

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2016 (29.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/207157 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 251/24 (2006.01) **G11B 7/24044** (2013.01)
G03C 7/02 (2006.01) **G03F 7/00** (2006.01)
G11B 7/245 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/064304

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2016 (21.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15173235.1 23. Juni 2015 (23.06.2015) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **RÖLLE, Thomas**; Neuenkamp 60, 51381
Leverkusen (DE). **KAWAMURA, Koichi**; Roonstraße 30,
51373 Leverkusen (DE). **CHIOVETTA, Giuseppe**;
Theresiastraße 40, 50354 Hürth (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

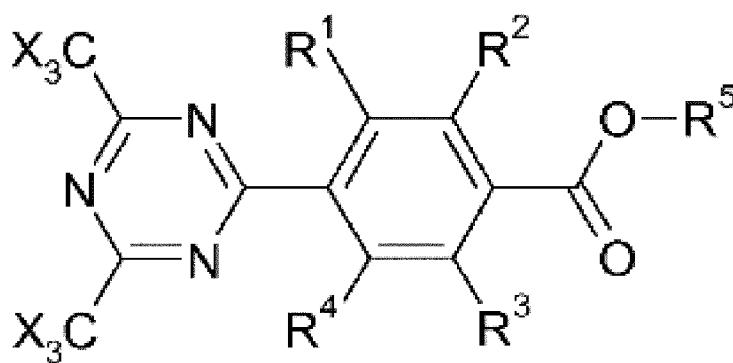
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTITUTED TRIAZINES

(54) Bezeichnung : SUBSTITUIERTE TRIAZINE



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to aromatic 4,6-bis-trichloromethyl-s-triazin-2-yl- compounds of formula (I). The invention also relates to a photopolymer formulation containing a photopolymerisable component and at least one aromatic 4,6-bis-trichloromethyl-s-triazin-2-yl- compound of formula (I), and a photopolymer comprising matrix polymers, a writing monomer, a photoinitiator and at least one aromatic 4,6-bis-trichloromethyl-s-triazin-2-yl- compound of formula (I), a holographic medium that contains the corresponding claimed photopolymer, a hologram containing a claimed holographic medium, a method for producing a hologram using pulsed laser radiation, and the use of a claimed holographic medium to record a hologram.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2016/207157 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erfindung betrifft aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindungen der Formel (I). Weitere Gegenstände der Erfindung sind eine Photopolymer-Formulierung enthaltend eine photopolymerisierbare Komponente und mindestens aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindung der Formel (I) und ein Photopolymer umfassend Matrixpolymere, ein Schreibmonomer, einen Photoinitiator und mindestens eine aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindung der Formel (I), ein holographisches Medium, das das entsprechende erfindungsgemäße Photopolymer enthält, ein Hologramm enthaltend ein erfindungsgemäßes holographisches Medium, ein Verfahren zur Herstellung eines Hologramms mittels gepulster Laserstrahlung sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen holographischen Mediums zur Aufzeichnung von Hologrammen.

SUBSTITUIERTE TRIAZINE

Die vorliegende Erfindung betrifft aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindungen der Formel (I). Weitere Gegenstände der Erfindung sind eine Photopolymer-Formulierung enthaltend eine photopolymerisierbare Komponente und mindestens eine aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindung der Formel (I) und ein Photopolymer umfassend Matrixpolymere, ein Schreibmono-

5 mer, einen Photoinitiator und mindestens eine aromatische 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-Verbindung der Formel (I), ein holographisches Medium, das das entsprechende erfindungsgemäße Photopolymer enthält, ein Hologramm enthaltend ein erfindungsgemäßes holographisches Medium, ein Verfahren zur Herstellung eines Hologramms mittels gepulster Laserstrahlung sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen holographischen Mediums zur Aufzeichnung von Hologrammen.

10 Aus der nicht vor-veröffentlichten europäischen Anmeldung EP13198913.9 sind lichtempfindliche Photopolymere bekannt, die Polyurethanmatrixpolymere, ein Schreibmonomer auf Acrylatbasis sowie Photoinitiatoren enthaltend zwei Coinitiatoren und einen Farbstoff umfassen. Bei der Verwendungen von Photopolymeren spielt die durch die holographische Belichtung erzeugte Brechungsindexmodulation Δn die entscheidende Rolle. Bei der holographischen Belichtung wird das Interferenzfeld aus

15 Signal- und Referenzlichtstrahl (im einfachsten Fall das zweier ebener Wellen) durch die lokale Photopolymerisation von Schreibmonomeren wie z.B. hochbrechenden Acrylate an Orten hoher Intensität im Interferenzfeld in ein Brechungsindexgitter abgebildet. Das Brechungsindexgitter im Photopolymer (das Hologramm) enthält alle Information des Signallichtstrahls. Durch Beleuchtung des Hologramms nur mit dem Referenzlichtstrahl kann dann das Signal wieder rekonstruiert werden. Die Stärke des so

20 rekonstruierten Signals im Verhältnis zur Stärke des eingestrahnten Referenzlichts wird Beugungseffizienz, im Folgenden DE wie Diffraction Efficiency, genannt.

Im einfachsten Fall eines Hologramms, das aus der Überlagerung zweier ebener Wellen entsteht, ergibt sich die DE aus dem Quotienten der Intensität des bei der Rekonstruktion gebeugten Lichtes und der Summe der Intensitäten aus nicht gebeugten und gebeugtem Licht. Je höher die DE desto

25 effizienter ist ein Hologramm in Bezug auf die Lichtmenge des Referenzlichtes die notwendig ist, um das Signal mit einer festen Helligkeit sichtbar zu machen.

Um ein möglichst hohes Δn und eine möglichst hohe DE bei Hologrammen realisieren zu können, sollten grundsätzlich die Matrixpolymere und die Schreibmonomere einer Photopolymer-Formulierung so gewählt werden, dass sie sich in ihren Brechungsindizes möglichst stark unterscheiden. Ein Möglichkeit zur Realisierung ist, Matrixpolymere mit einem möglichst niedrigen und

30 Schreibmonomere mit einem möglichst hohen Brechungsindex zu verwenden. Geeignete Matrixpolymere mit niedrigem Brechungsindex sind beispielsweise durch Umsetzung einer Polyol- mit einer Polyisocyanat-Komponente erhältliche Polyurethane.

Neben hohen DE- und Δn - Werten ist es für holographische Medien aus Photopolymer-Formulierungen aber auch von großer Bedeutung, dass die Matrixpolymere im fertigen Medium hoch vernetzt sind. Falls der Vernetzungsgrad zu niedrig ist, weist das Medium keine ausreichende Stabilität auf. Dies kann dazu führen, dass die Qualität von in die Medien eingeschriebenen Hologrammen erheblich vermindert ist. Im schlimmsten Fall können die Hologramme sogar nachträglich zerstört werden.

Weiterhin ist es insbesondere für den großtechnischen Einsatz von holographischen Medien aus Photopolymer-Formulierungen von großer Bedeutung, dass die Lichtempfindlichkeit ausreicht, um bei einer gegebenen Laser-Lichtquelle großflächig und ohne Verlust an Indexmodulation belichten zu können. Hier ist insbesondere die Wahl eines geeigneten Photoinitiators von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des Photopolymers.

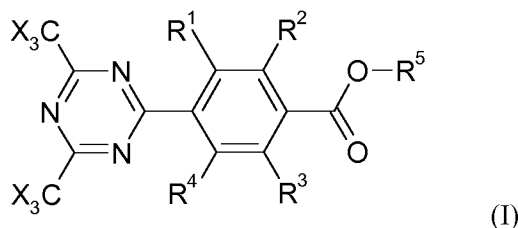
Die holographische Belichtung mit einer kontinuierlichen Laserquelle stößt jedoch bei großflächiger Belichtung an technische Grenzen, da immer eine gewisse Lichtdosis pro Flächeneinheit eingestrahlt werden muss, um eine effiziente Bildung des Hologramms zu gewährleisten und die technisch verfügbare Laserleistung begrenzt ist. Zudem erfordern großflächige Belichtungen bei vergleichsweise geringer Dosis lange Belichtungszeiten, die wiederum sehr hohe Anforderungen an die mechanische Schwingungsdämpfung des Belichtungsaufbaus stellen.

Eine weitere Möglichkeit zur großflächigen Belichtung von Hologrammen besteht in der Verwendung von sehr kurzen Lichtpulsen, wie sie z.B. von gepulsten Lasern oder Dauerstrichlasern in Verbindung mit sehr schnellen Shuttern erzeugt werden. Typische Pulsdauern bei gepulsten Lasern sind 500 ns oder kürzer. Typische Pulsdauern bei Dauerstrichlasern mit sehr schnellen Shuttern sind 100 μ s oder kürzer. Dabei kann die gleiche Energiedosis eingestrahlt werden wie mit kontinuierlichen Lasern in Sekunden. Auf diese Art können Hologramme Punkt für Punkt geschrieben werden. Da gepulste Laser oder schnelle optische Shutter technisch verfügbar sind und ein derartiger Belichtungsaufbau sehr geringe Anforderungen mit Hinblick auf die mechanische Schwingungsdämpfung hat, handelt es sich um eine gute technisch Alternative zu den oben beschriebenen Aufbauten mit kontinuierlichen Lasern zur großflächigen Belichtung von Hologrammen.

Die aus der europäischen Anmeldung EP13198913.9 bekannten Photopolymere sind grundsätzlich zum Schreiben von Hologrammen mit gepulsten Lasern verwendbar, allerdings ist für eine breite technische Nutzbarkeit eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit des Photopolymers erstrebenswert.

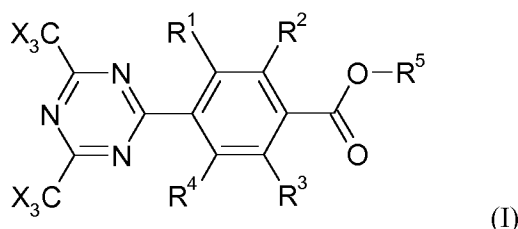
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Verbindung bereit zu stellen, mit deren Hilfe sich Photopolymere herstellen lassen, in die auf Grund ihrer höheren Lichtempfindlichkeit mit gepulsten Lasern helle Hologramme geschrieben werden können.

Diese Aufgabe ist durch eine Verbindung der Formel (I) gelöst,



dadurch gekennzeichnet, dass X gleich Halogen und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylthio, Alkylseleno, wobei R^1 und R^2 und / oder R^3 und R^4 zusammen eine 3 bis 5-gliedrige gesättigte oder ungesättigte gegebenenfalls mit bis zu 2 Heteroatomen substituierte Brücke sein können und R^5 gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_{10} -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_{10} -Alkoxy-substituiertes lineares C_5 bis C_{20} -Alkyl, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_5 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss, sind.

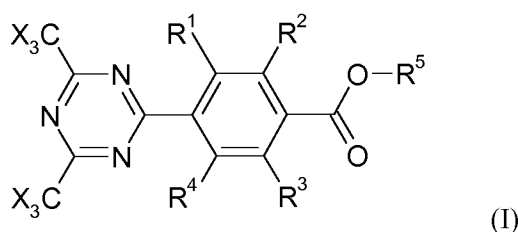
Ebenfalls gelöst wurde die Aufgabe durch eine Verbindung der Formel (I),



dadurch gekennzeichnet, dass X gleich Halogen und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylthio, Alkylseleno, wobei R^1 und R^2 und / oder R^3 und R^4 zusammen eine 3 bis 5-gliedrige gesättigte oder ungesättigte gegebenenfalls mit bis zu 2 Heteroatomen substituierte Brücke sein können und R^5 gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_{10} -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_{10} -Alkoxy-substituiertes lineares C_5 bis C_{20} -Alkyl, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_5 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss, sind, wobei die Verbindung der Formel I worin R^5 für C_5 -Alkyl, X für Chlor und R^1 bis R^4 für H steht, ausgenommen ist.

Weiterhin gelöst wurde die Aufgabe durch eine Verbindung der Formel (I),

- 4 -



dadurch gekennzeichnet, dass X gleich Halogen und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylthio, Alkylseleno, wobei R^1 und R^2 und / oder R^3 und R^4 zusammen eine 3 bis 5-gliedrige gesättigte oder ungesättigte gegebenenfalls mit bis zu 2 Heteroatomen substituierte Brücke sein können und R^5 gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_{10} -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_{10} -Alkoxy-substituiertes lineares C_6 bis C_{20} -Alkyl, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_6 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss, sind.

So wurde überraschenderweise gefunden, dass Medien, die eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) enthalten, eine höhere Lichtempfindlichkeit aufweisen und damit gut zur Belichtung mit gepulsten Lasern geeignet sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest X für Chlor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff. R^5 kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_4 -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_4 -Alkoxy-substituiertes lineares C_6 bis C_{20} -Alkyl sein, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_6 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss.

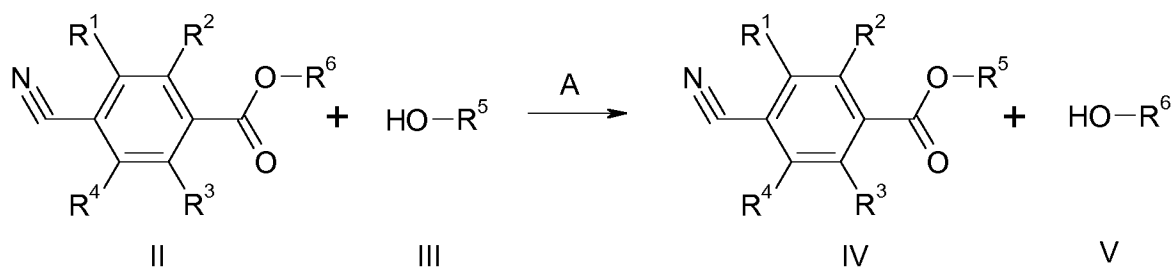
Ebenfalls bevorzugt ist, wenn bei der Verbindung der Formel (I) der Rest X für Chlor, die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für H und der Rest R^5 für 2-Ethylhexanol steht.

Gemäß EP 0332 042 A2 lassen sich 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl-phenyl-Derivate durch Cyclootrimerisierung aus aromatischen Nitrilen und Trichloracetonitril herstellen. Dazu werden jeweils die 3- oder 4-Cyano-substituierten Benzoe- oder Zimtsäuremethylester mit Trichloracetonitril umgesetzt und dann der resultierende 4,6-Bis-trichlormethyl-s-triazin-substituierte Benzoe- oder Zimtsäuremethylester aufwendig, teils mehrstufig, umgeestert.

Eine weitere Aufgabe war es daher, ein einfaches wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) und deren Vorstufen bereitzustellen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch

ein Verfahren zu Herstellung von para-disubstituierten Benzoessäureester-nitrilen der Formel (IV)



wobei die Reste R¹ bis R⁵ für diejenigen stehen, die unter Formel (I) beschrieben sind, und R⁶ für Methyl oder Ethyl oder isomeres Propyl und A für einen Katalysator A steht, und es sich um ein Ein-Topf-Verfahren handelt, bei dem die Komponente (III) im Überschuss eingesetzt wird, die Komponenten V, III und IV in angegebener Reihenfolge in drei Schritten durch Anpassung des Drucks und der Temperatur destillativ abgetrennt werden und die Differenz der Siedepunkte der Verbindungen (V) und (III) und die der Siedepunkte der Verbindungen (III) und (IV) jeweils mindestens 50 °C beträgt.

Dabei wird - mit Bedeutung der Reste R¹ bis R⁴ wie unter Formel (I) beschrieben - ein Ester der Formel (II), gekennzeichnet dadurch, dass R⁶ Methyl oder Ethyl oder die isomeren Propyle sind, in Gegenwart eines Alkohols (III) mit der Bedeutung R⁵ wie oben beschrieben in Anwesenheit eines Katalysators A in einem Ein-Topf-Verfahren umgesetzt, und im ersten Schritt bei einer Innentemperatur von 100 – 150 °C bei einem Druck von 300 – 1000 mbar mit einem Überschuss von 1.1 bis 10 Äquivalenten (III) bis zur vollständigen Umsetzung von (II) erhitzt und (V) destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt und in einem nächsten Schritt der überschüssige Alkohol (III) bei Kopftemperatur von 50 – 150 °C und bei einem Druck von 1 – 300 mbar destillativ entfernt und in einem nächsten Schritt das Produkt (IV) bei Kopftemperatur von 100 – 250 °C und bei einem Druck von 0.01 – 1 mbar destilliert, wobei der Katalysator A im Sumpf verbleibt.

Im Schritt 1 ist eine Innentemperatur von 100 – 150 °C, bevorzugt 110 – 145 °C, besonders bevorzugt 120 – 140 °C bei einem Druck von 300 – 1000 mbar, bevorzugt von 350 – 800 mbar besonders bevorzugt von 400 – 600 mbar mit einem Überschuss von 1.1 bis 10 Äquivalenten (III), bevorzugt von 1.2 bis 5 Äquivalenten, besonders bevorzugt von 1.3 bis 2 Äquivalenten vorgesehen.

Im zweiten Schritt wird eine Kopftemperatur von 50 – 150 °C, bevorzugt 60 – 125 °C, besonders bevorzugt 70 – 100 °C und ein Druck von 1 – 300 mbar, bevorzugt 3 – 100 mbar, besonders bevorzugt 5 – 50 mbar genutzt.

Im dritten Schritt ist eine Kopftemperatur von 100 – 250 °C, bevorzugt von 125 – 240 °C, besonders

bevorzugt von 150 – 230 °C und bei ein Druck von 0.01 – 1 mbar, bevorzugt von 0.02 – 0.5 mbar vorgesehen.

Als Alkohol (III) eignen sich alle Verbindungen, die mit mindestens fünf und bis zu 20 aliphatischen gegebenenfalls mit Halogen oder Sauerstoff substituierte Kohlenstoff-Atomen versehen sind, die mindestens eine Methyl-Gruppe tragen. Bevorzugt sind Verbindungen, die mit mindestens sechs und bis zu 15 aliphatischen gegebenenfalls mit Halogen oder Sauerstoff substituierte Kohlenstoff-Atomen versehen sind, die mindestens eine Methyl-Gruppe tragen. Besonderes bevorzugt sind Verbindungen, die mit mindestens sieben und bis zu 10 aliphatischen gegebenenfalls mit Halogen oder Sauerstoff substituierte Kohlenstoff-Atomen versehen sind, die mindestens eine Methyl-Gruppe tragen.

Als Katalysator A eignen sich die grundlegend in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E5, 1, III.a) γ , γ_1 (S. 702 ff, Pielartzik, Irmischer-Pielartzik und Eicher) beschriebenen Katalysatoren wie Protonensäuren, basische Katalysatoren (Alkanoate, Anionenaustauscher), Titan(IV) und Zirkonium(IV)-Alkanoate, Alkoxy-trialkyl-Zinn sowie Kupferalkanoat/Triphenylphosphan-Komplexe. Bevorzugt ist, wenn die Katalysatoren in flüssiger Form vorliegen, einen höheren Siedepunkt als das gewünschte Produkt aufweisen und in geringer Konzentration einen raschen und vollständigen Umsatz ermöglichen. Besonders bevorzugt sind daher höhere Titan(IV) und Zirkon(IV)-Alkanoate. Insbesondere bevorzugt sind höhere Titan(IV) und Zirkonium(IV)-Alkanoate, bei denen das Alkanoat dem der Verbindung (III) entspricht.

Desweiteren ist bevorzugt, dass der Katalysator A in einer Menge von 0.0001 bis 0.1 Äquivalenten bezüglich der eingesetzten Verbindung (II), besonders bevorzugt von 0.0005 bis 0.01 Äquivalenten und insbesondere bevorzugt 0.001 bis 0.005 Äquivalenten eingesetzt wird.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I), wobei in einem ersten Schritt das Eintopf-Verfahren zu Herstellung von para-disubstituierten Benzoesäurenitrilen der Formel (IV) angewendet wird und in einem zweiten Schritt das resultierende para-disubstituierten Benzoesäurenitril mit Trihalogenoacetonitril umgesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Photopolymer-Formulierung enthaltend eine photopolymerisierbare Komponente und mindestens eine Verbindung der Formel (I).

In einer Ausführungsform der Photopolymer-Formulierung enthält diese Matrixpolymere, mindestens ein Schreibmonomer und ein Photoinitiatorsystem enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I).

Die Matrixpolymere der erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierung können insbesondere vernetzt und besonders bevorzugt dreidimensional vernetzt sein.

Vorteilhaft ist auch, wenn die Matrixpolymere Polyurethane sind, wobei die die Polyurethane insbesondere durch Umsetzung wenigstens einer Polyisocyanat-Komponente a) mit wenigstens einer Isocyanat-reaktiven-Komponente b) erhältlich sein können.

Die Polyisocyanat-Komponente a) umfasst bevorzugt wenigstens eine organische Verbindung mit wenigstens zwei NCO-Gruppen. Bei diesen organischen Verbindungen kann es sich insbesondere um monomere Di- und Triisocyanate, Polyisocyanate und / oder NCO-funktionelle Prepolymere handeln. Die Polyisocyanat-Komponente a) kann auch Mischungen monomerer Di- und Triisocyanate, Polyisocyanate und / oder NCO-funktioneller Prepolymere enthalten oder daraus bestehen.

Als monomere Di- und Triisocyanate können alle dem Fachmann an sich gut bekannten Verbindungen oder deren Mischungen eingesetzt werden. Diese Verbindungen können aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Strukturen aufweisen. In untergeordneten Mengen können die monomeren Di- und Triisocyanate auch Monoisocyanate, d.h. organische Verbindungen mit einer NCO-Gruppe umfassen.

Beispiele für geeignete monomere Di- und Triisocyanate sind 1,4-Butandiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat (Hexamethyldiisocyanat, HDI), 2,2,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat und / oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,8-Diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)-octan, Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methan und / oder Bis-(2',4'-isocyanatocyclohexyl)methan und / oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, die isomeren Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexane, 2,4- und / oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan (Hexahydro-2,4- und / oder 2,6-toluyldiisocyanat, H₆-TDI), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und / oder 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4'- und / oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI) und / oder das analoge 1,4-Isomere oder beliebige Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

Geeignete Polyisocyanate sind Verbindungen mit Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharnstoff-, Amid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintrion-, Uretidion- und/oder Iminooxadiazindionsstrukturen, die aus den vorgenannten Di- oder Triisocyanaten erhältlich sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um oligomerisierte aliphatische und / oder cycloaliphatische Di- oder Triisocyanate, wobei insbesondere die oben stehenden aliphatischen und / oder cycloaliphatischen Di- oder Triisocyanate verwendet werden können.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate mit Isocyanurat-, Uretidion- und / oder Iminooxadiazindion-Strukturen sowie Biurete basierend auf HDI oder deren Mischungen.

Geeignete Prepolymere enthalten Urethan- und / oder Harnstoff-Gruppen sowie gegebenenfalls weitere durch Modifizierung von NCO-Gruppen entstandene Strukturen wie oben genannt. Derartige Prepolymere sind beispielsweise durch Umsetzung der oben genannten monomeren Di- und Triisocyanate und / oder Polyisocyanaten a1) mit isocyanatreaktiven Verbindungen b1) erhältlich.

- 5 Als isocyanatreaktive Verbindungen b1) können Alkohole, Amino oder Mercapto-Verbindungen, bevorzugt Alkohole, verwendet werden. Dabei kann es sich insbesondere um Polyole handeln. Ganz besonders bevorzugt können als isocyanatreaktive Verbindung b1) Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-, Poly(meth)acrylat- und/oder Polyurethan-Polyole verwendet werden.

- 10 Als Polyesterpolyole sind beispielsweise lineare Polyesterdiole oder verzweigte Polyesterpolyole geeignet, die in bekannter Weise durch Umsetzung von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- bzw. Polycarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen einer OH-Funktionalität ≥ 2 erhalten werden können. Beispiele für geeignete Di- bzw. Polycarbonsäuren sind mehrwertige Carbonsäuren wie Bernstein-, Adipin-, Kork-, Sebacin-, Decandicarbon-, Phthal-, Terephthal-, Isophthal- Tetrahydrophthal- oder Trimellithsäure sowie Säureanhydride wie Phthal-,
15 Trimellith- oder Bernsteinsäureanhydrid oder deren beliebige Gemische untereinander. Die Polyesterpolyole können auch auf natürlichen Rohstoffen wie Rizinusöl basieren. Es ist ebenfalls möglich, dass die Polyesterpolyole auf Homo- oder Mischpolymerisaten von Lactonen basieren, die bevorzugt durch Anlagerung von Lactonen bzw. Lactongemischen wie Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und / oder Methyl- ϵ -caprolacton an hydroxyfunktionelle Verbindungen wie mehrwertige Alkohole einer OH-
20 Funktionalität ≥ 2 beispielsweise der nachstehend genannten Art erhalten werden können.

Beispiele für geeignete Alkohole sind alle mehrwertigen Alkohole wie z.B. die $C_2 - C_{12}$ -Diole, die isomeren Cyclohexandiole, Glycerin oder deren beliebige Gemische untereinander.

Geeignete Polycarbonatpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von organischen Carbonaten oder Phosgen mit Diolen oder Diol-Mischungen zugänglich.

- 25 Geeignete organische Carbonate sind Dimethyl-, Diethyl- und Diphenylcarbonat.

Geeignete Diole bzw. Mischungen umfassen die an sich im Rahmen der Polyestersegmente genannten mehrwertigen Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 , bevorzugt Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und / oder 3-Methylpentandiol. Auch Polyesterpolyole können zu Polycarbonatpolyolen umgearbeitet werden.

- 30 Geeignete Polyetherpolyole sind gegebenenfalls blockweise aufgebaute Polyadditionsprodukte cyclischer Ether an OH- oder NH-funktionelle Startermoleküle.

Geeignete cyclische Ether sind beispielsweise Styroloxide, Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Butylenoxid, Epichlorhydrin sowie ihre beliebigen Mischungen.

Als Starter können die an sich im Rahmen der Polyesterpolyole genannten mehrwertigen Alkohole einer OH-Funktionalität ≥ 2 sowie primäre oder sekundäre Amine und Aminoalkohole verwendet werden.

Bevorzugte Polyetherpolyole sind solche der vorgenannten Art ausschließlich basierend auf Propylenoxid oder statistische oder Block-Copolymere basierend auf Propylenoxid mit weiteren 1-Alkylenoxiden. Besonders bevorzugt sind Propylenoxid-homopolymere sowie statistische oder Block-Copolymere, die Oxyethylen-, Oxypropylen- und / oder Oxybutyleneinheiten aufweisen, wobei der Anteil der Oxypropyleneinheiten bezogen auf die Gesamtmenge aller Oxyethylen-, Oxypropylen- und Oxybutyleneinheiten mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-% ausmacht. Oxypropylen- und Oxybutylen umfasst hierbei alle jeweiligen linearen und verzweigten C₃- und C₄-Isomere.

Daneben sind als Bestandteile der Polyol-Komponente b1) als polyfunktionelle, isocyanatreaktive Verbindungen auch niedermolekulare, d.h. mit Molekulargewichten ≤ 500 g/mol, kurzkettige, d.h. 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische di-, tri- oder polyfunktionelle Alkohole geeignet.

Dies können beispielsweise in Ergänzung zu den oben genannten Verbindungen Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropanediol, Trimethylpentandiol, stellungs-isomere Diethyloctandiole, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan oder 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl-ester sein. Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin. Geeignete höherfunktionelle Alkohole sind Di-(trimethylolpropan), Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Sorbit.

Besonders bevorzugt ist, wenn die Polyolkomponente ein difunktioneller Polyether-, Polyester oder ein Polyether-polyester-block-copolyester oder ein Polyether-Polyester-Blockcopolymer mit primären OH-Funktionen ist.

Es ist ebenfalls möglich, als isocyanatreaktive Verbindungen b1) Amine einzusetzen. Beispiele geeigneter Amine sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Diaminocyclohexan, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, Isophorondiamin (IPDA), difunktionelle Polyamine wie z.B. die Jeffamine[®], aminterminierte Polymere, insbesondere mit zahlenmittleren Molmassen ≤ 10000 g/Mol. Mischungen der vorgenannten Amine können ebenfalls verwendet werden.

Es ist ebenfalls möglich, als isocyanatreaktive Verbindungen b1) Aminoalkohole einzusetzen. Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind die isomeren Aminoethanole, die isomere Aminopropanole die isomeren Aminobutanole und die isomeren Aminohexanole oder deren beliebige Mischungen.

Alle vorgenannten isocyanatreaktiven Verbindungen b1) können untereinander beliebig vermischt
5 werden.

Bevorzugt ist auch, wenn die isocyanatreaktiven Verbindungen b1) eine zahlenmittlere Molmasse von ≥ 200 und ≤ 10000 g/Mol, weiter bevorzugt ≥ 500 und ≤ 8000 g/Mol und ganz besonders bevorzugt ≥ 800 und ≤ 5000 g/Mol aufweisen. Die OH-Funktionalität der Polyole beträgt bevorzugt 1.5 bis 6.0, besonders bevorzugt 1.8 bis 4.0.

10 Die Prepolymere der Polyisocyanat-Komponente a) können insbesondere einen Restgehalt an freiem monomeren Di- und Triisocyanaten < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0.5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt < 0.3 Gew.-% aufweisen.

Es ist gegebenenfalls auch möglich, dass die Polyisocyanat-Komponente a) vollständig oder anteilmäßig organische Verbindung enthält, deren NCO-Gruppen ganz oder teilweise mit aus der Beschichtungstechnologie bekannten Blockierungsmitteln umgesetzt sind. Beispiel für Blockierungsmittel sind
15 Alkohole, Lactame, Oxime, Malonester, Pyrazole sowie Amine, wie z.B. Butanonoxim, Diisopropylamin, Malonsäurediethylester, Acetessigester, 3,5-Dimethylpyrazol, ϵ -Caprolactam, oder deren Mischungen.

Besonders bevorzugt ist, wenn die Polyisocyanat-Komponente a) Verbindungen mit aliphatisch gebundenen NCO-Gruppen umfasst, wobei unter aliphatisch gebundenen NCO-Gruppen derartige Gruppen
20 verstanden werden, die an ein primäres C-Atom gebunden sind. Die isocyanatreaktive Komponente b) umfasst bevorzugt wenigstens eine organische Verbindung, die im Mittel wenigstens 1.5 und bevorzugt 2 bis 3 isocyanatreaktive Gruppen aufweist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als isocyanatreaktive Gruppen bevorzugt Hydroxy-, Amino- oder Mercapto-Gruppen angesehen.

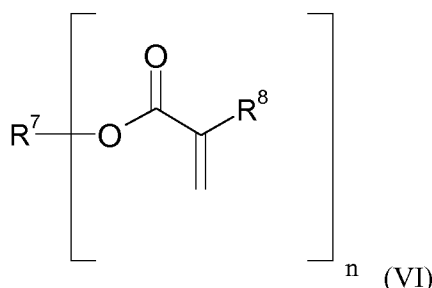
25 Die isocyanatreaktive Komponente kann insbesondere Verbindungen umfassen, die im Zahlenmittel wenigstens 1.5 und bevorzugt 2 bis 3 isocyanatreaktive Gruppen aufweisen.

Geeignete polyfunktionelle, isocyanatreaktive Verbindungen der Komponente b) sind beispielsweise die oben beschriebenen Verbindungen b1).

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass das Schreibmonomer c) wenigstens ein mono- und / oder ein multifunktionales Schreibmonomer umfasst oder daraus besteht.
30 Weiter bevorzugt kann das Schreibmonomer wenigstens ein mono- und / oder ein multifunktionelles

(Meth)acrylat-Schreibmonomer umfassen oder daraus bestehen. Ganz besonders bevorzugt kann das Schreibmonomer wenigstens ein mono- und / oder ein multifunktionelles Urethan(meth)acrylat umfassen oder daraus bestehen.

Geeignete Acrylat-Schreibmonomere sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



5

bei denen $n \geq 1$ und $n \leq 4$ ist und R^7 ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest und/oder R^8 Wasserstoff, ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest ist. Besonders bevorzugt ist R^8 Wasserstoff oder Methyl und/oder R^7 ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierter organischer Rest.

10

Als Acrylate bzw. Methacrylate werden vorliegend Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure bezeichnet. Beispiele bevorzugt verwendbarer Acrylate und Methacrylate sind Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Phenoxyethoxyethylacrylat, Phenoxyethoxyethylmethacrylat, Phenylthioethylacrylat, Phenylthioethylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat, 1,4-Bis-(2-thionaphthyl)-2-butylacrylat, 1,4-Bis-(2-thionaphthyl)-2-butylmethacrylat, Bisphenol A Diacrylat, Bisphenol A Dimethacrylat, sowie deren ethoxylierte Analogverbindungen, N-Carbazolylacrylate.

15

Als Urethanacrylate werden vorliegend Verbindungen mit mindestens einer Acrylsäureestergruppe und mindestens eine Urethanbindung verstanden. Solche Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung eines Hydroxy-funktionellen Acrylats oder Methacrylats mit einer Isocyanat-funktionellen Verbindung erhalten werden.

20

Beispiele hierfür verwendbarer Isocyanat-funktionelle Verbindungen sind Monoisocyanate sowie die unter a) genannten monomeren Diisocyanate, Triisocyanate und / oder Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, die isomeren Methylthiophenylisocyanate. Di-, Tri- oder Polyisocyanate sind oben genannt sowie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat oder deren Derivate mit Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Acylharn-

25

stoff-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Oxadiazintrion-, Uretidion-, Iminooxadiazindionstruktur und Mischungen derselben. Bevorzugt sind dabei aromatische Di-, Tri- oder Polyisocyanate.

Als hydroxyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate für die Herstellung von Urethanacrylaten kommen beispielsweise Verbindungen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenoxid-mono(meth)-acrylate, Polypropylenoxidmono(meth)acrylate, Polyalkylenoxidmono(meth)-acrylate, Poly(ϵ -caprolacton)mono(meth)acrylate, wie z.B. Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, DE), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylsäure-(2-hydroxy-3-phenoxypropylester), die hydroxyfunktionellen Mono-, Di- oder Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische. Bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Poly(ϵ -caprolacton)-mono(meth)acrylat.

Ebenfalls verwendet werden können die an sich bekannten hydroxylgruppenhaltigen Epoxy(meth)acrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g oder acrylierte Polyacrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g sowie deren Mischungen untereinander und Mischungen mit hydroxylgruppenhaltigen ungesättigten Polyestern sowie Mischungen mit Polyester(meth)acrylaten oder Mischungen hydroxylgruppenhaltiger ungesättigter Polyester mit Polyester(meth)acrylaten.

Bevorzugt sind insbesondere Urethanacrylate erhältlich aus der Umsetzung von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat und / oder m-Methylthiophenylisocyanat mit alkoholfunktionellen Acrylaten wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und / oder Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Ebenso ist es möglich, dass das Schreibmonomer weitere ungesättigte Verbindungen wie α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate wie beispielsweise Maleinate, Fumarate, Maleimide, Acrylamide, weiterhin Vinylether, Propenylether, Allylether und Dicyclopentadienyl-Einheiten enthaltende Verbindungen sowie olefinisch ungesättigte Verbindungen wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und / oder Olefine, umfasst oder daraus besteht.

Photoinitiatoren der Komponente d) sind üblicherweise durch aktinische Strahlung aktivierbare Verbindungen, die eine Polymerisation der Schreibmonomere auslösen können. Bei den Photoinitiatoren kann zwischen unimolekularen (Typ I) und bimolekularen (Typ II) Initiatoren unterschieden werden. Des Weiteren werden sie je nach ihrer chemischen Natur in Photoinitiatoren für radikalische, anionische, kationische oder gemischte Art der Polymerisation unterschieden.

Typ I-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-I) für die radikalische Photopolymerisation bilden beim Bestrahlen durch eine unimolekulare Bindungsspaltung freie Radikale. Beispiele für Typ I-Photoinitiatoren sind Triazine, Oxime, Benzoinether, Benzilketale, Bis-imidazole, Aroylphosphinoxide, Sulfonium- und Iodoniumsalze.

- 5 Typ II-Photoinitiatoren (Norrish-Typ-II) für die radikalische Polymerisation bestehen aus einem Farbstoff als Sensibilisator und einem Cointiator und durchlaufen bei der Bestrahlung mit auf den Farbstoff angepasstem Licht eine bimolekulare Reaktion. Zunächst absorbiert der Farbstoff ein Photon und überträgt aus einem angeregten Zustand Energie auf den Cointiator. Dieser setzt durch Elektronen- oder Protonentransfer oder direkte Wasserstoffabstraktion die polymerisationsauslösenden Radikale
10 frei.

Im Sinne dieser Erfindung werden bevorzugt Typ II-Photoinitiatoren verwendet.

Solche Photoinitiatorsysteme sind prinzipiell in der EP 0 223 587 A beschrieben und bestehen bevorzugt aus einer Mischung von einem oder mehreren Farbstoffen mit Ammoniumalkylarylborat(en).

- Geeignete Farbstoffe, die zusammen mit einem Ammoniumalkylarylborat einen Typ II-Photoinitiator
15 bilden, sind die in der WO 2012062655 beschriebenen kationischen Farbstoffe in Kombination mit den eben dort beschriebenen Anionen.

- Unter kationischen Farbstoffen werden bevorzugt solche der folgenden Klassen verstanden: Acridin-Farbstoffe, Xanthen-Farbstoffe, Thioxanthen-Farbstoffe, Phenazin-Farbstoffe, Phenoxazin-Farbstoffe, Phenothiazin-Farbstoffe, Tri(het)arylmethan-Farbstoffe - insbesondere Diamino- und Triami-
20 no(het)arylmethan-Farbstoffe, Mono-, Di-, Tri- und Pentamethincyanin-Farbstoffe, Hemicyanin-Farbstoffe, extern kationische Merocyanin-Farbstoffe, extern kationische Neutrocyanin-Farbstoffe, Nullmethin-Farbstoffe - insbesondere Naphtholactam-Farbstoffe, Streptocyanin-Farbstoffe. Solche Farbstoffe sind beispielsweise in H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008, H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,
25 Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008, T. Gessner, U. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000 beschrieben.

- Besonders bevorzugt sind Phenazin-Farbstoffe, Phenoxazin-Farbstoffe, Phenothiazin-Farbstoffe, Tri(het)arylmethan-Farbstoffe - insbesondere Diamino- und Triamino(het)arylmethan-Farbstoffe, Mo-
30 no-, Di-, Tri- und Pentamethincyanin-Farbstoffe, Hemicyanin-Farbstoffe, Nullmethin-Farbstoffe - insbesondere Naphtholactam-Farbstoffe, Streptocyanin-Farbstoffe.

Beispiele für kationische Farbstoffe sind Astrazon Orange G, Basic Blue 3, Basic Orange 22, Basic Red 13, Basic Violett 7, Methylenblau, Neu Methylenblau, Azur A, 2,4-Diphenyl-6-(4-methoxyphenyl)pyrylium, Safranin O, Astraphloxin, Brilliant Grün, Kristallviolett, Ethylviolett und Thionin.

- 5 Bevorzugte Anionen sind insbesondere C₈- bis C₂₅-Alkansulfonat, vorzugsweise C₁₃- bis C₂₅-Alkansulfonat, C₃- bis C₁₈-Perfluoralkansulfonat, C₄- bis C₁₈-Perfluoralkansulfonat, das in der Alkylkette mindestens 3 Wasserstoffatome trägt, C₉- bis C₂₅-Alkanoat, C₉- bis C₂₅-Alkenoat, C₈- bis C₂₅-Alkylsulfat, vorzugsweise C₁₃- bis C₂₅-Alkylsulfat, C₈- bis C₂₅-Alkenylsulfat, vorzugsweise C₁₃- bis C₂₅-Alkenylsulfat, C₃- bis C₁₈-Perfluoralkylsulfat, C₄- bis C₁₈-Perfluoralkylsulfat, das in der Alkylkette
- 10 mindestens 3 Wasserstoffatome trägt, Polyethersulfate basierend auf mindestens 4 Äquivalenten Ethylenoxid und/oder 4 Äquivalenten Propylenoxid, Bis-C₄- bis C₂₅-Alkyl-, C₅- bis C₇-Cycloalkyl-, C₃- bis C₈-Alkenyl- oder C₇- bis C₁₁-Aralkyl-sulfosuccinat, durch mindestens 8 Fluoratome substituiertes Bis-C₂- bis C₁₀-alkyl-sulfosuccinat, C₈- bis C₂₅-Alkyl-sulfoacetate, durch mindestens einen Rest der Gruppe Halogen, C₄- bis C₂₅-Alkyl, Perfluor-C₁- bis C₈-Alkyl und/oder C₁- bis C₁₂-Alkoxycarbonyl substituiertes Benzolsulfonat, ggf. durch Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₂₅-Alkyl, C₁- bis C₁₂-Alkoxy, Amino, C₁- bis C₁₂-Alkoxycarbonyl oder Chlor substituiertes Naphthalin- oder Biphenylsulfonat, ggf.
- 15 durch Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₂₅-Alkyl, C₁- bis C₁₂-Alkoxy, C₁- bis C₁₂-Alkoxycarbonyl oder Chlor substituiertes Benzol-, Naphthalin- oder Biphenyldisulfonat, durch Dinitro, C₆- bis C₂₅-Alkyl, C₄- bis C₁₂-Alkoxycarbonyl, Benzoyl, Chlorbenzoyl oder Toluoyl substituiertes Benzoat, das Anion
- 20 der Naphthalindicarbonsäure, Diphenyletherdisulfonat, sulfonierte oder sulfatierte, ggf. mindestens einfach ungesättigte C₈- bis C₂₅-Fettsäureester von aliphatischen C₁- bis C₈-Alkoholen oder Glycerin, Bis-(sulfo-C₂- bis C₆-alkyl)-C₃- bis C₁₂-alkandicarbonsäureester, Bis-(sulfo-C₂- bis C₆-alkyl)-itaconsäureester, (Sulfo-C₂- bis C₆-alkyl)-C₆- bis C₁₈-alkancarbonsäureester, (Sulfo-C₂- bis C₆-alkyl)-acryl- oder methacrylsäureester, ggf. durch bis zu 12 Halogenreste substituiertes Triscatecholphosphat,
- 25 ein Anion der Gruppe Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Tetraphenoxyborat, C₄- bis C₁₂-Alkyl-triphenylborat, deren Phenyl- oder Phenoxy-Reste durch Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl und/oder C₁- bis C₄-Alkoxy substituiert sein können, C₄- bis C₁₂-Alkyl-trinaphthylborat, Tetra-C₁- bis C₂₀-alkoxyborat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat(1-) oder (2-), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-
- 30 dicarbadodecaborat(2-) oder B-C₁- bis C₁₂-Alkyl-C-phenyl-dodecahydro-dicarbadodecaborat(1-) steht, wobei bei mehrwertigen Anionen wie Naphthalindisulfonat A⁻ für ein Äquivalent dieses Anions steht, und wobei die Alkan- und Alkylgruppen verzweigt sein können und/oder durch Halogen, Cyano, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein können.

Bevorzugt ist auch, wenn das Anion A⁻ des Farbstoffs einen AClogP im Bereich von 1 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 12 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 6,5 aufweist.

Der AClogP wird nach J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org> berechnet.

Geeignete Ammoniumalkylarylborate sind beispielsweise (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998): Tetrabutylammonium Triphenylhexylborat, Tetrabutylammonium Triphenylbutylborat, Tetrabutylammonium Trinaphthylhexylborat, Tetrabutylammonium Tris(4-tert.butyl)-phenylbutylborat, Tetrabutylammonium Tris-(3-fluorphenyl)-hexylborat hexylborat ([191726-69-9], CGI 7460, Produkt der BASF SE, Basel, Schweiz), 1-Methyl-3-octylimidazolium Dipentylidiphenylborat und Tetrabutylammonium Tris-(3-chlor-4-methylphenyl)-hexylborat ([1147315-11-4], CGI 909, Produkt der BASF SE, Basel, Schweiz).

- 10 Es kann vorteilhaft sein, Gemische dieser Photoinitiatoren einzusetzen. Je nach verwendeter Strahlungsquelle muss Typ und Konzentration an Photoinitiator in dem Fachmann bekannter Weise angepasst werden. Näheres ist zum Beispiel in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, S. 61 – 328 beschrieben.

- 15 Ganz besonders bevorzugt ist, wenn der Photoinitiator eine Kombination von Farbstoffen, deren Absorptionsspektren zumindest teilweise den Spektralbereich von 400 bis 800 nm abdecken, mit wenigstens einem auf die Farbstoffe abgestimmten Coinitiator umfasst.

Bevorzugt ist auch, wenn wenigstens ein für eine Laserlichtfarbe ausgewählt aus blau, gelb, grün und rot geeigneter Photoinitiator in der Photopolymer-Formulierung enthalten ist.

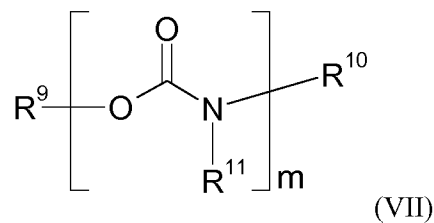
- 20 Weiter bevorzugt ist auch, wenn die Photopolymer-Formulierung für wenigstens zwei Laserlichtfarben ausgewählt aus blau, grün und rot je einen geeigneten Photoinitiator enthält.

Ganz besonders bevorzugt ist schließlich, wenn die Photopolymer-Formulierung für jede der Laserlichtfarben blau, grün und rot jeweils einen geeigneten Photoinitiator enthält.

- 25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Photopolymer-Formulierung zusätzlich Urethane als Additive enthält, wobei die Urethane insbesondere mit wenigstens einem Fluoratom substituiert sein können.

Bevorzugt können die Urethane die allgemeine Formel (VII)

- 16 -



haben, in der $m \geq 1$ und $m \leq 8$ ist und R^9 , R^{10} und R^{11} lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische unsubstituierte oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen substituierte organische Reste und/oder R^{10} , R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff sind, wobei bevorzugt mindestens einer der Reste R^9 , R^{10} , R^{11} mit wenigstens einem Fluoratom substituiert ist und besonders bevorzugt R^9 ein organischer Rest mit mindestens einem Fluoratom ist. Besonders bevorzugt ist R^{10} ein linearer, verzweigter, cyclischer oder heterocyclischer unsubstituierter oder gegebenenfalls auch mit Heteroatomen wie beispielsweise Fluor substituierter organischer Rest.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Photopolymer enthaltend eine Photopolymer-Formulierung, insbesondere umfassend Matrixpolymere, ein Schreibmonomer und einen Photoinitiatorsystem, das zusätzlich eine Verbindung der Formel (I) umfasst.

Die Matrixpolymere des erfindungsgemäßen Photopolymers können insbesondere vernetzt und besonders bevorzugt dreidimensional vernetzt sein.

Vorteilhaft ist auch, wenn die Matrixpolymere Polyurethane sind, wobei die Polyurethane insbesondere durch Umsetzung wenigstens einer Polyisocyanat-Komponente mit wenigstens einer Isocyanat-reaktiven Komponente erhältlich sein können.

Die oben zu der erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierung getroffenen Aussagen bezüglich weiterer bevorzugten Ausführungsformen gelten analog auch für das erfindungsgemäße Photopolymer.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein holographisches Medium insbesondere in Form eines Films, enthaltend ein erfindungsgemäßes Photopolymer oder erhältlich unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierung. Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierung zur Herstellung holographischer Medien.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen holographisches Mediums sind in dieses holographische Informationen einbelichtet.

Die erfindungsgemäßen holographischen Medien können durch entsprechende Belichtungsprozesse für optische Anwendungen im gesamten sichtbaren und nahen UV-Bereich (300-800 nm) zu Holo-

grammen verarbeitet werden können. Visuelle Hologramme umfassen alle Hologramme, die nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgezeichnet werden können. Darunter fallen unter anderem In-Line (Gabor) Hologramme, Off-Axis Hologramme, Full-Aperture Transfer Hologramme, Weißlicht-Transmissionshologramme ("Regenbogenhologramme), Denisyukhologramme, Off-Axis Reflektionshologramme, Edge-Lit Hologramme sowie holographische Stereogramme. Bevorzugt sind Reflektionshologramme, Denisyukhologramme, Transmissionshologramme.

Mögliche optische Funktionen der Hologramme, die mit den erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierungen hergestellt werden können entsprechen den optische Funktionen von Lichtelementen wie Linsen, Spiegel, Umlenkspiegel, Filter, Streuscheiben, Beugungselemente, Diffusoren, Lichtleiter, Lichtlenker (waveguides), Projektionsscheiben und/oder Masken. Ebenfalls können Kombinationen aus dies optischen Funktionen unabhängig voneinander in einem Hologramm vereinigt sein. Häufig zeigen diese optischen Elemente eine Frequenzselektivität, je nachdem wie die Hologramme belichtet wurden und welche Dimensionen das Hologramm hat.

Zudem können mittels der erfindungsgemäßen Medien auch holographische Bilder oder Darstellungen hergestellt werden, wie zum Beispiel für persönliche Portraits, biometrische Darstellungen in Sicherheitsdokumenten, oder allgemein von Bilder oder Bildstrukturen für Werbung, Sicherheitslabels, Markenschutz, Markenbranding, Etiketten, Designelementen, Dekorationen, Illustrationen, Sammelkarten, Bilder und dergleichen sowie Bilder, die digitale Daten repräsentieren können u.a. auch in Kombination mit den zuvor dargestellten Produkten. Holographische Bilder können den Eindruck eines dreidimensionalen Bildes haben, sie können aber auch Bildsequenzen, kurze Filme oder eine Anzahl von verschiedenen Objekten darstellen, je nachdem aus welchem Winkel, mit welcher (auch bewegten) Lichtquelle etc. diese beleuchtet wird. Aufgrund dieser vielfältigen Design-Möglichkeiten stellen Hologramme, insbesondere Volumenhologramme, eine attraktive technische Lösung für die oben genannten Anwendung dar.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen holographischen Mediums zur Aufzeichnung von In-Line, Off-Axis, Full-Aperture Transfer, Weißlicht-Transmissions, Denisyuk, Off-Axis Reflektions oder Edge-Lit Hologrammen sowie holographischen Stereogrammen, insbesondere zur Herstellung von optischen Elementen, Bildern oder Bilddarstellungen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Hologramme enthaltend das erfindungsgemäße holographische Medium.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hologramms, bei dem zur Belichtung des Mediums gepulste Laserstrahlung verwendet wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Pulsdauer ≤ 200 ns, bevorzugt ≤ 100 ns, besonders bevorzugt ≤ 60 ns. Die Pulsdauer darf 0.5 ns nicht unterschreiten. Besonders bevorzugt ist eine Pulsdauer von 4 ns.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines holographischen Mediums unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierung.

Die Photopolymer-Formulierungen können insbesondere zur Herstellung holographischer Medien in Form eines Films verwendet werden. Dabei wird als Träger eine Lage eines für Licht im sichtbaren Spektralbereich (Transmission größer als 85% im Wellenlängenbereich von 400 bis 780 nm) transparenten Materials oder Materialverbunds ein- oder beidseitig beschichtet sowie ggf. eine Abdeckschicht auf der oder den Photopolymerlagen appliziert.

Bevorzugte Materialien oder Materialverbünde des Trägers basieren auf Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Polyethylen, Polypropylen, Celluloseacetat, Cellulosehydrat, Cellulosenitrat, Cycloolefinpolymere, Polystyrol, Polyepoxide, Polysulfon, Cellulosetriacetat (CTA), Polyamid, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polyvinylbutyral oder Polydicyclopentadien oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt basieren sie auf PC, PET und CTA. Materialverbünde können Folienlamine oder Coextrudate sein. Bevorzugte Materialverbünde sind Duplex- und Triplexfolien aufgebaut nach einem der Schemata A/B, A/B/A oder A/B/C. Besonders bevorzugt sind PC/PET, PET/PC/PET und PC/TPU (TPU = Thermoplastisches Polyurethan).

Die Materialien oder Materialverbünde des Trägers können einseitig oder beidseitig antihaftend, antistatisch, hydrophobiert oder hydrophiliert ausgerüstet sein. Die genannten Modifikationen dienen an der Photopolymerschicht zugewandten Seite dem Zweck, dass die Photopolymerlage von dem Träger zerstörungsfrei abgelöst werden kann. Eine Modifikation der der Photopolymerlage abgewandten Seite des Trägers dient dazu, dass die erfindungsgemäßen Medien speziellen mechanischen Anforderungen genügen, die z.B. bei der Verarbeitung in Rollenlaminatoren, insbesondere bei Rolle-zu-Rolle-Verfahren, gefordert sind.

Die folgenden Beispiele dienen der beispielhaften Erläuterung der Erfindung ohne sie auf diese zu beschränken.

Beispiele**Messmethoden:****OH Zahl:**

Die angegebenen OH-Zahlen wurden gemäß DIN 53240-2 bestimmt.

5 NCO-Wert:

Die angegebenen NCO-Werte (Isocyanat-Gehalte) wurden gemäß DIN EN ISO 11909 bestimmt.

Bestimmung der Kopftemperatur:

Die Kopftemperatur wurde mittels eines im Siedegleichgewicht oberhalb einer Füllkörperkolonne eingesetzten PT100 Thermoelements und kalibriertem Messumformer 4-20 mA in Grad Celsius (°C)
10 bestimmt.

Bestimmung der Innentemperatur:

Die Innentemperatur wurde mittels eines im Reaktionsraum eingesetzten PT100 Thermoelements und kalibriertem Messumformer 4-20 mA in Grad Celsius (°C) bestimmt.

Bestimmung der Beugungseffizienz bei Puls-Belichtung:

15 Zur Bestimmung der Beugungseffizienz bei Puls-Belichtung wurde das Denisjuk Hologramm eines Spiegels in eine Probe, bestehend aus einer Glasplatte mit auflaminiertem Photopolymerfilm, aufgezeichnet. Das Substrat des Photopolymerfilms zeigte dabei zur Laserquelle und das Glassubstrat zum Spiegel. Die Probe war bei der Belichtung mit ihrer Planfläche senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet. Der Abstand Probe zum Spiegel betrug 3 cm.

20 Als Laser wurde ein Puls-Laser der Firma Quantel aus Frankreich, Modell Brilliant b, verwendet. Es handelte sich dabei um einen Q-switched Nd-YAG Laser mit einem Modul zur Frequenzverdopplung zu 532 nm. Der Single Frequency Mode wurde durch einen Seed Laser garantiert. Die rechnerische Kohärenzlänge betrug ca. 1 m. Die Pulsdauer 4 ns und die mittlere Ausgangsleistung 3 Watt bei einer Pulswiederholungsrate von 10 Hz.

25 Mit dem elektronisch geregelten Shutter wurde eine Einfachpulsbelichtung sichergestellt. Die Wellenplatte erlaubte die Rotation der Polarisationssebene des Laserlichts und mit dem darauffolgenden Polarisator wurde der S-polarisierte Anteil des Laserlichtes in Richtung der Probe reflektiert. Die Strahl-

aufweitung erlaubte die Einstellung der belichteten Fläche. Die Wellenplatte und die Strahlaufweitung wurden so eingestellt, dass die Probe eine Belichtungs-dosis von $100 \text{ mJ/cm}^2/\text{Puls}$ erreichte.

Zur Bestimmung der Beugungseffizienz wurden die Proben jeweils genau mit einem Puls belichtet. Nach der Belichtung wurde die Probe auf einem Leuchttisch geblichen.

- 5 Durch das Hologramm der geblichenen Probe wurde ein Transmissionsspektrum gemessen. Es wurde ein Spektrometer der Firma Ocean Optics, Modell HR4000 verwendet. Die Probe wurde senkrecht zum Lichtstrahl gestellt. Das Transmissionsspektrum zeigte bei der Wellenlänge, bei der die Bragg-Bedingung erfüllt war, einen Einbruch der Transmission. Die Tiefe des Transmissionseinbruchs zur Basislinie wurde als Beugungseffizienz DE des Denisyuk Hologramms des Spiegels ausgewertet (Figur 3).
- 10

Substanzen:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden im Chemikalienhandel bezogen.

- | | |
|--|--|
| Desmorapid Z | Dibutylzinn-dilaurat [77-58-7], Produkt der Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland. |
| 15 Desmodur® N 3900 | Produkt der Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, Hexandiisocyanat-basiertes Polyisocyanat, Anteil an Imino-oxadiazindion mindestens 30 %, NCO-Gehalt: 23.5 %. |
| Fomrez UL 28 | Urethanisierungskatalysator, Handelsprodukt der Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA. |
| 20 Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat | [45297-26-5] ist bei Aldrich Chemie, Steinheim erhältlich. |

Verbindung der Formel (I)

Beispiel 1: 2-Ethylhexyl-4-[4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]benzoat

- 25 **Herstellung von 2-Ethylhexyl-4-cyanbenzoat nach dem erfindungsgemäßen Ein-Topf-Verfahren:**

In einen 25 L Doppelmantel-Emaill-Kessel mit Glasaufsatz, mechanischem Rührer, Destillationsaufsatz mit Rückflußteiler und Dosier- sowie Vakuumeinheit wurden in inerter Atmosphäre 10.91 kg 2-Ethylhexanol (1.5 eq., [104-76-7] Aldrich Chemie, Steinheim, Deutschland) bei 25 °C vorgelegt und

9.00 kg 4-Cyano-benzoesäuremethylester (1.0 eq., [1129-35-7] ABCR GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland) zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 32 g Titan(IV)-2-Ethylhexoxid (0.001 eq., [1070-10-6] ABCR GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland) gegeben und die Innentemperatur auf 130 °C erhöht und für 2 h gehalten. In dieser Zeit waren ca. 1.2 kg Methanol (ca. 2/3 der theoretischen Menge) destilliert. Die Vorlage wurde geleert und der Druck auf 500 mbar reduziert. Die Innentemperatur wurde auf 135 °C erhöht für weitere 4 h gehalten. Zu diesem Zeitpunkt wurde kein weiteres Methanol aufgefangen und laut gaschromatographischer Untersuchung enthielt das Reaktionsgemisch kein 4-Cyano-benzoesäuremethylester mehr. Die Innentemperatur wurde auf 100 °C gesenkt, die Vorlage entleert und ein Druck von 10 mbar angelegt. Bei einem Druck von 8.8 – 9.6 mbar und einer Kopftemperatur von 65.5 – 68.5 °C wurden 3.14 kg 2-Ethylhexanol aufgefangen. Nach erneutem Leeren der Vorlage wurde die Innentemperatur auf 185 – 190 °C erhöht und ein Druck von 0.25 mbar angelegt. Bei einer Kopftemperatur von 150.0 – 155.0 °C wurden 14.04 kg (96.9 % der Theorie) 2-Ethylhexyl-4-cyanbenzoat als farbloses Öl erhalten.

GC (Verwendete Säule: 60m Optima-5 HT MS, Temperaturprogramm: $T_{\text{Start}} = 70$ °C für 10 min, dann mit 3 °C/min auf 300 °C, 300 °C für 5 min) Integration in Flächenprozent: 0.11 % 2-Ethylhexanol, 99.54 % 2-Ethylhexyl-4-cyanbenzoat.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.19 – 8.08 (m, 2H), 7.79 – 7.71 (m, 2H), 4.35 – 4.18 (m, 2H), 1.81 – 1.65 (hept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 1.53 – 1.23 (m, 8H), 1.01 – 0.86 (m, 6H).

20 Herstellung von 2-Ethylhexyl-4-[4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]benzoat

In einem 1L Dreihalskolben wurden 150.2 g 2-Ethylhexyl-4-cyanbenzoat und 334.4 g Trichloracetonitril vorgelegt und bei 0 °C wurden 15.4 g Aluminiumbromid zugegeben. Zu dieser Mischung wurde getrocknetes HCl (g) bis zu Sättigung gegeben und anschließend die Temperatur über 4 h auf 50 °C erhöht und für 2 h gehalten. Das überschüssige HCl (g) wurde mit Stickstoff ausgetrieben und die Reaktionsmischung mit 100 mL Toluol verdünnt und für 24 h auf –20 °C kaltgestellt. Bei dieser Temperatur schied sich als Nebenprodukt gebildetes Tris(trichlormethyl)-1,3,5-triazin quantitativ ab und die überstehende Lösung wurde dekantiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und man erhielt 256 g eines leicht hellgelben Öls.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.81 – 8.71 (m, 2H), 8.28 – 8.20 (m, 2H), 4.36 – 4.25 (m, 2H), 1.81 – 1.70 (dt, $J = 12.2, 6.1$ Hz, 1H), 1.53 – 1.39 (m, 11H), 1.39 – 1.27 (m, 4H), 1.05 – 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.95 – 0.87 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 175.42, 174.09, 165.72, 137.00, 135.85, 130.15, 129.97, 94.74, 67.98, 38.93, 30.61, 28.99, 26.90, 24.03, 22.96, 14.03, 11.11.

Herstellung der weiteren Komponenten für die Photopolymer-Formulierung:

5 Herstellung von Polyol 1:

In einem 1 L Kolben wurden 0.18 g Zinnocatoat, 374.8 g ϵ -Caprolacton und 374.8 g eines difunktionellen Polytetrahydrofuranpolyetherpolyols (Equivalentgewicht 500 g/Mol OH) vorgelegt und auf 120 °C aufgeheizt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis der Festgehalt (Anteil der nicht-flüchtigen Bestandteile) bei 99.5 Gew.-% oder darüber lag. Anschließend wurde abgekühlt und das Produkt als wachsiger Feststoff erhalten.

Herstellung des Urethanacrylats 1 (Schreibmonomer): Phosphorothioyltris(oxybenzol-4,1-diylcarbamoyloxyethan-2,1-diyl)trisacrylat

In einem 500 mL Rundkolben wurden 0.1 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 0.05 g Dibutylzinn-dilaurat sowie und 213.07 g einer 27 %-igen Lösung von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat in Ethylacetat (Desmodur® RFE, Produkt der Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland) vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurden 42.37 g 2-Hydroxyethylacrylat zugetropft und die Mischung weiter auf 60 °C gehalten, bis der Isocyanatgehalt unter 0.1 % gesunken war. Danach wurde abgekühlt und das Ethylacetat im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt wurde als teilkristalliner Feststoff erhalten.

Herstellung des Urethanacrylats 2 (Schreibmonomer): 2-({[3-(Methylsulfanyl)phenyl]carbamoyl}oxy)ethylprop-2-enoat

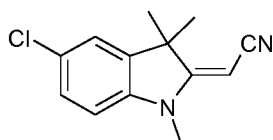
In einem 100 mL Rundkolben wurden 0.02 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 0.01 g Desmorapid Z, 11.7 g 3-(Methylthio)phenylisocyanat [28479-1-8] vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurden 8.2 g 2-Hydroxyethylacrylat zugetropft und die Mischung weiter auf 60 °C gehalten, bis der Isocyanatgehalt unter 0.1 % gesunken war. Danach wurde abgekühlt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Herstellung des Additivs 1 Bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluorheptyl)-(2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)biscarbamat

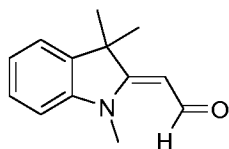
In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.02 g Desmorapid Z und 3.6 g 2,4,4-Trimethylhexane-1,6-diisocyanat (TMDI) vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurden 11.9 g
 5 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluorheptan-1-ol zugetropft und die Mischung weiter auf 60 °C gehalten, bis der Isocyanatgehalt unter 0.1 % gesunken war. Danach wurde abgekühlt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Herstellung des Farbstoffs 1:

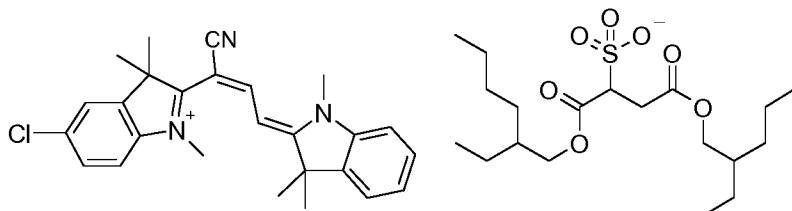
10 Analog zu Beispiel 6 der DE 1 073 662 wurden 6.98 g der Cyanmethylenbase der Formel



und 6.16 g des Aldehyds der Formel



in 30 mL wasserfreiem Toluol langsam unter Rühren mit 3.57 g Thionylchlorid versetzt. Dann wurde
 15 1 h bei 100 °C gerührt und abgekühlt. 50 mL Toluol wurden zugesetzt und der Farbstoff abgesaugt. Dreimal wurde er mit je 30 mL Toluol verrührt und jeweils wieder abgesaugt. Nach Trocknen bei 50 °C im Vakuum wurde der rote Farbstoff in 100 mL Wasser weitgehend gelöst. Eine Lösung von 12.38 g Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat in 100 mL Butylacetat wurde hinzugefügt. 1 h wurde das Zweiphasengemisch gerührt und dann in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Pha-
 20 se wurde abgelassen und die organische Phase viermal mit 40 mL Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der letzten Wasserwäsche wurde die organische Phase mit 250 mL Butylacetat verdünnt und am Rotationsverdampfer im Vakuum wasserfrei destilliert. Dabei wurden auch ca. 200 mL Butylacetat abdestilliert, so dass schließlich 150.1 g einer roten Lösung des Farbstoffs der Formel



25 in Butylacetat erhalten wurde, die lagerstabil war.

Eine Probe wurde entnommen und das restliche Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Nach Trocknen bei 50 °C im Vakuum erhielt man den Farbstoff als rote harzige Substanz.

λ_{max} (in CH₃CN) = 498 nm und 523 nm, ε = 89580 (bei 498 nm) und 99423 L mol⁻¹ cm⁻¹ (bei 523 nm) L mol⁻¹ cm⁻¹. Mit diesen spektroskopischen Daten konnte die Konzentration der obigen Lösung zu
5 10.0 % bestimmt werden.

Herstellung der Medien zur Bestimmung der holographischen Eigenschaften

Herstellung von holographischen Medien auf einer Folienbeschichtungsanlage

Im Folgenden wird die kontinuierliche Herstellung von holographischen Medien in der Form von Filmen aus erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Photopolymer-Formulierungen beschrieben.
10

Zur Herstellung wurde die in Fig. 1 dargestellte Folienbeschichtungsanlage verwendet, wobei den einzelnen Bauteilen die folgenden Bezugszeichen zugeordnet sind. Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Beschichtungsanlage. In der Figur haben die einzelnen Bauteile die folgenden Bezugszeichen:
15

- | | | |
|----|-------|-----------------------------|
| | 1, 1` | Vorratsbehälter |
| | 2, 2` | Dosiereinrichtung |
| | 3, 3` | Vakuumentgasungseinrichtung |
| | 4, 4` | Filter |
| 20 | 5 | Statischer Mischer |
| | 6 | Beschichtungseinrichtung |
| | 7 | Umlufttrockner |
| | 8 | Trägersubstrat |
| | 9 | Abdeckschicht |

Beispiel-Medium 1

Zur Herstellung der Photopolymer-Formulierung wurden 39.42 g des Polyols 1 schrittweise mit einer Mischung aus 15.00 g des Urethanacrylats 1 und 15.00 g des Urethanacrylats 2, 11.25 g des Additivs 1, 0.075 g des Beispiels 1, 0.75 g CGI 909, 0.68 g des oberflächenaktiven Additivs BYK[®] 310, 0.038 g Fomrez UL-28 und 23.65 g Ethylacetat versetzt und gemischt. Anschließend wurden der Mischung 1.50 g einer 10%-igen Lösung des Farbstoffs 1 in Ethylacetat im Dunklen hinzugefügt und vermischt, so dass eine klare Lösung erhalten wurde. Wenn nötig, wurde die Formulierung für kurze Zeit bei 60 °C erwärmt, um die Einsatzstoffe schneller in Lösung zu bringen. Dieses Gemisch wurde in einen der beiden Vorratsbehälter 1 der Beschichtungsanlage eingebracht. In den zweiten Vorratsbehälter 1‘ wurde die Polyisocyanat-Komponente (Desmodur[®] N 3900, Handelsprodukt der Bayer Material-Science AG, Leverkusen, Deutschland, Hexandiisocyanat-basiertes Polyisocyanat, Anteil an Iminooxadiazindion mindestens 30 %, NCO-Gehalt: 23.5 %) eingefüllt. Beide Komponenten wurden dann jeweils durch die Dosiereinrichtungen 2 im Verhältnis von 942.2 (Komponentenmischung) zu 57.8 (Isocyanat) zur Vakuumentgasungseinrichtung 3 gefördert und entgast. Von hier aus wurden sie dann jeweils durch die Filter 4 in den statischen Mischer 5 geleitet, in dem die Vermischung der Komponenten zur Photopolymer-Formulierung erfolgte. Die erhaltene, flüssige Masse wurde dann der Beschichtungseinrichtung 6 zugeführt.

Bei der Beschichtungseinrichtung 6 handelte es sich im vorliegenden Fall um ein dem Fachmann bekanntes Rakelsystem (Doctor Blade). Alternativ kann aber auch eine Schlitzdüse zum Einsatz kommen. Mit Hilfe der Beschichtungseinrichtung 6 wurde die Photopolymer-Formulierung bei einer Verarbeitungstemperatur von 20 °C auf ein Trägersubstrat 8 in der Form einer 36 µm dicken Polyethylenterephthalatfolie appliziert und für 5.8 Minuten bei einer Vernetzungstemperatur von 80 °C in einem Umlufttrockner 7 getrocknet. Dabei wurde ein Medium in der Form eines Films erhalten, der dann mit einer 40 µm dicken Polyethylenfolie als Abdeckschicht 9 versehen und aufgewickelt wurde.

Die gewünschte Zielschichtdicke des Films lag vorzugsweise zwischen 1 und 60 µm, bevorzugt von 5 bis 25 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 15 µm.

Die Herstellgeschwindigkeit lag bevorzugt im Bereich von 0.2 m/min bis 300 m/min und besonders bevorzugt im Bereich vom 1.0 m/min bis 50 m/min.

Die erzielte Schichtdicke des Films lag bei 12 µm ± 1 µm.

Vergleichs-Medium I

Das Vergleich-Medium I wurde in wie oben beschrieben ohne Beispiel 1 hergestellt.

Holographische Prüfung:

- 5 Die wie beschrieben hergestellten Medien wurden mittels einer Messordnung gemäß Figur 2 in der oben beschriebenen Weise (Bestimmung der Beugungseffizienz bei Puls-Belichtung) auf ihre holographischen Eigenschaften geprüft. Dabei ergaben sich folgende Messwerte für DE bei einer fixen Dosis 100 mJ/cm²:

Beispiel-Medium	Single pulse DE [%]
1	49

10

Tab. 1: Holographische Bewertung ausgewählter Beispiele

Vergleichs-Medium	Single pulse DE [%]
I	2%

Tab. 2: Holographische Bewertung ausgewählter Vergleichs-Medien

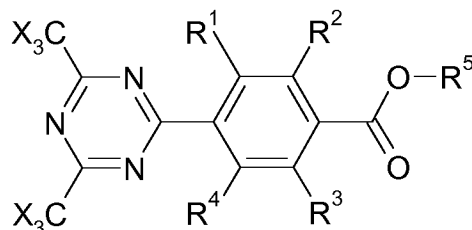
15

Der gefundene Wert für das Beispiel-Medium 1 zeigt, dass die in den Photopolymer-Formulierungen eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für die Verwendung in holographischen Medien bei Belichtung mit gepulstem Laser sehr gut geeignet sind. Das Vergleichs-Medien I weist keine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) auf und ist für die Verwendung in holographischen Medien bei Belichtung mit gepulstem Laser ungeeignet.

20

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I)



- dadurch gekennzeichnet, dass X gleich Halogen und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylthio, Alkylseleno, wobei R^1 und R^2 und / oder R^3 und R^4 zusammen eine 3 bis 5-gliedrige gesättigte oder ungesättigte gegebenenfalls mit bis zu 2 Heteroatomen substituierte Brücke sein können und R^5 gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_{10} -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_{10} -Alkoxy-substituiertes lineares C_5 bis C_{20} -Alkyl, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_5 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss, sind.
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gegebenenfalls beliebig durch Halogen und / oder C_1 bis C_4 -Alkyl-substituiertes und / oder C_1 bis C_4 -Alkoxy-substituiertes lineares C_6 bis C_{20} -Alkyl sein, in dem bis zu 6 Kohlenstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Sauerstoff-Atomen mindestens 2 Kohlenstoff-Atome vorhanden sein müssen und der Rest R^5 mit mindestens 2 Kohlenstoff-Atomen beginnt, wobei die endständige Methyl-Gruppe des linearen C_6 bis C_{20} -Alkyl-Rests unsubstituiert sein muss.
3. Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X für Chlor und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für H stehen.
4. Photopolymer-Formulierung enthaltend eine photopolymerisierbare Komponente und mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Photopolymer enthaltend eine Photopolymer-Formulierung nach Anspruch 4.

6. Photopolymer gemäß Anspruch 5 umfassend Matrixpolymere, ein Schreibmonomer und einen Photoinitiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 umfasst.
- 5 7. Holographisches Medium, insbesondere in Form eines Films, enthaltend ein Photopolymer gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 6.
8. Hologramm enthaltend ein holographisches Medium gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass holographische Informationen einbelichtet sind.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung eines Hologramms gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Belichtung des holographischen Mediums gepulste Laserstrahlung verwendet wird.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung eines Hologramms gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Impulsdauern von ≤ 200 ns verwendet werden.
- 20 11. Verwendung eines holographischen Mediums gemäß Anspruch 7 zur Aufzeichnung von In-Line, Off-Axis, Full-Aperture Transfer, Weißlicht-Transmissions, Reflexions, Denisyuk, Off-Axis Reflektions oder Edge-Lit Hologrammen sowie holographischen Stereogrammen, insbesondere zur Herstellung von optischen Elementen, Bildern oder Bilddarstellungen.

Figuren

Fig. 1

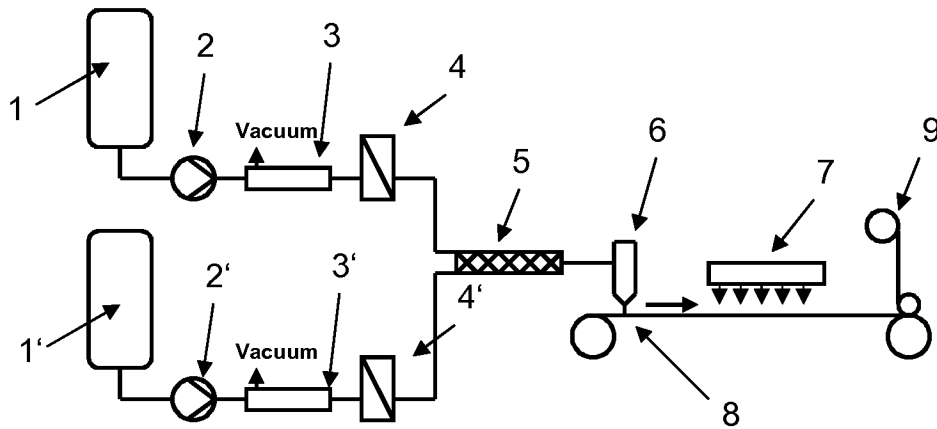


Fig. 2

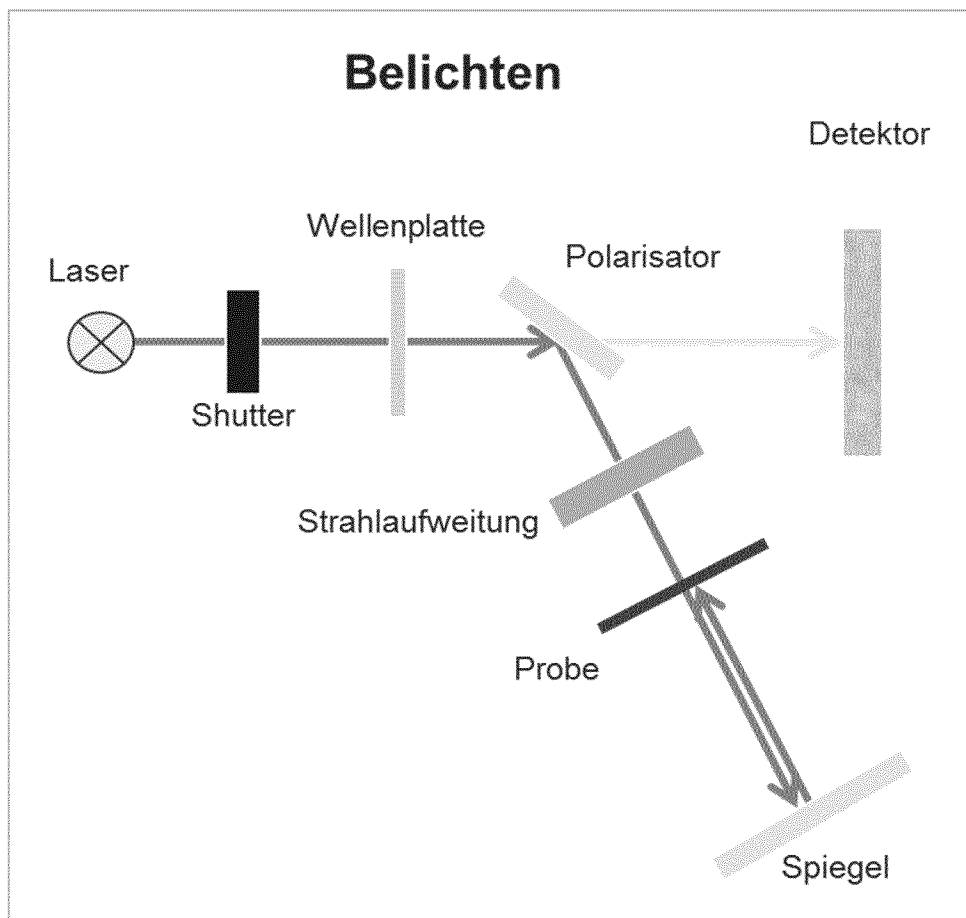
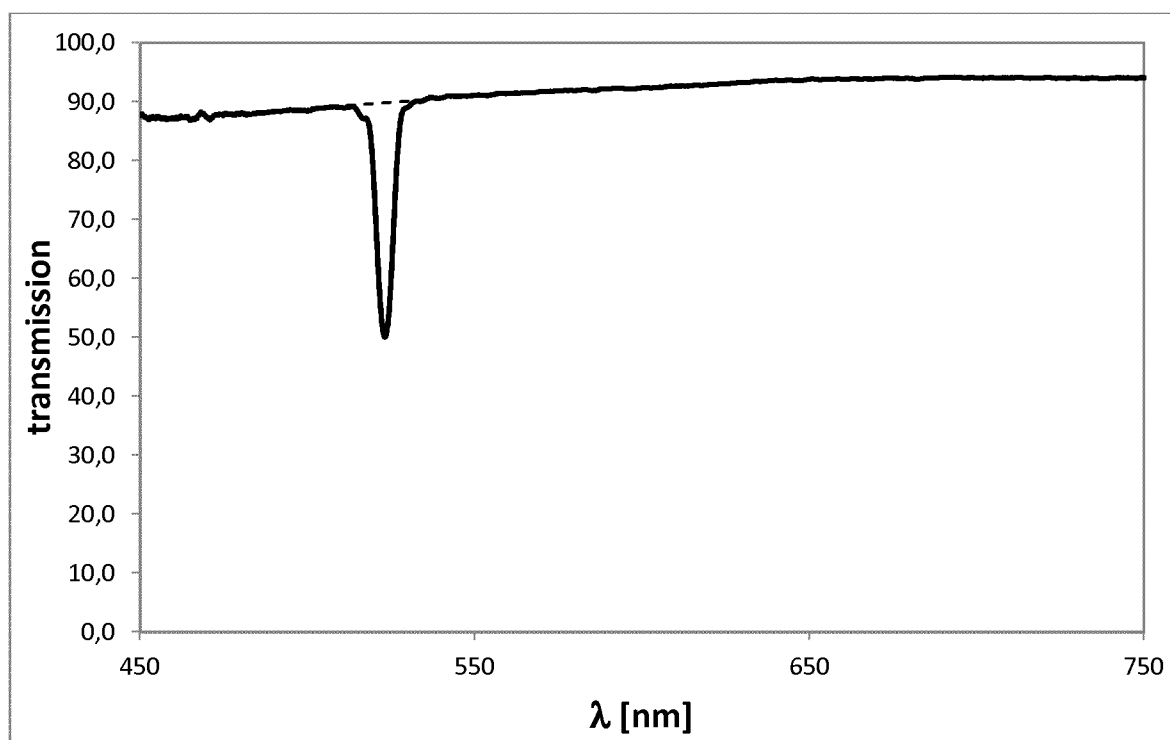


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D251/24 G03C7/02 G11B7/245 G11B7/24044 G03F7/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D G03C G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"SCHEMBL13974611 ; C17H15Cl6N3O2", PUBCHEM COMPOUND; NCBI 13 February 2015 (2015-02-13), XP002743090, Retrieved from the Internet: URL: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/89215661 abstract	1,3
A	----- EP 0 332 042 A1 (HOECHST AG [DE]) 13 September 1989 (1989-09-13) cited in the application claim 1 page 2, line 1 - line 2 example 32 ----- -/-	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2016

Date of mailing of the international search report

23/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brandstetter, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064304

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/026081 A1 (KAWAMURA KOICHI [JP]) 3 February 2005 (2005-02-03) claim 1 paragraph [0003] paragraph [0015] -----	1-11
A	EP 2 450 387 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9 May 2012 (2012-05-09) claim 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0332042	A1	13-09-1989	BR 8901036 A 24-10-1989
		DE 3807378 A1 21-09-1989	
		EP 0332042 A1 13-09-1989	
		JP H024782 A 09-01-1990	
		US 5064959 A 12-11-1991	

US 2005026081	A1	03-02-2005	JP 2005049608 A 24-02-2005
		US 2005026081 A1 03-02-2005	

EP 2450387	A1	09-05-2012	CN 103328526 A 25-09-2013
		EP 2450387 A1 09-05-2012	
		EP 2638089 A1 18-09-2013	
		JP 2014503606 A 13-02-2014	
		KR 20130126908 A 21-11-2013	
		US 2014038084 A1 06-02-2014	
		WO 2012062658 A1 18-05-2012	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D251/24 G03C7/02 G11B7/245 G11B7/24044 G03F7/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D G03C G11B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"SCHEMBL13974611 ; C17H15C16N302", PUBCHEM COMPOUND; NCBI 13. Februar 2015 (2015-02-13), XP002743090, Gefunden im Internet: URL: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/89215661 Zusammenfassung	1,3
A	EP 0 332 042 A1 (HOECHST AG [DE]) 13. September 1989 (1989-09-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Seite 2, Zeile 1 - Zeile 2 Beispiel 32 ----- -/-	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brandstetter, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2005/026081 A1 (KAWAMURA KOICHI [JP]) 3. Februar 2005 (2005-02-03) Anspruch 1 Absatz [0003] Absatz [0015] -----	1-11
A	EP 2 450 387 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9. Mai 2012 (2012-05-09) Anspruch 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064304

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0332042	A1	13-09-1989	BR 8901036 A 24-10-1989
		DE 3807378 A1 21-09-1989	
		EP 0332042 A1 13-09-1989	
		JP H024782 A 09-01-1990	
		US 5064959 A 12-11-1991	

US 2005026081	A1	03-02-2005	JP 2005049608 A 24-02-2005
		US 2005026081 A1 03-02-2005	

EP 2450387	A1	09-05-2012	CN 103328526 A 25-09-2013
		EP 2450387 A1 09-05-2012	
		EP 2638089 A1 18-09-2013	
		JP 2014503606 A 13-02-2014	
		KR 20130126908 A 21-11-2013	
		US 2014038084 A1 06-02-2014	
		WO 2012062658 A1 18-05-2012	
