

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-84147

(P2010-84147A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 75/00 (2006.01)	CO8L 75/00	2H249
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	2K008
CO8G 18/48 (2006.01)	CO8G 18/48	Z 4J002
GO3H 1/02 (2006.01)	GO3H 1/02	4J034
GO2B 5/32 (2006.01)	GO2B 5/32	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2009-226490 (P2009-226490)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成21年9月30日 (2009.9.30)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	08017277.8		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成20年10月1日 (2008.10.1)		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラフィック媒体を製造するためのポリエーテル系ポリウレタン組成物

(57) 【要約】

【課題】マトリックスポリマーおよび書込モノマーの適合性を犠牲にすることなく、ホログラムのより優れたコントラスト比および改善された明るさを可能にする、新規なポリウレタン組成物を提供する。

【解決手段】 A) ポリイソシアネート成分； B) 1000g/mol 超の数平均分子量を有し、オキシアルキレン単位を含有するポリエーテルポリオール B1) を含んでなるイソシアネート反応性成分； C) 重合を介してエチレン性不飽和化合物と化学線の作用下で反応する基を含有する NCO 基不含有化合物； D) ラジカル安定剤； および E) 光開始剤を含んでなるポリウレタン組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) ポリイソシアネート成分；

B) 1000 g/mol 超の数平均分子量を有し、式 (I)、(II)、(III)：



[式中、R はアルキルまたはアリアル基であり、前記アルキルまたはアリアル基は、ヘテロ原子によって任意に置換および/または任意に中断されていてよい。]

で示される 1 つ以上のオキシアルキレン単位を含有するポリエーテルポリオール B 1) を、成分 B) の総量に基づいて少なくとも 50 重量% 含んでなるイソシアネート反応性成分；

C) 重合を介してエチレン性不飽和化合物と化学線の作用下で反応する基を含有する NCO 基不含有化合物；

D) ラジカル安定剤；

E) 光開始剤；

F) 任意に触媒；および

G) 任意に助剤および添加剤

を含んでなるポリウレタン組成物。

【請求項 2】

成分 A) が HDI、TMDI および/または TIN に基づいたポリイソシアネートおよび/またはプレポリマーを含んでなる、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 3】

成分 A) が、イソシアヌレート構造および/またはイミノオキサジアジンジオン構造を有する HDI 系ポリイソシアネート、或いは 2 ~ 5 の NCO 官能価を有し、第一級 NCO 基しか含有しないプレポリマーを含んでなる、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 4】

成分 A) が 0.5 重量% 未満の遊離単量体イソシアネート残留含量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 5】

前記した成分 B 1) のポリエーテルポリオールが、1.8 ~ 4.0 の平均ヒドロキシ官能価および 1000 ~ 8500 g/mol の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 6】

成分 B 1) が、プロピレンオキシドに基づいたポリエーテルポリオール、80 重量% 以下の 1 - アルキレンオキシド割合を有するプロピレンオキシドと別の 1 - アルキレンオキシドとに基づいたランダムコポリマーまたはブロックコポリマー、および/またはポリ(トリメチレンオキシド)を含んでなる、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 7】

前記した成分 B 1) のポリエーテルポリオールが 1.55 未満の屈折率 n_D^{20} を有する、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 8】

前記した成分 C) の化合物が 1.55 超の屈折率 n_D^{20} を有する、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 9】

成分 C) が、芳香族イソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレートおよび/またはポリ(ε-カプロラク톤)モノ(メタ)アクリレートとに基づいたウレタンアクリレートおよび/またはウレタンメタク

10

20

30

40

50

リレートを含んでなる、請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 1 0】

(1) 請求項 1 に記載のポリウレタン組成物を基材にまたは型の中に適用する工程、および (2) 前記ポリウレタン組成物を硬化させる工程を含む、映像ホログラム記録用媒体の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法によって製造された映像ホログラム記録用媒体。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の媒体を含む光学素子または光学像。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の媒体を感光させることを含む、ホログラムの記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ホログラフィック媒体の製造、とりわけデータストレージ、および様々な種類の光学用途に有利である新規なポリウレタン組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

US 6, 743, 552 に記載されているように、ホログラフィック媒体の構造では、ポリマーマトリックスおよびその中に均一に分布して存在する極めて特別な重合性モノマーを実質的に含んでなるポリマー層に、情報が蓄積される。このマトリックスポリマーは、ポリウレタンベースであってよい。それは、イソシアネート官能性物質から出発し、ポリオール（例えばポリエーテルまたはポリエステル）と架橋させてウレタンを生成して調製される。

【0 0 0 3】

US 6, 743, 552、US 6, 765, 061 および US 6, 780, 546 は、ホログラフィック媒体に使用するためのポリエーテル系 PU マトリックスを開示しており、それらは、三官能性ポリプロピレンオキシド (P P O)、およびポリ (T H F) と三官能性 P P O との混合物に実質的に基づく。これら特許に記載されている組成物の一部は、ポリ (T H F) との混合物としての低いモル質量 ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) を有する P P O、また $M_n = 1500 \text{ g/mol}$ までのモル質量を有する P P O を含有する。極めて類似した試みが、特開 2008 - 015154 号公報 (2008 年 1 月 24 日公開) に記載されている。同公報では、二官能性イソシアネート、並びにポリ (T H F) と三官能性 P P O との混合物からマトリックスが生成された。同様に、US 2003044690 A1 (2003 年 3 月 6 日公開) は、Desmodur (登録商標) N3400、Desmodur (登録商標) N3600 または Baytec WE-180 およびグリセロールベース三官能性 P P O からの、1000 の M_n を有する PU マトリックスの合成法を記載している。また、特開 2008 - 070464 号公報 (2008 年 3 月 27 日公開) では、比較的高い T g 値 (> 30) を有するポリエーテル系 PU マトリックスをホログラフィック媒体に使用している。

WO 2008/029765 A1 (2008 年 3 月 13 日公開) では、体積ホログラムおよびホログラフィック媒体のためのポリウレタンマトリックスのための成分として、ポリエステル系ポリオールおよびポリカーボネート系ポリオールを使用している。WO 2005/116756 A2 (2005 年 12 月 8 日公開) は、エンボスホログラムのための、ポリエステル、Surfynol 440 (Air Products and Chemicals, Inc. (米国アレタウン在))、アルキンジオールスターター含有ポリエーテルの混合物に基づいた低 T g ポリウレタンマトリックスを記載している。

【0 0 0 4】

更に、特開 2007 - 101743 号公報、特開 2007 - 086234 号公報、特開 2007 - 101881 号公報、US 20070077498 および US 20070072124 は、ホログラフィックデータメモリ分野でのまたは「体積型ホログラフィッ

10

20

30

40

50

ク光学記録媒体」としてのPUマトリックスにおける二官能性および三官能性ポリプロピレンオキシドの使用を記載している。そこで使用されているイソシアネート成分は、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(H12-MDI)または前記成分のプレポリマーであり、一部のケースでは連鎖延長剤として1,4-ブタンジオールが存在する。類似組成物が、「情報の記録および固定」並びに「高密度体積ホログラフィック記録材料」の分野のために、特開2007-187968号公報および特開2007-272044号公報に開示されている。特開2008-070464号公報は、ホログラフィックデータメモリ並びに「ホログラフィック記録材料および記録媒体」のためのマトリックス材料としての類似組成物を記載している。この場合、600g/molの数平均分子量(Mn)を有するポリエチレングリコールを連鎖延長剤として使用し、「H12-MDI」に加えてヘキサメチレンジイソシアネートも使用された。特開2007-279585号公報には、「ホログラフィック記録層」および「光学記録媒体」を製造するためのマトリックス材料として、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび/またはDesmodur(登録商標)N3300と組み合わせた三官能性ポリプロピレンオキシドが記載されている。

10

20

30

40

50

【0005】

しかしながら、特にデジタルデータストレージ以外の光学用途にとって、既知のポリウレタンベース系の欠点は、そのような媒体に蓄積されたホログラムの達成可能な明るさが低すぎることである。この理由は一般に、ポリウレタンマトリックスの屈折率と書込モノマーの屈折率との相対的差異が小さすぎるからである。一方、マトリックスポリマーと書込モノマーおよび組成物中に存在する更なる成分との良好な適合性を常に確実にしなければならないので、マトリックスポリマーを任意に変化させることはできないことである。また、作業上の理由から、組成物の混合および供給が可能な限り単純に実施されることを確実にすることが重要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】US 6,743,552

【特許文献2】US 6,765,061

【特許文献3】US 6,780,546

【特許文献4】特開2008-015154号公報

【特許文献5】US 2003044690 A1

【特許文献6】特開2008-070464号公報

【特許文献7】WO 2008/029765 A1

【特許文献8】WO 2005/116756 A2

【特許文献9】特開2007-101743号公報

【特許文献10】特開2007-086234号公報

【特許文献11】特開2007-101881号公報

【特許文献12】US 20070077498

【特許文献13】US 20070072124

【特許文献14】特開2007-187968号公報

【特許文献15】特開2007-272044号公報

【特許文献16】特開2007-279585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、マトリックスポリマーおよび書込モノマーの適合性を犠牲にすることなく、ホログラムのより優れたコントラスト比および改善された明るさを可能にする、新規なポリウレタン組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

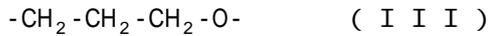
意外にも、前記要求は、マトリックスポリマーの合成に特定のポリエーテルポリオールを使用すれば満足され得ることが見出された。

【0009】

本発明の態様は、

A) ポリイソシアネート成分；

B) 1000 g / mol 超の数平均分子量を有し、式 (I)、(II)、(III)：



[式中、Rはアルキルまたはアリール基であり、前記アルキルまたはアリール基は、ヘテロ原子によって任意に置換および/または任意に中断されていてよい。]

で示される1つ以上のオキシアルキレン単位を含有するポリエーテルポリオールB1)を、成分B)の総量に基づいて少なくとも50重量%含んでなるイソシアネート反応性成分；

C) 重合を介してエチレン性不飽和化合物と化学線の作用下で反応する基を含有するNCO基不含有化合物；

D) ラジカル安定剤；

E) 光開始剤；

F) 任意に触媒；および

G) 任意に助剤および添加剤

を含んでなるポリウレタン組成物である。

【0010】

本発明の別の態様は、成分A)がHDI、TMDIおよび/またはTINに基づいたポリイソシアネートおよび/またはプレポリマーを含んでなる、前記ポリウレタン組成物である。

【0011】

本発明の別の態様は、成分A)が、イソシアヌレート構造および/またはイミノオキサジジンジオン構造を有するHDI系ポリイソシアネート、或いは2~5のNCO官能価を有し、第一級NCO基しか含有しないプレポリマーを含んでなる、前記ポリウレタン組成物である。

【0012】

本発明の別の態様は、成分A)が0.5重量%未満の遊離単量体イソシアネート残留含量を有する、前記ポリウレタン組成物である。

【0013】

本発明の別の態様は、前記した成分B1)のポリエーテルポリオールが、1.8~4.0の平均ヒドロキシ官能価および1000~8500 g / molの数平均分子量を有する、前記ポリウレタン組成物である。

【0014】

本発明の別の態様は、成分B1)が、プロピレンオキシドに基づいたポリエーテルポリオール、80重量%以下の1-アルキレンオキシド割合を有するプロピレンオキシドと別の1-アルキレンオキシドとに基づいたランダムコポリマーまたはブロックコポリマー、および/またはポリ(トリメチレンオキシド)を含んでなる、前記ポリウレタン組成物である。

【0015】

本発明の別の態様は、前記した成分B1)のポリエーテルポリオールが1.55未満の屈折率 n_D^{20} を有する、前記ポリウレタン組成物である。

【0016】

本発明の別の態様は、前記した成分C)の化合物が1.55超の屈折率 n_D^{20} を有する、前記ポリウレタン組成物である。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明の別の態様は、成分C)が、芳香族イソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレートおよび/またはポリ(ε-カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレートとに基づいたウレタンアクリレートおよび/またはウレタンメタクリレートを含んでなる、前記ポリウレタン組成物である。

【0018】

本発明の更に別の態様は、(1)前記ポリウレタン組成物を基材にまたは型の中に適用する工程、および(2)前記ポリウレタン組成物を硬化させる工程を含む、映像ホログラム記録用媒体の製造方法である。

10

【0019】

本発明の更に別の態様は、前記方法によって製造された映像ホログラム記録用媒体である。

【0020】

本発明の更に別の態様は、前記媒体を含む光学素子または光学像である。

【0021】

本発明の更に別の態様は、前記媒体を感光させることを含む、ホログラムの記録方法である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

20

【図1】反射型ホログラムを書き込むための $\lambda = 633 \text{ nm}$ (He-Neレーザー)でのホログラフィック媒体試験器の配置を示す。

【図2】角度離調 θ に対する、Kogelnikによるブラッグ曲線のプロット(点線)、測定した回折効率のプロット(黒丸)、および透過出力のプロット(黒色実線)を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

従って、本発明は、

A) ポリイソシアネート成分；

B) 1000 g/mol 超の数平均分子量を有し、式(I)~(III)：



30

[式中、Rは、ヘテロ原子(例えばエーテル酸素)によって置換および/または中断されていてよい、アルキルまたはアリール基である。]

で示される1つ以上のオキシアルキレン単位を含有するポリエーテルポリオールB1)を、成分B)の総量に基づいて少なくとも50重量%含んでなるイソシアネート反応性成分；

C) 重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と化学線の作用下で反応する基(放射線硬化性基)を含有し、NCO基を含有しない化合物；

D) ラジカル安定剤；

40

E) 光開始剤；

F) 任意に触媒；および

G) 任意に助剤および添加剤

を含んでなるポリウレタン組成物に関する。

【0024】

「活性放射線」は、電磁放射線、電離放射線、特に電子線、紫外線および可視光線を意味すると理解される(Roche Lexikon Medizin, 第4版; Urban & Fischer Verlag, ミュンヘン、1999)。

【0025】

典型的なポリウレタン組成物は、以下を含んでなる：

50

5 ~ 93 . 999 重量%の本発明の成分 B)、
 1 ~ 60 重量%の成分 A)、
 5 ~ 70 重量%の成分 C)、
 0 . 001 ~ 10 重量%の光開始剤 E)、
 0 ~ 10 重量%のラジカル安定剤 D)、
 0 ~ 4 重量%の触媒 F)、
 0 ~ 70 重量%の助剤および添加剤 G)。

【0026】

好ましくは、本発明のポリウレタン組成物は、以下を含んでなる：

15 ~ 82 . 989 重量%の本発明の成分 B)、
 2 ~ 40 重量%の成分 A)、
 15 ~ 70 重量%の成分 C)、
 0 . 01 ~ 7 . 5 重量%の光開始剤 E)、
 0 . 001 ~ 2 重量%のラジカル安定剤 D)、
 0 ~ 3 重量%の触媒 F)、
 0 ~ 50 重量%の助剤および添加剤 G)。

10

【0027】

特に好ましくは、本発明のポリウレタン組成物は、以下を含んでなる：

15 ~ 82 . 489 重量%の本発明の成分 B)、
 2 ~ 40 重量%の成分 A)、
 15 ~ 50 重量%の成分 C)、
 0 . 5 ~ 5 重量%の光開始剤 E)、
 0 . 01 ~ 0 . 5 重量%のラジカル安定剤 D)、
 0 . 001 ~ 2 重量%の触媒 F)、
 0 ~ 35 重量%の助剤および添加剤 G)。

20

【0028】

ポリイソシアネート成分 A)の適当な化合物は、当業者にとってそれ自体既知である脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族のジイソシアネートおよびトリイソシアネートの全てであり、それらが、ホスゲン法によって得られたのか或いはホスゲンフリー法によって得られたのかは重要ではない。また、ウレタン、ウレア、カルボジイミド、アシルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオンまたはイミノオキサジアジンジオン構造を有する、単量体ジイソシアネートおよび/またはトリイソシアネートの比較的高い分子量の二次製品（オリゴイソシアネートおよびポリイソシアネート）を、いずれの場合にも、単独でまたは互いの混合物として使用することもでき、該二次製品は、当業者にそれ自体よく知られている。

30

【0029】

例えば、適当な単量体ジイソシアネートまたはトリイソシアネートは、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロレンジイソシアネート（IPDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタン、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート（TIN）、2,4-トルエンジイソシアネートおよび/または2,6-トルエンジイソシアネートである。

40

【0030】

成分 A)の化合物として、過剰の前記ジ-、トリ-またはポリイソシアネートとヒドロキシ官能性化合物またはアミノ官能性化合物との反応による、それ自体よく知られている方法で得ることができるような、ウレタン構造、アロファネート構造またはピウレット構造を含有するイソシアネート官能性プレポリマーを使用することもできる。その時、低モノマー含量の生成物を得るために、未反応出発イソシアネートを除去してもよい。プレポリマーの生成を促進するために、ポリウレタン化学から当業者にそれ自体よく知られている触媒を使用することも有用であり得る。

50

【 0 0 3 1 】

プレポリマーの合成に適したヒドロキシ官能性化合物またはアミノ官能性化合物は、典型的には、低分子量短鎖の脂肪族、芳香脂肪族または脂環式のジオール、トリオールおよび/または高級ポリオール（即ち2～20個の炭素原子を含有するもの）である。

【 0 0 3 2 】

ジオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、ジエチルオクタンジオール位置異性体、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオールおよび1,4-シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールA（2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン）、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステルである。

10

【 0 0 3 3 】

適当なトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはグリセロールである。適当な高官能性アルコールは、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはソルビトールである。

【 0 0 3 4 】

比較的高分子量の脂肪族および脂環式ポリオール、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタン、ヒドロキシ官能性エポキシ樹脂または対応するハイブリッド（Roempp Lexikon Chemie [Roempp Chemistry Lexicon], 第465～466頁、第10版、1998, Georg-Thieme-Verlag, シュトゥットガルト参照）も適している。

20

【 0 0 3 5 】

プレポリマーの合成に適したポリエステルポリオールは、脂肪族、脂環式または芳香族のジカルボン酸、ポリカルボン酸またはそれらの無水物（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、o-フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸またはトリメリット酸、および酸無水物、例えば、o-フタル酸無水物、トリメリット酸無水物またはコハク酸無水物）或いはそれらの混合物と、多価アルコール（例えば、エタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコールまたはテトラブロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール）またはそれらの混合物とから、場合により高官能性ポリオール（例えば、トリメチロールプロパンまたはグリセロール）の使用を伴って、既知の方法で調製され得るような直鎖ポリエステルジオールである。もちろん、脂環式および/または芳香族のジヒドロキシ化合物およびポリヒドロキシ化合物も、ポリエステルポリオールを調製するための多価アルコールとして適している。ポリエステルの調製に、遊離ポリカルボン酸に代えて、対応するポリカルボン酸無水物または対応する低級アルコールのポリカルボキシレート或いはそれらの混合物を使用することも可能である。

30

40

【 0 0 3 6 】

プレポリマーの合成に適したポリエステルポリオールは、ラクトンのホモポリマーまたはコポリマーであり、それらは、ラクトンまたはラクトン混合物（例えば、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよび/またはメチル- ϵ -カプロラクトン）と、適当な二官能

50

性および/または高官能性開始剤分子（例えば、ポリエステルポリオールのための合成成分として前記した低分子量多価アルコール）との付加反応によって好ましくは得られる。

【0037】

ヒドロキシル基含有ポリカーボネートも、プレポリマー合成のためのポリヒドロキシ成分として適しており、その例は、ジオール（例えば、1,4-ブタンジオールおよび/または1,6-ヘキサジオールおよび/または3-メチルペンタンジオール）と、ジアリールカーボネート（例えばジフェニールカーボネート）、ジメチルカーボネートまたはホスゲンとの反応によって調製され得るものである。

【0038】

プレポリマーの合成に適したポリエーテルポリオールは、例えば、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリンの重付加物並びにそれらの混合付加物およびグラフト生成物、並びに多価アルコールまたはその混合物の縮合によって得られたポリエーテルポリオール、並びに多価アルコール、アミンおよびアミノアルコールのアルコキシル化によって得られたポリエーテルポリオールである。好ましいポリエーテルポリオールは、1.5~6のヒドロキシ官能価および200~18000g/molの数平均分子量、好ましくは1.8~4.0のヒドロキシ官能価および600~8000g/molの数平均分子量、特に好ましくは1.9~3.1のヒドロキシ官能価および650~4500g/molの数平均分子量を有する、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（エチレンオキシド）、およびそれらのランダムコポリマーまたはブロックコポリマーとしての化合物、或いはポリ（テトラヒドロフラン）、並びにそれらの混合物である。

【0039】

プレポリマーの合成に適したアミンは、オリゴマーまたはポリマー、第一級または第二級、二官能性、三官能性または多官能性のアミンの全てである。例えば、それらは以下であり得る：エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ジアミノベンゼン、ジアミノビスフェニル、トリアミノベンゼン、二官能性、三官能性および高官能性ポリアミン、例えばJeffamines（登録商標）、10000g/molまでの数平均モル質量を有するアミン末端ポリマー、またはそれらの互いの混合物。

【0040】

好ましいプレポリマーは、200~10000g/molの数平均分子量、好ましくは500~8000g/molの数平均分子量を有し、ウレタン基および/またはアロファネート基を含有する、前記合成成分に基づいたプレポリマーである。特に好ましいプレポリマーは、1000~8000g/molの数平均モル質量を有する、HDIまたはTMDIと二官能性または三官能性ポリエーテルポリオールとに基づいたアロファネートである。

【0041】

適切な場合は、イソシアネート成分A)が、イソシアネート反応性エチレン性不飽和化合物と部分的に反応されたイソシアネートを適量含有することも可能である。本発明では、イソシアネート反応性エチレン性不飽和化合物として、以下を使用することが好ましい：少なくとも1つのイソシアネート反応性基を含有する、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 不飽和カルボン酸誘導体、例えば、アクリレート、メタクリレート、マレエート、フマレート、マレイミド、アクリルアミドおよびビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテル、およびジシクロペンタジエニル単位含有化合物。少なくとも1つのイソシアネート反応性基を含有するアクリレートおよびメタクリレートが特に好ましい。適当なヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートは、例えば、以下のような化合物である：2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）モノ（メタ）アクリレート、例えばTone（登録商標）M100（Dow（米国在））、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、多価アルコール(例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化、プロポキシ化またはアルコキシ化された、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール)およびそれらの工業用混合物のヒドロキシ官能性モノ-、ジ-またはテトラ(メタ)アクリレート。また、単独のまたは前記モノマー化合物と組み合わせた、アクリレート基および/またはメタクリレート基を含有するイソシアネート反応性オリゴマーまたはポリマー不飽和化合物が適している。イソシアネート反応性エチレン性不飽和化合物と部分的に反応されたイソシアネートの割合は、イソシアネート成分A)に基づいて、0~99%、好ましくは0~50%、特に好ましくは0~25%、とりわけ好ましくは0~15%である。

10

【0042】

成分A)のポリイソシアネートのNCO基は、産業において通例のブロッキング剤で完全にまたは部分的にブロックされていてもよい。ブロッキング剤は、例えば、アルコール、ラクタム、オキシム、マロン酸エステル、アルキルアセトアセテート、トリアゾール、フェノール、イミダゾール、ピラゾールおよびアミン、例えば、ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、マロン酸ジエチル、アセトアセテート、アセトンオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、 ϵ -カプロラクタム、N-tert-ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキシエチルエステル、またはこれらブロッキング剤の混合物である。

20

【0043】

成分A)に、HDI、TMDIおよび/またはTINに基づいた前記タイプのポリイソシアネートおよび/またはプレポリマーを、好ましくは使用する。

【0044】

イソシアヌレート構造および/またはイミノオキサジアジンジオン構造を含有するHDI系ポリイソシアネートを、特に好ましくは使用する。

【0045】

また、好ましくは2~5のNCO官能価を有するプレポリマー、特に好ましくは第一級NCO基を含有するプレポリマーを使用することがとりわけ好適である。そのようなプレポリマーの例は、好ましくはHDIおよび/またはTMDIとポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオール或いはポリカーボネートポリオールとに基づいた、アロファネートまたはウレタン或いはそれらの混合物である。

30

【0046】

前記したポリイソシアネートまたはプレポリマーは、好ましくは、1重量%未満、特に好ましくは0.5重量%未満、とりわけ好ましくは0.2重量%未満の遊離単量体イソシアネート残留含量を有する。

【0047】

式(II)において、Rは、他の原子(例えばエーテル酸素)によって置換または中断されていてもよいアルキルまたはアリール基である。メチル、ブチル、ヘキシルおよびオクチル基、並びに炭素鎖がエーテル酸素原子によって中断されているアルキル基が好ましい。後者の場合、1~50個の1-アルキレンオキシド単位を含有するものが特に好ましい。

40

【0048】

本発明に必須のポリエーテルポリオールB1)は、開始剤分子およびもっぱら同じオキシアルキレン反復単位に基づいたホモポリマーであってよい。様々なオキシアルキレン単位を含有するランダムコポリマーまたはブロックコポリマーも可能である。

【0049】

そのようなポリエーテルポリオールは、例えば、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、高級1-アルケンオキシドの重付加物並びにそれらの混合付加物およびグラフト生成物、並びに多価アルコール

50

またはその混合物の縮合によって得られたポリエーテルポリオール、並びに多価アルコール、アミンおよびアミノアルコールのアルコキシ化によって得られたポリエーテルポリオールである。

【0050】

ポリエーテルポリオールは、例えば前記環状エーテルとNH官能性またはOH官能性開始剤分子との付加反応によって得ることができる。

【0051】

ツェレピチノフ活性水素原子を含有する適当な開始剤化合物は、一般に、1～8の官能価を有する。ツェレピチノフによって発見された方法によりヨウ化メチルマグネシウムとの反応によってメタンを与えるならば、N、OまたはSと結合した水素は、ツェレピチノフ活性水素と称される（時には「活性水素」としても知られている）。開始剤化合物のモル質量は、60 g/mol～1200 g/molである。ヒドロキシ官能性開始剤に加えて、アミノ官能性開始剤を使用することも可能である。ヒドロキシ官能性開始剤化合物の例は、以下である：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールおよび高級脂肪族モノオール、特に脂肪アルコール、フェノール、アルキル置換フェノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ヒドロキノン、ピロカテコール、レゾルシノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ホルムアルデヒドおよびフェノールまたはメラミンまたはウレアのメチロール基含有縮合物、並びにマンニヒ塩基。アミノ基含有開始剤化合物の例は、以下である：アンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、トルイジン異性体、ジアミノトルエン異性体、ジアミノジフェニルメタン異性体、ジアミノジフェニルメタンを得るためのアニリンとホルムアルデヒドとの縮合において得られ、比較的多数の環を有する生成物。また、環状カルボン酸無水物およびポリオールからの開環生成物を開始剤化合物として使用することもできる。それらの例は、一方の、無水フタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸と、他方の、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはソルビトールとの開環生成物である。また、開始剤化合物として直接、単官能性または多官能性カルボン酸を使用することも可能である。もちろん、様々な開始剤化合物の混合物を使用することも可能である。

【0052】

触媒として使用され得る前記ポリマーアルコキシレートは、前記ツェレピチノフ活性水素原子含有開始剤化合物とのアルキレンオキシド付加反応によって、独立した反応工程で調製される。通常、ポリマーアルコキシレートの調製では、調製される量に基づいて0.1～1重量%の量でアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物（例えばKOH）を触媒として使用し、必要ならば真空下で反応混合物を脱水し、150～1200 mg KOH/gのOH価に達するまで不活性ガス雰囲気下100～170 でアルキレンオキシド付加反応を実施し、次いで、場合により、更なるアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の添加によって0.05～50当量%の前記アルコキシレート含量に調整し、その後脱水する。このようにして調製されたポリマーアルコキシレートは、不活性ガス雰囲気下で独立して貯蔵され得る。該ポリマーアルコキシレートは、長鎖ポリオールの調製における低分子量開始剤の量が、反応開始時に反応混合物を十分に混合することを確実にするには不十分である場合、特に好ましく使用される。更に、ある種の低分子量開始剤は、難溶性のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を生成する傾向がある。

10

20

30

40

50

そのような場合、前記方法によって、開始剤をポリマーアルコキシレートに先に転化させておくことも賢明である。本発明の方法で使用されるポリマーアルコキシレートの量は、通常、調製される本発明の最終生成物の量に基づいて0.004~0.8重量%、好ましくは0.004~0.6重量%のアルカリ金属水酸化物濃度またはアルカリ土類金属水酸化物濃度に対応するような量である。もちろん、ポリマーアルコキシレートを混合物として使用することもできる。

【0053】

適当なアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドまたは2,3-ブチレンオキシドおよびスチレンオキシドである。プロピレンオキシド、エチレンオキシドおよび1,2-ブチレンオキシドが好ましく使用される。アルキレンオキシドは、個々に、混合物としてまたはブロック様で計量添加できる。末端エチレンオキシドブロック含有生成物は、例えば高濃度の第一級末端基を特徴とし、これは、系に高いイソシアネート反応性を与える。

10

【0054】

成分B1)として使用されるポリオール別の調製方法は、DMC触媒を使用して実施される。例えば、US-A 5,470,813、EP-A 700,949、EP-A 743,093、EP-A 761,708、WO 97/40086、WO 98/16310およびWO 00/47649に記載されている、改良された高活性DMC触媒を好ましくは使用する。典型的な例は、EP-A 700,949に記載され、複金属シアン化合物(例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛(III))および有機錯体配位子(例えばtert-ブタノール)に加えて500g/mol超の数平均分子量を有するポリエーテルも含有する、高活性DMC触媒である。

20

【0055】

好ましく使用されるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびそれらの混合物である。アルコキシル化によるポリエーテル鎖の合成は、例えば、1種の単量体エポキシドのみを使用して、或いは2種または3種の異なる単量体エポキシドをランダムまたはブロック様で使用して実施され得る。更なる情報は、"Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry]", English language edition, 1992, 第A21巻、第670~671頁から得ることができる。

30

【0056】

好ましく使用される活性水素原子含有開始剤化合物は、18~2000g/molの分子量および1~8個のヒドロキシル基を含有する化合物である。例として以下を挙げる事ができる：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、甘蔗糖、分解デンプンまたは水。

【0057】

活性水素原子を含有し、例えば前記低分子量開始剤から常套のアルカリ触媒反応によって調製され、200~2000g/molの分子量を有するオリゴマーアルコキシル化生成物を表す、開始剤化合物が有利に使用される。

40

【0058】

本発明の方法によって調製されたDMC触媒によって触媒される、アルキレンオキシドと活性水素原子含有開始剤化合物との重付加反応は、一般に20~200、好ましくは40~180、特に好ましくは50~150の温度範囲で実施される。反応は、0~20barの全圧で実施され得る。重付加反応は、溶媒の不存在下または不活性有機溶媒(例えばトルエンおよび/またはTHF)中で実施され得る。溶媒量は通常、調製されるポリエーテルポリオールの量に基づいて10~30重量%である。

【0059】

また、ポリエーテルポリオールB1)として適しているものは、US 2002/07

50

043 A1およびUS 2002/10374 A1に記載されているように、1,3-プロパンジオールの酸触媒重縮合によって、またはJ. Polym. Sci, Polym. Chem. 第28版(1985)、第444~449頁に記載されているように環状エーテルの開環重合によって得られる、式(III)で示されるトリメチレンオキシドである。

【0060】

成分B1)には、いずれの場合にも必要な構造特性を有する、同種の化合物、または複数の異なった化合物の混合物を使用できる。

【0061】

本発明に必須である好ましいポリエーテルポリオールB1)は、プロピレンオキシドにもっぱら基づいた前記タイプのポリエーテルポリオール、或いは1-アルキレンオキシドの割合が80重量%以下であるプロピレンオキシドと別の1-アルキレンオキシドとに基づいたランダムコポリマーまたはブロックコポリマーである。また、式(III)で示されるポリ(トリメチレンオキシド)、および好ましいものとして前記されたポリオールの混合物も好適である。ポリプロピレンオキシドホモポリマー、並びにオキシエチレン、オキシプロピレンおよび/またはオキシブチレン単位を含有するランダムコポリマーまたはブロックコポリマーが特に好ましく、オキシエチレン、オキシプロピレンおよびオキシブチレン単位全ての総量に基づいたオキシプロピレン単位の割合は、少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも45重量%を占める。ここで、オキシプロピレンおよびオキシブチレンは、各々、直鎖および分枝のC3異性体およびC4異性体の全てを包含する。

10

【0062】

そのような前記タイプのポリエーテルポリオールB1)は、好ましくは1.5~6の平均ヒドロキシ官能価および1000~18500g/molの数平均分子量、特に好ましくは1.8~4.0のヒドロキシ官能価および1000~8500g/molの数平均分子量、とりわけ好ましくは1.9~3.1のヒドロキシ官能価および1000~6500g/molの数平均分子量を有する。

20

【0063】

そのような前記タイプのポリエーテルポリオールB1)は、好ましくは1.55未満の屈折率 n_D^{20} 、特に好ましくは1.50未満の屈折率 n_D^{20} 、とりわけ好ましくは1.47未満の屈折率 n_D^{20} を有する。

【0064】

イソシアネート反応性成分B)の更なる成分として、当業者に既知のOH官能性化合物および/またはNH官能性化合物の全てを、成分B2)として使用できる。それらは特に、式(I)~(III)に従わない二官能性および高官能性ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ラク톤のホモポリマーまたはコポリマー、ヒドロキシ官能性またはアミン官能性ポリアクリル樹脂およびポリアミン、例えばJeffamines(登録商標)、または他のアミン末端ポリマーおよび(ブロック)コポリマー、或いはそれらの混合物である。

30

【0065】

成分B)として成分B1)と成分B2)の混合物を使用するならば、好ましくは少なくとも80重量%の成分B1)と20重量%以下の成分B2)、特に好ましくは少なくとも99重量%の成分B1)と1%以下の成分B2)、とりわけ好ましくは100重量%の成分B1)を使用する。

40

【0066】

成分C)として、好ましくは1.55超、特に好ましくは1.58超の屈折率 n_D^{20} を有する化合物を使用する。

【0067】

成分C)として、 α,β -不飽和カルボン酸誘導体のような化合物、例えば、アクリレート、メタクリレート、マレエート、フマレート、マレイミド、アクリルアミド、そして更にビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテル、およびジシクロペンタジエニル単位含有化合物、並びにオレフィン性不飽和化合物、例えば、スチレン、 α -メチル

50

スチレン、ビニルトルエン、オレフィン、例えば、1 - オクテンおよび/または1 - デセン、ビニルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、メタクリル酸およびアクリル酸を使用できる。アクリレートおよびメタクリレートが好ましい。

【0068】

一般に、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルは、アクリレートまたはメタクリレートと称される。使用され得るアクリレートおよびメタクリレートの例は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、tert - ブチルアクリレート、tert - ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、p - クロロフェニルアクリレート、p - クロロフェニルメタクリレート、p - ブロモフェニルアクリレート、p - ブロモフェニルメタクリレート、2, 4, 6 - トリクロロフェニルアクリレート、2, 4, 6 - トリクロロフェニルメタクリレート、2, 4, 6 - トリプロモフェニルアクリレート、2, 4, 6 - トリプロモフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、ペンタプロモフェニルメタクリレート、ペンタプロモベンジルアクリレート、ペンタプロモベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエトキシエチルメタクリレート、2 - ナフチルアクリレート、2 - ナフチルメタクリレート、1, 4 - ビス(2 - チオナフチル) - 2 - ブチルアクリレート、1, 4 - ビス(2 - チオナフチル) - 2 - ブチルメタクリレート、プロパン - 2, 2 - ジイルビス[(2, 6 - ジプロモ - 4, 1 - フェニレン)オキシ(2 - { [3, 3, 3 - トリス(4 - クロロフェニル)プロパノイル]オキシ}プロパン - 3, 1 - ジイル)オキシエタン - 2, 1 - ジイル]ジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、およびそれらのエトキシル化類似化合物、N - カルバゾリルアクリレートであるが、これらは、使用され得るアクリレートおよびメタクリレートの選択肢を挙げているに過ぎない。

【0069】

もちろん、成分C)としてウレタンアクリレートを使用することもできる。ウレタンアクリレートは、少なくとも1つのウレタン結合を付加的に含有し、少なくとも1つのアクリル酸エステル基を含有する化合物を意味すると理解される。そのような化合物は、ヒドロキシ官能性アクリレートとイソシアネート官能性化合物との反応によって得られることが知られている。

【0070】

この目的に使用できるイソシアネートの例は、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族および脂環式のジイソシアネート、トリイソシアネートまたはポリイソシアネートである。そのようなジイソシアネート、トリイソシアネートまたはポリイソシアネートの混合物を使用することもできる。適当なジイソシアネート、トリイソシアネートまたはポリイソシアネートの例は、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - (イソシアナトメチル)オクタン、2, 2, 4 - および/または2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4, 4' - イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよびそれらの所望の異性体含量を有する混合物、イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、異性体シクロヘキサジメチレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - および/または2, 6 - トルエンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、2, 4' -

または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、トリフェニルメタン - 4, 4' 4'' - トリイソシアネートおよびトリス (p - イソシアナトフェニル) チオホスフェート、またはそれらのウレタン、ウレア、カルボジイミド、アシルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオンまたはイミノオキサジアジンジオン構造を含有する誘導体、およびそれらの混合物である。芳香族または芳香脂肪族のジイソシアネート、トリイソシアネートまたはポリイソシアネートが好ましい。

【0071】

ウレタンアクリレートの調製に適したヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートは、例えば以下のような化合物である：2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリ (- カプロラクトン) モノ (メタ) アクリレート、例えば Tone (登録商標) M100 (Dow (ドイツ国 シュヴァルパッハ在))、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、多価アルコール (例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化、プロポキシ化またはアルコキシ化された、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール) またはそれらの工業用混合物のヒドロキシ官能性モノ - ジ - またはテトラアクリレート。2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよびポリ (- カプロラクトン) モノ (メタ) アクリレートが好ましい。また、アクリレート基および / またはメタクリレート基含有イソシアネート反応性オリゴマーまたはポリマー不飽和化合物として、前記モノマー化合物単独またはそれらの組み合わせが適している。ヒドロキシル基を含有し、20 ~ 300 mg KOH / g の OH 含量を有する、それ自体既知のエポキシ (メタ) アクリレート、またはヒドロキシル基を含有し、20 ~ 300 mg KOH / g の OH 含量を有するポリウレタン (メタ) アクリレート、または 20 ~ 300 mg KOH / g の OH 含量を有するアクリル化ポリアクリレート、並びにそれらの、互いの混合物およびヒドロキシル基含有不飽和ポリエステルとの混合物およびポリエステル (メタ) アクリレートとの混合物、或いはヒドロキシル基含有不飽和ポリエステルとポリエステル (メタ) アクリレートとの混合物を使用することも可能である。ヒドロキシル基を含有し、所定のヒドロキシ官能価を有するエポキシアクリレートが好ましい。ヒドロキシル基含有エポキシ (メタ) アクリレートは特に、アクリル酸および / またはメタクリル酸と、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのビスフェノール A、ビスフェノール F、ヘキサジオールおよび / またはブタンジオールのエポキシド (グリシジル化合物) との反応生成物、或いはそれらのエトキシ化および / またはプロポキシ化誘導体に基づく。アクリル酸および / またはメタクリル酸およびグリシジル (メタ) アクリレートの既知の反応から得られるような、所定の官能価を有するエポキシアクリレートが更に好ましい。

【0072】

(メタ) アクリレートおよび / またはウレタン (メタ) アクリレートを好ましくは使用し、特に好ましくは、少なくとも 1 つの芳香族構造単位を含有する (メタ) アクリレートおよび / またはウレタン (メタ) アクリレートを使用する。

【0073】

成分 C) として使用される特に好ましい化合物は、芳香族イソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ (メタ) アクリレートおよびポリ (- カプロラクトン) モノ (メタ) アクリレートとに基づいた、ウレタンアクリレートおよびウレタンメタクリレートである。

【 0 0 7 4 】

特に好ましい態様では、成分 C) として、芳香族トリイソシアネート（とりわけ好ましくは、トリス（4 - フェニルイソシアナト）チオホスフェート、または芳香族ジイソシアネート（例えばトルエンジイソシアネート）三量体）と、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートとの付加物を使用する。更に好ましい態様では、成分 C) として、3 - チオメチルフェニルイソシアネートと、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたは4 - ヒドロキシブチルアクリレートとの付加物を使用する。

【 0 0 7 5 】

ビニル芳香族の例は、スチレン、スチレンのハロゲン化誘導体、例えば、2 - クロロスチレン、3 - クロロスチレン、4 - クロロスチレン、2 - プロモスチレン、3 - プロモスチレン、4 - プロモスチレン、p - (クロロメチル)スチレン、p - (プロモメチル)スチレン、または1 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、2 - ビニルアントラセン、9 - ビニルアントラセン、9 - ビニルカルバゾール、またはジビニルベンゼンのような二官能性化合物である。

10

【 0 0 7 6 】

成分 D) の適当な化合物は、例えば、例として "Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), 第4版、第XIV / 1巻、第433頁以下、Georg Thieme Verlag, シュトゥットガルト、1961に記載されているような、重合禁止剤および抗酸化剤である。適当な物質の種類は、例えば、フェノール、例えば、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、クレゾール、ヒドロキノン、ベンジルアルコール、例えばベンズヒドロール、場合によりキノン、例えば、2, 5 - ジ - t e r t - ブチルキノン、場合により芳香族アミン、例えばジイソプロピルアミンまたはフェノチアジンである。

20

【 0 0 7 7 】

2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、フェノチアジン、p - メトキシフェノール、2 - メトキシ - p - ヒドロキノンおよびベンズヒドロールが好ましい。

【 0 0 7 8 】

成分 E) として、1種以上の光開始剤を使用する。それらは通常、化学線によって活性化され得、対応する重合性基の重合を開始する開始剤である。光開始剤は、それ自体既知の市販化合物であり、一分子 (I 型) 開始剤と二分子 (II 型) 開始剤とに分類されている。更に、化学的性質に依存して、これらの開始剤は、前記重合のラジカル状態、アニオン状態 (または)、カチオン (または混合) 状態に使用される。

30

【 0 0 7 9 】

ラジカル光重合のための (I 型) 系は、例えば、第3級アミンと組み合わせた芳香族ケトン化合物 (例えばベンゾフェノン)、アルキルベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、アントロンおよびハロゲン化ベンゾフェノンまたは前記タイプの混合物である。また、以下のような (II 型) 開始剤が適している: 例えば、ベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アシルホスフィンオキシド、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、フェニルグリオキシル酸エステル、カンファーキノ、 - アミノアルキルフェノン、 - ジアルコキシアセトフェノン、1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] オクタン - 1, 2 - ジオン - 2 - (O - ベンゾイルオキシム) および - ヒドロキシルアルキルフェノン。EP - A 0 2 2 3 5 8 7 に記載され、アリアルホウ酸アンモニウムと1種以上の染料との混合物からなる光開始剤系を、光開始剤として使用することもできる。アリアルホウ酸アンモニウムとして、例えば、テトラブチルアンモニウムトリフェニルヘキシルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス - (3 - フルオロフェニル) ヘキシルボレート、およびテトラブチルアンモニウムトリス - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) ヘキシルボレートが適している。適当な染料は、例えば、ニューメチレンブルー、チオニン、ベーシックイエロー、ピナシアノールクロリド、ローダミン 6 G

40

50

、ガロシアニン、エチルバイオレット、ピクトリアブルー R、セレスチンブルー、キナルジンレッド、クリスタルバイオレット、プリリアントグリーン、アストラゾンオレンジ G、ダロウレッド、ピロニン Y、ベーシックレッド 29、ピリリウム I、シアニンおよびメチレンブルー、アズール A (Cunninghamら、RadTech '98 North America UV/EB Conference Proceedings, シカゴ、1998年4月19日~22日)である。

【0080】

アニオン重合に使用される光開始剤は、概して (I型)系であり、第一列遷移金属錯体から誘導される。この場合、クロム塩、例えば、トランス - $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_4)_4$ (Kutalら、Macromolecules 1991, 24, 6872) またはフェロセニル化合物 (Yamaguchiら、Macromolecules 2000, 33, 1152) が知られている。アニオン重合の別の可能性は、光分解によってシアノアクリレートを重合できる、クリスタルバイオレットロイコニトリルまたはマラカイトグリーンロイコニトリルのような染料の使用にある (Neckersら、Macromolecules 2000, 33, 7761)。しかしながら、発色団がポリマーに組み込まれるので、得られるポリマーはそれによって着色される。

【0081】

カチオン重合に使用される光開始剤は、実質上、以下の3種類を包含する：アリアルジアゾニウム塩、オニウム塩 (本発明では、とりわけ、ヨードニウム塩、スルホニウム塩およびセレノニウム塩) および有機金属化合物。照射下、水素供与体の存在下および不存在下、フェニルジアゾニウム塩は、重合を開始するカチオンを生じることができる。系全体の有効性は、ジアゾニウム化合物に使用された対イオンの性質によって決定される。本発明では、やや反応性であるが極めて高価な SbF_6^- 、 AsF_6^- または PF_6^- が好ましい。薄膜被覆への使用には、これらの化合物は概して適当ではない。なぜなら、光照射後に遊離される窒素が、薄膜表面の品質を低下させる (ピンホール) からである (Liら、Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84, 139)。オニウム塩、特にスルホニウム塩およびヨードニウム塩が、極めて広範囲に使用され、あらゆる形態で市販されている。これら化合物の光化学は、長い間調べられてきた。ヨードニウム塩は励起後まず均一に分解し、それによって、H抽出により安定化され、プロトンが遊離し、次いでカチオン重合を開始するラジカルおよびラジカルカチオンを生じる (Dektarら、J. Org. Chem. 1990, 55, 639; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838)。このメカニズムは、ヨードニウム塩のラジカル光重合への使用も可能にする。ここでも、対イオンの選択が再び重要である。同様に、極めて高価な SbF_6^- 、 AsF_6^- または PF_6^- が好ましい。他の点では、この構造分類において、芳香族の置換基の選択が完全に自由であり、合成に適した出発構成単位の利用可能性によって実質上決定される。スルホニウム塩は、Norrish (II) に従って分解する化合物である (Crivelloら、Macromolecules, 2000, 33, 825)。スルホニウム塩の場合もまた、対イオンの選択が重要であり、この選択がポリマーの硬化速度に実質上現れる。 SbF_6^- 塩を使用した場合に概して最良の結果が得られる。ヨードニウム塩およびスルホニウム塩の自己吸収が 300 nm 未満なので、これらの化合物は、近紫外線または短波長可視光での光重合に対して適当に増感されなければならない。これは、より高い吸収を有する芳香族、例えば、アントラセンおよびその誘導体 (Guら、Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41 (2), 1266) またはフェノチアジンまたはその誘導体 (Huaら、Macromolecules 2001, 34, 2488-2494) を使用することによって可能となる。

【0082】

これらの化合物の混合物を使用することも有利であり得る。硬化に使用される線源に依存して、光開始剤のタイプおよび濃度は、当業者に既知の方法で適合されなければならない。光重合に関する前記調整は、成分および各々利用可能な特に好ましい合成成分の後述する量的範囲内での常套の実験として、当業者に容易に実施され得る。

【0083】

好ましい光開始剤 E) は、テトラブチルアンモニウムテトラヘキシルボレート、テトラブチルアンモニウムトリフェニルヘキシルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス (

3 - フルオロフェニル)ヘキシルボレートおよびテトラブチルアンモニウムトリス(3 - クロロ - 4 - メチルフェニル)ヘキシルボレートと、染料、例えば、アストラゾンオレンジG、メチレンブルー、ニューメチレンブルー、アズールA、ピリリウムI、サフラニンO、シアニン、ガロシアニン、プリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、エチルバイオレットおよびチオニンとの混合物である。

【0084】

任意に、成分F)の化合物として、1種以上の触媒を使用できる。これらは、ウレタン生成を促進する触媒である。この目的のために知られている触媒は、例えば、オクタン酸錫、オクタン酸亜鉛、ジラウリン酸ジブチル錫、ジメチルビス[(1 - オキソネオデシル)オキシ]スタンナン、ジカルボン酸ジメチル錫、ジルコニウムビス(エチルヘキサノエート)、ジルコニウムアセチルアセトネート、または第三級アミン、例えば、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデカン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1 - メチル - 2H - ピリミド(1, 2 - a)ピリミジンである。

【0085】

ジラウリン酸ジブチル錫、ジメチルビス[(1 - オキソネオデシル)オキシ]スタンナン、ジカルボン酸ジメチル錫、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデカン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1 - メチル - 2H - ピリミド(1, 2 - a)ピリミジンが好ましい。

【0086】

もちろん、任意に、更なる添加剤G)を使用してもよい。これらは、例えば、被覆技術の分野で常套の添加剤、例えば、溶媒、可塑剤、均展剤または接着促進剤であり得る。使用される可塑剤は、好ましくは、良好な溶解性、低揮発性および高沸点を有する液体である。1つのタイプの添加剤を複数種、同時に使用することも有利であり得る。もちろん、色々なタイプの添加剤を複数種使用することも有利であり得る。

【0087】

本発明のポリウレタン組成物を用いて、可視光範囲全体および近紫外線範囲(300 ~ 800 nm)での光学用途のためのホログラムを、適切な照射方法によって製造できる。映像ホログラムは、当業者に既知の方法によって記録され得るホログラムの全てを包含し、とりわけ、インライン(ガボール)ホログラム、オフアクシスホログラム、全開口トランスファーホログラム、白色光透過型ホログラム(レインボーホログラム)、デニシュークホログラム、オフアクシス反射型ホログラム、エッジリットホログラムおよびホログラム立体画像を包含する。反射型ホログラム、デニシュークホログラムおよび透過型ホログラムが好ましい。光学素子、例えば、レンズ、ミラー、偏向ミラー、フィルター、散乱スクリーン、回折素子、ライトガイド、導波管、映写スクリーンおよび/または投影マスクが好ましい。しばしば、これら光学要素は、どのようにホログラムが照射されるかおよびホログラムが何次元であるかによって周波数選択性を示す。記載したポリウレタン組成物は、使用中、従来技術に記載されている組成物では達成されない高い屈折率 $n = 0.011$ に達するので、特に有利である。

【0088】

また、本発明のポリウレタン組成物によって、例えば、個人肖像写真、セキュリティードキュメント内の生体認証表示のための、或いは一般に広告、セキュリティラベル、商標保護、商標ブランド設定、ラベル、意匠要素、装飾、イラスト、回数券、イメージなど向けの画像または画像構造、およびとりわけ前記生成物と組み合わせたデジタルデータを表し得る画像といった、ホログラム画像またはホログラム図形を製造することもできる。照射される角度、照射される光源(可動光源を含む)等に依存して、ホログラム画像は三次元画像の印象を与え得るが、画像シーケンス、短編映画または多くの様々な対象物も表し得る。これらの様々な設計可能性の故に、ホログラム、特に体積ホログラムは、前記応用にとって魅力的な解決法である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

従って、本発明は更に、映像ホログラムを記録するため、光学要素、光学画像、光学図形を製造するための本発明の媒体の使用、および本発明のポリウレタン組成物を用いたホログラムの記録方法、並びにそれから得られる媒体またはホログラムフィルムに関する。

【 0 0 9 0 】

本発明の映像ホログラム記録用ホログラフィック媒体の製造方法は、好ましくは、成分 A) 以外の本発明のポリウレタン組成物の合成成分を互いに均一に混合し、基材にまたは型の中に適用する直前になって初めて成分 A) を混合するように実施される。

【 0 0 9 1 】

混合には、混合技術から当業者にそれ自体知られている方法および装置の全て、例えば、攪拌槽または動的ミキサーおよび静的ミキサーを使用できる。しかしながら、デッドスペースのない装置または狭いデッドスペースしか有さない装置が好ましい。更に、好ましい方法は、混合される 2 成分が極めて短時間に十分混合される方法である。特に、この目的のためには、動的ミキサー、とりわけ成分がミキサー内でしか互いに接触しない動的ミキサーが適している。

10

【 0 0 9 2 】

製造中の温度は、0 ~ 100 、好ましくは 10 ~ 80 、特に好ましくは 20 ~ 60 である。

【 0 0 9 3 】

必要であれば、各成分または混合物全体を減圧下（例えば 1 m b a r ）で脱気してもよい。得られる媒体中の残留気体による気泡形成を防ぐため、特に成分 A) の添加後に脱気することが好ましい。

20

【 0 0 9 4 】

成分 A) の混合前、要求があれば数ヶ月にわたって、混合物を貯蔵安定な中間体として貯蔵することができる。

【 0 0 9 5 】

本発明のポリウレタン組成物への成分 A) の混合後、透明な液状組成物を得る。これを、組成によって、室温で数秒から数時間で硬化させる。

【 0 0 9 6 】

ポリウレタン組成物の合成成分の割合、種類および反応性は、成分 A) を混合した後に硬化が室温で数分から 1 時間以内に開始するように好ましくは調整される。好ましい態様では、混合後に 30 ~ 180 、好ましくは 40 ~ 120 、特に好ましくは 50 ~ 100 の温度まで加熱することによって硬化を促進させる。

30

【 0 0 9 7 】

硬化挙動に関する前記調整は、成分およびいずれの場合にも選択に利用可能な合成成分、特に好ましい合成成分の前記した量的範囲内での常套の実験として容易に実施され得る。

【 0 0 9 8 】

全成分を完全に混合した直後、本発明のポリウレタン組成物は、25 で典型的には 10 ~ 100 , 000 m P a · s、好ましくは 100 ~ 20 , 000 m P a · s、特に好ましくは 200 ~ 10 , 000 m P a · s、とりわけ 500 ~ 5 , 000 m P a · s の粘度を有するので、溶媒を含まない状態でさえ、非常に良好な加工性を有する。適当な溶媒を含有する溶液では、25 で 10 , 000 m P a · s 未満、好ましくは 2 , 000 m P a · s 未満、特に 500 m P a · s 未満の粘度が確立され得る。

40

【 0 0 9 9 】

15 g の量および、触媒含量 0 . 004 重量%、25 、4 時間未満、または触媒含量 0 . 02 %、25 、10 分未満で硬化される前記タイプのポリウレタン組成物が有利であることがわかった。

【 0 1 0 0 】

基材へのまたは型の中への適用には、当業者に知られている各々の常套法の全てが適し

50

ており、その例は、特に、ナイフ塗り、流し込み、印刷、スクリーン印刷、噴霧またはインクジェット印刷である。

【0101】

前記引用文献の全てを、有用な目的全てのため、それらの全内容を引用して本明細書に組み込む。

【0102】

本発明を具体化する特定の構造を示し、記載したが、本発明の概念の基本的な意図および範囲から逸脱することなく、その一部を多様に変更および再構成でき、それらが、本明細書に示し、記載した特定の形態に制限されないことは当業者には明らかであろう。

【実施例】

【0103】

以下の実施例は、本発明の感光性樹脂を説明するために示すものであり、本発明を制限するものと理解されるべきではない。特に記載のない限り、記載したパーセントの全ては重量パーセントである。

【0104】

Desmodur (登録商標) XP 2410は、23.5%のNOC含量、少なくとも30%のイミノオキサジアジンジオン割合を有する、Bayer MaterialScience AG (ドイツ国レーフェルクーゼン在)の実験用製品；ヘキサンジイソシアネート系ポリイソシアネートである。

【0105】

Desmodur (登録商標) XP 2599は、5.6~6.4%のNCO含量を有する、Bayer MaterialScience AG (ドイツ国レーフェルクーゼン在)の実験用製品；ヘキサンジイソシアネートとAcclaim 4200との完全アロファネートである。

【0106】

Desmodur (登録商標) XP 2580は、約20%のNCO含量を有する、Bayer MaterialScience AG (ドイツ国レーフェルクーゼン在)の実験用製品；ヘキサンジイソシアネート系脂肪族ポリイソシアネートである。

【0107】

Terathane (登録商標) 1000は、BASF SE (ドイツ国ルートウィヒスハーフェン在)の市販品である(1000g/molの数平均モル質量を有するポリ-THF)。

【0108】

ポリオール2は、二官能性ポリ(ε-カプロラクトン)ポリオールである(約650g/molの数平均モル質量)。

【0109】

他のポリオールの全ては、Bayer MaterialScience AG (ドイツ国レーフェルクーゼン在)の市販品であり、それらの組成は、実施例において名称で記載されている。

【0110】

Fomrez (登録商標) UL28：ウレタン化触媒、ジメチルビス[(1-オキシネオデシル)オキシ]スタンナン、Momentive Performance Chemicals (米国コネティカット州ウィルトン在)の市販品(N-エチルピロリドン中10%濃度溶液として使用)。

【0111】

CGI 909は、2008年にCiba Inc. (スイス国バーゼル在)によって市販された実験用製品である。

【0112】

回折効率DEおよび比屈折率nの測定：

図1に示した測定装置を用い、実験の部で製造した本発明の媒体および比較媒体を、ホログラム特性について試験した。

【0113】

図1：反射型ホログラムを書き込むためのλ=633nm(He-Neレーザー)でのホログラフィック媒体試験器の配置：M=ミラー、S=シャッター、SF=空間フィルター、CL=コリメーターレンズ、P/2=P/2プレート、PBS=偏光感受型ビームス

10

20

30

40

50

ブリッター、D = 検出器、I = 虹彩絞り、 $\theta = 21.8^\circ$ および $\theta = 41.8^\circ$ は、試料（媒体）の外側で測定したコヒーレント光線の入射角である。

【0114】

空間フィルター（SF）およびコリメーターレンズ（CL）を用いて、He-Neレーザー光線（発光波長633nm）を平行均一光線に変換した。虹彩絞り（I）によって、信号光線と参照光線の最終断面を確立する。虹彩絞りの開口径は4mmである。偏光感受型ビームスプリッター（PBS）は、レーザー光線を2つの均一偏光コヒーレント光線に分ける。1/2プレートによって、参照光線の出力を0.5mWに調節し、信号光線の出力を0.65mWに調節した。試料を取り除いた状態で、半導体検出器（D）を用いて出力を測定した。参照光線の入射角（ θ ）は 21.8° 、信号光線の入射角（ θ ）は 41.8° である。試料（媒体）の位置で、2つの重なった光線の干渉場は、試料への2つの入射光線の角2等分線と垂直である明暗縞の回折格子を生じた（反射型ホログラム）。媒体における縞間隔は、約225nmである（媒体の屈折率は約1.49と考えられる）。

10

【0115】

以下の方法で、ホログラムを媒体に書き込んだ。

照射時間tの間、両方のシャッター（S）を開放する。その後、シャッター（S）を閉じた状態で、媒体を5分間おいて、まだ重合されていない書込モノマーを拡散させた。ここで、書き込まれたホログラムを、以下の方法で読み込んだ。信号光線のシャッターは閉じたままであった。参照光線のシャッターを開放した。参照光線の虹彩絞りを1mm未満の直径まで閉じた。これにより、媒体の回転角（ θ ）の全てにおいて、光線は、先に書き込まれたホログラムに常に完全に存在することが確実に became。コンピューター制御の下、回転台は、 0.05° の角度ステップ幅で $\theta = 0^\circ$ から $\theta = 20^\circ$ まで角度範囲を変えた。各々の角度に近づくと、対応する検出器Dを用いて、ゼロ次透過された光線の出力を測定し、検出器Dを用いて、一次回折された光線の出力を測定した。以下の式：

20

【数1】

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

の商として、各々の角度 θ に近づいた時点での回折効率 η を得た。 P_D は回折光線の検出器での出力であり、 P_T は透過光線の検出器での出力である。

30

【0116】

前記方法によって、ブロッグ曲線（これは、回折効率 η を、書き込まれたホログラムの回転角 θ の関数として表す。）を測定し、コンピューターに保存した。また、ゼロ次透過された強度を、回転角 θ に対してプロットし、コンピューターに保存した。

【0117】

ホログラムの最大回折効率（ $DE = \eta_{max}$ ）、即ち回折効率のピーク値を測定した。この最大値を測定するために、場合により、回折光線の検出器の位置を変える必要があった。

【0118】

次に、角度の関数としての測定ブロッグ曲線および透過強度変化から、結合波理論（H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 第48巻、1969年11月、第9号、第2909頁～第2947頁参照）を用いて、感光性樹脂層の比屈折率 n および厚さ d を決定した。その方法を以下に示す。

40

【0119】

Kogelnikによれば、反射型ホログラムのブロッグ曲線 $\eta / (\sin^2 \theta)$ （ θ ）について、以下の式が当てはまる。

【数 2】

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1 - (\chi/\Phi)^2}{\sinh^2(\sqrt{\Phi^2 - \chi^2})}}$$

ここで、

【数 3】

$$\Phi = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}} \quad 10$$

$$\chi = \Delta\theta \cdot \frac{2\pi \cdot \sin(\alpha' - \psi)}{\Lambda \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)} \cdot \frac{d}{2}$$

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

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

$$n \cdot \sin(\alpha') = \sin(\alpha), n \cdot \sin(\beta') = \sin(\beta)$$

$$\Delta\theta = -\Delta\Omega \cdot \frac{\sqrt{1 - \sin^2(\alpha)}}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)}} \quad 20$$

である。

【0120】

は回折格子厚さであり、は離調パラメータであり、は書き込まれた屈折率格子の傾斜角である。'および'は、媒体内であるがホログラムの書き込みの際の角度およびに相当する。は、媒体内で測定された角度離調、即ち角度'からの偏差である。は、媒体の外側で測定された角度離調、即ち角度'からの偏差である。nは、感光性樹脂の平均屈折率であり、1.504に設定した。

【0121】

次いで、以下の式のように、= 0、即ち = 0 に対して最大回折効率 (DE = η_{ax}) を得る。

【数 4】

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

【0122】

図 2 に、回折効率、理論ブラッグ曲線および透過強度の測定データの、中心回転角 - シフトに対するプロットを示す。光重合中の幾何学的収縮および平均屈折率変化の故に、DE を測定する角度がと異なるので、X 軸の中心をこのシフト付近におく。シフトは、典型的には 0° ~ 2° である。

【0123】

DE はわかっているので、Kogelnik による理論ブラッグ曲線の形状は、もっぱら感光性樹脂層厚さ d によって決まる。次いで、DE の測定値と理論値とが常に一致するように、与えられた厚さ d に対し、DE を介して n を補正する。そして、理論ブラッグ曲線の第一二次極小の角度位置が透過強度の第一二次極大の角度位置と一致し、加えて、理論ブラッグ曲線と透過強度の半値全幅 (FWHM) が一致するまで、d を適合させる。

【0124】

反射型ホログラムの方向は スキャンによる再構成時に付随的に回転するが、回折光の検出器は測定可能な角度範囲しか検出できないので、幅広のホログラム（小さい d ）のブラッグ曲線は、適当に検出器の位置を調節しても、スキャンで完全には検出されず、中心領域しか検出されない。従って、ブラッグ曲線に相補的である透過強度の形状を、層厚さ d を適合させるために付加的に使用する。

【0125】

図2：角度離調 に対する、Kogelnikによるブラッグ曲線のプロット（点線）、測定した回折効率のプロット（黒丸）、および透過出力のプロット（黒色実線）。光重合中の幾何学的収縮および平均屈折率変化の故に、DEを測定する角度が と異なるので、X軸の中心をこのシフト付近におく。シフトは、典型的には $0^\circ \sim 2^\circ$ である。

10

【0126】

ホログラムの書き込み中にDEが飽和値に達する、入射レーザー光線のエネルギー線量を測定するため、組成物について、この手順を、様々な媒体で、様々な照射時間 t に対して場合により数回繰り返した。平均エネルギー線量 E は以下の式で得られる。

【数5】

$$E (\text{mJ/cm}^2) = \frac{2 \cdot [0.50 \text{ mW} + 0.67 \text{ mW}] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

【0127】

使用される角度 および で、媒体において同じ出力密度が達成されるように、部分光線の出力を適合させた。

20

【0128】

ポリオール1の調製：

まず、0.18 gのオクタン酸亜鉛、374.8 gの ϵ -カプロラクトン、および374.8 gの二官能性ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール（Terathane（登録商標）1000、500 g/molのOH当量）を1リットル容のフラスコに導入し、120℃まで加熱し、固形分（不揮発性成分の割合）が99.5重量%以上になるまで、この温度で維持した。その後、冷却し、ワックス様固体として生成物を得た。

【0129】

ウレタンアクリレート1の調製：

30

まず、0.1 gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、0.05 gのジラウリン酸ジブチル錫（Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG（ドイツ国レーフェルクゼン在））、および213.07 gの酢酸エチル中27%濃度トリス（p-イソシアナトフェニル）チオホスフェート溶液（Desmodur（登録商標）RFE, Bayer MaterialScience AG（ドイツ国レーフェルクゼン在）の製品）を500 ml容の丸底フラスコに導入し、60℃まで加熱した。次いで、42.37 gの2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴加し、イソシアネート含量が0.1%未満に低下するまで、混合物を60℃で維持した。その後、冷却し、酢酸エチルを真空下、完全に除去した。半結晶性固体として、生成物を得た。

【0130】

40

ホログラフィック媒体を製造するため、成分C、成分D（成分C中に既に予備溶解させておいてもよい）および任意に成分Gを成分Bに、必要ならば60℃で溶解し、その後、20 μm のガラスビーズ（例えば、Whitehouse Scientific Ltd（英国CH3 7PBチェスター、ウェバトン在）製）を添加して十分に混合した。次いで、成分Eを純粋な状態またはNEP中希釈溶液として、暗闇または適当な照明の下で計量添加し、再び1分間混合した。場合により、10分以下の時間、乾燥炉の中で60℃まで加熱した。続いて、成分Aを添加し、再び1分間混合した。次いで、成分Fの溶液を添加し、再び1分間混合した。得られた混合物を30秒以下の時間、1 mbar未満で攪拌しながら脱気し、その後、50 \times 75 mmのガラス板上に広げ、各々を別のガラス板で覆った。15 kgの重圧下、PU組成物を数時間（通常一晚）かけて硬化させた。幾つかのケースでは、60℃で更に2時

50

間、軽く閉めたパッケージの中で媒体を後硬化させた。感光性樹脂層の厚さ d は、使用したガラス球の直径に起因して $20 \mu\text{m}$ であった。マトリックスの様々な出発粘度および様々な硬化速度を有する様々な組成物は、常に同じではない感光性樹脂層厚さ d をもたらずので、各試料について書き込まれたホログラムの特性から独立して d を決定する。

【0131】

比較例 1 (媒体) :

8.89 g の前記したように調製したポリオール 1 (成分 B に対する比較) を、3.75 g のウレタンアクリレート 1 (成分 C)、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー (共成分 E) と 60 で、並びに 0.525 g の N-エチルピロリドン (成分 G) と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、1.647 g の Desmodur (登録商標) XP 2410 (成分 A) を添加し、再び混合した。最後に、0.009 g の Fomrez (登録商標) UL 28 (成分 F) を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって $20 \mu\text{m}$ の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0101。

10

【0132】

比較例 2 (媒体) :

6.117 g のポリオール 2 (成分 B に対する比較) を、3.75 g のウレタンアクリレート 1 (成分 C)、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー (共成分 E) と 60 で、並びに 0.525 g の N-エチルピロリドン (成分 G) と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、4.418 g の Baytec (登録商標) WE 180 (成分 A) を添加し、再び混合した。最後に、0.030 g の Fomrez (登録商標) UL 28 (成分 F) を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって $20 \mu\text{m}$ の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0063。

20

【0133】

比較例 3 (媒体) :

7.342 g の Terathane 1000 (成分 B に対する比較) を、3.75 g のウレタンアクリレート 1 (成分 C)、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー (共成分 E) と 60 で、並びに 0.525 g の N-エチルピロリドン (成分 G) と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、3.193 g の Desmodur (登録商標) XP 2580 (成分 A) を添加し、再び混合した。最後に、0.030 g の Fomrez (登録商標) UL 28 (成分 F) を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって $20 \mu\text{m}$ の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0106。

30

【0134】

比較例 4 (媒体) :

7.726 g の Acclaim (登録商標) 1000 (1000 g/mol の数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド) (成分 B に対する比較) を、3.75 g のウレタンアクリレート 1 (成分 C)、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー (共成分 E) と 60 で、並びに 0.525 g の N-エチルピロリドン (成分 G) と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、2.809 g の Desmodur (登録商標) XP 2410 (成分 A) を添加し、再び混合した。最後に、0.0309 g の Fomrez (登録商標) UL 28 (成分 F) を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって $20 \mu\text{m}$ の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0065。

40

【0135】

比較例 5 (媒体) :

50

1.129 gのpolyether L800 (200 g/molの数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド) (成分Bに対する比較)を、3.081 gのウレタンアクリレート1 (成分C)、0.12 gのCGI 909および0.012 gのニューメチレンブルー (共成分E)と60 で、並びに0.431 gのN-エチルピロリドン (成分G)と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、7.525 gのDesmodur (登録商標) XP 2599 (成分A)を添加し、再び混合した。最後に、0.0259 gのFomrez (登録商標) UL 28 (成分F)を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって20 μmの距離に保った第2のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0096。

【0136】

実施例1 (媒体) :

7.743 gのAcclaim (登録商標) 4200 (4000 g/molの数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド) (成分B)を、3.75 gのウレタンアクリレート1 (成分C)、0.15 gのCGI 909および0.015 gのニューメチレンブルー (共成分E)と60 で、並びに0.525 gのN-エチルピロリドン (成分G)と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、2.792 gのDesmodur (登録商標) XP 2599 (成分A)を添加し、再び混合した。最後に、0.0245 gのFomrez (登録商標) UL 28 (成分F)を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって20 μmの距離に保った第2のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0158。

【0137】

実施例2 (媒体) :

7.264 gのPolyether V 3970 (4800 g/molの数平均モル質量および17.2%の総エチレンオキシド画分を有する、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの三官能性グリセリン系ポリエーテル混合物) (成分B)を、3.75 gのウレタンアクリレート1 (成分C)、0.15 gのCGI 909および0.015 gのニューメチレンブルー (共成分E)と60 で、並びに0.525 gのN-エチルピロリドン (成分G)と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、3.269 gのDesmodur (登録商標) XP 2599 (成分A)を添加し、再び混合した。最後に、0.0480 gのFomrez (登録商標) UL 28 (成分F)を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって20 μmの距離に保った第2のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0120。

【0138】

実施例3 (媒体) :

7.554 gのAcclaim (登録商標) 4220 N (4000 g/molの数平均モル質量を有するエチレンオキシドキャプトポリプロピレンオキシド) (成分B)を、3.75 gのウレタンアクリレート1 (成分C)、0.15 gのCGI 909および0.015 gのニューメチレンブルー (共成分E)と60 で、並びに0.525 gのN-エチルピロリドン (成分G)と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、2.983 gのDesmodur (登録商標) XP 2599 (成分A)を添加し、再び混合した。最後に、0.0071 gのFomrez (登録商標) UL 28 (成分F)を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって20 μmの距離に保った第2のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0141。

【0139】

実施例4 (媒体) :

6.081 gのDesmophen (登録商標) 2060 BD (KOH法によって調製された2000 g/molの数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド) (成分B)を、3.75 gのウレタンアクリレート1 (成分C)、0.15 gのCGI 909および0.015 gの二

10

20

30

40

50

ニューメチレンブルー（共成分 E）と 60 で、並びに 0.525 g の N - エチルピロリドン（成分 G）と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、4.453 g の Desmodur（登録商標）XP 2599（成分 A）を添加し、再び混合した。最後に、0.0338 g の Fomrez（登録商標）UL 28（成分 F）を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって 20 μ m の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0137。

【0140】

実施例 5（媒体）：

8.628 g の Polyether L 5050（984.2 g/mol の当量および 50% の総エチレンオキシド画分を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの二官能性ポリエーテル混合物）（成分 B）を、3.75 g のウレタンアクリレート 1（成分 C）、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー（共成分 E）と 60 で、並びに 0.525 g の N - エチルピロリドン（成分 G）と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、1.906 g の Desmodur（登録商標）XP 2580（成分 A）を添加し、再び混合した。最後に、0.0255 g の Fomrez（登録商標）UL 28（成分 F）を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって 20 μ m の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0150。

【0141】

実施例 6（媒体）：

6.640 g の Acclaim（登録商標）4200（4000 g/mol の数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド）（成分 B）を、5.25 g のウレタンアクリレート 1（成分 C）、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー（共成分 E）と 60 で、並びに 0.525 g の N - エチルピロリドン（成分 G）と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、2.394 g の Desmodur（登録商標）XP 2599（成分 A）を添加し、再び混合した。最後に、0.0360 g の Fomrez（登録商標）UL 28（成分 F）を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって 20 μ m の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0205。

【0142】

実施例 7（媒体）：

6.563 g の Acclaim（登録商標）4200（4000 g/mol の数平均モル質量を有するポリプロピレンオキシド）（成分 B）を、3.75 g のウレタンアクリレート 1（成分 C）、1.50 g のポリエチレングリコール 250 モノメチルエーテル（Sigma-Aldrich（ドイツ国在）社製）、0.15 g の CGI 909 および 0.015 g のニューメチレンブルー（共成分 E）と 60 で、並びに 0.525 g の N - エチルピロリドン（成分 G）と混合し、透明溶液を得た。次いで、30 まで冷却し、2.472 g の Desmodur（登録商標）XP 2599（成分 A）を添加し、再び混合した。最後に、0.0302 g の Fomrez（登録商標）UL 28（成分 F）を添加し、再び短く混合した。続いて、得られた液状物質をガラス板上に注ぎ、それを、スプレーによって 20 μ m の距離に保った第 2 のガラス板で覆った。この試験片を室温で放置し、16 時間にわたって硬化させた。最大 n : 0.0200。

【符号の説明】

【0143】

M = ミラー

S = シャッター

SF = 空間フィルター

CL = コリメーターレンズ

/ 2 = / 2 プレート

10

20

30

40

50

PBS = 偏光感受型ビームスプリッター

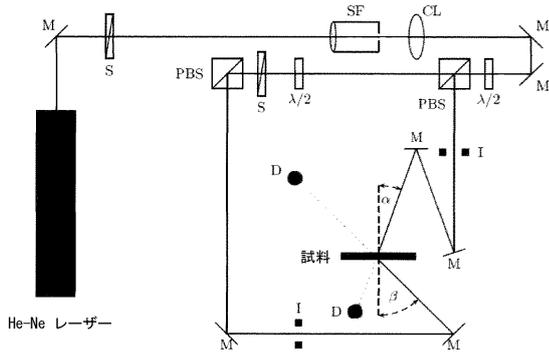
D = 検出器

I = 虹彩絞り

$\alpha = 21.8^\circ$ および $\beta = 41.8^\circ$ は、試料（媒体）の外側で測定したコヒーレント光線の入射角である。

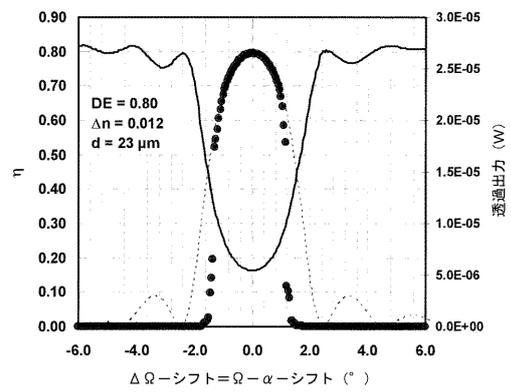
【 図 1 】

図 1 :



【 図 2 】

図 2 :



フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 マルク - シュテファン・ヴァイザー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 9 レーフェルクーゼン、ミュンツシュトラッセ 5 番

(72)発明者 トーマス・レルレ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 8 1 レーフェルクーゼン、ノイエンカンブ 6 0 番

(72)発明者 フリードリッヒ・カール・ブルーダー

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 2 クレーフェルト、エン・デ・ジープ 3 4 番

(72)発明者 トーマス・フェッケ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、テンベルホーファー・シュトラッセ 1 6 番

(72)発明者 デニス・ヘネル

ドイツ連邦共和国デー - 5 3 9 0 9 ツウルピツヒ、イン・デア・ヘーレ 2 0 番

F ターム(参考) 2H249 CA11 CA22 CA28 CA30

2K008 AA04 AA13 AA14 DD13 DD14 EE04 FF17

4J002 CK041 EH076 EN137 FD146 FD157 GT00

4J034 DA01 DB04 DB07 DG03 DG04 HA01 HA06 HC03 HC12 HC61

HC71 LA23 MA12 MA14 RA13 SA02

【 外国語明細書 】

- 1 -

TITLE OF THE INVENTION

Polyether-Based Polyurethane Formulations for the Production of Holographic Media

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to novel polyurethane compositions which are advantageous for the production of holographic media, inter alia for data storage, but also for optical applications of different types.

In the structure of holographic media, as described in US 6,743,552, information is stored in a polymer layer which substantially comprises a polymer matrix and very special polymerizable monomers present in uniform distribution therein. This matrix polymer may be polyurethane-based. It is prepared starting from isocyanate-functional materials which are crosslinked with polyols, such as polyethers or polyesters, with urethane formation.

US 6,743,552, US 6,765,061 and US 6,780,546 disclose polyether-based PU matrices for use in holographic media, which are substantially based on trifunctional polypropylene oxide (PPO) and mixtures of poly(THF) with trifunctional PPO. Some of the formulations described there contain PPO having a low molar mass ($M_n \leq 1000$ g/mol) as a mixture with poly(THF), also having molar masses up to $M_n \leq 1500$ g/mol. A very similar approach is described in JP 2008015154 A 20080124. Here, the matrix was formed from difunctional isocyanates and mixtures of poly(THF) and trifunctional PPO. Likewise, US 2003044690 A1 20030306 describes the synthesis of a PU matrix from Desmodur[®] N 3400, Desmodur[®] N 3600 or Baytec WE-180 and a trifunctional PPO based on glycerol, having an M_n of 1000. In addition, in JP 2008070464 A 20080327, polyether-based PU matrices having relatively high T_g values ($> 30^\circ\text{C}$) are used for holographic media. In WO 2008029765 A1 20080313, polyester- and polycarbonate-based polyols are used as components for polyurethane matrices for volume holograms and holographic media. WO 2005116756 A2 20051208 describes low- T_g polyurethane matrices based on a mixture of polyesters and Surfynol 440 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown,

- 2 -

USA), a polyether with alkyne diol starter for embossed holograms.

Furthermore, the patents JP 2007101743, JP 2007086234, JP 2007101881, US 20070077498 and US 20070072124 describe the use of di- and trifunctional polypropylene oxide in connection with PU matrices in the area of holographic data memories or as "volume-type holographic optical recording media". The isocyanate component used there was dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate ("H12-MDI") or a prepolymer of the abovementioned components, in some cases in the presence of 1,4-butanediol as a chain extender. Analogous formulations are disclosed in the patents JP 2007187968 and JP 2007272044 for the area of "information recording and fixation" and "high density volume holographic recording material". The patent JP 2008070464 describes an analogous formulation as matrix material for holographic data memories and "holographic recording materials and recording media". In this case, polyethylene glycol having a number average molar mass (Mn) of 600 g/mol was used as a chain extender and, in addition to "H12-MDI", hexamethylene diisocyanate was also used. A trifunctional polypropylene oxide in combination with hexamethylene diisocyanate and/or Desmodur[®] N3300 was described in the patent JP 2007279585 as matrix material for the production of "holographic recording layers" and an "optical recording medium".

However, a disadvantage of the known polyurethane-based systems, in particular for optical applications outside digital data storage, is that the achievable brightness of the holograms stored in such media is too low. The reason for this is in general that the relative difference between the refractive indices of polyurethane matrix and writing monomer is too small. On the other hand, an arbitrary variation of the matrix polymer is not possible since good compatibility of the matrix polymer with writing monomer and the further components present in the formulations must always be ensured. Furthermore, for processing reasons, it is of interest to ensure that mixing and provision of the formulations are as simple as possible to carry out.

It was therefore an object of the invention to provide novel polyurethane compositions which permit a better contrast ratio and improved brightness of the holograms without sacrifices with respect to the compatibilities of matrix polymer and writing monomer.

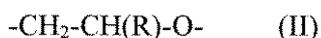
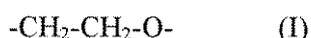
It has now surprisingly been found that the abovementioned requirements can be met if special polyether polyols are used for synthesizing the matrix polymer.

- 3 -

EMBODIMENTS OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention is a polyurethane composition comprising

- A) a polyisocyanate component;
- B) an isocyanate-reactive component comprising at least 50 % by weight, based on the total amount of B), of a polyether polyol B1) having a number average molecular weight of greater than 1000 g/mol and comprising one or more oxyalkylene units of formulae (I), (II), (III),



wherein

R is an alkyl or aryl radical, wherein said alkyl or aryl radical is optionally substituted and/or optionally interrupted by a heteroatom;

- C) a compound free of NCO groups which comprises a group that reacts under the action of actinic radiation with ethylenically unsaturated compounds via polymerization;
- D) free radical stabilizers;
- E) photoinitiators;
- F) optionally catalysts; and
- G) optionally auxiliaries and additives.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein A) comprises a polyisocyanate and/or a prepolymer based on HDI, TMDI, and/or TIN.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein A) comprises a polyisocyanate based on HDI with isocyanurate and/or iminooxadiazinedione structures or a prepolymer having an NCO functionality of from 2 to 5 and exclusively primary NCO groups.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition,

- 4 -

wherein A) has a residual content of free monomeric isocyanate of less than 0.5% by weight.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein said polyether polyol of B1) has an average OH functionality of from 1.8 to 4.0 and a number average molecular weight of from 1000 to 8500 g/mol.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein B1) comprises a polyether polyol based on propylene oxide, a random or block copolymer based on propylene oxide with a further 1-alkylene oxide having a proportion of not higher than 80 % by weight of 1-alkylene oxide, and/or a poly(trimethylene oxide).

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein said polyether polyol of B1) has a refractive index n_D^{20} of less than 1.55.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein said compound of C) has a refractive index n_D^{20} of greater than 1.55.

Another embodiment of the present invention is the above polyurethane composition, wherein C) comprises a urethane acrylate and/or a urethane methacrylate based on an aromatic isocyanate and 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate, polyalkylene oxide mono(meth)acrylate, and/or a poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylate.

Yet another embodiment of the present invention is a process for producing media for recording visual holograms comprising (1) applying the above polyurethane composition to a substrate or in a mould and (2) curing said polyurethane composition.

Yet another embodiment of the present invention is a medium for recording visual holograms produced by the above process of claim.

Yet another embodiment of the present invention is an optical element or image comprising the above medium.

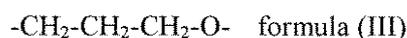
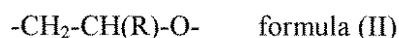
Yet another embodiment of the present invention is a method for recording a hologram comprising exposing the above medium.

- 5 -

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention therefore relates to polyurethane compositions comprising

- A) a polyisocyanate component,
- B) an isocyanate-reactive component comprising at least 50% by weight, based on the total amount of B), of polyether polyols B1) with number average molecular weights greater than 1000 g/mol, which have one or more oxyalkylene units of the formulae (I) to (III),



in which

R is an alkyl or aryl radical which may also be substituted or may be interrupted by heteroatoms (such as ether oxygens)

- C) compounds which have groups reacting under the action of actinic radiation with ethylenically unsaturated compounds with polymerization (radiation-curing groups) and are themselves free of NCO groups,
- D) free radical stabilizers
- E) photoinitiators
- F) optionally catalysts
- G) optionally auxiliaries and additives.

“Active radiation” is understood to mean electromagnetic, ionizing radiation, in particular electron beams, UV radiation and also visible light (Roche Lexikon Medizin, 4th edition; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999).

Typical polyurethane compositions comprise:

5 to 93.9999% by weight of the components B) according to the invention,

- 6 -

1 to 60% by weight of component A),

5 to 70% by weight of the component C),

0.001 to 10% by weight of photoinitiators E),

0 to 10% by weight of free radical stabilizers D),

0 to 4% by weight of catalysts F),

0 to 70% by weight of auxiliaries and additives G).

Preferably, the polyurethane compositions according to the invention comprise

15 to 82.989% by weight of the components B) according to the invention,

2 to 40% by weight of component A),

15 to 70% by weight of the component C),

0.01 to 7.5% by weight of photoinitiators E),

0.001 to 2% by weight of free radical stabilizers D),

0 to 3% by weight of catalysts F),

0 to 50% by weight of auxiliaries and additives G).

Particularly preferably, the polyurethane compositions according to the invention comprise

15 to 82.489% by weight of the components B) according to the invention,

2 to 40% by weight of component A),

15 to 50% by weight of the component C),

0.5 to 5% by weight of photoinitiators E),

0.01 to 0.5% by weight of free radical stabilizers D),

0.001 to 2% by weight of catalysts F),

0 to 35% by weight of auxiliaries and additives G).

- 7 -

Suitable compounds of the polyisocyanate component A) are all aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic di- and triisocyanates known per se to the person skilled in the art, it being unimportant whether they were obtained by means of phosgenation or by phosgene-free processes. In addition, the relatively high molecular weight secondary products (oligo- and polyisocyanates) of monomeric di- and/or triisocyanates having a urethane, urea, carbodiimide, acylurea, isocyanurate, allophanate, biuret, oxadiazinetrione, uretdione or iminooxadiazinedione structure, which secondary products are well known per se to the person skilled in the art, can also be used in each case individually or in any mixtures with one another.

For example, suitable monomeric di- or triisocyanates are butylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), trimethylhexamethylene diisocyanate (TMDI), 1,8-diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)octane, isocyanatomethyl-1,8-octane diisocyanate (TIN), 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate.

Also possible is the use of isocyanate-functional prepolymers having urethane, allophanate or biuret structures as compounds of component A), as can be obtained in a manner known well per se by reacting the abovementioned di-, tri- or polyisocyanates in excess with hydroxy- or amino-functional compounds. Any unreacted starting isocyanate can then be removed in order to obtain low-monomer products. For accelerating the prepolymer formation, use of catalysts well known to the person skilled in the art per se from polyurethane chemistry may be helpful.

Suitable hydroxy- or aminofunctional compounds for the prepolymer synthesis are typically low molecular weight short-chain, aliphatic, araliphatic or cycloaliphatic diols, triols and/or higher polyols, i.e. containing 2 to 20 carbon atoms.

Examples of diols are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentylglycol, 2-ethyl-2-butylpropanediol, trimethylpentanediol, diethyloctanediol positional isomers, 1,3-butylene glycol, cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,6-hexanediol, 1,2- and 1,4-cyclohexanediol, hydrogenated bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane), 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate.

- 8 -

Examples of suitable triols are trimethylolethane, trimethylolpropane or glycerol. Suitable higher-functional alcohols are ditrimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol or sorbitol.

Relatively high molecular weight aliphatic and cycloaliphatic polyols, such as polyester polyols, polyether polyols, polycarbonate polyols, hydroxy-functional acrylic resins, hydroxy-functional polyurethanes, hydroxy-functional epoxy resins or corresponding hybrids (cf. Römpp Lexikon Chemie [Römpp Chemistry Lexicon], pages 465-466, 10th edition 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) are also suitable.

Polyesterpolyols suitable for the prepolymer synthesis are linear polyester diols, as can be prepared in a known manner from aliphatic, cycloaliphatic or aromatic di- or polycarboxylic acids or their anhydrides, such as, for example, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic nonanedicarboxylic, decanedicarboxylic, terephthalic, isophthalic, o-phthalic, tetrahydrophthalic, hexahydrophthalic or trimellitic acid, and acid anhydrides, such as o-phthalic, trimellitic or succinic anhydride, or a mixture thereof with polyhydric alcohols, such as, for example, ethanediol, di-, tri- or tetraethylene glycol, 1,2-propanediol, di-, tri-, or tetrapropylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,4-dihydroxycyclohexane, 1,4-dimethylolcyclohexane, 1,8-octanediol, 1,10-decanediol, 1,12-dodecanediol or mixtures thereof, optionally with concomitant use of higher functional polyols, such as trimethylolpropane or glycerol. Of course, cycloaliphatic and/or aromatic di- and polyhydroxy compounds are also suitable as polyhydric alcohols for the preparation of the polyester polyols. Instead of the free polycarboxylic acid, it is also possible to use the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylates of lower alcohols or mixtures thereof for the preparation of the polyesters.

Polyester polyols also suitable for the prepolymer synthesis are homo- or copolymers of lactones, which are preferably obtained by an addition reaction of lactones or lactone mixtures, such as butyrolactone, ϵ -caprolactone and/or methyl- ϵ -caprolactone, with suitable difunctional and/or higher-functional initiator molecules, such as, for example, the low molecular weight polyhydric alcohols mentioned above as synthesis components for polyester polyols.

Polycarbonates having hydroxyl groups are also suitable as a polyhydroxy component for the prepolymer synthesis, for example those which can be prepared by reaction of diols,

- 9 -

such as 1,4-butanediol and/or 1,6-hexanediol and/or 3-methylpentanediol, with diaryl carbonates, e.g. diphenyl carbonate, dimethyl carbonate or phosgene.

Polyether polyols suitable for the prepolymer synthesis are, for example, the polyaddition products of styrene oxides, of ethylene oxide, propylene oxide, tetrahydrofuran, butylene oxide, epichlorohydrin and their mixed adducts and graft products, and the polyether polyols obtained by condensation of polyhydric alcohols or mixtures thereof and those obtained by alkoxylation of polyhydric alcohols, amines and amino alcohols. Preferred polyether polyols are poly(propylene oxides), poly(ethylene oxides) and combinations thereof in the form of random or block copolymers or poly(tetrahydrofurans) and mixtures thereof having an OH functionality of 1.5 to 6 and a number average molecular weight between 200 and 18000 g/mol, preferably having an OH functionality of 1.8 to 4.0 and a number average molecular weight of 600 to 8000 g/mol and particularly preferably having an OH functionality of 1.9 to 3.1 and a number average molecular weight of 650 to 4500 g/mol.

Suitable amines for the prepolymer synthesis are all oligomeric or polymeric, primary or secondary, di-, tri- or polyfunctional amines. For example, these may be: ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, propylenediamine, diaminocyclohexane, diaminobenzene, diaminobisphenyl, triaminobenzene, difunctional, trifunctional and higher-functional polyamines, such as, for example, the Jeffamines[®], amine-terminated polymers having number average molar masses up to 10 000 g/mol or any mixtures thereof with one another.

Preferred prepolymers are those based on the abovementioned synthesis components having urethane and/or allophanate groups with number average molecular weights of 200 to 10 000 g/mol, preferably with number average molecular weights of 500 to 8000 g/mol. Particularly preferred prepolymers are allophanates based on HDI or TMDI and di- or trifunctional polyether polyols having number average molar masses of 1000 to 8000 g/mol.

It is, if appropriate, also possible for the isocyanate component A to contain proportionate amounts of isocyanates which are partly reacted with isocyanate-reactive ethylenically unsaturated compounds. α,β -Unsaturated carboxylic acid derivatives, such as acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, maleimides, acrylamides, and vinyl ether, propenyl ether, allyl ether and compounds which contain dicyclopentadienyl units having at least

- 10 -

one group reactive towards isocyanates are preferably used here as isocyanate-reactive ethylenically unsaturated compounds. Acrylates and methacrylates having at least one isocyanate-reactive group are particularly preferred. Suitable hydroxy-functional acrylates or methacrylates are, for example, compounds such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylates, polypropylene oxide mono(meth)acrylates, polyalkylene oxide mono(meth)acrylates, poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates, such as, for example, Tone[®] M100 (Dow, USA), 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl (meth)acrylate, the hydroxy-functional mono-, di- or tetra(meth)acrylates of polyhydric alcohols, such as trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, ethoxylated, propoxylated or alkoxyated trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol and the industrial mixtures thereof. In addition, isocyanate-reactive oligmeric or polymeric unsaturated compounds containing acrylate and/or methacrylate groups, alone or in combination with the abovementioned monomeric compounds, are suitable. The proportion of isocyanates which are partly reacted with isocyanate-reactive ethylenically unsaturated compounds, based on the isocyanate component A, is 0 to 99%, preferably 0 to 50%, particularly preferably 0 to 25% and very particularly preferably 0 to 15%.

The NCO groups of the polyisocyanates of the component A) can also be completely or partly blocked with the blocking agents customary in industry. These are, for example, alcohols, lactams, oximes, malonic esters, alkyl acetoacetates, triazoles, phenols, imidazoles, pyrazoles and amines, such as, for example, butanone oxime, diisopropylamine, 1,2,4-triazole, dimethyl-1,2,4-triazole, imidazole, diethyl malonate, acetoacetates, acetone oxime, 3,5-dimethylpyrazole, ϵ -caprolactam, N-tert-butylbenzylamine, cyclopentanonecarboxyethyl ester or any mixtures of these blocking agents.

Polyisocyanates and/or prepolymers of the abovementioned type based on HDI, TMDI and/or TIN are preferably used in A).

Polyisocyanates based on HDI with isocyanurate and/or iminooxadiazinedione structures are particularly preferably used.

The use of prepolymers, preferably having NCO functionalities of 2 to 5, particularly preferably those having primary NCO groups, is likewise particularly preferred. Examples of such prepolymers are allophanates or urethanes or mixtures thereof, preferably based on HDI and/or TMDI, and polyether- and/or polyester- or polycarbonate polyols.

- 11 -

The abovementioned polyisocyanates or prepolymers preferably have residual contents of free monomeric isocyanate of less than 1% by weight, particularly preferably less than 0.5% by weight, very particularly preferably less than 0.2% by weight.

In formula (II), R is an alkyl or aryl radical which also may be substituted or may be interrupted by other atoms (such as ether oxygens). Methyl, butyl, hexyl and octyl radical and also alkyl radicals whose C chain is interrupted by ether oxygen atoms are preferred. In the case of the latter, those having one to 50 1-alkylene oxide units are particularly preferred.

The polyether polyols B1) which are essential to the invention may be homopolymers based on an initiator molecule and exclusively identical oxyalkylene repeating units. Random or block copolymers having different oxyalkylene units are also possible.

Such polyether polyols are, for example, the polyadducts of styrene oxides, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, epichlorohydrin, higher 1-alkene oxides and their mixed adducts and graft products, and the polyether polyols obtained by condensation of polyhydric alcohols or mixtures thereof and the polyether polyols obtained by alkoxylation of polyhydric alcohols, amines and amino alcohols.

These are obtainable, for example, via an addition reaction of the abovementioned cyclic ethers with NH- or OH-functional initiator molecules.

Suitable initiator compounds having Zerewitinoff-active hydrogen atoms generally have functionalities of 1 to 8. Hydrogen bonded to N, O or S is referred to as Zerewitinoff-active hydrogen (sometimes also known as "active hydrogen") if it gives methane by reaction with methylmagnesium iodide by a process discovered by Zerewitinoff. Their molar masses are 60 g/mol to 1200 g/mol. In addition to hydroxy-functional initiators, it is also possible to use amino-functional initiators. Examples of hydroxy-functional initiator compounds are methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol and higher aliphatic monools, in particular fatty alcohols, phenol, alkyl-substituted phenols, propylene glycol, ethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexanediol, pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,12-dodecanediol, glycerol, trimethylolpropane, triethanolamine, pentaerythritol, sorbitol, sucrose, hydroquinone, pyrocatechol, resorcinol, bisphenol F, bisphenol A, 1,3,5-trihydroxybenzene, methylol group-containing condensates of formaldehyde and

- 12 -

phenol or melamine or urea, and Mannich bases. Examples of initiator compounds containing amino groups are ammonia, ethanolamine, diethanolamine, isopropanolamine, diisopropanolamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, aniline, the isomers of toluene, the isomers of diaminotoluene, the isomers of diaminodiphenylmethane and products obtained in the condensation of aniline with formaldehyde to diaminodiphenylmethane and having a relatively large number of nuclei. In addition, ring-opening products from cyclic carboxylic anhydrides and polyols can also be used as initiator compounds. Examples are ring-opening products from phthalic anhydride, succinic anhydride, maleic anhydride on the one hand and ethylene glycol, diethylene glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexanediol, pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,12-dodecanediol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol on the other hand. In addition, it is also possible to use mono- or polyfunctional carboxylic acids directly as initiator compounds. It is of course also possible to use mixtures of different initiator compounds.

The polymeric alkoxyates mentioned which can be used as a catalyst are prepared in a separate reaction step by an alkylene oxide addition reaction with the abovementioned initiator compounds containing Zerewitinoff-active hydrogen atoms. Usually, an alkali metal or an alkaline earth metal hydroxide, e.g. KOH, is used as catalyst in amounts of 0.1 to 1% by weight, based on the amount to be prepared, in the preparation of the polymeric alkoxyate, the reaction mixture is, if required, dewatered in vacuo, the alkylene oxide addition reaction is carried out under an inert gas atmosphere at 100 to 170°C until an OH number of 150 to 1200 mg KOH/g is reached and then optionally adjusted to the abovementioned alkoxyate contents of 0.05 to 50 equivalent% by addition of further alkali metal or alkaline earth metal hydroxide and subsequent dewatering. Polymeric alkoxyates prepared in this manner can be stored separately under an inert gas atmosphere. They are particularly preferably used when the amount of low molecular weight initiator in the preparation of long-chain polyols is not sufficient to ensure sufficient thorough mixing of the reaction mixture at the beginning of the reaction. Furthermore, certain low molecular weight initiators tend to form sparingly soluble alkali metal or alkaline earth metal salts; in such cases, the upstream conversion of the initiator by the process described above into a polymeric alkoxyate is likewise advisable. The amount of the polymeric alkoxyate used in the process according to the invention is usually such that it corresponds to an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide concentration of 0.004 to 0.8% by weight,

- 13 -

preferably 0.004 to 0.6% by weight, based on the amount of end product according to the invention which is to be prepared. The polymeric alkoxyates can of course also be used as mixtures.

Suitable alkylene oxides are, for example, ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide or 2,3-butylene oxide and styrene oxide. Propylene oxide, ethylene oxide and 1,2-butylene oxide are preferably used. The alkylene oxides can be metered individually, as a mixture or blockwise. Products having terminal ethylene oxide blocks are characterized, for example, by increased concentrations of primary terminal groups, which impart a higher isocyanate reactivity to the systems.

A further process for the preparation of the polyols used as component B1) is effected via the use of DMC catalysts. Improved, highly active DMC catalysts which are described, for example, in US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 and WO 00/47649 are preferably used. The highly active DMC catalysts which are described in EP-A 700 949 and, in addition to a double metal cyanide compound (e.g. zinc hexacyanocobaltate(III)) and an organic complex ligand (e.g. tert-butanol), also contain a polyether having number average molecular weight greater than 500 g/mol are a typical example.

Preferably obtained alkylene oxides are ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide and mixtures thereof. The synthesis of the polyether chains by alkoxylation can be carried out, for example, only with one monomeric epoxide or randomly or blockwise with 2 or 3 different monomeric epoxides. Further information can be obtained from "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry]", English language edition, 1992, volume A21, pages 670 - 671.

Preferably used initiator compounds having active hydrogen atoms are compounds having molecular weights of 18 to 2000 g/mol and 1 to 8 hydroxyl groups. The following may be mentioned by way of example: ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butanediol, hexamethylene glycol, bisphenol A, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, sorbitol, cane sugar, degraded starch or water.

Those initiator compounds which have active hydrogen atoms and were prepared, for example, by conventional alkali catalysis from the abovementioned low molecular weight initiators and represent oligomeric alkoxylation products having molecular weights of 200

- 14 -

to 2000 g/mol are advantageously used.

The polyaddition reaction of alkylene oxides with initiator compounds having active hydrogen atoms which is catalysed by the DMC catalysts prepared by the process according to the invention is effected in general at temperatures of 20 to 200°C, preferably in the range from 40 to 180°C, particularly preferably at temperatures of 50 to 150°C. The reaction can be carried out at total pressures of 0 to 20 bar. The polyaddition reaction can be carried out in the absence of a solvent or in an inert, organic solvent, such as toluene and/or THF. The amount of solvent is usually 10 to 30% by weight, based on the amount of the polyether polyol to be prepared.

Also suitable as polyether polyols B1) are trimethylene oxides according to formula (III), which are obtainable, as described in US 2002/07043 A1 and 2002/10374 A1, by acid-catalysed polycondensation of 1,3-propanediol or, as in J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed. 28 (1985), p. 444-449, by ring-opening polymerization of cyclic ethers.

In B1), compounds of the same type or mixtures of a plurality of different compounds, which in each case have the required structural feature, can be used.

Preferred polyether polyols B1) which are essential to the invention are those of the abovementioned type exclusively based on propylene oxide or random or block copolymers based on propylene oxide with further 1-alkylene oxides, the proportion of 1-alkylene oxide being not higher than 80% by weight. In addition, poly(trimethylene oxides) according to formula (III) and mixtures of the polyols mentioned as being preferred are preferred. Polypropylene oxide homopolymers and random or block copolymers which have oxyethylene, oxypropylene and/or oxybutylene units are particularly preferred, the proportion of the oxypropylene units, based on the total amount of all oxyethylene, oxypropylene and oxybutylene units, accounting for at least 20% by weight, preferably at least 45% by weight. Here, oxypropylene and oxybutylene comprises all respective linear and branched C3- and C4-isomers.

Such polyether polyols B1) of the abovementioned type preferably have average OH functionalities of 1.5 to 6 and number average molecular weights of 1000 to 18 500 g/mol, particularly preferably OH functionalities of 1.8 to 4.0 and number average molecular weights of 1000 to 8500 g/mol and very particularly preferably OH functionalities of 1.9 to 3.1 and number average molecular weights of 1000 to 6500 g/mol.

- 15 -

Such polyether polyols B1) of the abovementioned type preferably have a refractive index $n_D^{20} < 1.55$, particularly preferably < 1.50 and very particularly preferably < 1.47 .

As further constituents of the isocyanate-reactive component B), all OH- and/or NH-functional compounds known to the person skilled in the art can be used as B2). These are in particular di- and higher-functional polyether polyols, which do not obey the formulae (I) to (III), polyester polyols, polycarbonate polyols, homo- or copolymers of lactones, hydroxy- or aminefunctional polyacrylic resins and polyamines, such as, for example, the Jeffamines[®] or other amine-terminated polymers and (block) copolymers or mixtures thereof.

If mixtures of B1) and B2) are used in B), preferably at least 80% by weight of B1) and not more than 20% by weight of B2), particularly preferably at least 99% by weight of B1) and not more than 1% by weight of B2) and very particularly preferably 100% by weight of B1) are used.

Preferably, compounds having a refractive index $n_D^{20} > 1.55$, particularly preferably > 1.58 , are used in C).

In component C), compounds such as α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives, such as acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, maleimides, acrylamides, and furthermore vinyl ether, propenyl ether, allyl ether and compounds containing dicyclopentadienyl units and olefinically unsaturated compounds, such as, for example, styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, olefins, such as, for example, 1-octene and/or 1-decene, vinyl esters, (meth)acrylonitrile, (meth)acrylamide, methacrylic acid and acrylic acid can be used. Acrylates and methacrylates are preferred.

In general, esters of acrylic acid or methacrylic acid are designated as acrylates or methacrylates. Examples of acrylates and methacrylates which can be used are methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethoxyethyl acrylate, ethoxyethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, hexyl acrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, butoxyethyl acrylate, butoxyethyl methacrylate, lauryl acrylate, lauryl methacrylate, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, phenyl acrylate, phenyl methacrylate, p-chlorophenyl acrylate, p-chlorophenyl methacrylate, p-bromophenyl acrylate, p-bromophenyl methacrylate, 2,4,6-trichlorophenyl acrylate, 2,4,6-trichlorophenyl

- 16 -

methacrylate, 2,4,6-tribromophenyl acrylate, 2,4,6-tribromophenyl methacrylate, pentachlorophenyl acrylate, pentachlorophenyl methacrylate, pentabromophenyl acrylate, pentabromophenyl methacrylate, pentabromobenzyl acrylate, pentabromobenzyl methacrylate, phenoxyethyl acrylate, phenoxyethyl methacrylate, phenoxyethoxyethyl acrylate, phenoxyethoxyethyl methacrylate, 2-naphthyl acrylate, 2-naphthyl methacrylate, 1,4-bis(2-thionaphthyl)-2-butyl acrylate, 1,4-bis(2-thionaphthyl)-2-butyl methacrylate, propane-2,2-diylbis[(2,6-dibromo-4,1-phenylene)oxy(2-{[3,3,3-tris(4-chlorophenyl)propanoyl]oxy})propane-3,1-diyl]oxyethane-2,1-diyl] diacrylate, bisphenol A diacrylate, bisphenol A dimethacrylate, tetrabromobisphenol A diacrylate, tetrabromobisphenol A dimethacrylate and the ethoxylated analogue compounds thereof, N-carbazolyl acrylates, to mention only a selection of acrylates and methacrylates which can be used.

Of course, urethane acrylates can also be used as component C). Urethane acrylates are understood as meaning compounds having at least one acrylic ester group which additionally have at least one urethane bond. It is known that such compounds can be obtained by reacting a hydroxy-functional acrylate with an isocyanate-functional compound.

Examples of isocyanates which can be used for this purpose are aromatic, araliphatic, aliphatic and cycloaliphatic di-, tri- or polyisocyanates. It is also possible to use mixtures of such di-, tri- or polyisocyanates. Examples of suitable di-, tri- or polyisocyanates are butylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), 1,8-diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)octane, 2,2,4- and/or 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes and mixtures thereof having any desired isomer content, isocyanatomethyl-1,8-octane diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, the isomeric cyclohexanedimethylene diisocyanates, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 2,4'- or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, triphenylmethane 4,4',4''-triisocyanate and tris(p-isocyanatophenyl) thiophosphate or derivatives thereof having a urethane, urea, carbodiimide, acylurea, isocyanurate, allophanate, biuret, oxadiazinetrione, uretdione or iminooxadiazinedione structure and mixtures thereof. Aromatic or araliphatic di-, tri- or polyisocyanates are preferred.

Suitable hydroxyfunctional acrylates or methacrylates for the preparation of urethane

- 17 -

acrylates are, for example, compounds such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylates, polypropylene oxide mono(meth)acrylates, polyalkylene oxide mono(meth)acrylates, poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates, such as, for example, Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, Germany), 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate, the hydroxyfunctional mono-, di- or tetraacrylates of polyhydric alcohols, such as trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, ethoxylated, propoxylated or alkoxyated trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol or industrial mixtures thereof. 2-Hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate and poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates are preferred. In addition, as isocyanate-reactive oligomeric or polymeric unsaturated compounds containing acrylate and/or methacrylate groups, alone or in combination with the abovementioned monomeric compounds, are suitable. It is also possible to use the epoxy(meth)acrylates known per se, containing hydroxyl groups and having OH contents of 20 to 300 mg KOH/g or polyurethane (meth)acrylates containing hydroxyl groups and having OH contents of 20 to 300 mg KOH/g or acrylated polyacrylates having OH contents of 20 to 300 mg KOH/g and mixtures thereof with one another and mixtures with unsaturated polyesters containing hydroxyl groups and mixtures with polyester (meth)acrylates or mixtures of unsaturated polyesters containing hydroxyl groups with polyester (meth)acrylates. Epoxyacrylates containing hydroxyl groups and having a defined hydroxy-functionality are preferred. Epoxy(meth)acrylates containing hydroxyl groups are based in particular on reaction products of acrylic acid and/or methacrylic acid with epoxides (glycidyl compounds) of monomeric, oligomeric or polymeric bisphenol A, bisphenol F, hexanediol and/or butanediol or the ethoxylated and/or propoxylated derivatives thereof. Epoxyacrylates having a defined functionality, as can be obtained from the known reaction of acrylic acid and/or methacrylic acid and glycidyl (meth)acrylate, are furthermore preferred.

(Meth)acrylates and/or urethane (meth)acrylates are preferably used, particularly preferably (meth)acrylates and/or urethane (meth)acrylates which have at least one aromatic structural unit.

Compounds particularly preferably to be used as component C are urethane acrylates and urethane methacrylates based on aromatic isocyanates and 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate,

- 18 -

polypropylene oxide mono(meth)acrylate, polyalkylene oxide mono(meth)acrylate and poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates.

In a very particularly preferred embodiment, the adducts of aromatic triisocyanates (very particularly preferably tris(4-phenylisocyanato) thiophosphate or trimers of aromatic diisocyanates, such as toluene diisocyanate) with hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate are used as component C. In a further very particularly preferred embodiment, adducts of 3-thiomethylphenyl isocyanate with hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate or 4-hydroxybutyl acrylate are used as component C.

Examples of vinylaromatics are styrene, halogenated derivatives of styrene, such as, for example, 2-chlorostyrene, 3-chlorostyrene, 4-chlorostyrene, 2-bromostyrene, 3-bromostyrene, 4-bromostyrene, p-(chloromethyl)styrene, p-(bromomethyl)styrene or 1-vinylnaphthalene, 2-vinylnaphthalene, 2-vinylnanthracene, 9-vinylnanthracene, 9-vinylcarbazole or difunctional compounds, such as divinylbenzene.

Suitable compounds of component D) are, for example, inhibitors and antioxidants, as described, for example, in "Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), 4th edition, volume XIV/1, page 433 et seq., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. Suitable classes of substances are, for example, phenols, such as, for example, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, cresols, hydroquinones, benzyl alcohols, such as, for example, benzhydrol, optionally also quinones, such as, for example, 2,5-di-*tert*-butylquinone, optionally also aromatic amines, such as diisopropylamine or phenothiazine.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, phenothiazine, p-methoxyphenol, 2-methoxy-p-hydroquinone and benzhydrol are preferred.

One or more photoinitiators are used as component E). These are usually initiators which can be activated by actinic radiation and initiate polymerization of the corresponding polymerizable groups. Photoinitiators are commercially sold compounds known per se, a distinction being made between monomolecular (type I) and bimolecular (type II) initiators. Furthermore, depending on the chemical nature, these initiators are used for the free radical, the anionic (or), the cationic (or mixed) forms of the abovementioned polymerizations.

(Type I) systems for free radical photopolymerization are, for example, aromatic ketone

- 19 -

compounds, e.g. benzophenones, in combination with tertiary amines, alkylbenzophenones, 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone (Michler's ketone), anthrone and halogenated benzophenones or mixtures of said types. (Type II) initiators, such as benzoin and its derivatives, benzil ketals, acylphosphine oxides, e.g. 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, bisacylphosphine oxide, phenylglyoxylic esters, camphorquinone, alpha-aminoalkylphenone, alpha,alpha-dialkoxyacetophenone, 1-[4-(phenylthio)phenyl]octane-1,2-dione 2-(O-benzoyloxime) and alpha-hydroxyalkylphenone are furthermore suitable. The photoinitiator systems described in EP-A 0223587 and consisting of a mixture of an ammonium arylborate and one or more dyes can also be used as a photoinitiator. For example, tetrabutylammonium triphenylhexylborate, tetrabutylammonium tris-(3-fluorophenyl)hexylborate and tetrabutylammonium tris(3-chloro-4-methylphenyl)hexylborate are suitable as ammonium arylborate. Suitable dyes are, for example, new methylene blue, thionine, basic yellow, pinacynol chloride, rhodamine 6G, galloxyaniline, ethyl violet, Victoria Blue R, Celestine Blue, quinaldine red, crystal violet, brilliant green, Astrazon Orange G, Darrow Red, pyronine Y, Basic Red 29, pyrillium I, cyanine and methylene blue, Azure A (Cunningham et al., RadTech '98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998).

The photoinitiators used for the anionic polymerization are as a rule (type I) systems and are derived from transition metal complexes of the first row. Chromium salts, such as, for example, $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ (Kutal et al., *Macromolecules* 1991, 24, 6872) or ferrocenyl compounds (Yamaguchi et al., *Macromolecules* 2000, 33, 1152) are known here. A further possibility of the anionic polymerization consists in the use of dyes, such as crystal violet leukonitrile or malachite green leukonitrile, which can polymerize cyanoacrylates by photolytic decomposition (Neckers et al. *Macromolecules* 2000, 33, 7761). However, the chromophore is incorporated into the polymer so that the resulting polymers are coloured through.

The photoinitiators used for the cationic polymerization substantially comprise three classes: aryldiazonium salts, onium salts (here in particular: iodonium, sulphonium and selenonium salts) and organometallic compounds. Under irradiation, both in the presence and the absence of a hydrogen donor, phenyldiazonium salts can produce a cation that initiates the polymerization. The efficiency of the total system is determined by the nature of the counterion used for the diazonium compound. Here, the slightly reactive but very

- 20 -

expensive SbF_6^- , AsF_6^- or PF_6^- is preferred. For use in coating thin films, these compounds are as a rule not very suitable since the surface quality is reduced (pinholes) by the nitrogen liberated after the exposure to light (Li et al., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139). Very widely used and also commercially available in all kinds of forms are onium salts, especially sulphonium and iodonium salts. The photochemistry of these compounds has long been investigated. The iodonium salts first decompose homolytically after excitation and thus produce a free radical and free radical cation which is stabilized by H abstraction, liberates a proton and then initiates the cationic polymerization (Dektar et al., *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). This mechanism enables the use of iodonium salts also for free radical photopolymerization. The choice of the counterion is once again of considerable importance here; very expensive SbF_6^- , AsF_6^- or PF_6^- are likewise preferred. Otherwise, in this structure class, the choice of the substitution of the aromatic is completely free and is substantially determined by the availability of suitable starting building blocks for the synthesis. The sulphonium salts are compounds which decompose according to Norrish(II) (Crivello et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). In the case of the sulphonium salts, too, the choice of the counterion is of critical importance, which manifests itself substantially in the curing rate of the polymers. The best results are obtained as a rule with SbF_6^- salts. Since the self-absorption of iodonium and sulphonium salts is $<300\text{nm}$, these compounds must be appropriately sensitized for the photopolymerization with near UV or short-wave visible light. This is possible by the use of aromatics having a higher absorption, such as, for example, anthracene and derivatives (Gu et al., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) or phenothiazine or derivatives thereof (Hua et al, *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494).

It may be advantageous also to use mixtures of these compounds. Depending on the radiation source used for the curing, the type and concentration of photoinitiator must be adapted in a manner known to the person skilled in the art. The abovementioned adjustment with regard to the photopolymerization is easily possible for a person skilled in the art in the form of routine experiments within the below-mentioned quantity ranges of the components and the respectively available, in particular the preferred synthesis components.

Preferred photoinitiators E) are mixtures of tetrabutylammonium tetrahexylborate, tetrabutylammonium triphenylhexylborate, tetrabutylammonium tris(3-

- 21 -

fluorophenyl)hexylborate and tetrabutylammonium tris(3-chloro-4-methylphenyl)hexylborate with dyes, such as, for example, Astrazon Orange G, methylene blue, new methylene blue, azure A, pyrrillium I, safranin O, cyanine, gallocyanine, brilliant green, crystal violet, ethyl violet and thionine.

Optionally, one or more catalysts may be used as compounds of component F). These are catalysts for accelerating the urethane formation. Known catalysts for this purpose are, for example, tin octanoate, zinc octanoate, dibutyltin dilaurate, dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannane, dimethyltin dicarboxylate, zirconium bis(ethylhexanoate), zirconium acetylacetonate or tertiary amines, such as, for example, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, diazabicyclononane, diazabicycloundecane, 1,1,3,3-tetramethylguanidine, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-1-methyl-2H-pyrimido(1,2-a)pyrimidine.

Dibutyltin dilaurate, dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannane, dimethyltin dicarboxylate, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, diazabicyclononane, diazabicycloundecane, 1,1,3,3-tetramethylguanidine, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-1-methyl-2H-pyrimido(1,2-a)pyrimidine are preferred.

Of course, further additives G) can optionally be used. These may be, for example, additives customary in the area of coating technology, such as solvents, plasticizers, levelling agents or adhesion promoters. Plasticizers used are preferably liquids having good dissolution properties, low volatility and a high boiling point. It may also be advantageous simultaneously to use a plurality of additives of one type. Of course, it may also be advantageous to use a plurality of additives of a plurality of types.

With the polyurethane compositions according to the invention, holograms for optical applications in the entire visible range and in the near UV range (300 – 800 nm) can be produced by appropriate exposure processes. Visual holograms comprise all holograms which can be recorded by methods known to the person skilled in the art, including, inter alia, in-line (Gabor) holograms, off-axis holograms, full-aperture transfer holograms, whitelight transmission holograms (“rainbow holograms”), Denisyuk holograms, off-axis reflection holograms, edge-lit holograms and holographic stereograms; reflection holograms, Denisyuk holograms and transmission holograms are preferred. Optical elements, such as lenses, mirrors, deflection mirrors, filters, diffusion screens, diffraction elements, light guides, waveguides, projection screens and/or masks have are preferred. Frequently, these optical elements show frequency selectivity depending on how the

- 22 -

holograms were exposed to light and which dimensions the hologram has. The polyurethane compositions described are particularly advantageous because, during their use, a high refractive index contrast $\Delta n \geq 0.011$ is achievable, which is not achieved with the formulations described in the prior art.

- i In addition, holographic images or diagrams can also be produced by means of the polyurethane compositions according to the invention, such as, for example, for personal portraits, biometric representations in security documents or generally of images or image structures for advertising, security labels, trademark protection, trademark branding, labels, design elements, decorations, illustrations, multi-journey tickets, images and the like, and
- j images which can represent digital data, inter alia also in combination with the products described above. Holographic images may give the impression of a three-dimensional image but they may also represent image sequences, short films or a number of different objects, depending on the angle from which they are illuminated, the light source (including moving light source) with which they are illuminated, etc. Owing to these
- i varied design possibilities, holograms, in particular volume holograms, are an attractive solution for the abovementioned application.

- The present invention therefore further relates to the use of the media according to the invention for recording visual holograms, for producing optical elements, images, diagrams, and a method for recording holograms using the polyurethane compositions
- i according to the invention, and the media or holographic films obtainable therefrom.

The process according to the invention for the production of holographic media for recording visual holograms is preferably carried out in such a way that the synthesis components of the polyurethane compositions according to the invention, with the exception of component A), are homogeneously mixed with one another and component A) is admixed only immediately before application to the substrate or in the mould.

- All methods and apparatuses known per se to the person skilled in the art from mixing technology, such as, for example, stirred tanks or both dynamic and static mixers, can be used for mixing. However, apparatuses without dead spaces or with only small dead spaces are preferred. Furthermore, preferred methods are those in which the mixing is effected
- i within a very short time and with very thorough mixing of the two components to be mixed. In particular, dynamic mixers are suitable for this purpose, especially those in which the components come into contact with one another only in the mixer.

- 23 -

The temperatures during the procedure are 0 to 100°C, preferably 10 to 80°C, particularly preferably 20 to 60°C.

If necessary, degassing of the individual components or the entire mixture can also be carried out under reduced pressure of, for example, 1 mbar. Degassing, in particular after addition of component A), is preferred in order to prevent bubble formation by residual gasses in the media obtainable.

Prior to admixing of component A), the mixtures can be stored as a storage-stable intermediate, if required over several months.

After the admixing of component A) of the polyurethane compositions according to the invention, a clear, liquid formulation is obtained which, depending on composition, cures at room temperature within a few seconds to a few hours.

The ratio and the type and reactivity of the synthesis components of the polyurethane compositions is preferably adjusted so that the curing after admixing of component A) at room temperature begins within minutes to one hour. In a preferred embodiment, the curing is accelerated by heating after the admixing to temperatures between 30 and 180°C, preferably 40 to 120°C, particularly preferably 50 to 100°C.

The abovementioned adjustment with regard to the curing behaviour is easily possible easily in the form of routine experiments within the abovementioned quantity range of the components and the synthesis components available for selection in each case, in particular the preferred synthesis components.

Immediately after complete mixing of all components, the polyurethane compositions according to the invention have viscosities at 25°C of typically 10 to 100 000 mPa.s, preferably 100 to 20 000 mPa.s, particularly preferably 200 to 10 000 mPa.s, especially preferably 500 to 5000 mPa.s, so that, even in solvent-free form, they have very good processing properties. In solution with suitable solvents, viscosities at 25°C below 10 000 mPa.s, preferably below 2000 mPa.s, particularly preferably below 500 mPa.s, can be established.

Polyurethane compositions of the abovementioned type which cure in an amount of 15 g and with a catalyst content of 0.004% by weight at 25°C in less than 4 hours or at a catalyst content of 0.02% in less than 10 minutes at 25°C have proved to be advantageous.

- 24 -

For application to a substrate or into a mould, all respective customary methods known to the person skilled in the art are suitable, such as, in particular, knife coating, pouring, printing, screen printing, spraying or inkjet printing.

All the references described above are incorporated by reference in its entirety for all useful purposes.

While there is shown and described certain specific structures embodying the invention, it will be manifest to those skilled in the art that various modifications and rearrangements of the parts may be made without departing from the spirit and scope of the underlying inventive concept and that the same is not limited to the particular forms herein shown and described.

EXAMPLES

The following examples are mentioned for explaining the photopolymers according to the invention but are not to be understood as being limiting. Unless noted otherwise, all stated percentages are percentages by weight.

Desmodur[®] XP 2410 is an experimental product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany, hexane diisocyanate-based polyisocyanate, proportion of iminooxadiazinedione at least 30%, NCO content: 23.5%

Desmodur[®] XP 2599 is an experimental product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany, full allophanate of hexane diisocyanate on Acclaim 4200, NCO content: 5.6 – 6.4%

Desmodur[®] XP 2580 is an experimental product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany, aliphatic polyisocyanate based on hexane diisocyanate, NCO content about 20%

Terathane[®] 1000 is a commercial product of BASF SE, Ludwigshafen, Germany (poly-THF having number average molar masses of 1000 g/mol).

Polyol 2 is a difunctional poly(ϵ -caprolactone)polyol (number average molar mass about 650 g/mol).

All other polyols are commercial products of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen,

- 25 -

Germany and their composition is described by name in the examples.

Fomrez[®] UL28: urethanization catalyst, dimethylbis[(1-oxoneodecl)oxy]stannane, commercial product of Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA (used as 10% strength solution in N-ethylpyrrolidone).

CGI 909 is an experimental product sold in 2008 by Ciba Inc., Basle, Switzerland.

Measurement of diffraction efficiency DE and refractive index contrast Δn :

The media according to the invention and comparative media produced in the experimental part were tested by means of a measuring arrangement according to Figure 1 with regard to their holographic properties:

Figure 1: Geometry of a holographic media tester at $\lambda = 633$ nm (He-Ne laser) for writing a reflection hologram: M = mirror, S = shutter, SF = spatial filter, CL = collimator lens, $\lambda/2 = \lambda/2$ plate, PBS = polarization-sensitive beam splitter, D = detector, I = iris diaphragm, $\alpha = 21.8^\circ$ and $\beta = 41.8^\circ$ are the angles of incidence of the coherent beams measured outside the sample (the medium).

The beam of an He-Ne laser (emission wavelength 633 nm) was converted with the aid of the spatial filter (SF) and together with the collimation lens (CL) into a parallel homogeneous beam. The final cross sections of the signal and reference beam are established by the iris diaphragms (I). The diameter of the iris diaphragm opening is 4 mm. The polarization-dependent beam splitters (PBS) split the laser beam into two coherent equally polarized beams. By the $\lambda/2$ plates, the power of the reference beam was adjusted of 0.5 mW and the power of the signal beam to 0.65 mW. The powers were determined using the semiconductor detectors (D) with sample removed. The angle of incidence (α) of the reference beam is 21.8° and the angle of incidence (β) of the signal beam is 41.8° . At the location of the sample (medium), the interference field of the two overlapping beams produced a grating of light and dark strips which are perpendicular to the angle bisectors of the two beams incident on the sample (reflection hologram). The strip spacing in the medium is ~ 225 nm (refractive index of the medium assumed to be ~ 1.49).

Holograms were written into the medium in the following manner:

Both shutters (S) are opened for the exposure time t . Thereafter, with shutters (S) closed,

- 26 -

the medium was allowed a time of 5 minutes for diffusion of the still unpolymerized writing monomers. The holograms written were now read in the following manner. The shutter of the signal beam remained closed. The shutter of the reference beam was opened. The iris diaphragm of the reference beam was closed to a diameter of <1 mm. This ensured that the beam was always completely in the previously written hologram for all angles (Ω) of rotation of the medium. The turntable, under computer control, converted the angle range from $\Omega = 0^\circ$ to $\Omega = 20^\circ$ with an angle step width of 0.05° . At each angle approached, the powers of the beam transmitted in the zeroth order were measured by means of the corresponding detector D and the powers of the beam diffracted in the first order were measured by means of the detector D. The diffraction efficiency η was obtained at each angle Ω approached as the quotient of:

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

P_D is the power in the detector of the diffracted beam and P_T is the power in the detector of the transmitted beam.

By means of the method described above, the Bragg curve (it describes the diffraction efficiency η as a function of the angle Ω of rotation of the written hologram) was measured and was stored in a computer. In addition, the intensity transmitted in the zeroth order was also plotted against the angle Ω of rotation and stored in a computer.

The maximum diffraction efficiency ($DE = \eta_{\max}$) of the hologram, i.e. its peak value, was determined. It may have been necessary for this purpose to change the position of the detector of the diffracted beam in order to determine this maximum value.

The refractive index contrast Δn and the thickness d of the photopolymer layer were now determined by means of the coupled wave theory (cf.: H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9, page 2909 – page 2947) from the measured Bragg curve and the variation of the transmitted intensity as a function of angle. The method is described below:

According to Kogelnik, the following is true for the Bragg curve $\eta/(\Omega)$ of a reflection hologram:

- 27 -

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1 - (\chi/\Phi)^2}{\sinh^2\left(\sqrt{\Phi^2 - \chi^2}\right)}}$$

with:

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}} \\ \chi &= \Delta\theta \cdot \frac{2\pi \cdot \sin(\alpha' - \psi)}{\Lambda \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)} \cdot \frac{d}{2} \\ \psi &= \frac{\beta' - \alpha'}{2} \\ \Lambda &= \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi - \alpha')} \\ n \cdot \sin(\alpha') &= \sin(\alpha), \quad n \cdot \sin(\beta') = \sin(\beta) \\ \Delta\theta &= -\Delta\Omega \cdot \sqrt{\frac{1 - \sin^2(\alpha)}{n^2 - \sin^2(\alpha)}}\end{aligned}$$

Φ is the grating thickness, χ is the detuning parameter and Ψ is the angle of tilt of the refractive index grating which was written. α' and β' correspond to the angles α and β during writing of the hologram, but in the medium. $\Delta\theta$ is the angle detuning measured in the medium, i.e. the deviation from the angle α' . $\Delta\Omega$ is the angle detuning measured outside the medium, i.e. the deviation from the angle α . n is the average refractive index of the photopolymer and was set at 1.504.

The maximum diffraction efficiency ($DE = \eta_{\max}$) is then obtained for $\chi = 0$, i.e. $\Delta\Omega = 0$, as:

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

The measured data of the diffraction efficiency, the theoretical Bragg curve and the transmitted intensity are shown in Figure 2 plotted against the centred angle of rotation Ω - α shift. Since, owing to the geometric shrinkage and the change in the average refractive index during the photopolymerization, the angle at which DE is measured differs from α , the x axis is centred around this shift. The shift is typically 0° to 2° .

Since DE is known, the shape of the theoretical Bragg curve according to Kogelnik is

- 28 -

determined only by the thickness d of the photopolymer layer. Δn is subsequently corrected via DE for a given thickness d so that measurement and theory of DE always agree. d is now adapted until the angle positions of the first secondary minima of the theoretical Bragg curve agree with the angle positions of the first secondary maxima of the transmitted intensity and additionally the full width at half maximum (FWHM) for the theoretical Bragg curve and the transmission intensity agree.

Since the direction in which a reflection hologram concomitantly rotates on reconstruction by means of an Ω scan, but the detector for the diffracted light can detect only a finite angle range, the Bragg curve of broad holograms (small d) is not completely detected in an Ω scan, but only the central region, with suitable detector positioning. That shape of the transmitted intensity which is complementary to the Bragg curve is therefore additionally used for adapting the layer thickness d .

Figure 2: Plot of the Bragg curve η according to Kogelnik (dashed line), of the measured diffraction efficiency (solid circles) and of the transmitted power (black solid line) against the angle detuning $\Delta\Omega$. Since, owing to the geometric shrinkage and the change in the average refractive index during the photopolymerization, the angle at which DE is measured differs from α , the x axis is centred around this shift. The shift is typically 0° to 2° .

For a formulation, this procedure was possibly repeated several times for different exposure times t on different media in order to determine the energy dose of the incident laser beam at which DE reaches the saturation value during writing of the hologram. The average energy dose E is obtained as follows:

$$E \text{ (mJ/cm}^2\text{)} = \frac{2 \cdot [0.50 \text{ mW} + 0.67 \text{ mW}] \cdot t \text{ (s)}}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

The powers of the part-beams were adapted so that the same power density is achieved in the medium at the angles α and β used.

Preparation of polyol 1:

0.18 g of zinc octanoate, 374.8 g of ϵ -caprolactone and 374.8 g of a difunctional polytetrahydrofuran polyether polyol (Terathane[®] 1000, equivalent weight 500 g/mol of OH) were initially introduced into a 1 l flask and heated to 120°C and kept at this

- 29 -

temperature until the solids content (proportion of nonvolatile constituents) was 99.5% by weight or more. Thereafter, cooling was effected and the product was obtained as a waxy solid.

Preparation of the urethane acrylate 1:

0.1 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.05 g of dibutyltin dilaurate (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany) and 213.07 g of a 27% strength solution of tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphate in ethyl acetate (Desmodur[®] RFE, product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany) were initially introduced into a 500 ml round-bottomed flask and heated to 60°C. Thereafter, 42.37 g of 2-hydroxyethyl acrylate were added dropwise and the mixture was still kept at 60°C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, cooling was effected and the ethyl acetate was completely removed in vacuo. The product was obtained as a semicrystalline solid.

For the production of the holographic media, the component C, the component D (which can already be predissolved in the component C) and optionally the component G are dissolved in the component B, if required at 60°C, after which 20 µm glass beads (e.g. from Whitehouse Scientific Ltd, Waverton, Chester, CH3 7PB, United Kingdom) are added and thoroughly mixed. Thereafter, the component E in pure form or in dilute solution in NEP is weighed in in the dark or under suitable lighting and mixed again for 1 minute. Heating is optionally effected to 60°C in a drying oven for not more than 10 minutes. Component A is then added and mixing is effected again for 1 minute. Subsequently, a solution of the component F is added and mixing is effected again for 1 minute. The mixture obtained is degassed with stirring at < 1 mbar for not more than 30 seconds, after which it is distributed over 50 × 75 mm glass plates and these are each covered with a further glass plate. The curing of the PU formulation takes place under weights of 15 kg over several hours (usually overnight). In some cases, the media are postcured in light-tight packaging for a further 2 hours at 60°C. The thickness d of the photopolymer layer is 20 µm, resulting from the diameter of the glass spheres used. Since different formulations having different starting viscosity and different curing rate of the matrix lead to layer thicknesses d of the photopolymer layer which are not always the same, d is determined separately from the characteristics of the written holograms for each sample.

- 30 -

Comparative example 1 (medium):

8.89 g of the polyol 1 prepared as described above (comparison for component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 1.647 g of Desmodur[®] XP 2410 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.009 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours.

Maximum Δn: 0.0101.

Comparative example 2 (medium):

6.117 g of polyol 2 (comparison for component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 4.418 g of Baytec[®] WE 180 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.030 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn: 0.0063.

Comparative example 3 (medium):

7.342 g of Terathane 1000 (comparison for component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 3.193 g of Desmodur[®] XP 2580 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.030 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn: 0.0106.

- 31 -

Comparative example 4 (medium):

7.726 g of Acclaim[®] 1000 (polypropylene oxide having a number average molar mass of 1000 g/mol) (comparison for component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 2.809 g of Desmodur[®] XP 2410 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0309 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 µm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0065.

Comparative example 5 (medium):

1.129 g of polyether L800 (polypropylene oxide having a number average molar mass of 200 g/mol) (comparison for component B) were mixed with 3.081 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.12 g of CGI 909 and 0.012 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.431 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 7.525 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0259 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 µm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0096.

Example 1 (medium):

7.743 g of Acclaim[®] 4200 (polypropylene oxide of number average molar mass of 4000 g/mol) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 2.792 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) was added and mixing was effected again. Finally, 0.0245 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate

- 32 -

which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0158.

Example 2 (medium):

7.264 g of Polyether V 3970 (trifunctional glycerine-based polyether mixture of ethylene oxide and propylene oxide with a total ethylene oxide fraction of 17.2% of number average molar mass of 4800 g/mol) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 3.269 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0480 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0120.

Example 3 (medium):

7.554 g of Acclaim[®] 4220 N (ethylene oxide-capped polypropylene oxide of number average molar mass of 4000 g/mol) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 2.983 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) was added and mixing was effected again. Finally, 0.0071 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0141.

Example 4 (medium):

6.081 g of Desmophen[®] 2060 BD (polypropylene oxide of number average molar mass of 2000 g/mol, prepared via the KOH process) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that

- 33 -

a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 4.453 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0338 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0137.

Example 5 (medium):

8.628 g of Polyether L 5050 (difunctional polyether mixture of ethylene oxide and propylene oxide with a total ethylene oxide fraction of 50% of the equivalent weight of 984.2 g/mol) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate I (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 1.906 g of Desmodur[®] XP 2580 (component A) was added and mixing was effected again. Finally, 0.0255 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0150.

Example 6 (medium):

6.640 g of Acclaim[®] 4200 (polypropylene oxide having a number average molar mass of 4000 g/mol) (component B) were mixed with 5.25 g of urethane acrylate I (component C), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 2.394 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0360 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 μm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0205.

Example 7 (medium):

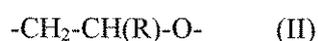
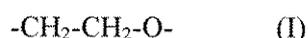
- 34 -

6.563 g of Acclaim[®] 4200 (polypropylene oxide having a number average molar mass of 4000 g/mol) (component B) were mixed with 3.75 g of urethane acrylate 1 (component C), 1.50 g of polyethylene glycol 250 monomethyl ether (from Sigma-Aldrich, Germany), 0.15 g of CGI 909 and 0.015 g of new methylene blue (together component E) at 60°C and 0.525 g of N-ethylpyrrolidone (component G) so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30°C was effected, 2.472 g of Desmodur[®] XP 2599 (component A) were added and mixing was effected again. Finally, 0.0302 g of Fomrez[®] UL 28 (component F) was added and mixing was effected briefly again. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20 µm by spacers. This test specimen was left at room temperature and cured over 16 hours. Maximum Δn : 0.0200.

- 35 -

CLAIMS

1. A polyurethane composition comprising
- A) a polyisocyanate component;
 - B) an isocyanate-reactive component comprising at least 50 % by weight, based on the total amount of B), of a polyether polyol B1) having a number average molecular weight of greater than 1000 g/mol and comprising one or more oxyalkylene units of formulae (I), (II), (III),



wherein

R is an alkyl or aryl radical, wherein said alkyl or aryl radical is optionally substituted and/or optionally interrupted by a heteroatom;

- C) a compound free of NCO groups which comprises a group that reacts under the action of actinic radiation with ethylenically unsaturated compounds via polymerization;
 - D) free radical stabilizers;
 - E) photoinitiators;
 - F) optionally catalysts; and
 - G) optionally auxiliaries and additives.
2. The polyurethane composition of claim 1, wherein A) comprises a polyisocyanate and/or a prepolymer based on HDI, TMDI, and/or TIN.
3. The polyurethane composition of claim 1, wherein A) comprises a polyisocyanate based on HDI with isocyanurate and/or iminooxadiazinedione structures or a prepolymer having an NCO functionality of from 2 to 5 and exclusively primary NCO groups.
4. The polyurethane composition of claim 1, wherein A) has a residual content of free monomeric isocyanate of less than 0.5% by weight.

- 36 -

5. The polyurethane composition of claim 1, wherein said polyether polyol of B1) has an average OH functionality of from 1.8 to 4.0 and a number average molecular weight of from 1000 to 8500 g/mol.
6. The polyurethane composition of claim 1, wherein B1) comprises a polyether polyol based on propylene oxide, a random or block copolymer based on propylene oxide with a further 1-alkylene oxide having a proportion of not higher than 80 % by weight of 1-alkylene oxide, and/or a poly(trimethylene oxide).
7. The polyurethane composition of claim 1, wherein said polyether polyol of B1) has a refractive index n_D^{20} of less than 1.55.
8. The polyurethane composition of claim 1, wherein said compound of C) has a refractive index n_D^{20} of greater than 1.55.
9. The polyurethane composition of claim 1, wherein C) comprises a urethane acrylate and/or a urethane methacrylate based on an aromatic isocyanate and 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate, polyalkylene oxide mono(meth)acrylate, and/or a poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylate.
10. A process for producing media for recording visual holograms comprising (1) applying the polyurethane composition of claim 1 to a substrate or in a mould and (2) curing said polyurethane composition.
11. A medium for recording visual holograms produced by the process of claim 10.
12. An optical element or image comprising the medium of claim 11.
13. A method for recording a hologram comprising exposing the medium of claim 12.

- 37 -

ABSTRACT

The present invention relates to novel polyurethane compositions which are advantageous for the production of holographic media, inter alia for data storage, but also for optical applications of different types.

Figure 1:

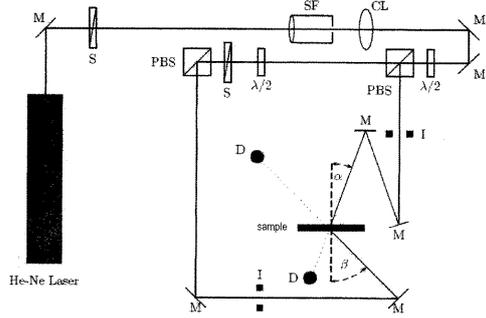


Figure 2:

