트릭스 중합체 A). 특히 바람직한 3-차원적 가교 유기 중합체는
- [0148] · 이소시아네이트 성분 a) 및
- [0149] · 전구체로서의 이소시아네이트-반응성 성분 b)로 이루어지고,
- [0150] · 일반적으로 용액에 첨가되어 있는 촉매 성분 E)의 도움으로 가교된다.
- [0151] \* 화학 방사선의 작용 하에 에틸렌계 불포화 화합물과 반응하여 중합되는 기 (방사선-경화 기)를 가지며, 상기 매트릭스에 용해 또는 분배되어 있는 기록 단량체 B),
- [0152] \* 1종 이상의 광개시제 시스템 C),
- [0153] \* 임의로 비-광중합성 성분 D),
- [0154] \* 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 및/또는 첨가제 E).
- [0155] \* F는 광개시제 시스템 C)가 없는 광중합체 제제를 지칭하는 것으로서, 이는 플래토 모듈러스  $G_0$ 를 측정하는 데에 사용됨.
- [0156] \* M은 해당 광중합체 제제 F를 포함하는 홀로그래피 필름을 지칭하지만, 해당하는 가시 범위용 광개시제 시스템 C)를 사용하여 제조되었음.
- [0157] **측정 방법:**
- [0158] 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율은 중량%를 나타낸다.
- [0159] 언급되는 OH가는 DIN 53240-2에 따라 측정하였다.
- [0160] 언급되는 NCO가 (이소시아네이트 함량)은 DIN EN ISO 11909에 따라 측정하였다.
- [0161] 점도의 측정을 위해서는, 20℃에서, 레오미터 (안톤 파르 피지카(Anton Paar Physica)의 모델 MCR 51)의 관상원추(cone-on-plate) 측정 시스템에 조사될 성분 또는 혼합물을 적용하였다. 하기의 조건 하에서 측정을 수행하

였다.

[0162] \* 측정체: 원추 CP 25,  $d = 25 \text{ mm}$ , 각도  $= 1^\circ$

[0163] \* 원추와 판 사이의 거리로서의 측정 갭:  $0.047 \text{ mm}$

[0164] \* 측정 기간: 10초

[0165] \* 250 1/초 전단 속도에서의 점도의 측정.

[0166] **광중합성 기록 단량체 (성분 B))의 굴절률 측정**

[0167] 투과 및 반사 스펙트럼으로부터, 샘플의 파장의 함수로서의 굴절률  $n$ 을 획득하였다. 이를 위하여, 부틸 아세테이트 중 희석 용액으로부터 약 100-300 nm 두께의 샘플 필름을 석영 유리 지지체에 적용하였다. 스테아그 ETA-옵틱(STEAG ETA-Optik)의 분광측정기인 CD 측정 시스템 ETA-RT를 사용하여 이와 같은 층 패킷의 투과 및 반사 스펙트럼을 측정한 다음, 380-850 nm의 범위에서 측정된 투과 및 반사 스펙트럼에 층 두께 및  $n$ 의 스펙트럼 곡선을 적용하였다. 이는 분광측정기의 내부 소프트웨어를 사용하여 수행되며, 추가적으로 석영 유리 기재의 굴절률 데이터를 필요로 하는데, 그것은 공백(blank) 측정으로 미리 측정되어 있다. 광중합성 단량체 B)에 있어서의 굴절률은 405 nm의 파장을 기준으로 하며, 그에 따라  $n_D^{20}$ 에 해당한다.

[0168] **반사 배열에서의 2-빔 간섭에 의한 홀로그래피 매체의 홀로그래피 특성 DE 및  $\Delta n$  측정**

[0169] 이어서, 도 1에 따른 측정 배열에 의해, 하기하는 바와 같이 제조된 홀로그래피 매체 (광중합체 필름)를 그의 홀로그래피 특성에 대하여 하기와 같이 시험하였다.

[0170] 홀로그래피 성능을 측정하기 위해서는, 홀로그래피 필름 매체 (M)의 보호 필름을 벗겨낸 후, 길이와 너비가 적합한 1 mm 두께 유리 플레이트 상의 광중합체 측에 고무 롤러를 사용하여 약한 압력으로 홀로그래피 필름을 라미네이트화한다. 유리 및 광중합체 필름을 포함하는 이와 같은 샌드위치는 이제 홀로그래피 성능 파라미터 DE 및  $\Delta n$ 을 측정하는 데에 사용될 수 있다.

[0171] 표준 렌즈 (CL)와 함께 공간 필터 (SF)의 도움으로, He-Ne 레이저의 빔 (633 nm의 방출 파장)을 평행한 균질 빔으로 전환하였다. 이리스 조리개 (I)에 의해 신호 및 기준 빔의 최종 단면적을 설정한다. 이리스 조리개 구멍의 직경은 0.4 cm이다. 편광-의존성 빔 분할기 (PBS)가 레이저 빔을 2개의 간섭성인 동일 편광 빔으로 분할한다.  $\lambda/2$  플레이트를 통하여, 기준 빔의 전력을 0.5 mW로, 신호 빔의 전력을 0.65 mW로 조정하였다. 전력은, 샘플을 제거하고 반도체 검출기 (D)를 사용해 측정하였다. 기준 빔의 입사 각도 ( $\alpha_0$ )는  $-21.8^\circ$ 이며, 신호 빔의 입사 각도 ( $\beta_0$ )는  $41.8^\circ$ 이다. 상기 각도는 빔 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 시작하여 측정한다. 따라서 도 1에 따르면,  $\alpha_0$ 는 음의 부호를 가지며,  $\beta_0$ 는 양의 부호를 가진다. 샘플 (매체)의 위치에서, 중첩하는 2개 빔의 간섭장은 샘플에 입사하는 2개 빔의 각도 2등분면에 대하여 수직인 밝고 어두운 띠(strip)들의 격자 (반사 홀로그램)를 생성시킨다. 매체에서 격자 주기(grating period)로도 지칭되는 띠 간격  $\Lambda$ 는  $\sim 225 \text{ nm}$ 이다 (매체의 굴절률은  $\sim 1.504$ 인 것으로 추정).

[0172] 도 1은  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (He-Ne 레이저)에서의 홀로그래피 매체 시험기 (HMT)의 형상구조를 나타냄: M = 거울, S = 셔터, SF = 공간 필터, CL = 조준기(collimator) 렌즈,  $\lambda/2 = \lambda/2$  플레이트, PBS = 편광-의존성 빔 분할기, D = 검출기, I = 이리스 조리개,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$ ,  $\beta_0 = 41.8^\circ$ 는 간섭 빔의 입사 각도로서, 샘플 외부에서 (매체 외부에서) 측정됨. RD = 턴테이블의 기준 방향.

[0173] 도 1에 나타난 바와 같은 홀로그래피 실험 설정을 사용하여, 매체의 회절 효율 (DE)을 측정하였다.

[0174] 홀로그램은 하기의 방식으로 매체에 기록되었다.

[0175] \* 노출 시간  $t$  동안 양 셔터 (S)를 개방한다.

[0176] \* 이후, 셔터 (S)를 닫음으로써, 아직 중합되지 않은 기록 단량체의 확산을 위한 5분의 시간을 매체에 허용한다.

[0177] 기록된 홀로그램은 하기의 방식으로 판독하였다. 신호 빔의 셔터는 닫은채로 유지하였다. 기준 빔의 셔터는 개방하였다. 기준 빔의 이리스 조리개를  $< 1 \text{ mm}$ 의 직경으로 폐쇄하였다. 이로써, 매체의 모든 회절 각도 ( $\Omega$ )에 대하여 빔이 항상 완전히 이전에 기록되었던 홀로그램 내에 있음을 보장하였다. 컴퓨터 제어 하의 턴테

이블은  $0.05^\circ$  의 각도 단계로  $\Omega_{\text{최소}}$  내지  $\Omega_{\text{최대}}$ 의 각도 범위를 포괄하였다.  $\Omega$ 은 턴테이블의 기준 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 측정한다. 턴테이블의 기준 방향은 홀로그래ムの 기록 동안 기준 빔 및 신호 빔의 입사 각도가 동일 크기일 때, 즉  $\alpha_0 = -31.8^\circ$  및  $\beta_0 = 31.8^\circ$  일 때에 발생한다. 이때,  $\Omega_{\text{기록}}$ 은  $0^\circ$  가 된다.  $\alpha_0 = -21.8^\circ$  및  $\beta_0 = 41.8^\circ$  인 경우,  $\Omega_{\text{기록}}$ 은 그에 따라  $10^\circ$  가 된다. 홀로그래ム 기록 동안의 간섭장에서는 일반적으로 하기가 성립된다.

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{기록}}$$

$\theta_0$ 는 매체 외부 실험실 시스템에서의 반각도(semiangle)로서, 홀로그래ムの 기록 동안 하기가 성립된다.

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

따라서 이와 같은 경우,  $\theta_0$ 는  $-31.8^\circ$  이다. 각 접근 회전 각도  $\Omega$ 에서, 0차(zero order)로 투과된 빔의 전력을 해당 검출기 D에 의해 측정하고, 1차(first order)로 회절된 빔의 전력을 검출기 D에 의해 측정하였다. 각 접근 각도  $\Omega$ 에서, 하기의 식으로써 회절 효율을 획득하였다.

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

$P_D$ 는 회절 빔의 검출기에서의 전력이며,  $P_T$ 는 투과 빔의 검출기에서의 전력이다.

상기한 방법에 의해, 브래그(Bragg) 곡선 (이것은 기록되는 홀로그래ムの 회전 각도  $\Omega$ 의 함수로서의 회절 효율  $\eta$ 을 기술함)를 측정하고, 컴퓨터에 저장하였다. 또한, 0차로 투과된 강도를 또한 회전 각도  $\Omega$ 에 대하여 플롯팅한 후, 컴퓨터에 저장하였다.

$\Omega_{\text{제구성}}$ 에서 홀로그래ムの 최대 회절 효율 ( $DE = \eta_{\text{최대}}$ ), 즉 그의 피크 값을 측정하였다. 이와 같은 목적으로, 상기 최대 값을 측정하기 위하여, 회절 빔 검출기의 위치를 필요에 따라 변화시켰다.

이어서, 결합과 이론 (참조, 문헌 [H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9 page 2909 - page 2947])에 의해, 측정된 브래그 곡선 및 투과 강도의 각도 변화로부터 비굴절률차  $\Delta n$  및 광중합체 층 두께  $d$ 를 측정하였다. 광중합의 결과로서 발생하는 두께 수축으로 인하여, 홀로그래ムの 띠 간격  $\Lambda'$  및 띠의 배향 (편향(slant))이 간섭 패턴의 띠 간격  $\Lambda$  및 그의 배향으로부터 벗어날 수도 있다는 것에 유의해야 한다. 따라서, 최대 회절 효율이 달성되는 각도  $\alpha_0'$  또는 턴테이블의 상응하는 각도  $\Omega_{\text{제구성}}$  역시 각각  $\alpha_0$  또는 상응하는  $\Omega_{\text{기록}}$ 으로부터 벗어나게 된다. 그 결과, 브래그 조건은 변화한다. 이와 같은 변화는 평가 방법에서 고려된다. 평가 방법은 하기에 기술된다.

간섭 패턴이 아니라 기록되는 홀로그래ム과 관련되는 모든 기하학적 양은 점선으로 표시하였다.

코젤니크(Kogelnik)에 따르면, 반사 홀로그래ムの 브래그 곡선  $\eta(\Omega)$ 에 대하여 하기가 성립된다.

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

여기서,

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

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

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

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

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

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

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

[0191] 이다.

[0192] 홀로그래프 관독 ("재구성")에서, 상황이 상기한 바와 유사하다.

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

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

[0193]

[0194] 브래그 조건에서, 영위상화(dephasing) DP는 0이다. 따라서, 하기가 성립된다.

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

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

[0195]

[0196] 두께 수축만이 발생한다는 가정 하에, 홀로그래프 기록 동안의 간섭장의 브래그 조건과 홀로그래프 관독 동안의 브래그 조건을 비교하여 아직 알려져 있지 않은 각도  $\beta'$ 를 측정할 수 있다. 따라서, 하기가 성립된다.

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

[0197]

[0198]  $v$ 는 격자 두께이며,  $\xi$ 는 디튜닝(detuning) 파라미터이고,  $\psi'$ 는 기록된 굴절률 격자의 배향(편향)이다.  $\alpha'$  및  $\beta'$ 는 홀로그래프 기록 동안의 간섭장의 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에 해당하나, 매체에서 측정되며, (두께 수축 후) 홀로그래프의 격자에 적용가능하다.  $n$ 은 광중합체의 평균 굴절률로서, 1.504로 설정되었다.  $\lambda$ 는 진공에서의 레이저 광의 파장이다.

[0199] 이어서,  $\xi = 0$ 인 경우의 최대 회절 효율 ( $DE = \eta_{최대}$ )은 하기이다.

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

[0200]

[0201] 도 2는 각도 디튜닝  $\Delta\Omega$ 에 대하여 측정 투과 전력  $P_t$  (우측 y축)를 실선 플롯으로서, 각도 디튜닝  $\Delta\Omega$ 에 대하여 측정 회절 효율  $\eta$  (좌측 y축)를 짚은 원 플롯으로서 (검출기의 한정된 크기에서 허용되는 경우), 그리고 코켈니크 이론의 적용을 점선 (좌측 y축)으로서 나타낸다.

[0202] 회절 효율, 이론적 브래그 곡선 및 투과 강도의 측정 데이터는 도 2에 나타낸 바와 같이 각도 디튜닝으로도 지칭되는 중심화된(centred) 회절 각도  $\Delta\Omega \equiv \Omega_{재구성} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ 에 대하여 플롯팅된다.

[0203] DE가 알려져 있으므로, 코켈니크에 따른 이론적 브래그 곡선의 형상은 광중합체 층의 두께  $d'$ 에 의해서만 결정

된다. 주어진 두께  $d'$ 에 대한 DE를 통하여  $\Delta n$ 을 보정하여, DE의 측정치와 이론치가 항상 일치되도록 한다. 이어서, 이론적 브래그 곡선의 제1의 2차 최소값의 각도 위치가 투과 강도의 제1의 2차 최대값에 상응할 때까지, 그리고 또한 이론적 브래그 곡선 및 해당 투과 강도에 대한 반치전폭 (FWHM)이 상응할 때까지  $d'$ 를 조정한다.

[0204] 반사 홀로그래프의 방향은  $\Omega$  스캔에 의한 재구성시 회전하나, 회절 광에 대한 검출기는 제한된 각도 범위만을 검출할 수 있기 때문에, 광범위 홀로그래프 (작은  $d'$ )의 브래그 곡선은  $\Omega$  스캔으로는 완전히 기록되지 않으며, 대신 적합한 검출기 위치지정에 의해 중앙부 영역만이 기록된다. 따라서, 브래그 곡선에 대하여 상보적인 투과 강도의 형상이 추가적으로 층 두께  $d'$ 를 조정하는 데에 사용된다.

[0205] 도 2는 결합과 이론에 따른 브래그 곡선  $\eta$  (점선), 각도 디튜닝  $\Delta\Omega$ 에 대한 측정 회절 효율 (짙은 원) 및 투과 전력 (흑색의 실선)의 플롯을 나타낸다.

[0206] 홀로그래프의 기록 동안 DE가 포화 값이 되는 입사 레이저 빔의 평균 에너지 선량을 측정하기 위하여, 1종의 제제에 대하여, 여러 매체에서 상이한 노출 시간  $t$ 로 상기 절차를 가능하면 수회 반복하였다. 평균 에너지 선량  $E$ 는  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 의 각도와 조화된 2개 부분 빔의 전력 (기준 빔은  $P_r = 0.50$  mW이며, 신호 빔은  $P_s = 0.63$  mW임), 노출 시간  $t$  및 이리스 조리개 직경 ( $0.4$  cm)으로부터 하기와 같이 수득된다.

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

[0207] 부분 빔의 전력은 사용되는 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에서 동일한 전력 밀도가 매체중에서 도달되도록 조정되었다.

[0209] 대안으로서, 진공에서  $532$  nm의 방출 파장  $\lambda$ 를 갖는 녹색 레이저를 사용하여, 도 1에 나타난 설정과 동등한 시험도 수행하였다. 여기에서,  $\alpha_0 = -11.5^\circ$  및  $\beta_0 = 33.5^\circ$ 이며,  $P_r = 1.84$  mW 및  $P_s = 2.16$  mW이다.

#### [0210] 본 발명에서의 진동 레오미터에 의한 광중합체 플래토 모듈러스 $G_0$ 의 측정

[0211] 하기의 조성을 갖는 아직 액체인 제제를 레오미터 (안톤 파르 피지카의 모델 MCR 301,  $50^\circ\text{C}$ 로 예열된 오븐 모델 CTD 450 장착)의 플레이트-플레이트 측정 시스템에 도입한다. 이어서, 하기의 조건 하에서 시간에 따른 광중합체 제제 매트릭스의 경화를 측정한다.

[0212] \* 플레이트 간격  $250 \mu\text{m}$ .

[0213] \*  $10$  rad/초의 일정한 각도 주파수  $\omega_0$  및 1%의 조절된 변형 진폭에서의 진동 측정 모드.

[0214] \* 온도  $50^\circ\text{C}$ , 항력 조절 설정  $0$  뉴턴.

[0215] \*  $G'$ 의 일정한 값  $G_{\text{최대}}$ 에 도달할 때까지의 측정 시간 동안, 또는 3시간 이하 동안의 저장 모듈러스  $G'$ 의 기록.

[0216] 이와 같은 모듈러스 값은 측정될 플래토 모듈러스  $G_0$ 로 간주된다. 통상적인 측정 곡선의 예를 도 3에서 찾아볼 수 있다.

[0217] 도 3은 매트릭스 네트워크의 경화 (좌측) 및 평탄 거동 시험 ( $\omega$ 와 관계없는  $G'$ ) (우측)의 변이를 보여준다.

#### [0218] 실시예에서 사용되는 제제 성분의 설명

##### [0219] 사용되는 이소시아네이트 (성분 a))

[0220] 성분 a1)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스(Bayer MaterialScience) AG의 제품인 헥산 디이소시아네이트-기체 폴리이소시아네이트로서, 이미노옥사디아진디온 비율 30% 이상, NCO 함량: 23.5%이다.

[0221] 성분 a2)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품인 헥산 디이소시아네이트 기체 지방족 폴리이소시아네이트로서, NCO 함량 약 20%이다.

[0222] 성분 a3)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 제품이며, 약  $280$  g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜상 헥산 디이소시아네이트의 완전 알로파네이트로서, NCO 함량: 16.5 - 17.3%이다.

[0223] 성분 a4)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 시중에서 구입가능한 제품이며, HDI 기체 이

소시아누레이트 29.4 몰%와 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)의 우레탄 70.6 몰%의 혼합물로서, HDI로 650 g/mol의 수 평균 몰 질량을 가지고, NCO 함량: 10.5 - 11.5%이다.

[0224] 성분 a5)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 시중에서 구입가능한 제품인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재 지방족 뷰렛 유형으로서, NCO 함량: 22.5 - 23.5%이다.

[0225] **사용되는 이소시아네이트-반응성 성분 (성분 b))**

[0226] 폴리올 b1)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서; 제조에 대해서는 하기한다.

[0227] 폴리올 b2)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서; 제조에 대해서는 하기한다.

[0228] 폴리올 b3)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서; 제조에 대해서는 하기한다.

[0229] 폴리올 b4)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서; 제조에 대해서는 하기한다.

[0230] **사용되는 촉매 (성분 E))**

[0231] 성분 E1): 우레탄화 촉매인 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 미국 코네티컷 윌튼 소재 모멘티브 퍼포먼스 케미칼즈(Momentive Performance Chemicals)의 시중에서 구입가능한 제품.

[0232] **사용되는 방사선-경화 화합물 (성분 B))**

[0233] 성분 B1)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서, 제조에 대해서는 하기한다.

[0234] 성분 B2)는 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서, 제조에 대해서는 하기한다.

[0235] 성분 B3)은 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서, 제조에 대해서는 하기한다.

[0236] **사용되는 광개시제 시스템 (성분 C))**

[0237] 공개시제 1: 테트라부틸암모늄 트리(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트, [1147315-11-4]는 스위스 바젤 소재 시바 인크.(Ciba Inc.)에서 제조되는 실험용 제품이다.

[0238] 염료 1은 새로운 메틸렌 블루 (CAS 1934-16-3)로서, 독일 스타인하임 소재 시그마-알드리치 케미 게엠베하(SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH)로부터 입수하였다.

[0239] 염료 2는 사프란인 O (CAS 477-73-6)으로서, 독일 스타인하임 소재 시그마-알드리치 케미 게엠베하로부터 입수하였다.

[0240] 염료 3은 에틸 바이올렛 (CAS 2390-59-2)으로서, 독일 스타인하임 소재 시그마-알드리치 케미 게엠베하로부터 80% 순도로 입수하여, 그 형태로 사용하였다.

[0241] 염료 4는 아스트라존 오렌지 G (CAS 3056-93-7)로서, 독일 스타인하임 소재 시그마-알드리치 케미 게엠베하로부터 입수하였다.

[0242] 성분 C1)의 설명:

[0243] 비커에서, 암흑 또는 적합한 조명 하에, 0.05 g의 염료 1, 0.05 g의 염료 3, 0.05 g의 염료 4, 및 1.50 g의 공개시제 1을 3.50 g의 N-에틸피롤리돈에 용해시킨다. 이와 같은 용액의 해당 중량 백분율을 실시예 매체를 제조하는 데에 사용한다.

[0244] 성분 C2)의 설명:

[0245] 비커에서, 암흑 또는 적합한 조명 하에, 0.05 g의 염료 1, 0.05 g의 염료 2, 0.05 g의 염료 4, 및 1.50 g의 공개시제 1을 3.50 g의 N-에틸피롤리돈에 용해시킨다. 이와 같은 용액의 해당 중량 백분율을 실시예 매체를 제조

하는 데에 사용한다.

[0246] 사용되는 비-광중합성 성분 (성분 D))

[0247] 성분 D1) 비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸)-(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일) 비스카르바메이트의 설명

[0248] 50 ml 둥근바닥 플라스크에, 0.02 g의 테스모라피드 Z 및 3.6 g의 2,4,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트 (TMDI)를 최초로 도입하고, 60℃로 가열하였다. 이후, 11.9 g의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탄-1-올을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60℃에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 무색의 오일로서 생성물을 수득하였다.

[0249] 성분 D2) 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노닐 부틸카르바메이트의 설명

[0250] 1 l 둥근바닥 플라스크에, 0.50 g의 테스모라피드 Z 및 186 g의 n-부틸 이소시아네이트를 최초로 도입하고, 60℃로 가열하였다. 이후, 813 g의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노난올을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60℃에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 무색의 오일로서 생성물을 수득하였다.

[0251] 기타 출발 재료:

[0252] DMC 촉매: 아연 헥사시아노코발테이트 (III)를 기재로 하는 이중 금속 시안화물 촉매, EP-A 700 949에 기술되어 있는 공정에 의해 수득가능함.

[0253] 이르가녹스(Irganox) 1076은 옥타데실 3,5-디-(tert)-부틸-4-히드록시히드로신나메이트 (CAS 2082-79-3)이다.

[0254] Byk® 310: 베젤 소재 BYK-케미 게엠베하(Chemie GmbH)의 실리콘-기재 표면 첨가제, 크실렌 중 25% 용액.

[0255] 성분들의 제조

[0256] 폴리올 b1)의 제조:

[0257] 3.621 kg의 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르 폴리올 (500 g/mol OH 당량)을 교반기가 장착된 20 l 반응 용기에 칭량 투입하고, 525 mg의 DMC 촉매를 첨가하였다. 이어서, 약 70 rpm으로 교반하면서, 105℃로 가열을 수행하였다. 진공을 적용하고 질소를 사용하여 3회 감압함으로서, 공기를 질소로 교체하였다. 교반기 속도를 300 rpm으로 증가시킨 후, 약 0.1 bar의 압력에서 가동되는 진공 펌프를 사용하여 54분 동안, 혼합물에 하부로부터 질소를 통과시켰다. 이후, 질소에 의해 0.2 bar의 압력을 설정하고, 363 g의 프로필렌 옥사이드 (PO)를 전달 투입하여 중합을 개시하였다. 그 결과, 압력은 2.42 bar로 증가하였다. 7분 후, 압력은 다시 0.34 bar로 하강하였으며, 2.9 bar에서 2시간 29분의 기간에 걸쳐 추가 11.379 kg의 PO를 칭량 투입하였다. PO 칭량 투입 종료 47분 후, 1.9 bar의 잔류 압력에서 진공을 적용하여, 완전한 탈기를 수행하였다. 7.5 g의 이르가녹스 1076을 첨가하여 생성물을 안정화함으로서, 무색의 점성 액체로 수득하였다 (OH가: 27.6 mgKOH/g, 25℃에서의 점도: 1498 mPas).

[0258] 폴리올 b2)의 제조:

[0259] 2475 g의 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르 폴리올 (325 g/mol OH 당량)을 교반기가 장착된 20 l 반응 용기에 칭량 투입하고, 452.6 mg의 DMC 촉매를 첨가하였다. 이어서, 약 70 rpm으로 교반하면서, 105℃로의 가열을 수행하였다. 진공을 적용하고 질소를 사용하여 3회 감압함으로서, 공기를 질소로 교체하였다. 교반기 속도를 300 rpm으로 증가시킨 후, 약 0.1 bar의 압력에서 가동되는 진공 펌프를 사용하여 57분 동안, 혼합물에 하부로부터 질소를 통과시켰다. 이후, 질소에 의해 0.5 bar의 압력을 설정하고, 100 g의 에틸렌 옥사이드 (EO) 및 150 g의 PO를 동시에 전달 투입함으로서, 중합을 개시하였다. 그 결과, 압력은 2.07 bar로 증가하였다. 10분 후, 압력은 다시 0.68 bar로 하강하였으며, 2.34 bar에서 1시간 53분의 기간에 걸쳐 추가 5.116 kg의 EO 및 7.558 kg의 PO를 혼합물로서 전달 투입하였다. 에폭시드 칭량 투입 종료 31분 후, 2.16 bar의 잔류 압력에서 진공을 제공하여, 완전한 탈기를 수행하였다. 7.5 g의 이르가녹스 1076을 첨가하여 생성물을 안정화함으로서, 약간 탁한 점성 액체로 수득하였다 (OH가: 27.1 mgKOH/g, 25℃에서의 점도: 1636 mPas).

[0260] 폴리올 b3)의 제조:

[0261] 최초로, 0.18 g의 주석 옥토에이트, 374.8 g의 ε-카프로락톤 및 374.8 g의 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르 폴리올 (500 g/mol OH 당량)을 1 l 플라스크에 도입하고, 120℃로 가열한 후, 고체 함량 (비-휘발성

성분의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 이후, 냉각을 수행하여, 생성물을 왁스질의 고체로 수득하였다.

[0262] 폴리에틸렌 b4)의 제조:

[0263] 2465 g의 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리메테르 폴리에틸렌 (325 g/mol OH 당량)을 교반기가 장착된 20 l 반응용기에 칭량 투입하고, 450.5 mg의 DMC 촉매를 첨가하였다. 이어서, 약 70 rpm으로 교반하면서, 105℃로 가열을 수행하였다. 진공을 적용하고 질소를 사용하여 3회 감압함으로써, 공기를 질소로 교체하였다. 교반기 속도를 300 rpm으로 증가시킨 후, 약 0.1 bar의 압력에서 가동되는 진공 펌프를 사용하여 72분 동안, 혼합물에 하부로부터 질소를 통과시켰다. 이후, 질소에 의해 0.3 bar의 압력을 설정하고, 242 g의 프로필렌 옥사이드 (PO)를 전달 투입하여 중합을 개시하였다. 그 결과, 압력은 2.03 bar로 증가하였다. 8분 후, 압력은 다시 0.5 bar로 하강하였으며, 2.34 bar에서 2시간 11분의 기간에 걸쳐 추가 12.538 kg의 PO를 칭량 투입하였다. PO 칭량 투입 종료 17분 후, 1.29 bar의 잔류 압력에서 진공을 적용하여, 완전한 탈기를 수행하였다. 7.5 g의 이르기록스 1076을 첨가하여 생성물을 안정화함으로써, 무색의 점성 액체로 수득하였다 (OH가: 27.8 mgKOH/g, 25℃에서의 점도: 1165 mPas).

[0264] 성분 B1) (포스포로티오일트리스(옥시-4,1-페닐렌이미노카르보닐옥시)에탄-2,1-디일)트리아크릴레이트의 제조:

[0265] 0.1 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.05 g의 디부틸주석 디라우레이트 (데스모라피드<sup>®</sup> Z, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게 사) 및 213.07 g의 에틸 아세테이트 중 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트의 27% 농도 용액 (데스모두르<sup>®</sup> RFE, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼사이언스 아게의 제품)을 최초로 500 ml 둥근바닥 플라스크에 넣고, 60℃로 가열하였다. 이후, 42.37 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가한 후, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60℃에서 더 유지하였다. 이후, 냉각을 수행하고, 진공에서 에틸 아세테이트를 완전히 제거하였다. 반결정질 고체로서 생성물을 수득하였다.  $n_D^{20}$ : 1.610.

[0266] 성분 B2) 2-((3-(메틸술폰닐)페닐)카르바모일)옥시)에틸 프로프-2-에노에이트의 제조:

[0267] 0.02 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.01 g의 데스모라피드<sup>®</sup> Z, 11.7 g의 3-(메틸티오)페닐 이소시아네이트를 최초로 100 ml 둥근바닥 플라스크에 도입하고, 60℃로 가열하였다. 이후, 8.2 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가한 후, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60℃에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 밝은 황색의 액체로서 생성물을 수득하였다.  $n_D^{20}$ : 1.626.

[0268] 성분 B3) ((4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-2,1-디일] 비스아크릴레이트와 (4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-1,2-디일] 비스아크릴레이트 및 유사 이성질체들의 혼합물)의 제조

[0269] 430.2 g의 데나콜(Denacol) EX 142 (나가세-켄텍스(Nagase-Chemtex), 일본), 129.7 g의 아크릴산, 1.18 g의 트리페닐포스파인 및 0.0056 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 최초로 환류 응축기 및 교반기가 구비된 3구 플라스크에 도입하였다. 공기를 천천히 혼합물로 통과시키고, 그것을 60℃로 자동온도조절하였다. 이어서, 90℃에서 24시간 동안 교반을 수행하였다. 157.8 mgKOH/g의 OH가를 갖는 투명 액체를 수득하였다. 21.3 g의 이와 같은 중간체 생성물, 및 5.2 g의 2,4- 및 2,6-톨루이덴 디이소시아네이트 (데스모두르 T80, 독일 레버쿠젠 소재 바이엘 머티어리얼 사이언스 아게)의 혼합물을 최초로 환류 응축기 및 교반기가 구비된 3구 플라스크에 도입하였다. 공기를 천천히 혼합물로 통과시키고, 그것을 60℃로 자동온도조절하였다. 처음의 발열 반응 후, 생성물을 60℃에서 24시간 동안 교반하였다. 0%의 NCO를 갖는 투명하고 무색인 유리질의 생성물을 수득하였다.  $n_D^{20}$ : 1.643.

[0270] 샘플 및 실시예 매체의 제조

[0271] 광중합체의 플레토 모듈러스  $G_0$  측정을 위한, 광개시제 C)가 없는 광중합체 제제 (F)의 제조

[0272] 모듈러스  $G_0$ 를 측정하기 위한 광중합체 제제의 제조를 위하여, 임의로 60℃에서 다양한 기록 단량체 (성분 B) 및 임의로 첨가제들 (성분 E 부분)을 이소시아네이트-반응성 성분 b) (성분 A 부분으로서)에 용해시킨다. 임의로, 60℃로 가열을 건조 오븐 내에서 10분 이하 동안 수행한다. 이후, 이소시아네이트 성분 a) (성분 A의 다

른 부분)를 첨가하고, 스피드혼합기에서 1분 동안 혼합을 수행한다. 이어서, 부틸 아세테이트 중 성분 E1)의 용액을 첨가하고, 다시 스피드혼합기에서 1분 동안 혼합을 수행한다 (성분 E의 다른 부분). 부틸 아세테이트 중 성분 E1)의 농도는 10 중량% 이다. 표 2에 기술되어 있는 이 용액의 양을 사용하였다.

[0273] 표 2는 광중합체의 플레토 모듈러스  $G_0$ 를 측정하기 위한 것으로서 광개시제 시스템 C)가 없는 광중합체 제제의 조사된 실시예를 목록화하고 있었으며, 이와 같은 실시예는 상기 방식으로 제조된 것이다.

[0274] <표 2>

개시제 없는 광중합체 제제	이소시아네이트 성분	비율 (g)	이소시아네이트-반응성 성분	비율 (g)	NCO:OH	광중합성 단량체 1	비율 (중량%)	광중합성 단량체 2	비율 (중량%)	비-광중합성 성분	비율 (중량%)	용액 (부틸 아세테이트) 중 촉매	비율 (g)
F 1	a1	0.366	b1	4.121	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300
F 2	a2	0.573	b4	5.414	1.02 : 1	B1	20.0	B2	20.0			E1	0.0300
F 3	a1	0.706	b3	3.781	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300
F 4	a3	0.496	b4	3.991	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D2	25.0	E1	0.0300
F 5	a3	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300
F 6	a3	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D2	25.0	E1	0.0300
F 7	a4	0.757	b2	3.730	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300
F 8	a4	0.757	b2	3.730	1.02 : 1	B1	25.0	B2	15.0	D1	15.0	E1	0.0300
F 9	a5	0.370	b2	4.117	1.02 : 1	B1	25.0	B2	15.0	D1	15.0	E1	0.0300
F 10	a1	0.706	b3	3.781	1.02 : 1	B3	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300
F 11	a3	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B3	15.0	B2	15.0	D1	25.0	E1	0.0300

[0275] 성능 파라미터  $\Delta n$ 을 측정하기 위한, 광개시제를 포함하는 광중합체 제제 기재의 대표적인 홀로그래피 필름 매체 (M)의 제조

[0277] 광중합체 제제의 제조를 위하여, 광중합성 기록 단량체 (성분 B1)+B2)), 임의로 비광중합성 성분 D) 및 N-에틸 피롤리돈에 용해시킨 우레탄화 촉매 (성분 E1)) (10 중량%), 이어서 Byk<sup>®</sup> 310 (성분 E) 부분)을 폴리올 성분 (성분 b))에 단계적으로 첨가하고, 혼합한다. 이후, 광중합체 용액 중 성분 C의 용액을 암흑에서 첨가하고 혼합함으로써, 투명 용액을 수득하였다. 임의로, 출발 물질들의 가용성을 촉진하기 위하여, 짧은 시간 동안 제제가 60℃로 가열될 수 있다. 최종적으로, 30℃에서 해당 이소시아네이트 성분 a를 첨가하고, 다시 혼합을 수행한다. 이어서, 나이프 코팅장치 또는 슬롯 다이를 이용하여, 수득된 액체 물질을 36  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 적용하고, 공기-순환 건조기에서 80℃의 건조 온도로 4.5분 동안 건조한다. 이어서, 40  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌 필름을 사용하여 광중합체 층을 커버하고, 권취한다.

[0278] 건조된 광중합체의 원하는 표적 층 두께는 바람직하게는 10 내지 20  $\mu\text{m}$  사이이다.

[0279] 제조 속도는 바람직하게는 0.2 m/분 내지 300 m/분의 범위, 특히 바람직하게는 1.0 m/분 내지 50 m/분의 범위이다.

[0280] 표 3은 홀로그래피 필름의 연속 제조에 사용되는 광중합체 제제의, 그의 조성과 관련하여 조사된 실시예를 목록화한다.

[0281] <표 3>

롤로그래피 매제																		
이소시아네이트 성분																		
비율 (g)																		
이소시아네이트-빈응성 성분																		
비율 (g)																		
NCO:OH																		
광중합성 단량제 1																		
비율 (중량%)																		
광중합성 단량제 2																		
비율 (중량%)																		
비-광중합성 성분																		
비율 (중량%)																		
광개시제																		
비율 (g)																		
Byk 310																		
비율 (g)																		
용액 중 촉매																		
비율 (g)																		
개시제 없는 해당 제제																		
M 1	a1	0.647	b1	7.213	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C2	1.040	X	0.060	E1	0.040	F1
M 2	a2	1.053	b4	9.847	1.02 : 1	B1	20.0	B2	20.0			C1	0.940	X	0.060	E1	0.100	F2
M 3	a1	1.231	b3	6.647	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C1	1.042	X	0.060	E1	0.020	F3
M 4	a3	0.905	b4	6.985	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D2	25.0	C1	1.012	X	0.060	E1	0.038	F4
M 5	a3	0.940	b2	6.950	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C1	1.022	X	0.060	E1	0.038	F5
M 6	a3	0.940	b2	6.950	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D2	25.0	C1	1.010	X	0.060	E1	0.040	F6
M 7	a4	1.387	b2	6.453	1.02 : 1	B1	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C2	1.060	X	0.060	E1	0.040	F7
M 8	a4	1.387	b2	6.453	1.02 : 1	B1	25.0	B2	15.0	D1	15.0	C2	1.060	X	0.060	E1	0.040	F8
M 9	a5	0.682	b2	7.158	1.02 : 1	B1	25.0	B2	15.0	D1	15.0	C2	1.060	X	0.060	E1	0.040	F9
M 10	a1	1.231	b3	6.647	1.02 : 1	B3	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C2	1.060	X	0.060	E1	0.040	F10
M 11	a3	0.940	b2	6.950	1.02 : 1	B3	15.0	B2	15.0	D1	25.0	C2	1.060	X	0.060	E1	0.040	F11

[0282]

[0283] 조합된 G<sub>0</sub>, 롤러작업성 및 Δn 결과

[0284] 하기의 G<sub>0</sub> 측정 값 (MPa), 롤러작업성(rollability) 품질 및 선량 E (mJ/cm<sup>2</sup>)에서의 Δn을 수득하고, 표 4에 나타내었다. 이 경우에서, \*로 표시된 Δn 값은 λ = 633 nm 대신 λ = 532 nm를 사용하여 측정된다.

[0285] <표 4>

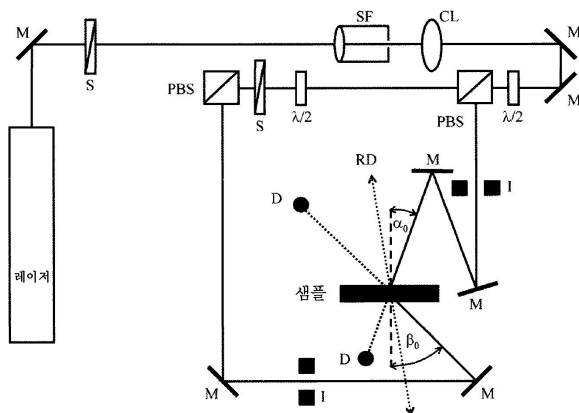
실시에 유형	롤로그래피 매제	Δn	개시제 없는 해당 제제	성분 B의 중량 비율 (%) 총 제제 기준	G <sub>0</sub>	E	롤러작업성
비교 실시예 1	M1	0.033*	F1	30.0	0.025	16-128	-
비교 실시예 2	M2	0.026	F2	40.0	0.007	9-36	-
실시에 1	M3	0.034	F3	30.0	0.489	9-36	++
실시에 2	M4	0.027*	F4	30.0	0.031	16-128	+
실시에 3	M5	0.031*	F5	30.0	0.090	16-128	+
실시에 4	M6	0.033	F6	30.0	0.085	9-36	+
실시에 5	M7	0.036	F7	30.0	0.052	9-36	+
실시에 6	M8	0.036	F8	40.0	0.049	9-36	+
실시에 7	M9	0.034	F9	40.0	0.034	9-36	+
실시에 8	M10	0.037	F10	30.0	0.242	9-36	++
실시에 9	M11	0.034	F11	30.0	0.044	9-36	+

[0286]

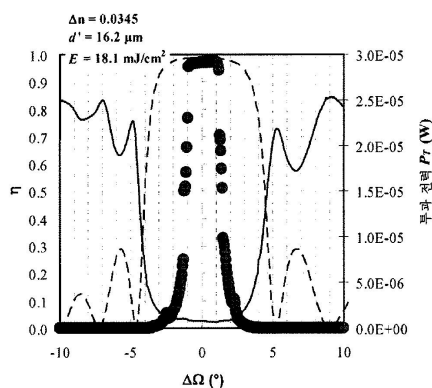
- [0287]  $G_0 > 0.03$  MPa의 값에서 우수한 블로킹성 및 물러작업성이 획득된다.  $G_0$ 는 바람직하게는  $> 0.05$  MPa, 매우 특히 바람직하게는  $> 0.1$  MPa이어야 한다.
- [0288] 물러작업성을 평가하기 위해서는, 최종 생성물에서 2종의 특징이 평가될 수 있다. 먼저, 광중합체 층 두께의 균질성이 시각적으로 등급화된다. 웹(web) 진행 방향에서의 광중합체의 가장자리 영역이 여기에서 특히 중요하며, 우수한 것으로 등급화되어야 한다. 광중합체의 착색으로 인한 대부분의 약간의 층 두께 비균질성이 여기에 서 관찰될 수 있었으며, 이는 보호 필름을 통한 압력 적용시의 물질의 변이에서 기인한 것일 수 있다.
- [0289] 추가적인 양태로서, 광중합체 층의 점착성이 등급화된다. 이와 같은 등급화의 경우, 보호 필름을 광중합체로부터 박리 제거한다. 공정 동안, 박리 제거에 적용되는 힘, 및 광중합체와 보호 필름 사이 계면의 관찰을 통하여 경험적으로 점착성이 측정될 수 있다. 여기에서, 박리 동안에 있을 수 있는 광중합체의 파괴는 광중합체와 보호 필름 사이의 매우 우수한 점착성의 특히 강한 표시로서, 이는 중합체의 지나치게 낮은 내블로킹성에 의해 초래된다.
- [0290] 물러작업성 개별품질의 등급화는 하기로 설명된다.
- [0291] ++ 층 두께의 변이 없음, 필름에서의 방해가 없는 보호 필름의 매우 용이한 분리
- [0292] + 층 두께의 변이 없음, 필름에서의 방해가 없는 보호 필름의 용이한 분리
- [0293] - 가장자리 영역에서의 약간의 층 두께 변화, 표면 파괴 없이는 보호 필름을 박리 제거하기 어려움
- [0294] -- 가장자리 영역에서의 상당한 층 두께 변화, 코팅 가장자리의 심각한 "마모(fraying)", 보호 필름이 박리 제거하기 어려우며, 광중합체에서 방해가 발생함.

## 도면

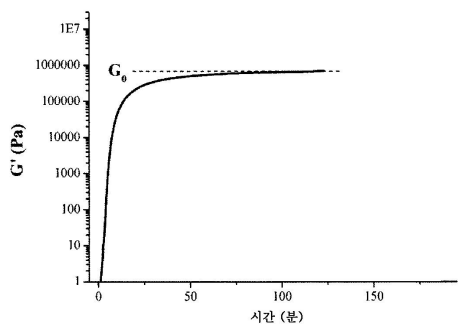
### 도면1



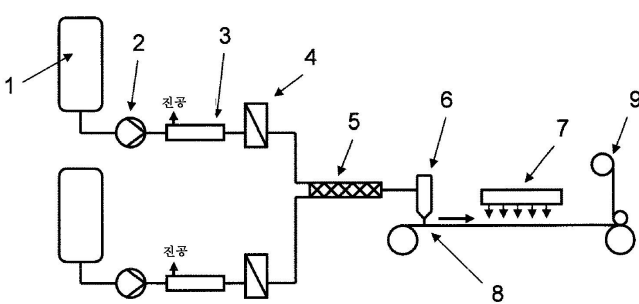
### 도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13

【변경전】

공개시제를 포함하는

【변경후】

광개시제를 포함하는