



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I833785 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：108128360

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08G18/10 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

G03H1/02 (2006.01)

G11B7/24044(2013.01)

G11B7/244 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/09 日本

2018-150115

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：清水堯紀 SHIMIZU, TAKANORI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I547528B

JP 2010-066326A

JP 2016-190895A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：7 共 111 頁

(54)名稱

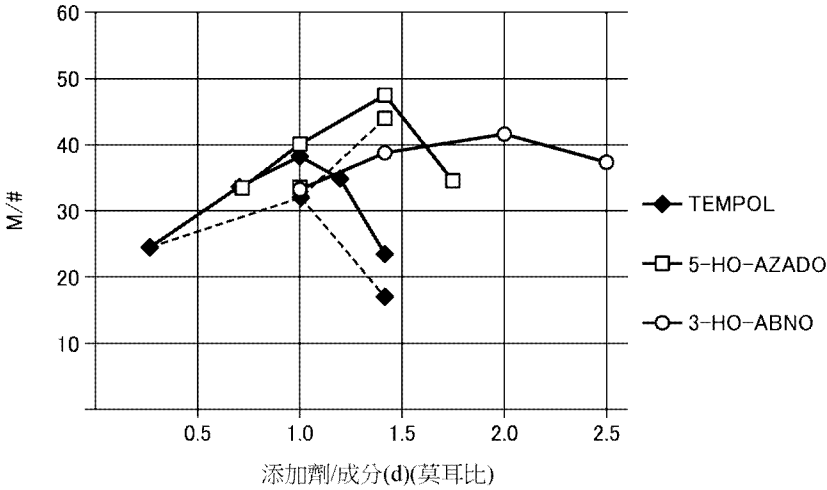
全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體

(57)摘要

本發明之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-1)：

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物。

指定代表圖：



【圖2】



I833785

【發明摘要】

【中文發明名稱】

全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體

【中文】

本發明之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-1)：

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物。

【指定代表圖】

圖2

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種全像記錄媒體用組合物、使該全像記錄媒體用組合物硬化而成之全像記錄媒體用硬化物、及使用該全像記錄媒體用組合物之全像記錄媒體。

【先前技術】

【0002】 面向光記錄媒體之進一步之大容量化、高密度化，正在開發對應於因光之干涉而產生之光強度分佈使記錄層之折射率變化，並作為全像記錄資訊之全像方式之光記錄媒體。

近年來，正在進行將面向記憶體用途開發之全像記錄媒體應用於AR眼鏡導光板之光學元件用途之研究(例如專利文獻1)。

【0003】 根據以下之理由，全像記錄媒體之性能指標 $M/\#$ 較佳為較高。

於記憶體用途中， $M/\#$ 較高之情況下記錄容量提高。

於AR眼鏡導光板之光學元件用途之情形時， $M/\#$ 較高之情況下可實現視野角擴大或色不均降低、亮度提高。

【0004】 於專利文獻2中，作為改善 $M/\#$ 之技術，揭示有於組合物中添加具有化學鍵結於基體之官能基及穩定硝鹼基自由基之兩者之化合物(例如TEMPOL(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl，4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基))之方法。

【0005】 已知於本發明中使用之ABNO(9-Azabicyclo[3.3.1]nonane

N-oxyI，9-氮雜雙環[3.3.1]壬烷N-氧自由基)、AZADO(2-azatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan N-oxyI，2-氮雜三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷N-氧自由基)類於醇之氧化反應中觸媒活性較高。

【0006】 [專利文獻1]美國專利申請公開第2017/0059759號說明書

[專利文獻2]美國專利第8658332號說明書

[專利文獻3]日本專利特開2011-153076號公報

[專利文獻4]國際公開第2013/125688號

【0007】 [非專利文獻1]高分子論文集2007年64卷6號329-342p(公益社團法人高分子學會)

【0008】 根據本發明者之研究判斷添加有TEMPOL之媒體於加速試驗條件下M/#降低、即熱穩定性較差。認為其原因在於媒體中之包含硝醯基自由基與聚合物自由基之休眠種熱裂解，而聚合物於基體中擴散。

根據非專利文獻1，根據實驗估計源自TEMPO之休眠種之NO-C鍵之解離能量為116~146 kJ/mol。其意味著於70℃以上之加熱條件下進行熱裂解。

【0009】 若M/#降低，則於AR眼鏡導光板之光學元件用途之情形時，會導致視野角之縮小或色不均之增加、亮度降低而欠佳。

【0010】 已知專利文獻3、4所揭示之ABNO、AZADO類作為醇之氧化反應之觸媒之活性較高。然而，並未做出將該等化合物用於全像記錄媒體用途之報告。

【發明內容】

【0011】 本發明之課題在於提供一種全像記錄媒體，其係添加有具有用於M/#改善之硝醯基自由基之添加劑者，且可獲得比TEMPOL更高之

M/#之提高效果，並且M/#之熱穩定性優異。

【0012】 本發明者發現，於添加有具有化學鍵結於基體之官能基之ABNO、AZADO類之全像記錄媒體中，與添加TEMPOL時相比，M/#進而提高，並且加速試驗條件下之M/#之降低得到抑制。

【0013】 此種作用效果之詳細內容雖不明確，但推定如以下所述。

ABNO、AZADO類與TEMPOL相比硝醯基周邊之立體阻礙較小，因此於全像記錄媒體之基體中，相較於TEMPOL，自由基之捕捉效率提高，故而M/#提高。

無須如TEMPOL之情形般自由基空間性地扭轉鍵結，故而休眠種之能量降低，熱裂解之活化能增大。因此，不易熱裂解。

【0014】 本發明將以下作為主旨。

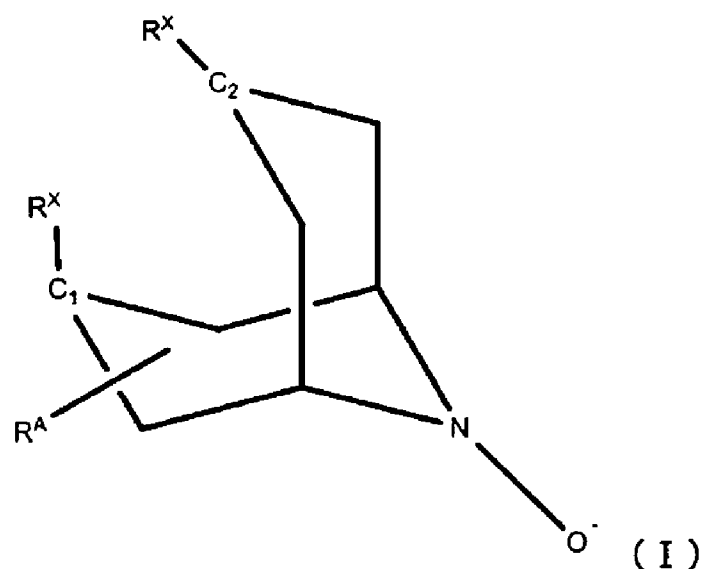
【0015】 [1]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-1)。

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物

【0016】 [2]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-2)。

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

【0017】 [化1]



【0018】 式(I)中， C_1 、 C_2 表示碳原子。式(I)中，2個 R^X 與 R^A 相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子 C_1 、 C_2 間橋接之直接鍵或連結基。於 R^X 、 R^X 表示連結基之情形時，該連結基係由 $-C(-R^A)_2-$ 或 $-C(-R^A)_2-C(-R^A)_2-$ 所表示。

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基。再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同。式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同。

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【0019】 [3]如[1]或[2]所記載之全像記錄媒體用組合物，其中上述全像記錄媒體用組合物進而包含基體樹脂、成分(c)：聚合性單體、及成分(d)：光聚合起始劑。

【0020】 [4]如[3]所記載之全像記錄媒體用組合物，其中上述基體樹脂係藉由成分(a)：具有異氰酸基之化合物與成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之反應而獲得者。

【0021】 [5]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-1)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物

【0022】 [6]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-2)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

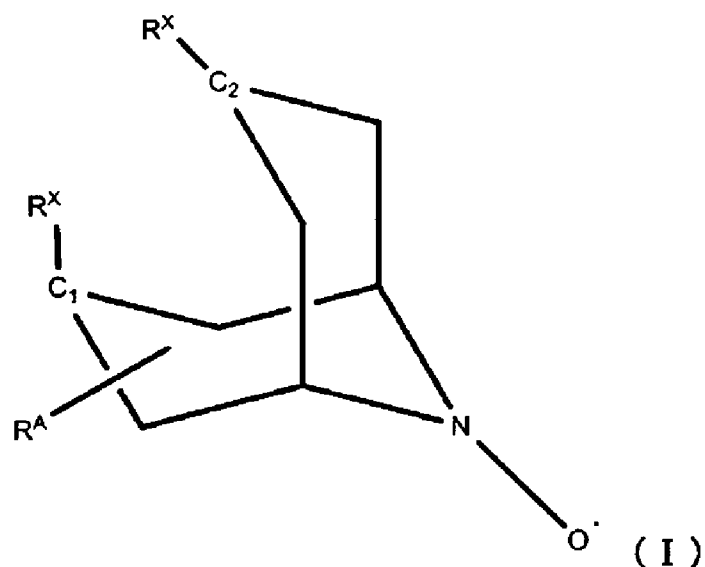
成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

【0023】 [化2]



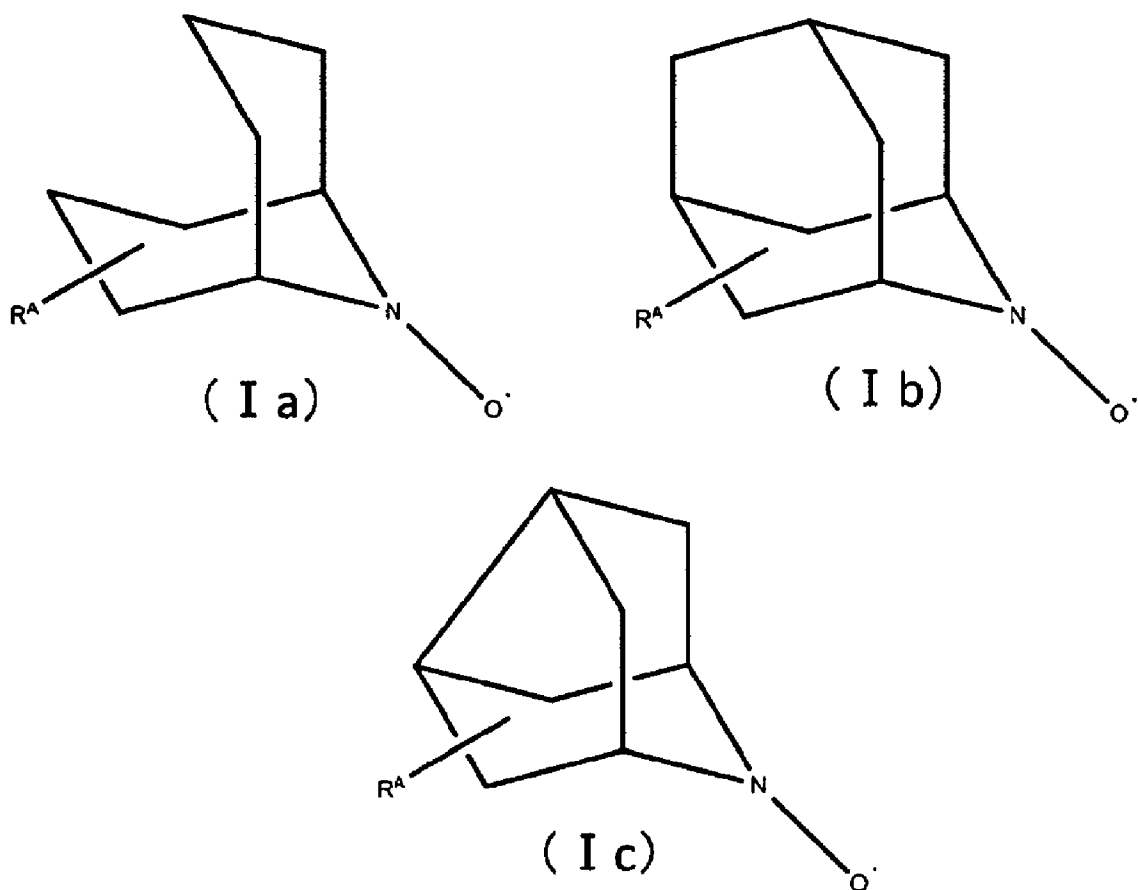
【0024】 式(I)中， C_1 、 C_2 表示碳原子。式(I)中，2個 R^X 與 R^A 相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子 C_1 、 C_2 間橋接之直接鍵或連結基。於 R^X 、 R^X 表示連結基之情形時，該連結基係由 $-C(-R^A)_2-$ 或 $-C(-R^A)_2-C(-R^A)_2-$ 所表示。

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基。再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同。式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同。

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【0025】 [7]如[2]或[6]所記載之全像記錄媒體用組合物，其中上述式(I)所表示之化合物係下述式(Ia)～(Ic)之任一者所表示之化合物。

【0026】 [化3]



【0027】 式(Ia)~(Ic)中之R^A與式(I)中者同義。

【0028】 [8]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)~(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-3)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-3)：該硝醯基自由基未受到立體阻礙之化合物，且該化合物係選自下述(e-3-1)~(e-3-3)中者

(e-3-1)：與和該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個原子之各者共

價鍵結之烷基之數量為0或1之化合物

(e-3-2)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子中之至少1個碳原子與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

(e-3-3)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子兩者均與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

【0029】 [9]一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-4)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-4)：於具有硝醯自由基之化合物母體上經異氰酸基或異氰酸酯反應性基取代而成之化合物，且該具有硝醯自由基之化合物母體之氧化還原電位為280 mV以下

【0030】 [10]如[4]至[9]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包含之丙二醇單元與四亞甲基二醇單元之合計重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為30%以下。

【0031】 [11]如[10]所記載之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包含之己內酯單元之重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為20%以上。

【0032】 [12]如[4]至[11]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合

物，其進而包含下述成分(f)。

成分(f)：硬化觸媒

【0033】 [13]如[3]至[12]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(e)與成分(d)之莫耳比(成分(e)/成分(d))為0.1以上且10以下。

【0034】 [14]如[3]至[13]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(c)之含量為0.1重量%以上且80重量%以下，成分(d)之含量相對於成分(c)為0.1重量%以上且20重量%以下。

【0035】 [15]如[4]至[14]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(a)與成分(b)之合計之含量為0.1重量%以上且99.9重量%以下，成分(b)中所包含之異氰酸酯反應性官能基數相對於成分(a)中所包含之異氰酸基數之比率為0.1以上且10.0以下。

【0036】 [16]一種全像記錄媒體用硬化物，其係使如[1]至[15]中任一項所記載之全像記錄媒體用組合物硬化而成。

【0037】 [17]一種全像記錄媒體用積層體，其具有如[16]所記載之全像記錄媒體用硬化物作為記錄層，且於該記錄層之上側及/或下側具有支持體。

【0038】 [18]一種全像記錄媒體，其係對如[16]所記載之全像記錄媒體用硬化物或如[17]所記載之全像記錄媒體用積層體進行干涉曝光而成。

【0039】 [19]如[18]所記載之全像記錄媒體，其係AR(Augmented Reality，擴充實境)眼鏡導光板。

[發明之效果]

【0040】 根據本發明，可提供可較先前之全像記錄媒體進而提高M/#並且M/#之熱穩定性優異、高溫環境下之M/#之經時降低得到抑制之全像記錄媒體。

因此，尤其是於AR眼鏡導光板用途中，可實現視野角之擴大、色不均之降低、亮度之提高，並且可提高其熱穩定性。

又，於記憶體用途中，亦可實現記錄容量之提高、信號之熱穩定性之提高。

【圖式簡單說明】

【0041】 圖1係表示實施例中之全像記錄所使用之裝置之概要之構成圖。

圖2係表示實施例1～10與比較例2～9中之M/#與添加劑之添加量(添加劑/成分(d)(莫耳比))之關係之曲線圖。

圖3係表示比較例4之全像記錄媒體之再生壽命之評價結果之圖。圖3a係表示M/#之經時變化之曲線圖。圖3b係表示No.1之樣品之試驗開始時之繞射效率之曲線圖。圖3c係表示No.1之樣品之800小時加速試驗後之繞射效率之曲線圖。

圖4係表示比較例7之全像記錄媒體之再生壽命之評價結果之圖。圖4a係表示M/#之經時變化之曲線圖。圖4b係表示No.1之樣品之試驗開始時之繞射效率之曲線圖。圖4c係表示No.1之樣品之870小時加速試驗後之繞射效率之曲線圖。

圖5係表示實施例3之全像記錄媒體之再生壽命之評價結果之圖。圖5a係表示M/#之經時變化之曲線圖。圖5b係表示No.1之樣品之試驗開始時之繞射效率之曲線圖。圖5c係表示No.1之樣品之800小時加速試驗後之繞

射效率之曲線圖。

圖6係表示實施例7之全像記錄媒體之再生壽命之評價結果之圖。圖6a係表示M/#之經時變化之曲線圖。圖6b係表示No.1之樣品之試驗開始時之繞射效率之曲線圖。圖6c係表示No.1之樣品之857小時加速試驗後之繞射效率之曲線圖。

圖7係表示實施例10之全像記錄媒體之再生壽命之評價結果之圖。圖7a係表示M/#之經時變化之曲線圖。圖7b係表示No.1之樣品之試驗開始時之繞射效率之曲線圖。圖7c係表示No.1之樣品之800小時加速試驗後之繞射效率之曲線圖。

【實施方式】

【0042】 以下，對本發明之實施形態詳細地進行說明。以下所例示之物體或方法等係本發明之實施態樣之一例(代表例)，本發明只要不脫離其主旨，則並不限定於該等內容。

【0043】 [全像記錄媒體用組合物]

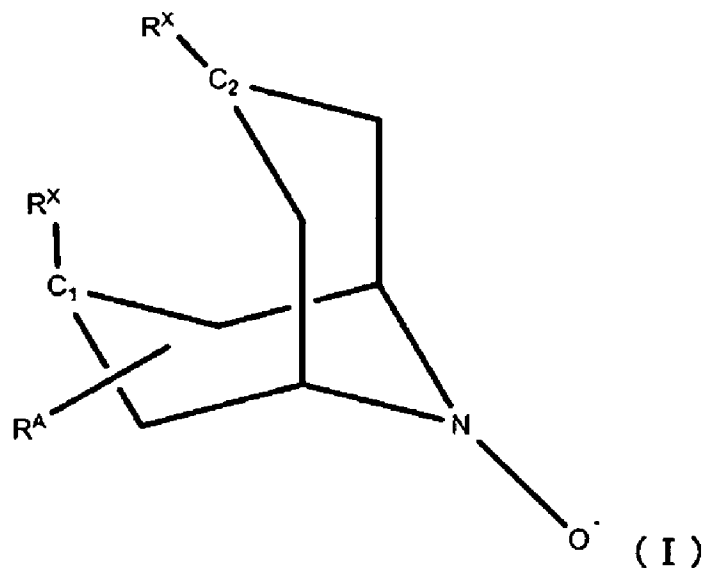
本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-1)。

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物

【0044】 本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-2)。

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

【0045】 [化4]



【0046】 式(I)中， C_1 、 C_2 表示碳原子。式(I)中，2個 R^X 與 R^A 相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子 C_1 、 C_2 間橋接之直接鍵或連結基。於 R^X 、 R^X 表示連結基之情形時，該連結基係由 $-C(-R^A)_2-$ 或 $-C(-R^A)_2-C(-R^A)_2-$ 所表示。

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基。再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同。式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同。

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【0047】 上述全像記錄媒體用組合物可進而包含基體樹脂、成分(c)：聚合性單體、及成分(d)：光聚合起始劑。

於該情形時，上述基體樹脂可為藉由成分(a)：具有異氰酸基之化合物與成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之反應而獲得者。

【0048】 本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-1)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物

【0049】 本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-2)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

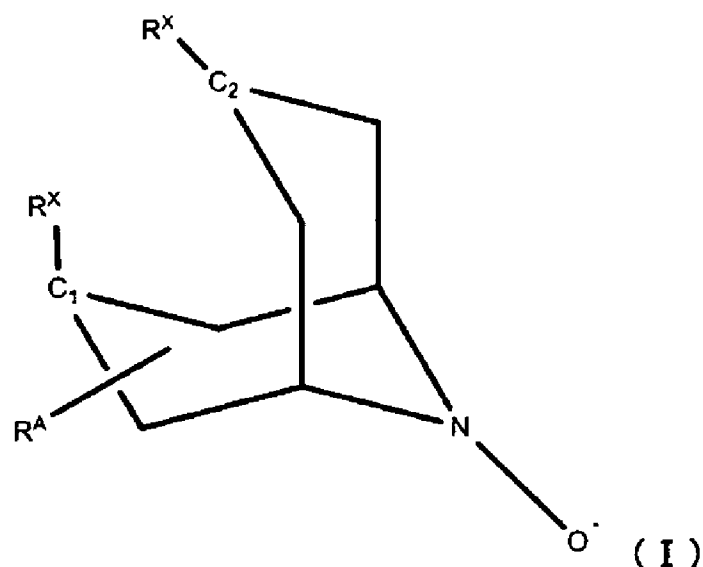
成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

【0050】 [化5]



【0051】 式(I)中， C_1 、 C_2 表示碳原子。式(I)中，2個 R^X 與 R^A 相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子 C_1 、 C_2 間橋接之直接鍵或連結基。於 R^X 、 R^X 表示連結基之情形時，該連結基係由 $-C(-R^A)_2-$ 或 $-C(-R^A)_2-C(-R^A)_2-$ 所表示。

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基。再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同。式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同。

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【0052】 本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-3)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-3)：該硝醯基自由基未受到立體阻礙之化合物，且該化合物係選自下述(e-3-1)～(e-3-3)中者

(e-3-1)：與和該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個原子之各者共價鍵結之烷基之數量為0或1之化合物

(e-3-2)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子中之至少1個碳原子與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

(e-3-3)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子之兩者均與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

【0053】 本發明之一態樣之全像記錄媒體用組合物之特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-4)。

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-4)：於具有硝醯自由基之化合物母體上經異氰酸基或異氰酸酯反應性基取代而成之化合物，且該具有硝醯自由基之化合物母體之氧化

還原電位為280 mV以下

【0054】 <成分(a)>

成分(a)之具有異氰酸基之化合物較佳為於下述硬化觸媒(成分(f))之存在下與具有異氰酸酯反應性官能基之化合物(成分(b))反應而構成樹脂基體之成分。

【0055】 具有異氰酸基之化合物之分子內之異氰酸基之比率較佳為50重量%以下，更佳為47重量%以下，進而較佳為45重量%以下。該下限通常為0.1重量%，較佳為1重量%。於異氰酸基之比率少於上述上限值之情形時，製成全像記錄媒體時不易產生混濁，可獲得光學均勻性。藉由使異氰酸基之比率多於上述下限值，樹脂基體之硬度或玻璃轉移溫度提高，可防止記錄之消失。

【0056】 本發明中之異氰酸基之比率表示所使用之具有異氰酸基之化合物之整體中之異氰酸基之比率。具有異氰酸基之化合物中所占之異氰酸基之比率係根據下述式求出。異氰酸基之分子量為42。

$$(42 \times \text{異氰酸基之數} / \text{具有異氰酸基之化合物之分子量}) \times 100$$

【0057】 具有異氰酸基之化合物之種類並無特別限制，例如可具有芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、或脂環式之骨架。

具有異氰酸基之化合物可於分子內具有1個異氰酸基，亦可具有2個以上之異氰酸基。具有異氰酸基之化合物較佳為於分子內具有2個以上之異氰酸基。其原因在於：根據由分子內具有2個以上之異氰酸基之化合物(成分(a))與分子內具有3個以上之異氰酸酯反應性官能基之化合物(成分(b))；或分子內具有3個以上之異氰酸基之化合物(成分(a))與分子內具有2個以上之異氰酸酯反應性官能基之化合物(成分(b))獲得之三維交聯基體，

可獲得具有優異之記錄保持性之記錄層。

【0058】 作為具有異氰酸基之化合物，例如可列舉：異氰酸、異氰酸丁酯、異氰酸辛酯、二異氰酸丁酯、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、2,2,4-及/或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構物雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及具有任意所需之異構物含量之其混合物、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、異構物環己烷二亞甲基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯及/或三苯甲烷4,4',4''-三異氰酸酯等。

【0059】 作為具有異氰酸基之化合物，亦可使用具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、丙烯酸脲、異氰尿酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘮二吡三酮、脲二酮及/或亞胺基嘮二吡二酮結構之異氰酸酯衍生物。

【0060】 其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0061】 上述之中，就不易著色之方面而言，較佳為具有異氰酸基之脂肪族系或脂環族化合物。

【0062】 <成分(b)>

所謂成分(b)之具有異氰酸酯反應性官能基之化合物，係具有參與和成分(a)之具有異氰酸基之化合物之鏈延長反應之活性氫(異氰酸酯反應性官能基)之化合物。

作為異氰酸酯反應性官能基，例如可列舉：羥基、胺基、巰基。

具有異氰酸酯反應性官能基之化合物可於分子內具有1個異氰酸酯反

應性官能基，亦可具有2個以上之異氰酸酯反應性官能基。具有異氰酸酯反應性官能基之化合物較佳為於分子內具有2個以上之異氰酸酯反應性官能基。於具有2個以上之異氰酸酯反應性官能基之情形時，1個分子中所包含之異氰酸酯反應性官能基可為1種，或亦可為複數種。

【0063】 具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之數量平均分子量通常為50以上，較佳為100以上，更佳為150以上，且通常為50000以下，較佳為10000以下，更佳為5000以下。於具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之數量平均分子量為上述下限值以上之情形時，交聯密度降低，可防止記錄速度之降低。於具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之數量平均分子量為上述上限值以下之情形時，與其他成分之相溶性提高或交聯密度上升，因此可防止記錄內容之消失。

【0064】 成分(b)之數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測得之值。

【0065】 (具有羥基之化合物)

具有羥基作為異氰酸酯反應性官能基之化合物只要為1分子中具有1個以上之羥基者即可，較佳為具有2個以上之羥基者。作為其例，可列舉：乙二醇、三乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇(PPG)、新戊二醇等二醇類；丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、四亞甲基二醇(TMG)、聚1,4-丁二醇(PTMG)等二醇類；雙酚類或利用聚伸乙氧基鏈或聚伸丙氧基鏈對該等多官能醇進行修飾所得之化合物；甘油、三羥甲基丙烷、丁三醇、戊三醇、己三醇、癸三醇等三醇類等利用聚伸乙氧基鏈或聚伸丙氧基鏈對該等多官能醇進行修飾所得之化合物；多官能聚氧丁烯；多官能聚己內酯；多官能聚酯；多官能聚碳酸酯；多官能聚丙二醇

等。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0066】 具有羥基之化合物之數量平均分子量通常為50以上，較佳為100以上，更佳為150以上，通常為50000以下，較佳為10000以下，更佳為5000以下。於具有羥基之化合物之數量平均分子量為上述下限值以上之情形時，交聯密度降低，可防止記錄速度之降低。於具有羥基之化合物之數量平均分子量為上述上限值以下之情形時，與其他成分之相溶性提高或交聯密度增高，可防止記錄內容之消失。

【0067】 (具有胺基之化合物)

具有胺基作為異氰酸酯反應性官能基之化合物只要為1分子中具有1個以上之胺基者即可，較佳為具有2個以上之胺基者。作為其例，可列舉：乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、六亞甲基二胺等脂肪族胺；異佛爾酮二胺、薄荷烷二胺、4,4'-二胺基二環己甲烷等脂環族胺；間苯二甲胺、二胺基二苯甲烷、間苯二胺等芳香族胺等。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0068】 具有胺基之化合物之數量平均分子量通常為50以上，較佳為100以上，更佳為150以上，通常為50000以下，較佳為10000以下，更佳為5000以下。於具有胺基之化合物之數量平均分子量為上述下限值以上之情形時，交聯密度降低，可防止記錄速度之降低。於具有胺基之化合物之數量平均分子量為上述上限值以下之情形時，與其他成分之相溶性提高或交聯密度增高，可防止記錄內容之消失。

【0069】 (具有巰基之化合物)

具有巰基作為異氰酸酯反應性官能基之化合物只要為1分子中具有1個以上之巰基者即可，較佳為具有2個以上之巰基。作為其例，可列舉：

1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,10-癸二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,9-壬二硫醇、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巰基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷等。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0070】 具有巰基之化合物之數量平均分子量通常為50以上，較佳為100以上，更佳為150以上，通常為50000以下，較佳為10000以下，更佳為5000以下。於具有巰基之化合物之數量平均分子量為上述下限值以上之情形時，交聯密度降低，可防止記錄速度之降低。於具有巰基之化合物之數量平均分子量為上述上限值以下之情形時，與其他成分之相溶性提高或交聯密度增高，可防止記錄內容之消失。

【0071】 (適合本發明之成分(b))

本發明者發現於使用具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物作為成分(e)之情形時，因成分(b)中所包含之丙二醇(PG)單元與四亞甲基二醇(TMG)單元而導致全像記錄媒體著色。就抑制全像記錄媒體之著色之觀點而言，成分(b)中所包含之PG單元與TMG單元之合計重量之比率(以下存在記載為「 $(PG + TMG)/((a) + (b))$ 」之情形)越少，越能夠降低全像記錄媒體之著色。就抑制全像記錄媒體之著色之觀點而言，本發明之全像記錄媒體用組合物之 $(PG + TMG)/((a) + (b))$ 較佳為30%以下、特別是27%以下、尤其是25%以下，最佳為0%(不包含PG單元及TMG單元)。

【0072】 為了將 $(PG + TMG)/((a) + (b))$ 設為上述上限以下，使用具

有聚丙二醇(PPG)或聚1,4-丁二醇(PTMG)之類之PG單元、TMG單元之化合物作為成分(b)欠佳。於使用具有PG單元或TMG單元之化合物之情形時，以組合物中之 $(PG + TMG)/((a) + (b))$ 成為上述上限以下之方式使用。

【0073】 作為成分(b)，就抑制著色之觀點而言，較佳為使用聚己內酯類。較佳為以藉由使用聚己內酯類作為成分(b)而使相對於本發明之全像記錄媒體用組合物中之成分(a)與成分(b)之合計重量的成分(b)中所包含之己內酯(CL)單元之重量比率(以下存在記載為「 $(CL)/((a) + (b))$ 」之情形)成為20%以上、特別是25%以上、尤其是30~70%之方式設計成分組成。此處，CL單元係指源自聚己內酯中所包含之己內酯之單元(開環鏈狀單元)。

【0074】 作為用作成分(b)之聚己內酯類，例如可列舉於乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亞甲基二醇、甲基戊二醇、2,4-二乙基戊二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇或聚丙二醇、聚1,4-丁二醇(PTMG)等二醇類之存在下使 ϵ -己內酯開環聚合而獲得之聚己內酯多元醇(聚己內酯二醇、聚己內酯三醇等)等。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0075】 於本發明中，較佳為包含上述聚己內酯多元醇作為成分(b)。例如較佳為僅使用聚己內酯多元醇或將聚己內酯多元醇與其他成分(b)併用。尤佳為藉由僅使用聚己內酯多元醇作為成分(b)來將組合物中之 $(CL)/((a) + (b))$ 設為上述下限以上。

只要組合物中之 $(PG + TMG)/((a) + (b))$ 為上述上限以下，則亦可使用藉由利用 ϵ -己內酯等對聚丙二醇等具有PG單元或TMG單元之多元醇進

行改性而導入有CL單元者作為成分(b)。

【0076】 <成分(c)>

成分(c)之聚合性單體係可藉由下述成分(d)之光聚合起始劑進行聚合之化合物。成分(c)係於記錄時及/或後曝光時聚合之單體化合物。本發明之全像記錄媒體用組合物所使用之聚合性單體之種類並無特別限制，可自公知之化合物之中適當選擇。作為聚合性單體之例，可列舉：陽離子聚合性單體、陰離子聚合性單體、自由基聚合性單體等。其等可使用任一種，亦可將2種以上併用。

就不易抑制具有異氰酸基之化合物及具有異氰酸酯反應性官能基之化合物形成基體之反應之理由而言，較佳為使用自由基聚合性單體。

【0077】 (陽離子聚合性單體)

作為陽離子聚合性單體之例，可列舉：環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、氧雜環戊烷化合物、環狀縮醛化合物、環狀內酯化合物、環硫乙烷化合物、硫雜環丁烷化合物、乙烯醚化合物、螺環原酸酯化合物、乙烯性不飽和鍵化合物、環狀醚化合物、環狀硫醚化合物、乙烯系化合物等。上述陽離子聚合性單體可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0078】 (陰離子聚合性單體)

作為陰離子聚合性單體之例，可列舉：烴單體、極性單體等。

作為烴單體之例，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、異戊二烯、乙烯基吡啶、乙烯基萘、及其等之衍生物等。

作為極性單體之例，可列舉：甲基丙烯酸酯類、丙烯酸酯類、乙烯基酮類、異丙烯基酮類、其他極性單體等。

上述例示之陰離子聚合性單體可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0079】（自由基聚合性單體）

作為自由基聚合性單體之例，可列舉：具有(甲基)丙烯醯基之化合物、(甲基)丙烯醯胺類、乙烯酯類、乙烯系化合物、苯乙烯類、含螺環之化合物等。上述例示之自由基聚合性單體可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

於本說明書中，將甲基丙烯酸及丙烯酸之統稱記載為(甲基)丙烯酸。

上述之中，就自由基聚合時之立體阻礙之方面而言，更佳為具有(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0080】（聚合性單體之分子量）

本發明之全像記錄媒體用組合物所使用之聚合性單體通常分子量為80以上，較佳為150以上，更佳為300以上，通常為3000以下，較佳為2500以下，更佳為2000以下。藉由使分子量為上述下限值以上，可減小全像之資訊記錄時之光照射之聚合所伴有之收縮率。藉由使分子量為上述上限值以下，使用全像記錄媒體用組合物之記錄層中之聚合性單體之遷移率較高而容易產生擴散，從而可獲得充分之繞射效率。

【0081】（聚合性單體之折射率）

上述聚合性單體於針對全像記錄媒體之照射光波長(記錄波長等)下之折射率通常為1.50以上，較佳為1.52以上，進而較佳為1.55以上，通常為1.80以下，較佳為1.78以下。若折射率過小，則存在繞射效率不充分而M/#不充分之情形。若折射率過大，則與樹脂基體之折射率差變得過大而散射增大，因此透過率降低，於AR眼鏡用途之情形時視認性降低。

折射率係若利用較短之波長進行評價則顯示較大之值，但於短波長下顯示相對較大之折射率之樣品於長波長下亦顯示相對較大之折射率，其關係並未反轉。因此，亦可於記錄波長以外之波長下對折射率進行評價，並預測記錄波長下之折射率。

【0082】 聚合性單體之折射率於試樣為液體之情形時，可藉由最小偏角法、臨界角法、V形塊法等進行測定。

聚合性單體之折射率於試樣為固體之情形時，可藉由將化合物溶解於適當之溶劑中而製成溶液，測定該溶液之折射率，並對化合物為100%之情形時之折射率進行外推而求出。

【0083】 作為趨性率較高之聚合性單體，較佳為分子內具有鹵素原子(碘、氯、溴等)之化合物或具有雜原子(氮、硫、氧等)之化合物。其中，更佳為具有雜環結構者。

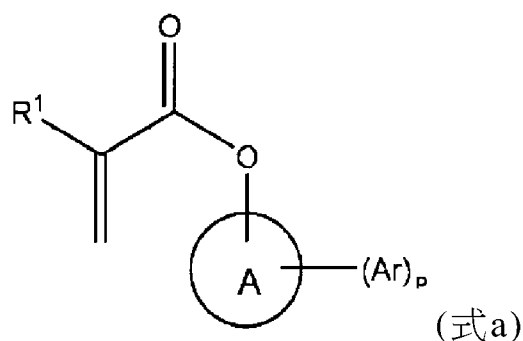
【0084】 該等化合物為了確保對溶劑或基體之溶解性，分子內所包含之雜環結構中之雜原子較佳為2個以下。藉由使分子內之雜原子為2個以下，溶解性提高，可獲得均勻之記錄層。

就若分子內之雜環之結構規律性較高則存在會產生因堆疊而產生之著色或溶解性降低之情形而言，其中更佳為2個以上之環縮合而成之雜芳基。

【0085】 (化合物i)

作為較佳之聚合性單體之例，可列舉日本專利特開2010-018606號公報所記載之作為下述(式a)所表示之(甲基)丙烯酸系單體之化合物i。

【0086】 [化6]



【0087】 於(式a)中，A為可具有取代基之環。Ar為可具有取代基之2個以上之環縮合而成之(雜)芳基，R¹為氫原子或甲基，p為1~7之整數。於p為2以上之情形時，複數個Ar可相同，亦可不同。其中，於A為芳香族雜環且Ar為可具有取代基之2個以上之環縮合而成之雜芳基之情形時，於A及Ar之各者連結之結構中，相互直接連結之A及Ar之各者之結構中之部分結構不包含雜原子。

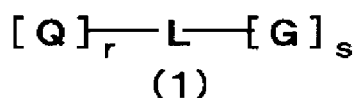
【0088】 作為上述(式a)所表示之(甲基)丙烯酸系單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-(1-噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2-(2-苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2-(4-二苯并呋喃基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2-(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸3-(3-苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸3-(4-二苯并呋喃基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸3-(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-(1-噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-雙(1-噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-雙(2-二苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-雙(3-苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-雙(4-二苯并呋喃基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-雙(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2,6-雙(1-噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2,6-雙(2-苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2,6-雙(3-苯并噻吩基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2,6-雙(4-二苯并呋喃基)-1-苯酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2,6-雙(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯等。

【0089】該等(甲基)丙烯酸系單體之設計之自由度較高，作為成分(c)而於工業上有利。

【0090】(化合物ii)

作為聚合性單體之另一較佳之例，可列舉日本專利特開2016-222566公報所記載之至少下述式(1)所表示之化合物ii。

【0091】[化7]



【0092】於式(1)中，Q為可具有取代基之含噻吩環硫醚基。G為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。L為連接可具有取代基之Q與G之r+s價連結基或直接鍵。r表示1以上且5以下之整數。s表示1以上且5以下之整數。

【0093】以下，對上述式(1)所表示之化合物ii進行說明。

【0094】<關於式(1)中之L>

L為連結可具有取代基之Q與G之r+s價之任意連結基或直接鍵。為了賦予較高之折射率，L較佳為源自環狀化合物之基。為了賦予相溶性，L較佳為源自脂肪族化合物之基。可對應於材料之目的將該等結構進行組合，亦可於C-C鍵間具有選自-O-、-S-、-CO-、-COO-及-CONH-中之連結基。

【0095】為了提高化合物整體之相溶性，L較佳為碳數2~18、較佳為3~6之脂肪族烴基。為了將占化合物整體之大小保持為較小並且維持較高之相溶性，L較佳為鏈狀或環狀之飽和烴基，更佳為進而具有支鏈結構之烴基。

【0096】作為直鏈飽和烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、正伸丙基、環伸丙基、正伸丁基、正伸戊基、正伸己基等。作為具有支鏈結構

之烴基，例如可列舉：仲異丙基、仲異丁基、第二仲丁基、第三仲丁基、1,1-二甲基-正伸丙基、1,2-二甲基-正伸丙基、2,2-二甲基-正伸丙基、1-乙基-正伸丙基、1-甲基-正伸丁基、2-甲基-正伸丁基、3-甲基-正伸丁基、1,1,2-三甲基-正伸丙基、1,2,2-三甲基-正伸丙基、1-乙基-2-甲基-正伸丙基、1,1-二甲基-正伸丁基、2,2-二甲基-正伸丁基、3,3-二甲基-正伸丁基、1,2-二甲基-正伸丁基、1,3-二甲基-正伸丁基、2,3-二甲基-正伸丁基、1-乙基-正伸丁基、2-乙基-正伸丁基、1-甲基-正伸戊基、2-甲基-正伸戊基、3-甲基-正伸戊基、4-甲基-正伸戊基等。作為環狀烴基，可列舉：仲環己基、仲環戊基等。

【0097】 為了提高化合物整體之折射率，L較佳為3～8員、進而較佳為5～6員之環狀化合物。L所具有之環可為單環結構，亦可為縮合環結構。構成L之環之數量為1～4，較佳為1～3，進而較佳為1～2。構成L之環未必需要芳香族性，為了將占分子整體之大小保持為較小並且維持較高之折射率，較佳為包含不飽和鍵，進而較佳為芳香族烴環基或芳香族雜環基。為了確保全像記錄及再生時之光透過性，較佳為著色較少，就該方面而言，更佳為芳香族烴環基。

【0098】 作為構成L之芳香族烴環，可列舉：苯環、茛環、萘環、薹環、茈環、茈環、茈環、茈環、茈環、茈環等碳數6～14、較佳為6～12之芳香族烴環。就避免著色、確保溶解性之方面而言，尤佳為苯環、萘環等碳數6～10之芳香族烴環。

【0099】 於構成L之環為芳香族雜環之情形時，作為雜原子，並無特別限定，可使用S、O、N、P等各原子。就確保相溶性之方面而言，較佳為S、O、N之各原子。就避免著色、確保溶解性之方面而言，雜原子之

數量於分子中較佳為1~3。

【0100】 作為構成L之芳香族雜環，具體而言，可列舉：呋喃環、噻吩環、吡咯環、咪唑環、三唑環、吡唑環、吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、三吡嗪環、嘔唑環、噻唑環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、吲哚環、異吲哚環、苯并咪唑環、喹啉環、異喹啉環、喹啉環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、呋喃環、噻吩環、二苯并硫吡嗪環、二苯并苯并噻吩環、嘔唑啶環、噻唑啶環等碳數2~18、較佳為3~6之芳香族雜環。為了將占化合物整體之大小保持為較小並且維持較高之折射率，較佳為噻吩環、呋喃環、吡咯環。

【0101】 <L可具有之取代基>

L除上述以外亦可進而具有取代基。例如，為了進而提高溶解性，亦可具有烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基烷氧基、烷醯氧基作為取代基。為了使折射率上升，亦可具有芳基、烷硫基、烷硫基烷基、芳氧基、芳基烷氧基作為取代基。為了達成經濟性合成，較佳為未經取代。

【0102】 此處，所謂烷基，較佳為碳數1~4之鏈狀烷基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、第二丁基、異丁基、第二丁基等。

所謂烷氧基，較佳為碳數1~4之烷氧基，具體而言，可列舉：甲氧基、乙氧基等。

【0103】 所謂烷氧基烷基，較佳為碳數2~6之烷氧基烷基，具體而言，可列舉：甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基乙基、丁氧基乙基等。

所謂烷氧基羰基，較佳為碳數2～5之烷氧基羰基，具體而言，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等。

【0104】 所謂烷氧基烷氧基，較佳為碳數3～6之烷氧基烷氧基，具體而言，可列舉：甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基、丁氧基乙氧基等。

所謂烷醯氧基，較佳為碳數2～5之烷醯氧基，具體而言，可列舉：乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基等。

【0105】 所謂芳基，較佳為碳數6～14之包含單環或縮合環之芳基，具體而言，可列舉：苯基、萘基、蒽基等。

所謂烷硫基，較佳為碳數2～4之烷硫基，具體而言，可列舉：甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、異丙基硫基等。

【0106】 所謂烷硫基烷基，較佳為碳數2～4之烷硫基烷基，具體而言，可列舉：甲硫基甲基、甲硫基乙基、乙硫基甲基、乙硫基乙基等。

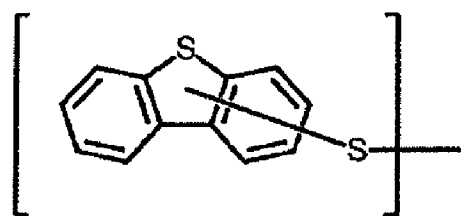
所謂芳氧基，係碳數6～14之包含單環或縮合環之芳氧基，具體而言，可列舉苯氧基等。

所謂芳基烷氧基，係碳數7～5之芳基烷氧基，具體而言，可列舉苄氧基等。

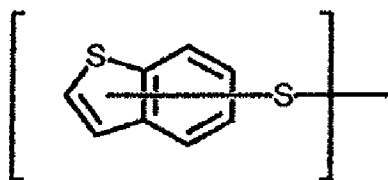
【0107】 <關於式(1)中之Q>

Q為可具有取代基之含噻吩環硫醚基，較佳為下述式(2)或式(3)所表示之含噻吩環硫醚基。

【0108】 [化8]



(2)



(3)

【0109】於式(2)、(3)中，硫醚基於含噻吩環之任何位置鍵結均可。Q為成為使式(1)所表示之化合物高折射率化之關鍵之基，較佳為作為Q單獨之折射率較高之結構。

作為Q單獨之折射率可利用原子團貢獻法進行推算。可藉由針對構成化合物之各原子團使用分子折射[R]、莫耳體積 V_0 計算 $n = \{(1 + 2[R]/V_0)/(1 - [R]/V_0)\}^{0.5}$ 並求和來進行推算。

就光之吸收波長位於相對短波長側且因可見光產生之著色較少之觀點而言，於要求透明性之用途中，Q更佳為式(2)所表示之二苯并噻吩環。

【0110】就光照射時之交聯所伴有之收縮率降低之觀點而言，Q較佳為分子量某種程度地大。Q部分之分子量通常為50以上，較佳為70以上。就確保光記錄時之移動性之觀點而言，Q部分之分子量通常為300以下，較佳為250以下。

【0111】<Q可具有之取代基>

Q可進而具有取代基。作為Q可具有之取代基，只要為不降低相溶性者或不降低折射率者即可，並無特別限定。具體而言，可列舉：甲硫基等

碳數1~3之烷硫基或甲硫基甲基等碳數2~6之烷硫基烷基。

【0112】 <關於式(1)中之G>

G表示丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0113】 <關於L與Q之鍵結位置>

於L為環狀基之情形時，關於Q相對於L之較佳之取代位置，於r為1之情形時任何位置均可，於r為2以上之情形時，基於合成產率較高之理由，較佳為互不相鄰。

於L為雜芳基環基之情形時，於L及Q之各者連結之結構中，相互直接連結之L及Q之各者之結構中之部分結構較佳為不包含雜原子。換言之，於L及Q連結之結構中，L及Q之結構中之包含雜原子之部分結構彼此較佳為不直接連結。L及Q之結構中之包含雜原子之部分結構彼此直接連結之結構於可見光區域容易具有吸收，可能會因該著色而阻礙記錄再生時之光透過，故而欠佳。

【0114】 <關於r及s>

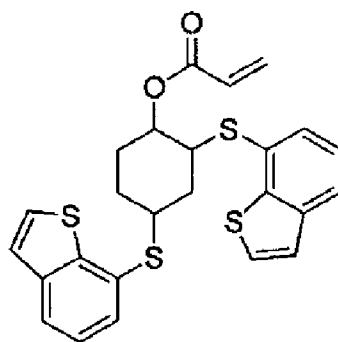
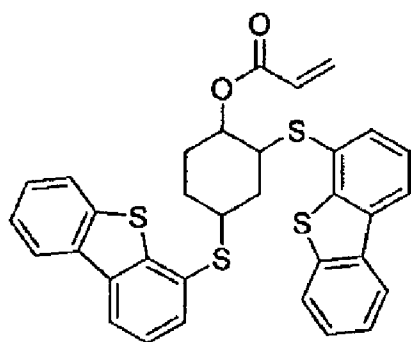
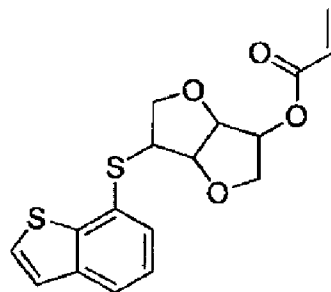
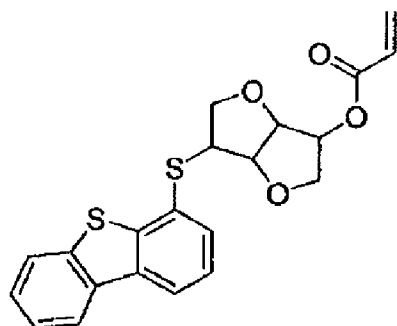
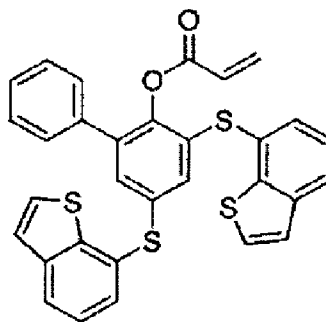
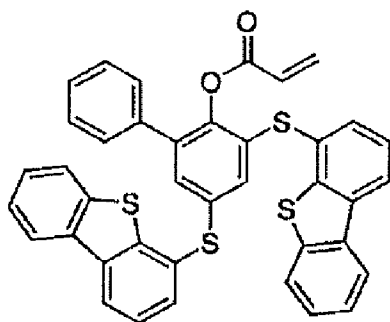
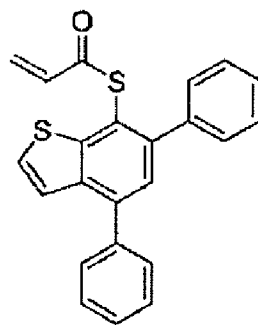
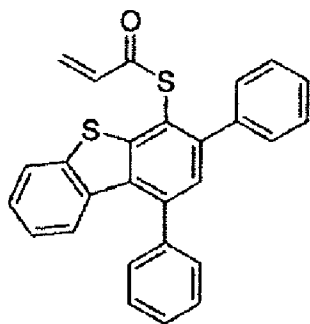
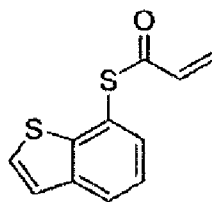
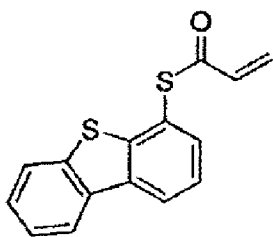
r為1以上且5以下之整數，於r為2以上之情形時，複數個Q可相同，亦可不同。為了獲得與溶劑或基體之良好之溶解性，r較佳為1~3，更佳為2或3。

s表示1以上且5以下之整數，為了將因光硬化而產生之收縮抑制為較低，較佳為1。

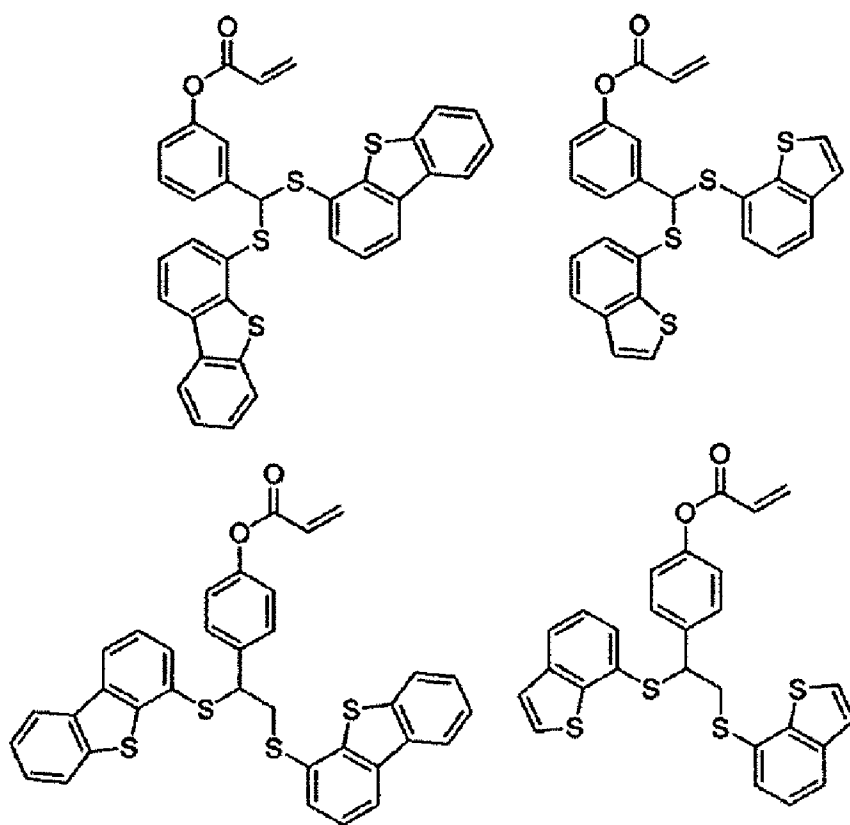
【0115】 <例示化合物>

以下例示化合物ii之具體例。化合物ii並不限定於以下之例示物。

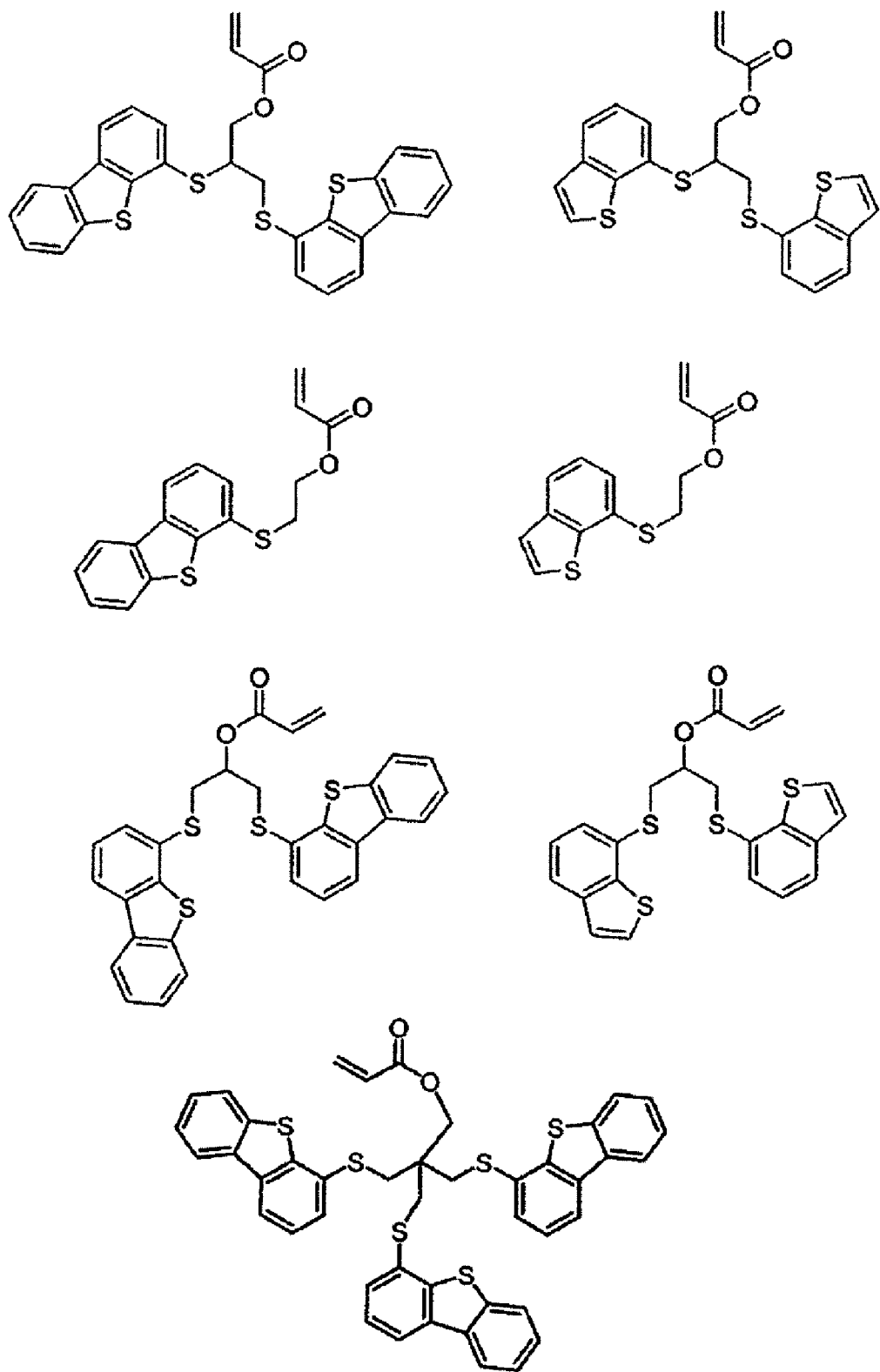
【0116】 [化9]



【0117】 [化10]



【0118】 [化11]



【0119】 作為化合物ii，如上述結構式所示，可列舉：丙烯酸S-4-二苯并噻吩基硫酯、丙烯酸S-7-苯并噻吩基硫酯、丙烯酸S-(1,3-二苯基)-4-二苯并噻吩基硫酯、丙烯酸S-(1,3-二苯基)-7-苯并噻吩基硫酯、丙烯酸6-苯基-2,4-雙(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯、丙烯酸6-苯基-2,4-雙(7-苯并噻

第 34 頁(發明說明書)

吩基)-1-苯酯、丙烯酸7-(3-(4-二苯并噻吩基)-2,6-二噁烷-[3,3,0]二環辛基)酯、丙烯酸7-(3-(7-苯并噻吩基)-2,6-二噁烷-[3,3,0]二環辛基)酯、丙烯酸2,4-雙(4-二苯并噻吩基)-1-環己酯、丙烯酸2,4-雙(7-苯并噻吩基)-1-環己酯、丙烯酸3,3-雙(4-二苯并噻吩基硫基)甲基苯酯、丙烯酸3,3-雙(7-苯并噻吩基硫基)甲基苯酯、丙烯酸4-(1,2-雙(4-二苯并噻吩基硫基)乙基苯酯、丙烯酸4-(1,2-雙(7-苯并噻吩基硫基)乙基苯酯、丙烯酸2,3-雙(4-二苯并噻吩基硫基)丙酯、丙烯酸2,3-雙(7-苯并噻吩基硫基)丙酯、丙烯酸2-(4-二苯并噻吩基硫基)乙酯、丙烯酸2-(7-苯并噻吩基硫基)乙酯、丙烯酸1,3-雙(4-二苯并噻吩基硫基)-2-丙基酯、丙烯酸1,3-雙(7-苯并噻吩基硫基)-2-丙基酯、丙烯酸2,2-雙(4-二苯并噻吩基硫基甲基)-3-(4-二苯并噻吩基硫基)丙酯等。

【0120】 本發明之全像記錄媒體用組合物可僅包含化合物i或化合物ii之1種作為成分(c)，亦可包含2種以上作為成分(c)。

【0121】 (聚合性單體之莫耳吸光係數)

上述聚合性單體於全像之記錄波長下之莫耳吸光係數較佳為 $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。藉由使莫耳吸光係數為 $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下，可防止媒體之透過率降低，從而可獲得相對於厚度而言充分之繞射效率。

【0122】 (聚合性單體之莫耳吸光係數)

上述聚合性單體於全像之記錄波長下之莫耳吸光係數較佳為 $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。藉由使莫耳吸光係數為 $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下，可防止媒體之透過率降低，從而可獲得相對於厚度而言充分之繞射效率。

【0123】 <成分(d)>

所謂光聚合起始劑，係指藉由光產生引起化學反應之陽離子、陰離

子、自由基者，有助於上述聚合性單體之聚合。光聚合起始劑之種類並無特別限制，可根據聚合性單體之種類等適當選擇。

【0124】 作為光聚合起始劑，可使用以下例示之肟酯系光聚合起始劑或除肟酯系光聚合起始劑以外之其他光聚合起始劑，較佳為使用至少1種以上之肟酯系光聚合起始劑。

於該情形時，較佳為相對於光聚合起始劑之總量使用0.003重量%以上之肟酯系光聚合起始劑，更佳為0.03重量%以上，進而較佳為0.05重量%以上，尤佳為0.1~100重量%。

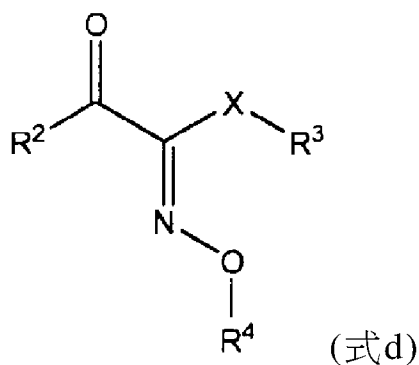
【0125】 作為其他光聚合起始劑，可列舉下述陽離子光聚合起始劑、陰離子光聚合起始劑、自由基光聚合起始劑。其他光聚合起始劑之中，就不易抑制形成基體之反應之理由而言，較佳為使用自由基光聚合起始劑，其中，更佳為氧化膦化合物。

【0126】 作為光聚合起始劑，更佳為尤其記錄波長下之莫耳吸光係數為 $1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下之化合物。藉由使莫耳吸光係數為 $1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下，可抑制將可獲得充分之繞射效率之量進行混合之情形時所產生之記錄波長下之全像記錄媒體之透過率之降低。

【0127】 (肟酯系光聚合起始劑)

肟酯系光聚合起始劑只要結構之一部分具有 $-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ 即可，其中由於記錄感度優異，故而下述(式d)或(式f)所表示之化合物較佳。

【0128】 [化12]

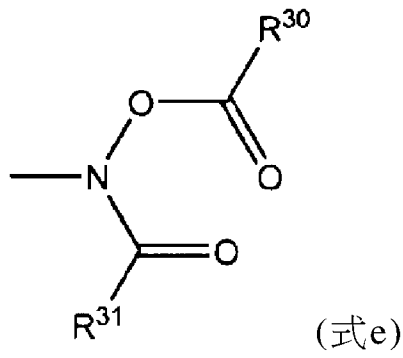


【0129】 (式d)中，X表示：單鍵；選自由可具有取代基之碳數1～20之伸烷基、可具有取代基之伸烯基-(CH=CH)_n-、可具有取代基之伸炔基-(C≡C)_n-、及其等之組合(n表示1～5之整數)所組成之群中之二價基。

R²表示包含芳香環及/或雜芳香環之一價有機基。

R³表示氫原子或選自由可分別具有取代基之碳數1～12之烷硫基、碳數2～12之烷氧基羰基、碳數3～12之烯氧基羰基、碳數3～12之炔氧基羰基、碳數7～12之芳氧基羰基、碳數3～12之雜芳氧基羰基、碳數2～12之烷硫基羰基、碳數3～12之烯硫基羰基、碳數3～12之炔硫基羰基、碳數7～12之芳硫基羰基、碳數3～12之雜芳硫基羰基、烷硫基烷氧基、-O-N=CR³²R³³、-N(OR³⁴)-CO-R³⁵及下述(式e)所表示之基(R³²及R³³、以及R³⁴及R³⁵分別表示可經取代之碳數1～12之烷基，可互不相同)所組成之群中之基。

【0130】 [化13]

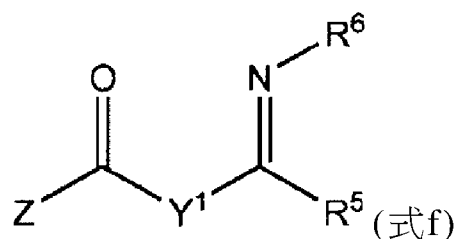


【0131】 (式e)中，R³⁰及R³¹分別獨立地表示可經取代之碳數1～12

之烷基。

【0132】 R^4 表示選自由可分別經取代之碳數2~12之烷醯基、碳數3~25之烯醯基、碳數3~8之環烷醯基、碳數7~20之芳醯基、碳數3~20之環芳醯基、碳數2~10之烷氧基羰基及碳數7~20之芳氧基羰基所組成之群中之基。

【0133】 [化14]



【0134】 (式f)中， R^5 表示：氫原子；可具有取代基之碳數1~20之烷基、碳數2~25之烯基、碳數3~20之雜芳基或碳數4~25之雜芳烷基；或者與 Y^1 或Z鍵結而形成環之基。

R^6 表示碳數2~20之烷醯基、碳數3~25之烯醯基、碳數4~8之環烷醯基、碳數7~20之芳醯基、碳數2~10之烷氧基羰基、碳數7~20之芳氧基羰基、碳數2~20之雜芳基、碳數3~20之雜芳醯基或碳數2~20之烷基胺基羰基，其等均可具有取代基。

Y^1 表示可具有取代基之2個以上之環縮合而成之二價芳香族烴基、及/或芳香族雜基。

Z表示可具有取代基之芳香族基。

【0135】 作為脲酯系光聚合起始劑之具體例，可列舉：1-(9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基)-1-(O-苯甲醯脲)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-6-環己醯基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基脲)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-6-二苯基胺基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基脲)己烷、1-(9-乙基-6-(2-甲基苯

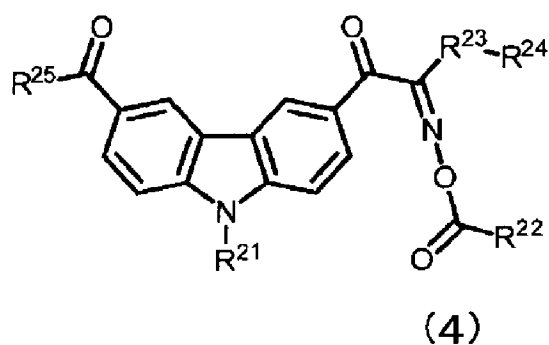
甲醯基)-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肼)乙酮、1-(9-乙基-6-苯甲醯基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肼)乙酮、1-(9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基)-1-(O-氯乙醯基肼)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肼)-3,3-二甲基丁酸、1-(9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肼)戊二酸乙酯、1-(4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基))-1,2-辛二酮或者日本專利特開2010-8713號公報、日本專利特開2009-271502號公報所記載之化合物等。

【0136】 上述(式d)或(式f)所表示之化合物之中，更佳為具有酮肼結構者。

【0137】 (適當之肼酯系光聚合起始劑)

上述肼酯系光聚合起始劑之中，尤佳之態樣為使用下述式(4)所表示之化合物(以下，存在稱為「化合物(4)」之情形)。

【0138】 [化15]



【0139】 式(4)中， R^{21} 表示烷基。 R^{22} 表示烷基、芳基、芳烷基之任一者。 R^{23} 表示 $-(CH_2)_m$ -基。 m 表示1以上且6以下之整數。 R^{24} 表示氫原子或任意取代基。 R^{25} 表示不具有對要鍵結之羰基共軛之多重鍵之任意取代基。

【0140】 化合物(4)藉由使上述式(4)中之 R^{25} 為不與羰基共軛之結構，而具有即便於記錄後進行光照射透過率亦不會降低之優點。化合物

(4)具有如下優勢：於作為記憶體之全像記錄媒體中，即便反覆進行再生，傳送速度亦不會降低，於AR眼鏡導光板用途中，即便於室外使用亦不會著色。

【0141】 以下，對式(4)中之各基進行詳細說明。

【0142】 $\langle R^{21} \rangle$

R^{21} 表示烷基。於 R^{21} 為例如芳香環基等烷基以外之情形時， R^{21} 所鍵結之氮原子之 sp^2 性提高，式(4)之咪唑環向 R^{21} 之共軛延長，因此產生因光照射後之分解物而導致之發光。因此， R^{21} 較佳為不具有此種共軛體系之烷基。

【0143】 作為 R^{21} 之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、庚基、辛基、2-乙基己基、3,5,5-三甲基己基、癸基、十二烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環丙基甲基、環己基甲基、4-丁基甲基環己基等直鏈、支鏈及環狀之烷基。其中，就化合物(4)之結晶性之方面而言，較佳為碳數較佳為1以上、更佳為2以上且較佳為18以下、更佳為8以下、尤其是直鏈且碳數為1至4之範圍之烷基。

【0144】 R^{21} 之烷基可具有取代基。作為可具有之取代基，可列舉：烷氧基、二烷基胺基、鹵素原子、芳香環基、及雜環基等。其中，就化合物之溶解性調節之容易性之方面而言，較佳為烷氧基。

作為較佳之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、環戊基、環己基等。

又，就撥水性提高而化合物之耐水性提高之方面而言，較佳為經氟原子取代之烷基。

【0145】 $\langle R^{22} \rangle$

R^{22} 表示烷基、芳基、芳烷基之任一者。 R^{22} 係光聚合起始劑經光照射而產生之自由基部位，就全像記錄媒體用組合物中之自由基之遷移容易性之觀點而言，較佳為分子量較小之烷基。

【0146】 作為 R^{22} 之烷基之具體例，與上述 R^{21} 同義，可具有之取代基亦同義。其中，就自由基遷移率之方面而言，較佳為碳數較佳為1以上且4以下、更佳為2以下。

【0147】 就化合物(4)之耐水性提高之觀點而言， R^{22} 較佳為芳基。

作為 R^{22} 之芳基之具體例，可列舉：苯基、萘基、蒽基、茚基等。就自由基遷移率之方面而言，較佳為苯基。

【0148】 作為 R^{22} 之芳烷基之具體例，可列舉：苺基、苺乙基、萘基甲基等。苺基、萘基甲基等自由基可期待特異之反應性而較佳。

【0149】 作為對 R^{22} 之芳基、芳烷基之芳基環部位之取代基，可列舉：烷基、鹵素原子、烷氧基等；就自由基遷移率之方面而言，較佳為未經取代。

【0150】 $\langle R^{23} \text{ 及 } m \rangle$

R^{23} 表示 $-(CH_2)_m$ -基。於 R^{23} 為可與式(4)之咪唑環共軛之取代基之情形時，因 R^{23} 之共軛自咪唑環延長，而導致產生光聚合起始劑之吸收波長之長波長化。因此， R^{23} 較佳為不具有此種共軛體系之 $-(CH_2)_m$ -基。

【0151】 又， m 表示1以上且6以下之整數。其中，較佳為2以上且4以下。藉由使 m 為上述較佳之範圍，有容易反映之前取代之取代基 R^{24} 之電子效應之傾向。

【0152】 $\langle R^{24} \rangle$

R^{24} 表示氫原子或任意取代基。任意取代基只要為無損本發明之效果之範圍，則並無特別限定，可列舉：烷基、烷氧基羰基、單烷基胺基羰基、二烷基胺基羰基、芳香環基、及雜環基等。

其等之中，就原料獲取及合成容易性之方面而言， R^{24} 較佳為烷基、烷氧基羰基、芳香環基、雜環基之任一者，就較遠之電子效應表現之方面而言，尤佳為烷氧基羰基。

【0153】作為 R^{24} 之烷基之具體例，與上述 R^{21} 同義，可具有之取代基亦同義。其中，就化合物之溶解性調整之方面而言，較佳為碳數較佳為1以上且8以下、更佳為4以下。

【0154】作為 R^{24} 之烷氧基羰基，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等；就化合物之溶解性調整之方面而言，較佳為碳數較佳為2以上且19以下、更佳為7以下。

該烷氧基羰基可具有取代基，作為可具有之取代基，可列舉：烷氧基、二烷基胺基、鹵素原子等。其中，就溶解性調整之容易性之方面而言，較佳為烷氧基。

【0155】作為 R^{24} 之單烷基胺基羰基、二烷基胺基羰基之烷基部分之具體例，與上述 R^{21} 之烷基同義，可具有之取代基亦同義。其中，鍵結於胺基之烷基部分之碳數較佳為1以上且8以下，更佳為4以下。藉由使鍵結於胺基之烷基部分之碳數為上述較佳之範圍，有獲得溶解性之傾向。

【0156】作為 R^{24} 之芳香環基，可列舉：苯基、萘基、蒽基等單環或縮合環。其中，就化合物之溶解性之方面而言，較佳為碳數為6以上且較佳為20以下、更佳為10以下。

該芳香環基可具有取代基，作為可具有之取代基，可列舉：烷基、

烷氧基、二烷基胺基、鹵素原子等。其中，就溶解性調整之容易性之方面而言，較佳為烷基。

作為較佳之烷基，可列舉：甲基、乙基、異丙基、環己基、異丁基、2-乙基己基、正辛基等。

【0157】 作為 R^{24} 之雜環基，較佳為至少包含環中具有1個以上之雜原子之雜環結構之基。雜環基中所包含之雜原子並無特別限定，可使用S、O、N、P等各原子。就原料獲取及合成容易性之方面而言，較佳為S、O、N之各原子。

【0158】 作為 R^{24} 之雜環基，具體而言，可列舉：噻吩基、呋喃基、吡喃基、吡咯基、吡啶基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、喹啉基、二苯并噻吩基、苯并噻唑基等單環或縮合環。其中，就原料獲取及合成容易性之方面而言，較佳為碳數為1以上、更佳為2以上且較佳為10以下、更佳為5以下。

【0159】 該雜環基可具有取代基，作為可具有之取代基，可列舉：烷基、烷氧基、二烷基胺基、鹵素原子等。其中，就溶解性調整之容易性之方面而言，較佳為烷基。

作為較佳之烷基，可列舉：甲基、乙基、異丙基、環己基、異丁基、2-乙基己基、正辛基等。

【0160】 $\langle R^{25} \rangle$

R^{25} 表示不具有與要鍵結之羰基共軛之多重鍵之任意取代基。藉由為該等基，共軛體系不會延伸至呋喃環以上。因此，光照射後生成之分解殘留物之共軛體系不會延長，故而分解物之吸收波長不會長波長化。藉此，獲得記錄後之吸收抑制效果。

作為 R^{25} ，可列舉：烷基、烷氧基、二烷基胺基、烷基磺醯基、二烷基胺基磺醯基等。其等之中，就化合物穩定性之方面而言，較佳為烷基。

【0161】 作為 R^{25} 之烷基之具體例，與上述 R^{21} 同義，可具有之取代基亦同義。其中，就化合物之製造容易性之方面而言，較佳為碳數較佳為1以上、更佳為2以上且較佳為18以下、更佳為10以下且支鏈之烷基。具體而言，尤佳為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、異丙基、第三丁基、金剛烷基、1-乙基戊基。

【0162】 R^{25} 之烷氧基、二烷基胺基、烷基磺醯基、二烷基胺基磺醯基之烷基部分之具體例與上述 R^{21} 同義，可具有之取代基亦同義。其中，就化合物之結晶性之方面而言，較佳為碳數較佳為3以上且18以下、更佳為8以下。

【0163】 化合物(4)之吸收波長區域係於較佳為340 nm以上、進而較佳為350 nm以上且較佳為700 nm以下、進而較佳為650 nm以下具有吸收者。例如，於光源為藍色雷射之情形時，較佳為至少於350~430 nm具有吸收。於綠色雷射之情形時，較佳為至少於500~550 nm具有吸收。於吸收波長區域與上述範圍不同之情形時，有難以將所照射之光能量有效率地用於光聚合反應，故而感度容易降低之傾向。

【0164】 化合物(4)於全像之記錄波長下之莫耳吸光係數較佳為10 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上，更佳為50 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上。該莫耳吸光係數較佳為20000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以下，更佳為10000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以下。藉由使莫耳吸光係數為上述範圍，有可獲得有效之記錄感度，可防止媒體之透過率變得過低，從而可獲得相對於厚度而言充分之繞射效率之傾向。

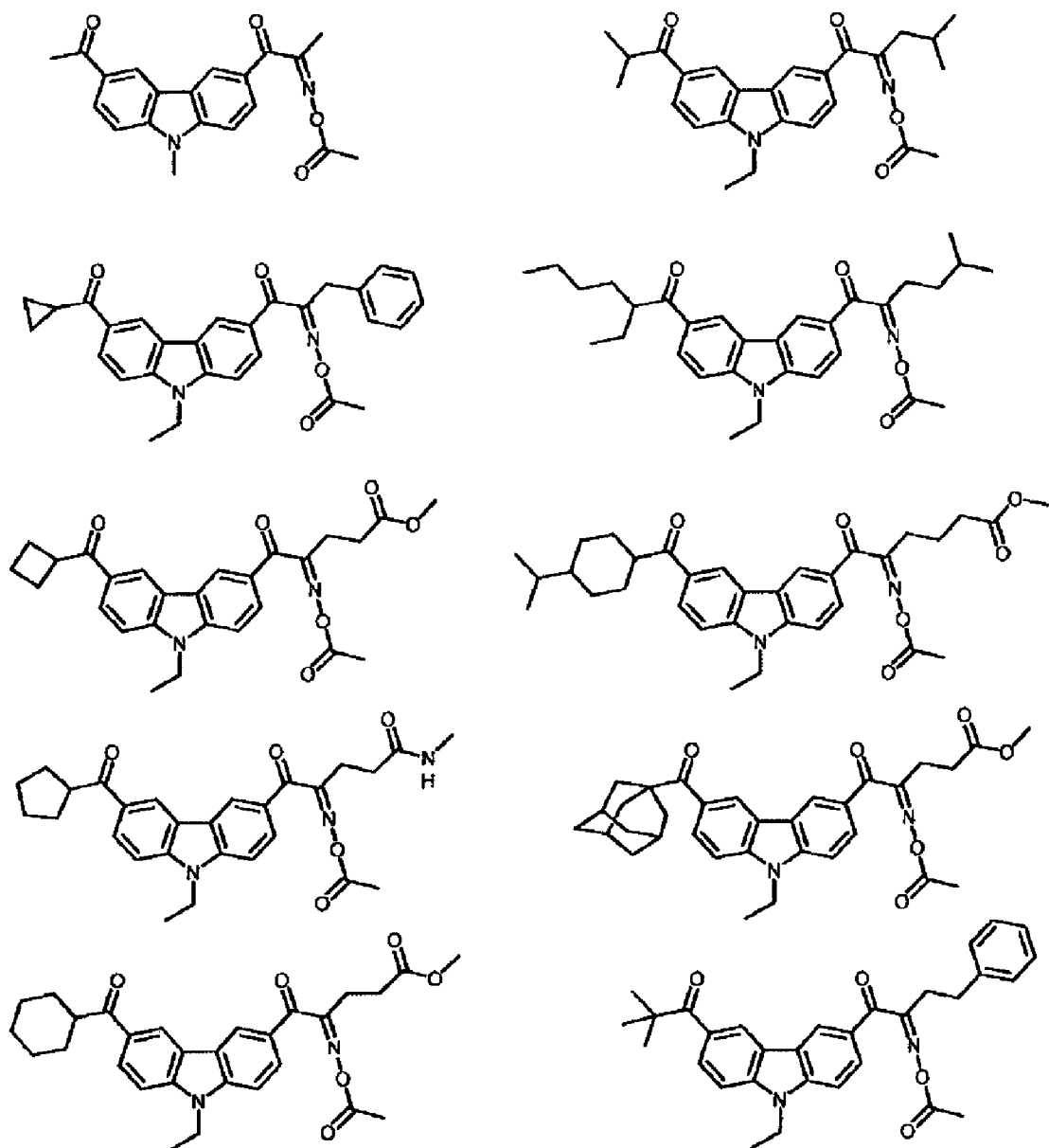
【0165】 關於化合物(4)之溶解度，25℃、1氣壓之條件下之對成分

(a-1)及成分(b-1)之溶解度較佳為0.01重量%以上，其中，進而較佳為0.1重量%以上。

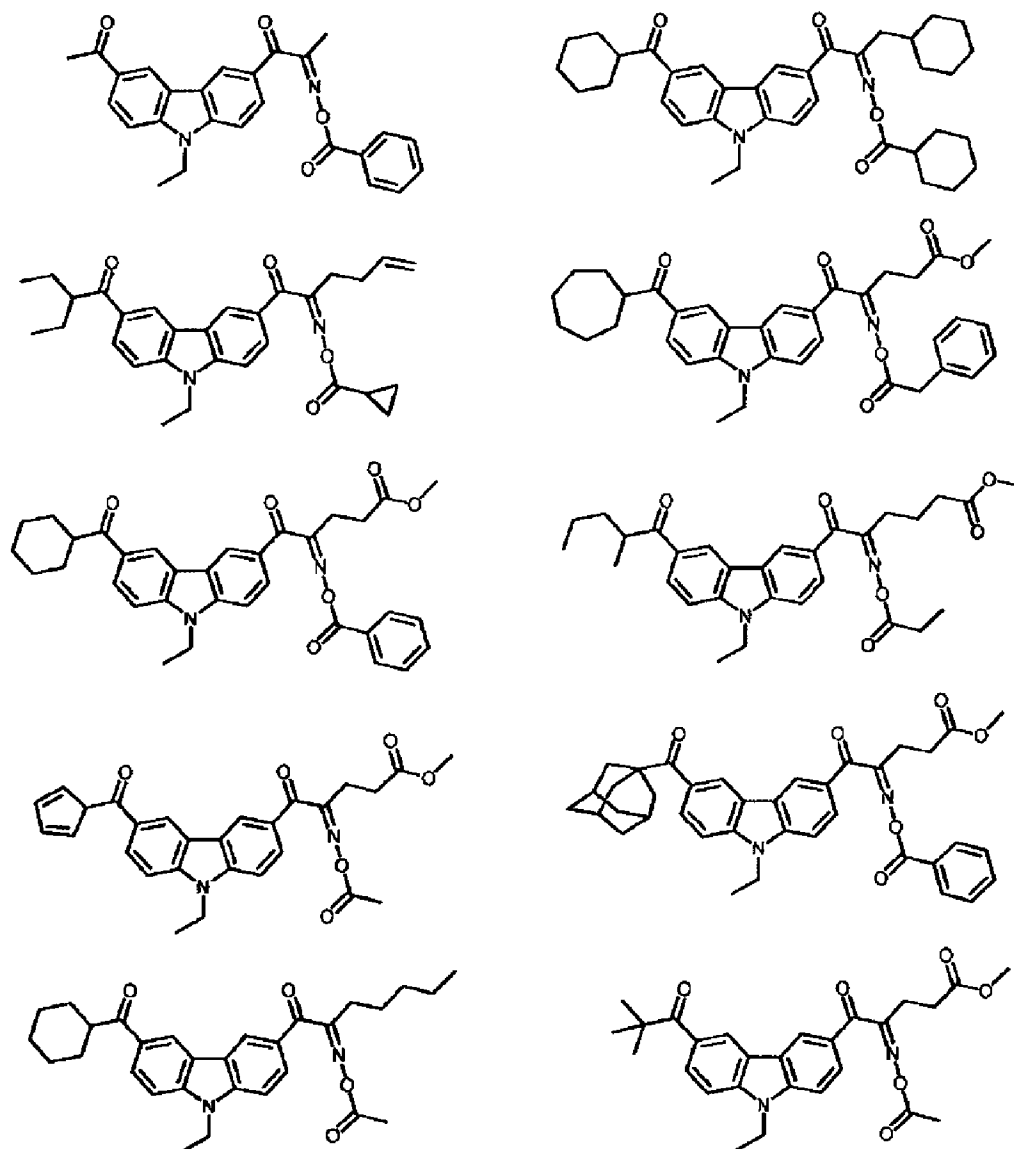
【0166】 通常使用之肟酯系起始劑之中，具有上述吸收極大值者通常對構成異氰酸酯類、多元醇類等成分(a-1)及成分(b-1)之材料或(甲基)丙烯酸酯等成分(c-1)之溶解性較差之情況較多。化合物(4)由於針對異氰酸酯類、多元醇類或(甲基)丙烯酸酯等成分(a-1)～(c-1)具有優異之溶解性，故而可較佳地用於全像記錄媒體用組合物。

【0167】 以下示出化合物(4)所表示之光聚合起始劑之具體例，但並不限定於此。

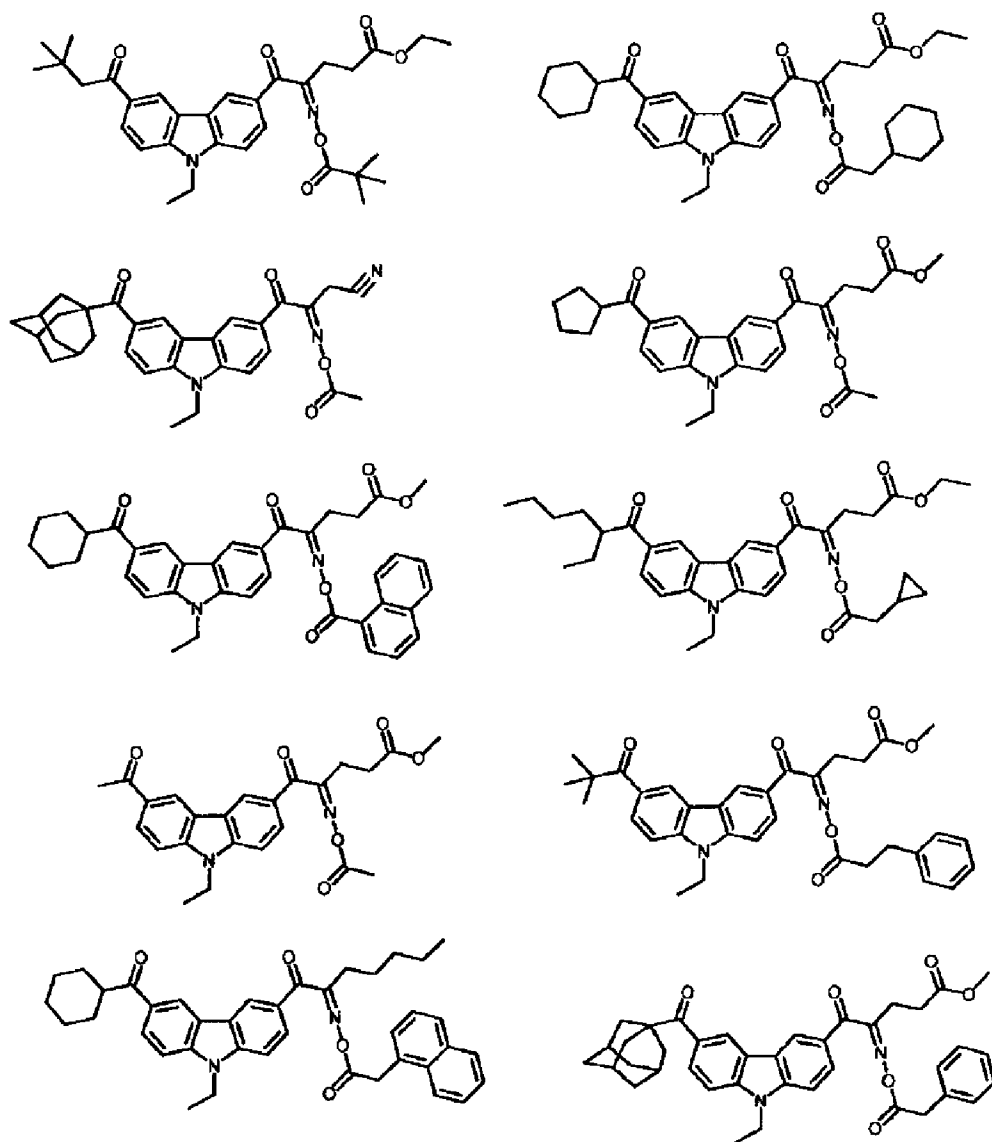
【0168】 [化16]



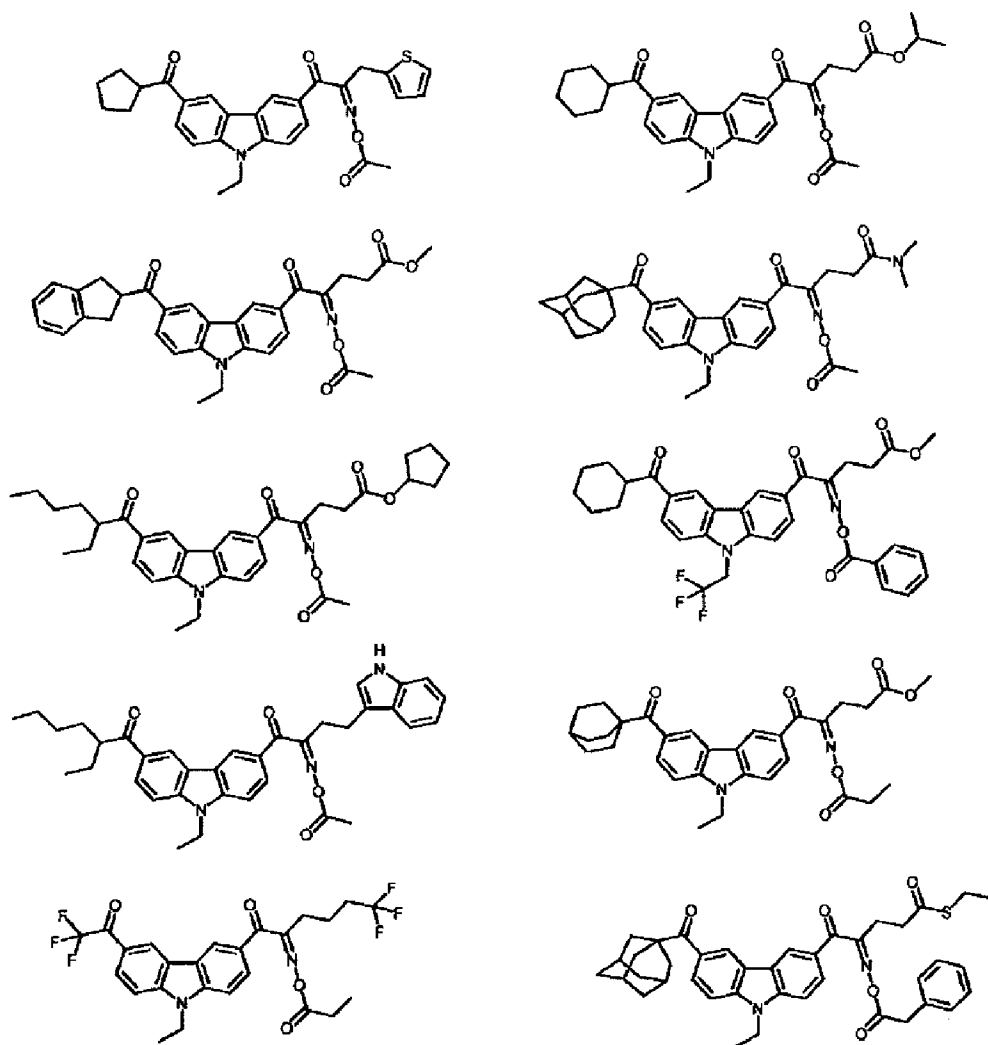
【0169】 [化17]



【0170】 [化18]



【0171】 [化19]



【0172】 化合物(4)之合成方法並無特別限定，可藉由組合一般之合成方法來製造。具體而言，可列舉國際公開2009/131189號等所記載之方法。

例如，如以下之化學式所示，包含 R^5 、 R^4 及 R^3 之鹽基向吡啶環之導入可藉由佛瑞德－克來福特反應來導入。關於佛瑞德－克來福特反應，係記載於

Andrew Streitwieser.Jr. et.al, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan Publishing Company, New York, P652-653、

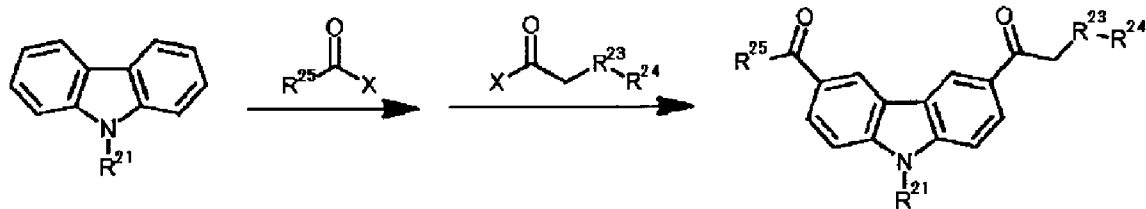
及

Bradford p. Mundy et. al., Name Reactions and Reagents in

Organic Synthesis, A Wiley-Interscience Publication, P82-83

等中。

【0173】 [化20]

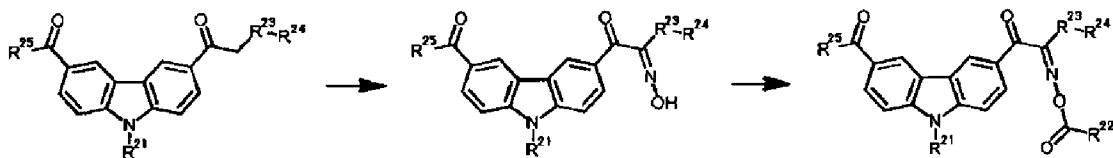


【0174】 向亞甲基之亞硝基化可藉由使用亞硝酸或亞硝酸酯之方法來實現。

經基之醯化可使用利用對應之醯鹵或酞與鹼之方法。

【0175】 關於以下之化學式所示之亞硝基化、醯化，亦記載於日本專利公表2004-534797號公報、Organic Reaction Volume VII, KRIEGER PUBLISHING COMPANY MALABAR, Florida, Chapter 6等中。

【0176】 [化21]



【0177】 上述 $R^{21} \sim R^{25}$ 係與式(4)之 $R^{21} \sim R^{25}$ 同義。

【0178】 (陽離子光聚合起始劑)

陽離子光聚合起始劑只要為公知之陽離子光聚合起始劑，則亦可使用任一者。作為例，可列舉芳香族鎢鹽等。作為芳香族鎢鹽之具體例，可列舉：包含 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等陰離子成分、與包含碘、硫、氮、磷等原子之芳香族陽離子成分之化合物。其中，較佳為二芳基鎢鹽、三芳基鎢鹽等。上述所例示之陽離子光聚合起始劑可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0179】 (陰離子光聚合起始劑)

第 50 頁(發明說明書)

陰離子光聚合起始劑只要為公知之陰離子光聚合起始劑，則亦可使用任一者。作為例，可列舉胺類等。作為胺類之例，可列舉：二甲基苄基胺、二甲基胺基甲基苯酚、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一烯-7等含胺基之化合物、及其等之衍生物；咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物、及其衍生物等。上述所例示之陰離子光聚合起始劑可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

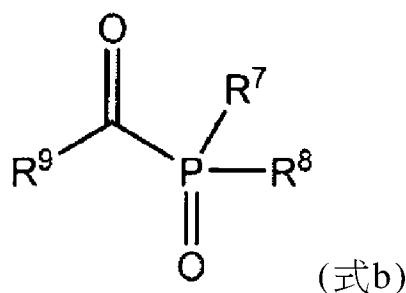
【0180】 (自由基光聚合起始劑)

自由基光聚合起始劑只要為公知之自由基光聚合起始劑，則亦可使用任一者。作為例，可使用氧化膦化合物、偶氮化合物、疊氮化物、有機過氧化物、有機硼酸鹽、鎘鹽類、雙咪唑衍生物、二茂鈦化合物、鎂鹽類、有機硫醇化合物、鹵化烴衍生物等。上述所例示之自由基光聚合起始劑可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。如上所述，其中較佳為氧化膦化合物。

【0181】 作為氧化膦化合物，只要無損本發明之目的及效果，則其種類無特別限制，其中，較佳為醯基氧化膦化合物。

【0182】 作為醯基氧化膦化合物之例，可列舉：下述(式b)所示之單醯基氧化膦、或下述(式c)所示之二醯基氧化膦。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0183】 [化22]



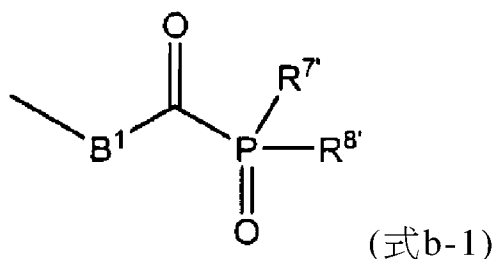
【0184】 (式b)中， R^7 表示碳數1~18之烷基；經鹵素或者碳數1~6

之烷氧基取代之碳數1~4之烷基、碳數5~8之環烷基、碳數7~9之苯基烷基、苯基、萘基、或者聯苯基；經選自由鹵素、碳數1~12之烷基及碳數1~12之烷氧基所組成之群中之至少1個取代之苯基、萘基或者聯苯基；含有一價N、O或S之5員或6員之雜環基。

R^8 表示苯基；萘基；聯苯基；經選自由鹵素、碳數1~12之烷基及碳數1~12之烷氧基所組成之群中之至少1個取代之苯基、萘基或者聯苯基；含有一價N、O或S之5員或6員之雜環基；碳數1~18之烷氧基；苯氧基；經鹵素、碳數1~4之烷基或者碳數1~4之烷氧基取代之苯氧基、苄氧基、環己氧基。 R^8 及 R^7 可與磷原子一起形成環。

R^9 為碳數1~18之烷基；經鹵素或者碳數1~6之烷氧基取代之碳數1~4之烷基、碳數5~8之環烷基、碳數7~9之苯基烷基、苯基、萘基、聯苯基；經選自由鹵素、碳數1~12之烷基及碳數1~12之烷氧基所組成之群中之至少1個取代之苯基、萘基或者聯苯基；含有一價N、O或S之5員或6員之雜環基；或下述(式b-1)所示之基。

【0185】 [化23]



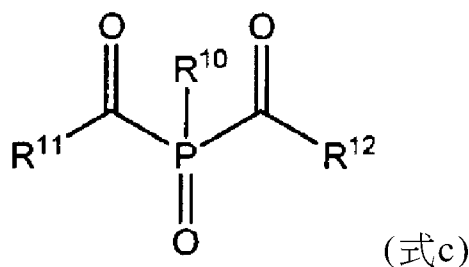
【0186】 (式b-1)中， B^1 表示碳數2~8之伸烷基或者伸環己基；未經取代或經鹵素、碳數1~4之烷基或者碳數1~4之烷氧基取代之伸苯基或聯伸苯基。

R^7 及 R^8 表示與上述(式b)中之 R^7 及 R^8 中所說明者相同之基。

於(式b)、(式b-1)所示之分子中， R^7 及 R^7 、 R^8 及 R^8 可相同或亦可不

同。

【0187】 [化24]



【0188】 (式c)中， R^{10} 表示碳數1~18之烷基；經鹵素或者碳數1~6之烷氧基取代之碳數1~4之烷基、碳數5~8之環烷基、碳數7~9之苯基烷基、苯基、萘基、或者聯苯基；經選自由鹵素、碳數1~12之烷基及碳數1~12之烷氧基所組成之群中之至少1個取代之苯基、萘基或者聯苯基；含有一價N、O或S之5員或6員之雜環基、碳數1~18之烷氧基、或者苯氧基；經鹵素、碳數1~4之烷基或者碳數1~4之烷氧基取代之苯氧基、苄氧基、或者環己氧基。

R^{11} 及 R^{12} 相互獨立地表示碳數1~18之烷基；經鹵素或者碳數1~6之烷氧基取代之碳數1~4之烷基、碳數5~8之環烷基、碳數7~9之苯基烷基、苯基、萘基、或者聯苯基；經選自由鹵素、碳數1~12之烷基及碳數1~12之烷氧基所組成之群中之至少1個取代之苯基、萘基或者聯苯基；含有一價N、O或S之5員或6員之雜環基。)

【0189】 <成分(e)>

成分(e)係具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝鹽基自由基之化合物。藉由使本發明之全像記錄媒體用組合物包含成分(e)，而使成分(e)之異氰酸酯反應性官能基與成分(a)之異氰酸基反應，或使成分(e)之異氰酸基與成分(b)之異氰酸酯反應性官能基反應，藉此固定化成樹脂基體，並且可藉由成分(e)所含有之硝鹽基自由基來提高記錄感度而實現較

高之M/#。

【0190】 作為成分(e)所具有之異氰酸酯反應性官能基，可列舉與成分(b)所具有之異氰酸酯反應性官能基相同者。

【0191】 以下，對作為本發明中之各成分(e)之成分(e-1)～(e-4)進行說明。

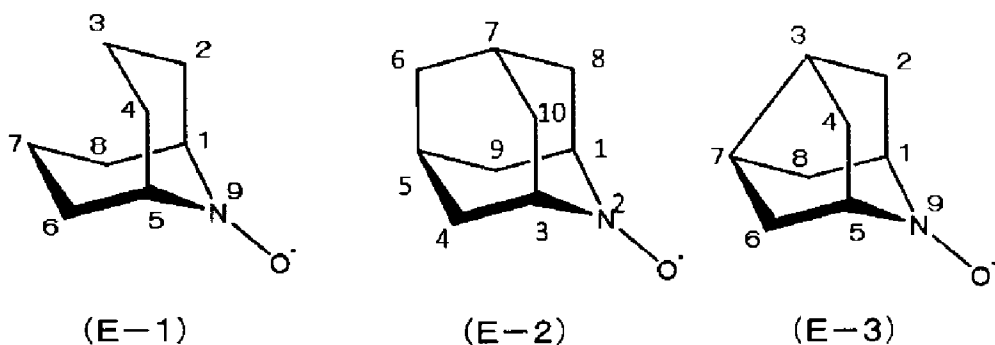
【0192】 以下，將下述結構式(E-1)所表示之9-氮雜雙環[3.3.1]壬烷N-氧自由基簡稱為「ABNO」。

將下述結構式(E-2)所表示之2-氮雜三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷N-氧自由基簡稱為「AZADO」。

將下述結構式(E-3)所表示之2-氮雜三環[3.3.1.0^{5,8}]壬烷N-氧自由基簡稱為「nor-AZADO」。

下述結構式(E-1)～(E-3)中之1～10之數值表示原子之位置No.。

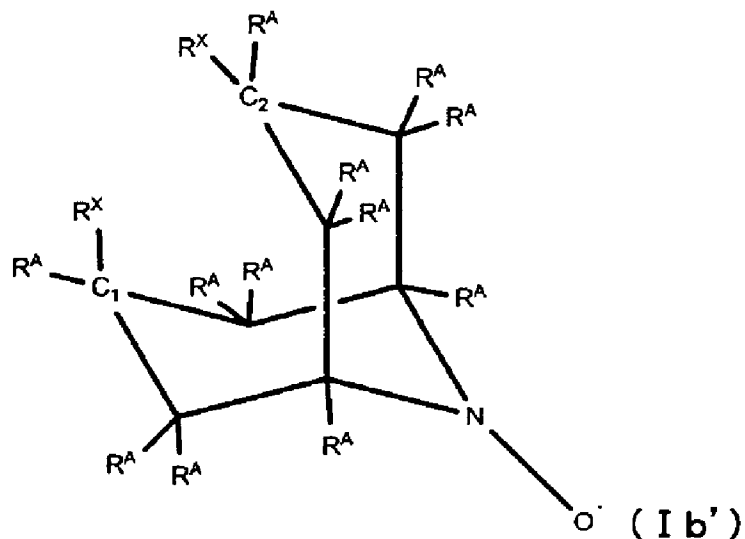
【0193】 [化25]



【0194】 於式(I)之取代基之說明中，「C」後面所記載之數值範圍表示該取代基之碳數，例如「C1-12烷基」意指「碳數1～12之烷基」。

【0195】 式(I)及(Ia)～(Ic)中之R^A表示鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之各碳原子之取代基，係於各碳原子鍵結有1個或2個之取代基。例如，下述式(Ib)所表示之化合物與下述式(Ib')同義，其他式(I)、(Ia)及(Ic)亦相同。

【0196】 [化26]



【0197】 <成分(e-1)>

成分(e-1)係具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝鹽基自由基並且具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝鹽基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物。

成分(e-1)係異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基直接或經由任意連結基鍵結於形成具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝鹽基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物之環之碳原子之化合物。

【0198】 以下，存在將成分(e-1)之除異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基以外之結構部分稱為「成分(e-1)之化合物母體」之情形。關於下述成分(e-3)、(e-4)，亦同樣地稱呼。

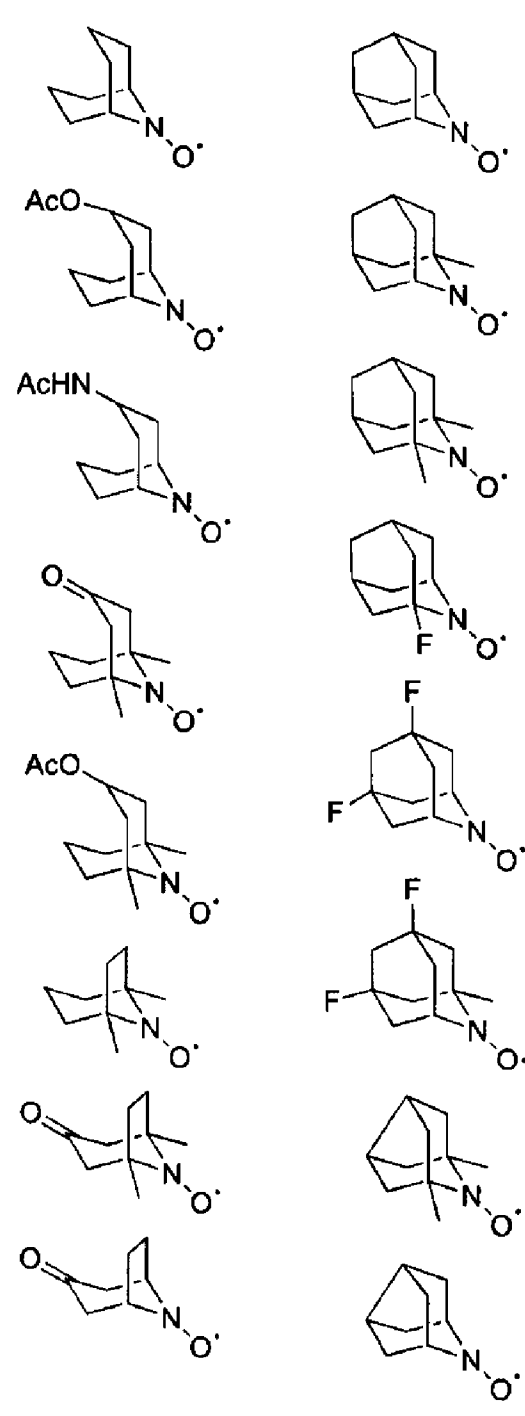
【0199】 作為成分(e-1)之化合物母體，可列舉上述 ABNO、AZADO、nor-AZADO，但不受其等任何限定。該等 ABNO、AZADO、nor-AZADO 可於任意部位具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基以外之取代基。作為異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基以外之取代基，可列舉下

述成分(e-2)之式(I)中之 R^A 所表示之取代基，較佳為鹵素原子、碳數1~6之烷基、氫原子等，其取代位置於ABNO、AZADO，nor-AZADO之情形時較佳為1、3、5、7位。

【0200】 若在與硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子(以下，存在稱為「相鄰碳原子」之情形)上取代有體積大之取代基，則有硝醯基自由基受到立體阻礙而無法獲得本發明之效果之虞。因此，於該等相鄰碳原子具有取代基之情形時，較佳為取代基僅為1個且另一者為氫原子。於該等相鄰碳原子進行取代之取代基較佳為碳數3以下之烷基或鹵素原子。

【0201】 作為成分(e-1)之化合物母體，例如可列舉以下所示者。於下述例示式中，「Ac」表示「乙醯基」。

【0202】 [化27]



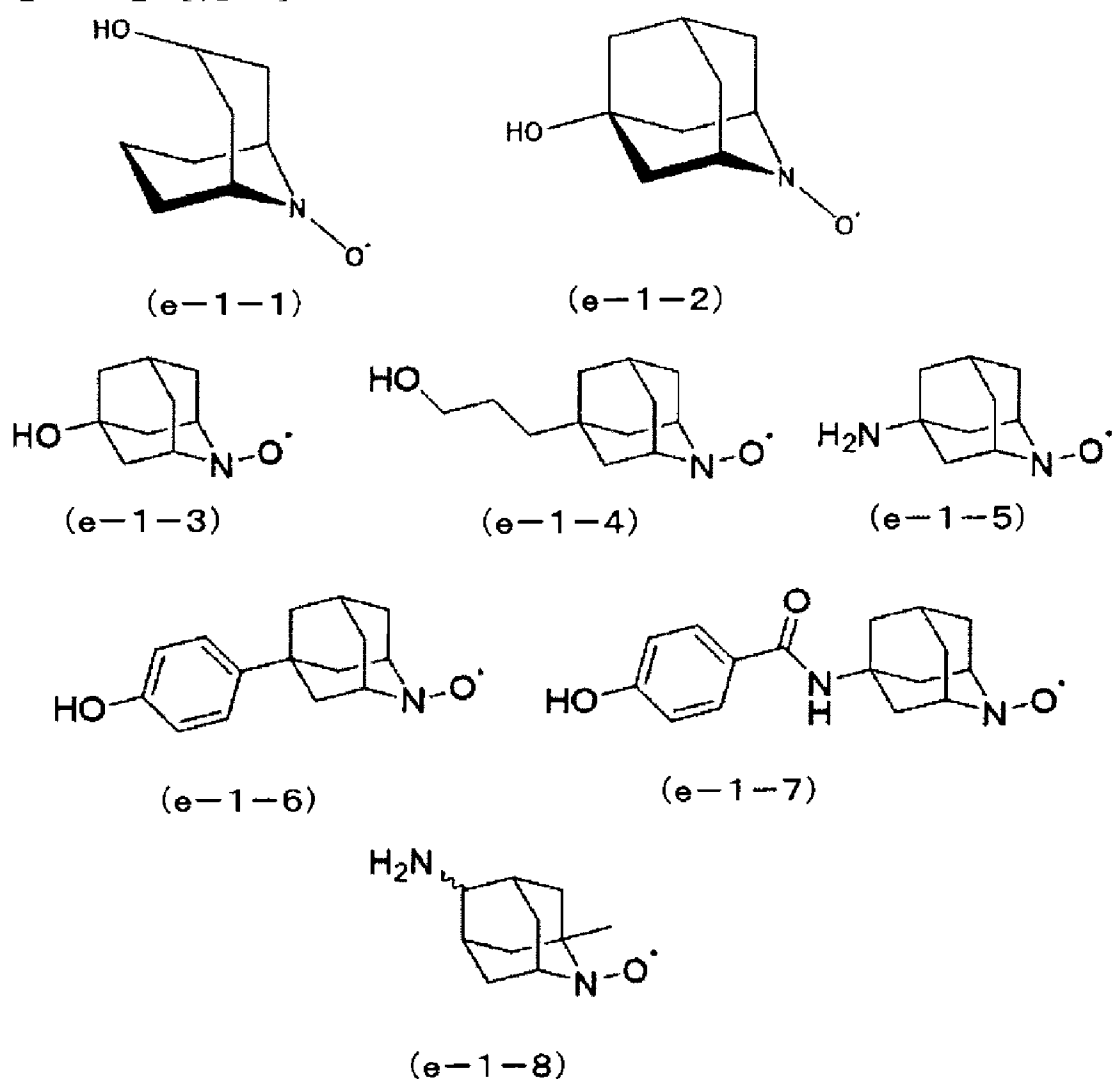
【0203】 作為異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基向成分(e-1)之化合物母體之取代位置，並無特別限制。於AZADO中較佳為5位、6位位。於ABNO中較佳為3位、7位。於nor-AZADO中較佳為3位、7位。

【0204】 於異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基經由任意連結基鍵結於成分(e-1)之化合物母體之情形時，作為該連結基，可列舉：碳數1～6之烷基、伸苯基等伸芳基、肽鍵(-CO-NH-)、胺基甲酸酯鍵(-OCO-NH-)

或將其等之2種以上組合而成之基。

【0205】 作為成分(e-1)，具體而言，可列舉：下述結構式(e-1-1)所表示之3-羥基-9-氮雜雙環[3.3.1]壬烷N-氧自由基(3-HO-ABNO)、下述結構式(e-1-2)所表示之5-羥基-2-氮雜三環[3.3.1.1^{3,7}]壬烷N-氧自由基(5-HO-AZADO)、下述結構式(e-1-3)～(e-1-8)所表示之化合物。

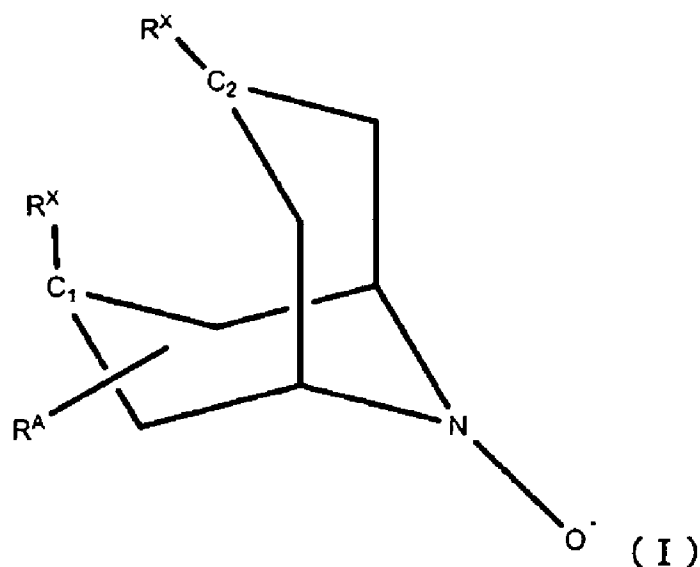
【0206】 [化28]



【0207】 <成分(e-2)>

成分(e-2)係下述式(I)所表示之化合物。

【0208】 [化29]



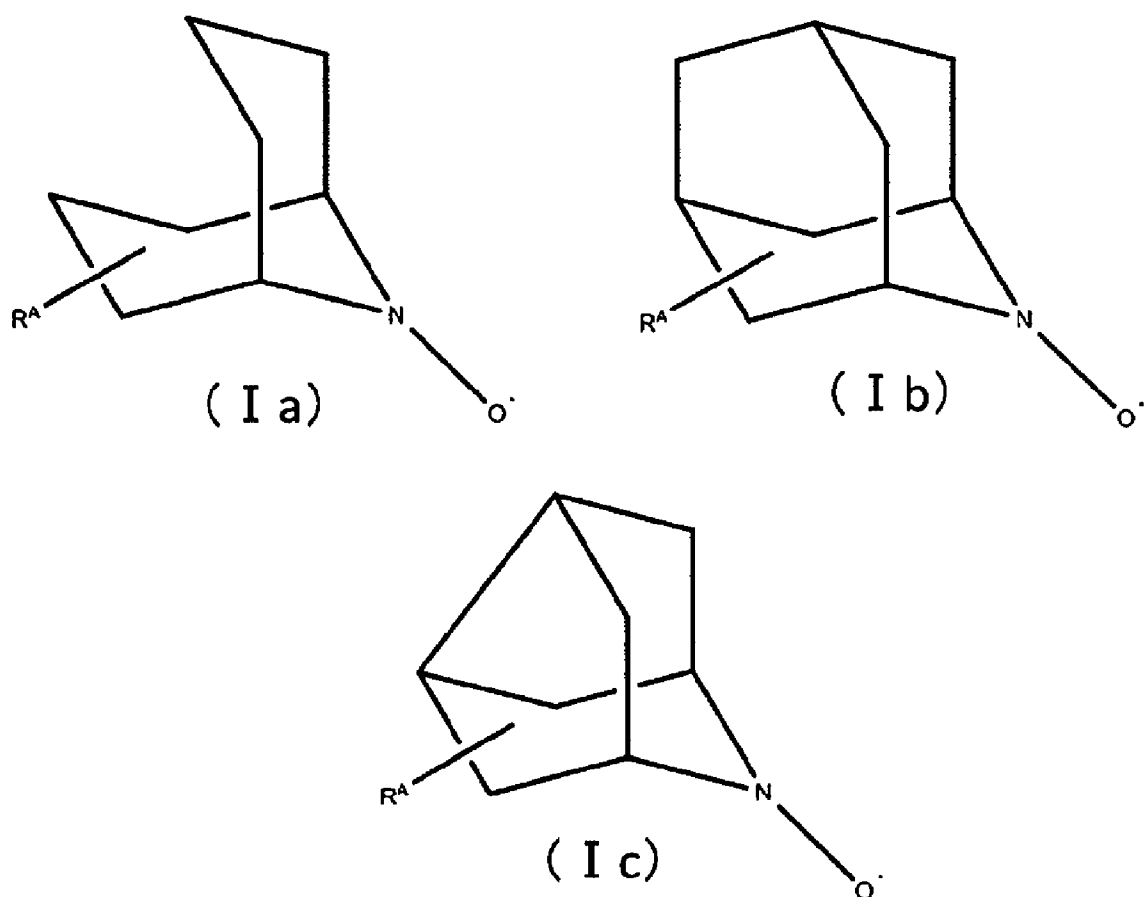
【0209】 式(I)中， C_1 、 C_2 表示碳原子。式(I)中，2個 R^X 與 R^A 相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子 C_1 、 C_2 間橋接之直接鍵或連結基。於 R^X 、 R^X 表示連結基之情形時，該連結基係由 $-C(-R^A)_2-$ 或 $-C(-R^A)_2-C(-R^A)_2-$ 所表示。

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基。再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同。式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同。

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【0210】 作為成分(e-2)，尤佳為下述式(Ia)～(Ic)之任一者所表示之化合物。

【0211】 [化30]



【0212】 式(Ia)~(Ic)中之R^A與式(I)中者同義。

【0213】 作為成分(e-2)之適當例、具體例，可列舉成分(e-1)中所例示者。

【0214】 <成分(e-3)>

成分(e-3)係具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基並且該硝醯基自由基未受到立體阻礙之化合物。成分(e-3)因硝醯基自由基未受到立體阻礙而作為成分(e)發揮優異之效果。

【0215】 此處，作為硝醯基自由基未受到立體阻礙之結構，例如可列舉如以下之(e-3-1)~(e-3-3)之態樣。

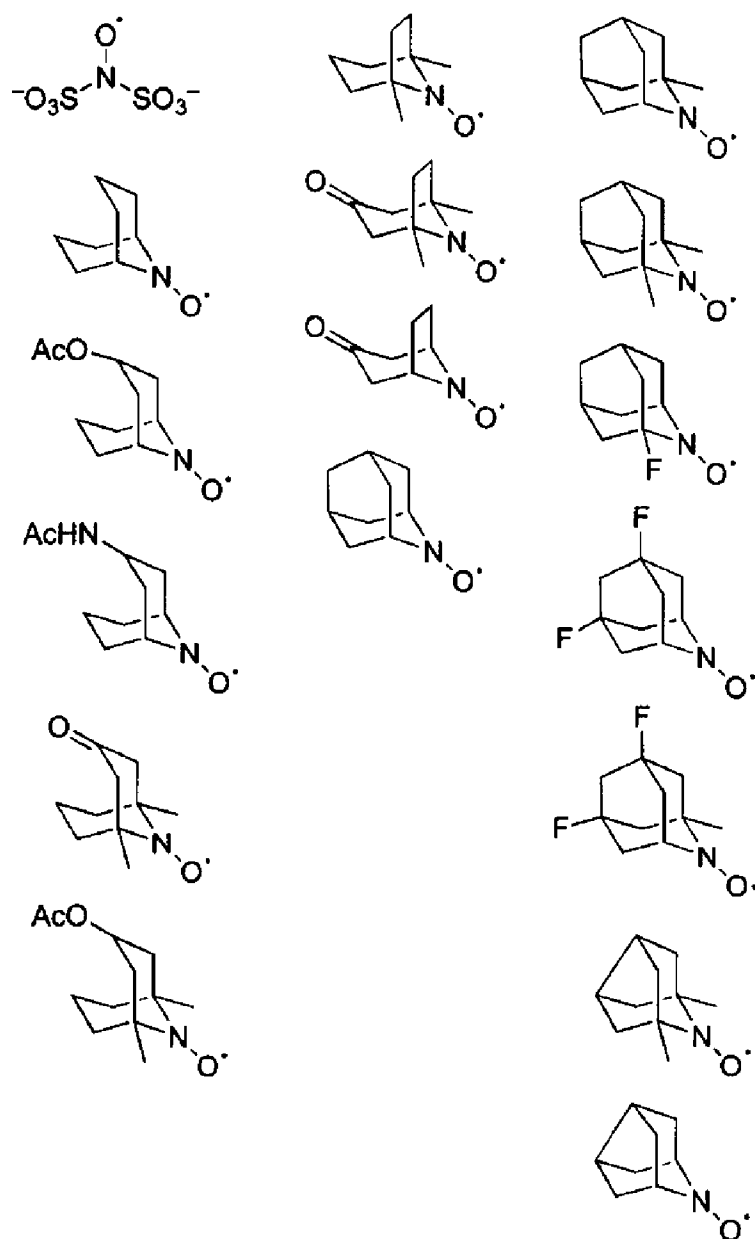
(e-3-1)：與和硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個原子(該原子絲毫不限定於碳原子，亦可為硫原子；又，2個原子可相同，亦可不同)之各者共價鍵結之甲基等烷基之數量為0或1之化合物

(e-3-2)：與硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子中之至少1個碳原子與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

(e-3-3)：與硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子之兩者均與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

【0216】 上述(e-3-1)之態樣中，作為成分(e-3)之化合物母體，可列舉以下所例示者。

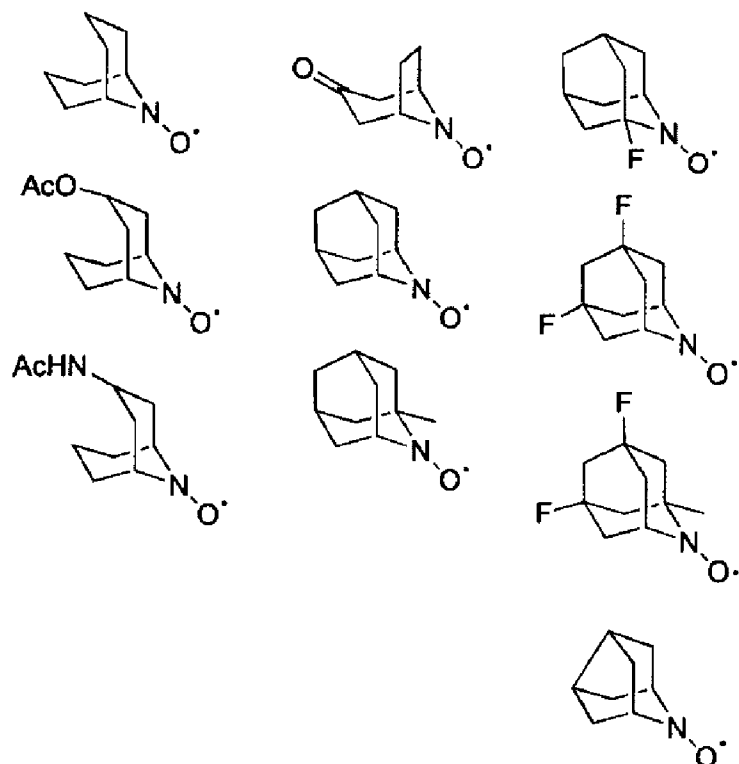
【0217】 [化31]



【0218】 上述(e-3-2)之態樣中，作為成分(e-3)之化合物母體，可列

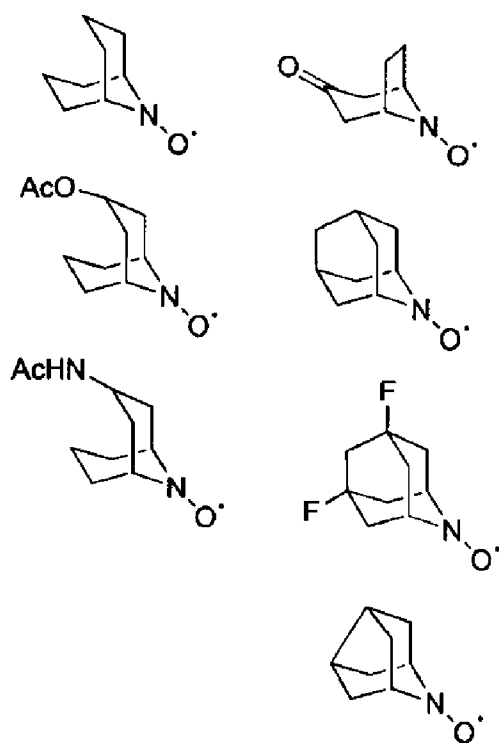
舉以下所例示者。

【0219】 [化32]



【0220】 上述(e-3-3)之態樣中，作為成分(e-3)之化合物母體，可列舉以下所例示者。

【0221】 [化33]



【0222】 異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基對該等成分(e-3)之化合物母體之取代位置或異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與化合物母體之連結基之適當態樣與成分(e-1)中者相同。

【0223】 <成分(e-4)>

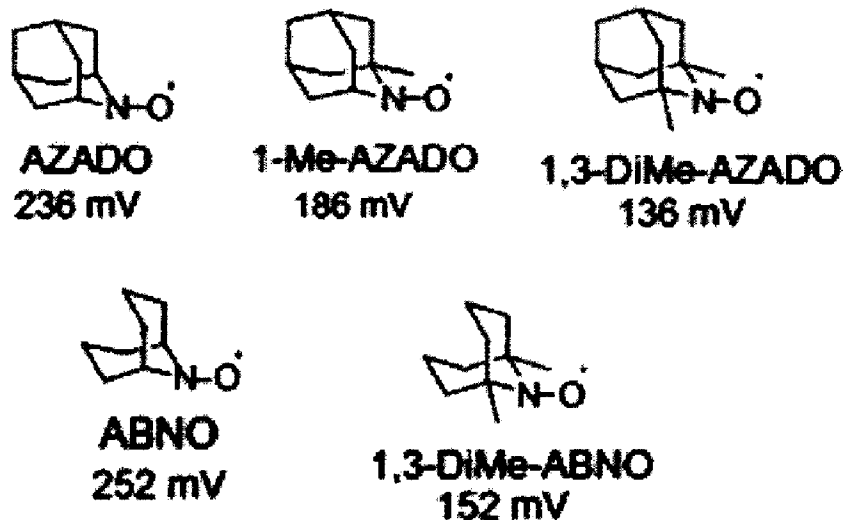
成分(e-4)係於具有硝醯自由基之化合物母體上經異氰酸基或異氰酸酯反應性基取代而成之化合物，且該具有硝醯自由基之化合物母體之氧化還原電位為280 mV以下。

【0224】 氧化還原電位較低之化合物由於容易釋放電子而氧化型穩定，故而成為自由基之捕獲性能優異且可靠性亦較高者。只要為化合物母體之氧化還原電位為上述上限以下之化合物，則即便為於該化合物母體上直接或經由連結基經異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基取代而成之化合物，氧化還原電位亦較低，作為成分(e)發揮優異之效果。

【0225】 作為氧化還原電位為280 mV以下之具有硝醯基自由基之化合物及其氧化還原電位，具體而言，可列舉如以下者。

成分(e-4)較佳為將此種化合物作為化合物母體。

【0226】 [化34]



【0227】 先前之TEMPO如下所述，氧化還原電位較高。因此，TEMPOL之自由基之捕獲性能較差。

【0228】 [化35]



【0229】 異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基對該等成分(e-4)之化合物母體之取代位置或異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與化合物母體之連結基之適當態樣與成分(e-1)中者相同。

【0230】 本發明之全像記錄媒體用組合物可僅包含上述成分(e-1)～成分(e-4)中之1種作為成分(e)，亦可包含2種以上作為成分(e)。

【0231】 <成分(f)>

本發明之全像記錄媒體用組合物較佳為進而包含促進成分(a)之具有異氰酸基之化合物與成分(b)之具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之反應之硬化觸媒作為成分(f)。作為成分(f)之硬化觸媒，較佳為使用作為路

易斯酸發揮作用之鉍系觸媒。

【0232】 作為鉍系觸媒之例，可列舉：三(2-乙基己酸鹽)鉍、三苯甲醯氧基鉍、三乙酸鉍、三(二甲基二胺基甲酸)鉍、氫氧化鉍、三苯基鉍(V)雙(三氯乙酸鹽)、三(4-甲基苯基)側氧基鉍(V)、三苯基雙(3-氯苯甲醯氧基)鉍(V)等。

【0233】 其中，就觸媒活性之方面而言，較佳為三價鉍化合物，更佳為羧酸鉍、通式 $\text{Bi}(\text{OCOR})_3$ (R為直鏈、支鏈之烷基、環烷基、或者經取代或未經取代之芳香族基)所表示者。鉍系觸媒可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0234】 作為硬化觸媒，為了調整反應速度，亦可將上述鉍系觸媒與其他硬化觸媒併用。作為可併用之觸媒，只要不違反本發明之主旨，則並無特別限制，為了獲得觸媒之協同效應，較佳為使用於結構之一部分具有胺基之化合物。作為其例，可列舉：三乙基胺(TEA)、N,N-二甲基環己胺(DMEDA)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、N,N,N',N'-四甲基丙烷-1,3-二胺(TMPDA)、N,N,N',N'-四甲基己烷-1,6-二胺(TMHEMA)、N,N,N',N'',N''-五甲基二仲乙基三胺(PMDETA)、N,N,N',N'',N''-五甲基二仲丙基-三胺(PMDPTA)、三乙二胺(TEDA)、N,N'-二甲基哌啶(DMP)、N,-甲基、N'-(2,2-二甲基胺基)-乙基哌啶(TMNAEP)、N-甲基咪啉(NMMO)、N·(N',N'-二甲基胺基乙基)-咪啉(DMAEMO)、雙(2-二甲基胺基乙基)醚(BDMEE)、乙二醇雙(3-二甲基)-胺基丙醚(TMEGDA)、二異丙基乙基胺(DIEA)等胺化合物。其等可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0235】 <其他成分>

本發明之全像記錄媒體用組合物除上述成分(a)~(f)以外，只要不違反本發明之主旨，則亦可含有其他成分。

【0236】 作為其他成分，可列舉：用於製備全像記錄媒體之記錄層之溶劑、塑化劑、分散劑、調平劑、消泡劑、接著促進劑等或用於控制記錄之反應之鏈轉移劑、聚合停止劑、相容劑、反應輔助劑、增感劑、抗氧化劑等。該等成分可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0237】 其中，較佳為使用鏈轉移劑。其中，更佳為使用具有類萜骨架之化合物。具有類萜骨架之化合物只要為具有類萜骨架者，則可為任何化合物。具體而言，可列舉：單萜烯類(例如樟腦、薄荷腦、檸檬烯、萜品烯醇、香葉草醇、橙花醇、香茅醇、萜品油烯、 α,β,γ -萜品烯等)；倍半萜類(例如金合歡醇、橙花油醇、石竹烯等)；二萜烯類(例如松香酸、泰克索、海松脂酸、香葉基香葉草醇、植醇等)；三萜烯類(例如角鯊烯等)；類胡蘿蔔素類等。其等之中，尤佳為萜品油烯、 α -萜品烯、 β -萜品烯、 γ -萜品烯等。上述例示之具有類萜骨架之化合物可單獨使用任一種，亦可將兩種以上以任意之組合及比率併用。

【0238】 <全像記錄媒體用組合物中之各成分之組成比>

本發明之全像記錄媒體用組合物中之各成分之含量只要不違反本發明之主旨，則為任意，但各成分之含量較佳為以下之範圍。

【0239】 本發明之全像記錄媒體用組合物之成分(a)與成分(b)之含量合計通常為0.1重量%以上，較佳為10重量%以上，進而較佳為35重量%以上，且通常為99.9重量%以下，較佳為99重量%以下，更佳為98重量%以下。藉由將該含量設為上述下限值以上，容易形成記錄層，藉由設為上

述上限值以下，可確保其他必需成分之含量。

【0240】成分(b)之異氰酸酯反應性官能基數相對於成分(a)之異氰酸基數之比較佳為0.1以上，更佳為0.5以上，且通常為10.0以下，較佳為2.0以下。藉由使該比率成為上述範圍內，未反應之官能基較少而保存穩定性提高。

【0241】本發明之全像記錄媒體用組合物之成分(c)之含量通常為0.1重量%以上，較佳為1重量%以上，更佳為2重量%以上，且通常為80重量%以下，較佳為50重量%以下，進而較佳為30重量%以下。藉由使成分(c)之量為上述下限值以上，可獲得充分之繞射效率，藉由為上述上限值以下，可確保記錄層之相溶性。

【0242】本發明之全像記錄媒體用組合物之成分(d)之含量相對於成分(c)之含量通常為0.1重量%以上，較佳為0.2重量%以上，更佳為0.3重量%以上，通常為20重量%以下，較佳為18重量%以下，更佳為16重量%以下。藉由使成分(d)之比率為上述下限值以上，可獲得充分之記錄感度，若為上述上限值以下，可抑制起因於因產生過剩之自由基而導致之二分子終止反應之感度降低。

【0243】本發明之全像記錄媒體用組合物之成分(e)之含量較佳為成分(e)與成分(d)之莫耳比(成分(e)/成分(d))通常成為0.1以上、特別是0.2以上、尤其是0.3以上且通常10以下、特別是8以下、尤其是6以下之量。

若成分(e)/成分(d)為上述下限以上，則可有效地獲得藉由含有成分(e)所帶來之M/#之提高效果，若為上述上限以下，則於記錄目的之曝光時進行自由基聚合反應，可獲得形成繞射光柵所需之折射率調變度，從而可獲得充分之記錄感度。

【0244】 本發明之全像記錄媒體用組合物之成分(f)之含量較佳為考慮到成分(a)及成分(b)之反應速度來決定，通常為5重量%以下，較佳為4重量%以下，進而較佳為1重量%以下，且較佳為0.001重量%以上。

【0245】 本發明之全像記錄媒體用組合物中之除成分(a)～(f)以外之其他成分之總量為30重量%以下即可，較佳為15重量%以下，更佳為5重量%以下。

【0246】 <全像記錄媒體用組合物之製造方法>

於製造本發明之全像記錄媒體用組合物時，成分(a)～(e)、較佳為成分(a)～(f)可以任何組合、順序進行混合，又，此時，亦可將其他成分組合並進行混合。

【0247】 本發明之全像記錄媒體用組合物例如可利用如以下之方法製造，但本發明並不限定於此。

【0248】 將成分(b)及成分(f)以外之所有成分進行混合而製成A液。將對成分(b)與成分(f)進行混合而成者設為B液。各液體較佳為進行脫水、脫氣。若不進行脫水、脫氣或脫水、脫氣不充分，則存在媒體作成時會生成氣泡而無法獲得均勻之記錄層之情況。於該脫水、脫氣時，只要無損各成分，則亦可進行加熱、減壓。

【0249】 關於成分(e)，由於係少量成分，故而為了提高組合物中之均勻分散性，並且確實地獲得與成分(a)或成分(b)之化學鍵結，較佳為預先製作母料。例如，於成分(e)具有異氰酸酯反應性基之情形時，作為預先將成分(a)之一部分、例如10～90重量%與成分(e)進行混合而成之母料，較佳為與將成分(b)、成分(e)及成分(f)以外之所有成分(成分(a)係上述母料之剩餘部分)進行混合而成之A液和將成分(b)與成分(f)進行混合而

成之B液進行混合。又，於成分(e)具有異氰酸基之情形時，只要同樣地預先製作將成分(b)與成分(e)進行混合而成之母料即可。

於成分(e)具有異氰酸酯反應性官能基之情形時，只要於成分(e)之母料中進而混合成分(f)之一部分、例如10～90重量%、於B液中混合成分(f)之剩餘部分即可。

【0250】 A液及B液之混合、或A液、B液及成分(e)之母料之混合係於將要成形前進行。此時，亦可使用基於先前法之混合技術。A液及B液之混合時、或A液、B液及成分(e)之母料之混合時，為了將殘留氣體去除，亦可視需要進行脫氣。進而A液與B液或進而成分(e)之母料為了分別或於混合後將異物、雜質去除，較佳為經過過濾步驟，更佳為分別對各液體進行過濾。作為成分(a)'，亦可使用藉由過剩之成分(a)與成分(b)之反應所得之異氰酸酯官能性預聚物。進而，作為成分(b)'，亦可使用藉由過剩之成分(b)與成分(a)之反應所得之異氰酸酯反應性預聚物。

【0251】 [全像記錄媒體用硬化物]

藉由使本發明之全像記錄媒體用組合物硬化，可獲得本發明之全像記錄媒體用硬化物。

【0252】 作為本發明之全像記錄媒體用硬化物之製造方法，並無特別限制，於製造本發明之全像記錄媒體用組合物時，可將上述A液與B液、或A液、B液及成分(e)之母料進行混合，藉此使其硬化而製成全像記錄媒體用硬化物。

此時，為了促進硬化反應，可於30～100℃下加熱1～72小時左右。

【0253】 本發明之全像記錄媒體用硬化物亦可依據下述本發明之全像記錄媒體之製造方法中之記錄層之形成方法來製造。

【0254】 使本發明之全像記錄媒體用組合物硬化而成之本發明之全像記錄媒體用硬化物因與本發明之全像記錄媒體用組合物相同之理由，由成分(a)與成分(b)形成之基體中之源自成分(b)之PG單元與TMG單元之合計含量較佳為30重量%以下，更佳為27重量%以下，尤佳為25重量%以下，最佳為不包含PG單元與TMG單元。

又，本發明之全像記錄媒體用硬化物由成分(a)與成分(b)形成之基體中之源自成分(b)之CL單元之含量較佳為20重量%以上、特別是25重量%以上、尤其是30~70重量%。

【0255】 本發明之全像記錄媒體用硬化物中之源自成分(b)之PG單元、TMG單元、CL單元之含量例如可針對全像記錄媒體用硬化物進行鹼水解，並藉由核磁共振(NMR)或氣相層析質譜分析法(GC/MS)對所獲得之多元醇成分進行分析並定量。

【0256】 本發明之全像記錄媒體用硬化物中之成分(e)之具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝鹼基自由基之化合物之存在可藉由電子自旋共振裝置(ESR)進行確認。

【0257】 [全像記錄媒體用積層體]

將本發明之全像記錄媒體用硬化物作為記錄層並與支持體積層，可製成全像記錄媒體用積層體。支持體可設置於由全像記錄媒體用硬化物構成之記錄層之一面，亦可設置於兩面。

記錄層及支持體之詳細內容於下文中進行敘述。

於支持體形成由全像記錄媒體用硬化物構成之記錄層之方法與本發明之全像記錄媒體之製造方法相同。

【0258】 [全像記錄媒體]

藉由對本發明之全像記錄媒體用組合物進行干涉曝光，可獲得本發明之全像記錄媒體。

【0259】 以下，對本發明之全像記錄媒體之適當態樣進行說明。

【0260】 本發明之全像記錄媒體具備記錄層、視需要進而具備支持體或其他層。通常，全像記錄媒體具有支持體，記錄層或其他層積層於該支持體上而構成全像記錄媒體。但是，於記錄層或其他層具有媒體所需之強度或耐久性之情形時，全像記錄媒體亦可不具有支持體。作為其他層之例，可列舉：保護層、反射層、抗反射層(抗反射膜)等。

【0261】 本發明之全像記錄媒體之記錄層較佳為藉由本發明之全像記錄媒體用組合物而形成。

【0262】 <記錄層>

本發明之全像記錄媒體之記錄層係藉由本發明之全像記錄媒體用組合物而形成之層，且係記錄資訊之層。資訊通常係作為全像而被記錄。如下述記錄方法之項中詳細說明般，該記錄層中所包含之聚合性單體係因全像記錄等而其一部分產生聚合等化學變化者。因此，於記錄後之全像記錄媒體中，聚合性單體之一部分被消耗，而以聚合物等反應後之化合物之形式存在。

【0263】 記錄層之厚度並無特別限制，只要考慮到記錄方法等適當決定即可，一般而言，通常為1 μm 以上、較佳為10 μm 以上且通常為3000 μm 以下、較佳為2000 μm 以下之範圍。藉由將記錄層之厚度設為上述下限值以上，於全像記錄媒體中之多重記錄時，各全像之選擇性增高，而可提高多重記錄之程度。藉由將記錄層之厚度設為上述上限值以下，可均勻地成形記錄層整體，可進行各全像之繞射效率均勻且S/N比較高之多重記

錄。

【0264】 因資訊之記錄、再生時之曝光所導致之記錄層之收縮率較佳為0.5%以下。

【0265】 <支持體>

支持體只要具有媒體所需之強度及耐久性，則其詳細內容並無特別限制，可使用任意支持體。

支持體之形狀亦並無限制，通常形成為平板狀或膜狀。

構成支持體之材料亦並無限制，可透明，亦可不透明。

【0266】 若列舉透明者作為支持體之材料，則可列舉：丙烯酸、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶聚烯烴、聚苯乙烯、乙酸纖維素等有機材料；玻璃、矽、石英等無機材料。其中，較佳為聚碳酸酯、丙烯酸、聚酯、非晶聚烯烴、玻璃等，尤其更佳為聚碳酸酯、丙烯酸、非晶聚烯烴、玻璃。

【0267】 另一方面，若列舉不透明者作為支持體之材料，則可列舉：鋁等金屬；於上述透明支持體上塗佈有金、銀、鋁等金屬或氟化鎂、氧化鋅等介電體而成者等。

【0268】 支持體之厚度亦並無特別限制，通常較佳為設為0.05 mm以上且1 mm以下之範圍。若支持體之厚度為上述下限值以上，則可獲得全像記錄媒體之機械強度，從而可防止基板之翹曲。若支持體之厚度為上述上限值以下，則可確保光之透過量，從而可抑制成本之上升。

【0269】 亦可對支持體之表面實施表面處理。該表面處理通常係為了提高支持體與記錄層之接著性而進行。作為表面處理之例，可列舉對支持體實施電暈放電處理或於支持體上預先形成底塗層。作為底塗層之組合

物，可列舉：鹵化苯酚或經局部水解之氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚胺基甲酸酯樹脂等。

【0270】 支持體之表面處理亦可以提高接著性以外之目的進行。作為其例，例如可列舉：形成將金、銀、鋁等金屬作為素材之反射塗佈層之反射塗佈處理；形成氟化鎂或氧化鋯等介電體層之介電體塗佈處理等。該等層可以單層形成，亦可形成2層以上。

【0271】 支持體之表面處理亦可以控制基板之氣體或水分之透過性之目的進行。例如可藉由使將記錄層夾於中間之支持體亦具有抑制氣體或水分之透過性之作用來進一步提高媒體之可靠性。

【0272】 支持體可僅設置於本發明之全像記錄媒體之記錄層之上側及下側之任一者，亦可設置於兩者。但是，於在記錄層之上下兩側設置支持體之情形時，支持體之至少任一者係以使活性能量線(激發光、參照光、再生光等)透過之方式構成透明。

【0273】 於在記錄層之單側或兩側具有支持體之全像記錄媒體之情形時，可記錄透射型或反射型之全像。於在記錄層之單側使用具有反射特性之支持體之情形時，可記錄反射型之全像。

【0274】 亦可於支持體設置資料位址用之圖案。該情形時之圖案化方法並無限制，例如可於支持體本身形成凹凸，亦可於下述反射層形成圖案，亦可藉由將其等進行組合之方法來形成。

【0275】 <保護層>

保護層係用以防止記錄層之因氧氣或水分而導致之感度降低或保存穩定性之劣化等之影響之層。保護層之具體構成並無限制，可任意應用公知者。例如，可形成包含水溶性聚合物、有機/無機材料等之層形成為保

護層。

保護層之形成位置並無特別限制，例如可形成於記錄層表面或記錄層與支持體之間，又，亦可形成於支持體之外表面側。保護層亦可形成於支持體與其他層之間。

【0276】 <反射層>

反射層係於將全像記錄媒體構成為反射型時形成。於反射型之全像記錄媒體之情形時，反射層可形成於支持體與記錄層之間，亦可形成於支持體之外側面，通常較佳為位於支持體與記錄層之間。

作為反射層，可任意應用公知者，例如可使用金屬之薄膜等。

【0277】 <抗反射膜>

透射型及反射型之任一全像記錄媒體均可於物體光及讀出光入射及出射之側或者記錄層與支持體之間設置抗反射膜。抗反射膜發揮提高光之利用效率且抑制重像之產生之作用。

作為抗反射膜，可任意使用公知者。

【0278】 <全像記錄媒體之製造方法>

本發明之全像記錄媒體之製造方法並無限制。例如，可於不存在溶劑之情況下於支持體上塗佈本發明之全像記錄媒體用組合物，形成記錄層而製造。作為塗佈方法，可使用任意方法。若列舉具體例，可列舉：噴霧法、旋轉塗佈法、線棒塗佈法、浸漬法、氣刀塗佈法、輥式塗佈法、及刮刀塗佈法、刮刀輥式塗佈法等。

尤其是於形成膜厚較厚之記錄層之情形時，亦可使用將本發明之全像記錄媒體用組合物添加至模具中來成型之方法或塗佈於脫模膜上並對模具進行沖裁之方法。

亦可將本發明之全像記錄媒體用組合物與溶劑或添加劑進行混合而製備塗佈液，將其塗佈於支持體上，進行乾燥而形成記錄層來製造。於該情形時，作為塗佈方法，亦可使用任意方法，例如，可採用與上述相同之方法。

【0279】 上述塗佈液所使用之溶劑並無限制，通常較佳為使用對於使用成分而言具有充分之溶解度、賦予良好之塗膜性、不會侵犯樹脂基板等支持體者。若列舉溶劑之例，則可列舉：丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等醇系溶劑；二丙酮醇等酮醇系溶劑；四氫呋喃等醚系溶劑；二氯甲烷、氯仿等鹵素系溶劑；甲基溶纖素、乙基溶纖素等溶纖素系溶劑；丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等丙二醇系溶劑；乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯系溶劑；四氟丙醇等全氟烷基醇系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等高極性溶劑；正己烷等鏈狀烴系溶劑；環己烷、環辛烷等環狀烴系溶劑；或該等之混合溶劑等。

溶劑可單獨使用1種，亦可將2種以上以任意之組合及比率併用。

溶劑之使用量並無限制。但是，就塗佈效率、操作性之方面而言，較佳為製備以固形物成分濃度計為1～1000重量%左右之塗佈液。

【0280】 於本發明之全像記錄媒體用組合物之包含成分(a)及(b)之樹脂基體為熱塑性之情形時，例如可藉由射出成形法、片材成形法、熱壓法等成形本發明之全像記錄媒體用組合物而形成記錄層。

於包含成分(a)及(b)之樹脂基體為揮發性成分較少之光或熱硬化性之情形時，例如可藉由反應射出成形法、液體射出成形法成形本發明之全像記錄媒體用組合物而形成記錄層。於該情形時，若成形體具有充分之厚度、剛性、強度等，可將該成形體直接作為全像記錄媒體。

【0281】 作為全像記錄媒體之製造方法，例如亦可列舉：將藉由熱而溶解之全像記錄媒體用組合物塗佈於支持體，進行冷卻使之固化而形成記錄層來製造之方法；將液狀之全像記錄媒體用組合物塗佈於支持體，並藉由進行熱聚合使之硬化而形成記錄層來製造之方法；將液狀之全像記錄媒體用組合物塗佈於支持體，並藉由進行光聚合使之硬化而形成記錄層來製造之方法等。

【0282】 以如上方式製造之全像記錄媒體可採用豎立型平板或碟片之形態，亦可用於三維圖像顯示裝置或繞射光學元件、及大容量記憶體、其他。

尤其是使用本發明之全像記錄媒體用組合物之本發明之全像記錄媒體具有較高之 $M/\#$ ，且著色得到抑制，而有效用作AR眼鏡導光板。

【0283】 <大容量記憶體用途>

對於本發明之全像記錄媒體之資訊之寫入(記錄)及讀出(再生)均可藉由光之照射而進行。

【0284】 於資訊之記錄時，將可使聚合性單體之化學變化、即其聚合及濃度變化產生之光用作物體光(亦稱為記錄光)。

【0285】 例如，於將資訊作為體積全像而記錄之情形時，對記錄層一併照射物體光與參照光，於記錄層中使物體光與參照光干涉。藉此，該干涉光使記錄層內之聚合性單體之聚合及濃度變化產生，其結果為干涉條紋使記錄層內產生折射率差，藉由記錄於上述記錄層內之干涉條紋而作為全像被記錄於記錄層。

【0286】 於對記錄於記錄層中之體積全像進行再生之情形時，對記錄層照射特定之再生光(通常為參照光)。所照射之再生光對應於上述干涉

條紋產生繞射。該繞射光包含與上述記錄層相同之資訊，因此藉由利用適當之檢測機構讀取上述繞射光，可進行記錄於記錄層中之資訊之再生。

【0287】 物體光、再生光及參照光之波長區域對應於各用途而任意，可見光區域或紫外線區域均可。該等光之中，作為較佳者，例如可列舉：紅寶石、玻璃、Nd-YAG、Nd-YVO₄等固體雷射；GaAs、InGaAs、GaN等二極體雷射；氦-氖、氬、氪、準分子、CO₂等氣體雷射；具有色素之染料雷射等單色性與指向性優異之雷射等。

【0288】 物體光、再生光及參照光之照射量均無限制，只要為可進行記錄及再生之範圍，則其照射量任意。於照射量極少之情形時，聚合性單體之化學變化過分不足而可能無法充分地表現出記錄層之耐熱性、機械特性，相反，於極多之情形時，記錄層之成分(本發明之全像記錄媒體用組合物之成分)可能會產生劣化。因此，物體光、再生光及參照光對應於用於形成記錄層之本發明之全像記錄媒體用組合物之組成或光聚合起始劑之種類、及調配量等，於通常0.1 J/cm²以上且20 J/cm²以下之範圍內照射。

【0289】 作為全像記錄方式，有偏振共線全像記錄方式、參照光入射角多重型全像記錄方式等。於將本發明之全像記錄媒體用作記錄媒體之情形時，以任一記錄方式均可提供良好之記錄品質。

【0290】 本發明之全像記錄媒體具有M/#、透光率較高、色度之變化量較小之特徵。

【0291】 藉由全像記錄而產生之折射率調變成為繞射效率而被測定。全像記錄可多重記錄。多重之方法係藉由一面改變角度經固定之交叉光之入射角一面進行之角度多重、入射角度不變而是一面使場所變動一面

進行之位移多重、一面改變波長一面進行之波長多重等方法而進行，角度多重簡便，藉此可把握材料及各成分之性能。

【0292】 作為遍及全部多重對繞射效率之平方根進行合計所得之數值之 $M/\#$ 係成為記錄容量之標準之數值，因此可謂數值較大者作為媒體而性能良好。一般而言，聚合性單體之含有率越高，繞射效率越大， $M/\#$ 亦越大。

【0293】 本發明之全像記錄媒體之記錄層之 $M/\#$ 於作為厚度500 μm 之記錄層進行評價之情形時，為20以上，較佳為30以上，進而較佳為35以上。再者，如上所述， $M/\#$ 之值越大越佳，可對應於所需記錄容量改變上限。

該 $M/\#$ 係利用下述實施例中所示之方法進行測定。

【0294】 又，基板或保護層、反射層等構成全像記錄媒體之記錄層以外之層不會大幅影響 $M/\#$ 之值，因此關於記錄層以外之層構成不同之媒體，亦可直接將 $M/\#$ 進行對比。

【0295】 本發明之全像記錄媒體中之透光率為重要指標。記錄前之透過率由於係將基板-空氣界面之反射率與記錄媒體中之未反應起始劑之吸收作為起源，故而可根據基板-空氣界面之反射率、全像記錄媒體中之起始劑之莫耳吸光係數與濃度、全像記錄媒體之厚度來計算。將藉由計算而算出之透光率稱為設計透過率。

全像記錄媒體之設計透過率係根據基板-空氣界面之反射率、全像記錄媒體中之光聚合起始劑之莫耳吸光係數與全像記錄媒體中之光聚合起始劑之濃度、及全像記錄媒體之厚度並藉由下述式而計算。

$$T = R^2 \times 10^{(-\varepsilon \times c \times d)}$$

此處，分別為 T 表示設計透過率， R 表示於基板與空氣界面之反射率， ϵ 表示光聚合起始劑之莫耳吸光係數， c 表示全像記錄媒體中之聚合起始劑之濃度， d 表示全像記錄媒體之厚度。

【0296】於所測得之記錄前透過率低於設計透過率之情形時，暗示因其他因素而全像記錄媒體著色。全像記錄媒體之著色會導致用作AR眼鏡用導光板時之畫質降低。因此，可謂設計透過率與記錄前透過率之差越小，越是性能良好之全像記錄媒體。

【0297】作為用於測定該透光率之光，較佳為進行記錄之波長或者其附近。但是，記錄前，由於構成全像記錄媒體之記錄層內之光聚合起始劑之化學變化變得顯著，故而透過率隨時間變化。因此，記錄前之透光率為了獲得有可靠與再現性之測定值，而必須於充分短之時間(大概1秒左右)內測定。另一方面，若為記錄後，則光聚合起始劑被消耗，而不會引起時間性變化，因此不用在意透光率之測定時間。

【0298】一般而言，較理想為設計透過率與記錄前透過率一致，但於兩者存在差異之情形時，該差異較佳為大概3%以內，更佳為2%以內，進而較佳為1%以內。若為本發明之全像記錄媒體，則於以記錄層之膜厚500 μm 進行評價之情形時，記錄前透過率作為上述範圍內，通常可達成3%以下、較佳為1%以下。再者，該透光率具體而言係利用下述實施例所示之方法進行測定。

【0299】 <AR眼鏡導光板用途>

對於本發明之全像記錄媒體，與上述大容量記憶體用途同樣地記錄體積全像。

【0300】針對記錄於記錄層之體積全像，對記錄層照射特定之再生

光。所照射之再生光對應於上述干涉條紋產生繞射。此時，即便再生光之波長與記錄光之波長不一致，只要上述干涉條紋與布勒格條件成立，則亦會產生繞射。因此，只要對應於欲使之繞射之再生光之波長與入射角預先記錄對應之干涉條紋，便可使較寬之波長區域之再生光產生繞射，從而可擴大AR眼鏡之顯示色域。

【0301】 若對應於再生光之波長與繞射角預先記錄對應之干涉條紋，則可使自全像記錄媒體之外部入射之再生光導波至全像記錄媒體內部、或使於全像記錄媒體內部之導波來之再生光反射、分波、擴大、縮小、或使於全像記錄媒體內部導波來之再生光向全像記錄媒體之外部出射，從而可擴大AR眼鏡之視野角。

【0302】 物體光、再生光之波長區域係視各用途而任意，可為可見光區域，亦可為紫外線區域。該等光之中，作為較佳者，可列舉上述雷射等。作為再生光，並不限定於雷射等，亦可列舉液晶顯示器(LCD)或有機電致發光顯示器(OLED)等顯示裝置作為較佳者。

【0303】 物體光、再生光及參照光之照射量均無限制，只要為可實現記錄及再生之範圍，則其照射量任意。於照射量極少之情形時，聚合性單體之化學變化過於不完全而有可能未充分地表現出記錄層之耐熱性、機械特性，反之於照射量極多之情形時，記錄層之成分(本發明之全像記錄媒體用組合物之成分)有可能產生劣化。因此，物體光、再生光及參照光係對照用於形成記錄層之本發明之全像記錄媒體用組合物之組成、或光聚合起始劑之種類及調配量等，於通常 0.1 J/cm^2 以上且 20 J/cm^2 以下之範圍內進行照射。

[實施例]

【0304】 以下，藉由實施例對本發明更進一步詳細地進行說明，但本發明只要不脫離其主旨，則並不限定於以下之實施例。

【0305】 [使用原料]

實施例及比較例中所使用之組合物原料如下。

【0306】 成分(a)：具有異氰酸基之化合物

• Duranate(註冊商標)TSS-100：六亞甲基二異氰酸酯系聚異氰酸酯(NCO17.6%)(旭化成公司製造)

【0307】 成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

• Placel PCL-205U：聚己內酯二醇(分子量530)(Daicel公司製造)

• Placel PCL-305：聚己內酯三醇(分子量550)(Daicel公司製造)

【0308】 成分(c)：聚合性單體

• HLM101：丙烯酸2,2-雙(4-二苯并噻吩基硫基甲基)-3-(4-二苯并噻吩基硫基)丙酯

• BDTPA：丙烯酸2,4-雙(4-二苯并噻吩基)-1-苯酯

【0309】 成分(d)：光聚合起始劑

• HLI02：1-(9-乙基-6-環己醯基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肟)戊二酸甲酯

【0310】 成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基、與硝醯基自由基之化合物

• 3-HO-ABNO：3-羥基-9-氮雜雙環[3.3.1]壬烷N-氧自由基

• 5-HO-AZADO：5-羥基-2-氮雜三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷N-氧自由基

【0311】 成分(f)：硬化觸媒

• 三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液(有效成分量56重量%)

【0312】成分(g)：其他

・亞麻油酸甲酯(LM)：東京化成公司製造

・TEMPOL：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(東京化成公司製造)

亞麻油酸甲酯於比較例1中用作成分(e)之代替。

TEMPOL於比較例2～9中用作成分(e)之代替。

以下，存在將成分(e)與成分(g)稱為「添加劑」之情形。

【0313】[實施例1]**<3-HO-ABNO母料之製備>**

使3-HO-ABNO：0.15 g溶解於Duranate(TM)TSS-100：2.85 g中。

使三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液：0.002 g溶解於其中後，於減壓下並於45℃下進行攪拌，進行2小時反應。利用FT-IR(Fourier Transform Infrared Radiation，傅立葉轉換紅外線光譜)觀測源自3-HO-ABNO之羥基之3450 cm⁻¹波峰之消失，藉此確認3-HO-ABNO之羥基對異氰酸基之反應。進而添加Duranate(TM)TSS-100：12 g並進行混合，而製作3-HO-ABNO母料。

【0314】<全像記錄媒體用組合物之製備>

使聚合性單體HLM101：0.362 g、光聚合起始劑HLI02：0.0145 g溶解於Duranate(TM)TSS-100：3.69 g中而製成A液。

另外，將Placel PCL-205U(聚己內酯二醇(分子量530))：2.42 g與Placel PCL-305(聚己內酯三醇(分子量550))：1.04 g進行混合(Placel PCL-205U：Placel PCL-305=70：30(重量比))，並使三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液：0.0003 g溶解而製成B液。

【0315】 將A液、B液分別於減壓下以45℃脫氣2小時後，將A液：2.36 g、B液：2.35 g與3-HO-ABNO母料：0.285 g進行攪拌混合，進而於真空中脫氣數分鐘。

【0316】 繼而，使經真空脫氣之上述混合液流入至將厚度0.5 mm之間隔片載置於對向之2端邊部而成之載玻片上，於其上覆蓋載玻片，利用夾具將周邊固定並於80℃下加熱24小時而製作全像記錄媒體用組合物評價用樣品。該評價用樣品係於作為蓋之載玻片間形成有厚度0.5 mm之記錄層者。

【0317】 該全像記錄媒體用組合物之成分(c)之聚合性單體之含量為4.6重量%，成分(d)之光聚合起始劑相對於成分(c)之聚合性單體為4重量%，3-HO-ABNO與成分(d)之光聚合起始劑之含有莫耳比為1，成分(b)之羥基相對於成分(a)之異氰酸基之比(OH/NCO)為1.0。

【0318】 [實施例2～4]

將3-HO-ABNO母料以3-HO-ABNO與成分(d)之光聚合起始劑之含有莫耳比成為表1所示之值之方式進行調配，除此以外，以與實施例1相同之方式製作全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體用組合物評價用樣品。

【0319】 [實施例5～8]

使用5-HO-AZADO代替3-HO-ABNO，並將5-HO-AZADO母料以5-HO-AZADO與成分(d)之光聚合起始劑之含有莫耳比成為表1所示之值之方式進行調配，除此以外，以與實施例1相同之方式製作全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體用組合物評價用樣品。

【0320】 [實施例9～10]

使用BDTPA代替HLM101，將Placel PCL-205U與Placel PCL-305

之混合比率設為 Placel PCL-205U : Placel PCL-305 = 90 : 10(重量比)，並以各成分之調配量或調配莫耳比成為表1所示之值之方式進行調配，除此以外，以與實施例5相同之方式製作全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體用組合物評價用樣品。

【0321】 [比較例1]

<全像記錄媒體用組合物之製備>

使聚合性單體HLM101 : 0.386 g、光聚合起始劑HLI02 : 0.0154 g、亞麻油酸甲酯 : 3.78 mg溶解於Duramate(TM)TSS-100 : 4.04 g中而製成A液。

另外，將Placel PCL-205U(聚己內酯二醇(分子量530)) : 2.25 g與Placel PCL-305(聚己內酯三醇(分子量550)) : 0.964 g進行混合，並使三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液 : 0.0003 g溶解而製成B液。

【0322】 將A液、B液分別於減壓下、45℃下脫氣2小時後，將A液 : 2.65 g與B液 : 2.35 g攪拌混合，進而於真空下脫氣數分鐘。

【0323】 繼而，使經真空脫氣之上述混合液流入將厚度0.5 mm之間隔片載置於對向之2端邊部而成之載玻片之上，於其上覆蓋載玻片，利用夾具將周邊固定並於80℃下加熱24小時而製作全像記錄媒體用組合物評價用樣品。該評價用樣品係於作為蓋之載玻片間形成有厚度0.5 mm之記錄層者。

【0324】 該全像記錄媒體用組合物之成分(c)之聚合性單體之含量為4.6重量%，成分(d)之光聚合起始劑相對於成分(c)之聚合性單體為4重量%，亞麻油酸甲酯相對於光聚合起始劑之含有莫耳比為0.42。

【0325】 [比較例2~6]

於實施例1中，使用TEMPOL代替3-HO-ABNO，並將TEMPOL母料以TEMPOL與成分(d)之光聚合起始劑之含有莫耳比成為表2所示之值之方式進行調配，除此以外，以與實施例1相同之方式製作全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體用組合物評價用樣品。

【0326】 [比較例7～9]

使用BDTPA代替HLM101，將Placel PCL-205U與Placel PCL-305之混合比率設為Placel PCL-205U：Placel PCL-305 = 90：10(重量比)，並以各成分之調配量或調配莫耳比成為表2所示之值之方式進行調配，除此以外，以與比較例2相同之方式製作全像記錄媒體用組合物及全像記錄媒體用組合物評價用樣品。

【0327】 [全像記錄與評價方法]

使用實施例及比較例中所製作之全像記錄媒體用組合物評價用樣品，以以下說明之順序實施全像記錄與全像記錄媒體之全像記錄性能之評價。

全像記錄係使用波長405 nm之半導體雷射，並使用每1條光束之曝光功率密度為7.5 mW/cm²之圖1所示之曝光裝置，進行兩光束平面波之全像記錄。

使媒體於-18°至18°之範圍內，每隔0.6°於同一部位進行61多重記錄，將此時之繞射效率之平方根之合計設為M/#(M Number)。

以下詳細地進行說明。

【0328】 (全像記錄)

圖1係表示全像記錄所使用之裝置之概要之構成圖。

圖1中，S係全像記錄媒體之樣品，M1～M3均表示鏡子。PBS表示偏

振分光鏡，L1表示發出波長405 nm之光之記錄光用雷射光源(獲得波長405 nm附近之光之TOPTICA Photonics製造之單模雷射(圖1中「L1」))。L2表示發出波長633 nm之光之再生光用雷射光源。PD1、PD2、及PD3表示光偵測器。1表示LED(light-emitting diode，發光二極體)單元。

【0329】如圖1所示，藉由偏振分光鏡(圖中「PBS」)將波長405 nm之光分割，並以2條光束所成之角成為 37.3° 之方式使其等於記錄面上交叉。此時，以2條光束所成之角之2等分線相對於記錄面成為垂直之方式，進而以藉由分割而獲得之2條光束之電場向量之振動面與包含交叉之2條光束之平面垂直之方式進行照射。

【0330】全像記錄後，使用可利用He-Ne雷射獲得波長633 nm之光者(Melles Griot公司製造之V05-LHP151：圖中「L2」)，將該光以 30.0° 之角度對記錄面進行照射，並使用光電二極體及光電感測器放大器(Hamamatsu Photonics K.K.公司製造之S2281、C9329：圖中「PD1」)對經繞射之光進行檢測，藉此判定是否準確地進行全像記錄。全像之繞射效率係以經繞射之光之強度相對於透過光強度與繞射光強度之和之比來賦予。

【0331】(M/#之測定)

將使樣品相對於光軸移動之角度(兩光束、即來自圖1之鏡子M1及M2之入射光交叉之點上之內角之二等分線與來自樣品之法線所成之角度)於 -18° 至 18° 之間以刻度0.6度進行61多重之記錄。

【0332】61多重記錄後，藉由將LED單元(圖中1、中心波長405 nm)點亮一定時間而將殘存之起始劑與單體耗盡。將該步驟稱為後曝光。LED之功率設為 50 mW/cm^2 ，並以累計能量成為 3 J/cm^2 之方式進行照

射。

【0333】 繼而，照射圖1中之來自鏡子M1之光(波長405 nm)，測量角度-19°至19°之繞射效率。將遍及多重記錄全域對所獲得之繞射效率之平方根進行合計所得者設為M/#。

【0334】 使用所準備之複數個光學記錄媒體，進行記錄初期之照射能量之增減、合計照射能量之增減等改變了照射能量條件之複數次評價，摸索於每一次記錄中維持百分之數幾以上之繞射效率，並且於61多重記錄前幾乎耗盡含有單體(於61多重記錄前M/#達到幾乎平衡)條件，獲得最大值作為M/#。並且，將所獲得之最大值設為該媒體之M/#。

【0335】 (感度之計算)

將上述M/#乘以0.8所得之數值除以上述M/#達到80%為止所照射之能量所得之數值定義為感度。

【0336】 (記錄前透過率、記錄後透過率之測定)

測定記錄前之評價用樣品之透過光功率相對於入射光功率之比率，藉此測定記錄前透過率。

全像記錄後，測定經後曝光之評價用樣品之透過光功率相對於入射光功率之比率，藉此測定記錄後透過率。

【0337】 將利用上述方法對實施例1～10及比較例1～9中製作之全像記錄媒體進行評價所得之結果示於下述表1、2。

將M/#與添加劑之添加量(添加劑/成分(d)莫耳比)之關係示於圖2。

【0338】 表1、2中，成分(b)之欄之括號內之數值表示Placel PCL-205U相對於Placel PCL-205U與Placel PCL-305之合計之比率(重量%)。

成分(c)之欄之括號內之數值表示全像記錄媒體用組合物中之成分(c)之含量(重量%)。

成分(d)之欄之括號內之數值表示全像記錄媒體用組合物中之「成分(d)/成分(c)」重量比。

「成分(a)+(b)合計含量」表示全像記錄媒體用組合物中之成分(a)與成分(b)之合計含量。

成分(b)之羥基相對於成分(a)之異氰酸基之比(OH/NCO)於任一實施例及比較例中均為1.0。

於任一實施例及比較例中均為1.0。

【0339】

[表1]

	成分(a)	成分(b) (重量%)	成分(c) (重量%)	成分(d) ((d)/(c))	成分(a)+ 成分(b) 合計含量 (重量%)	添加劑		M/#	感度 (cm/mJ)	記錄 前透 過率 (%)	記錄 後透 過率 (%)
						種類	添加劑/ 成分(d) 莫耳比				
實施例1	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	3-HO-ABNO	1/1	33.3	1.44	69	75
實施例2	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	3-HO-ABNO	1.43/1	39.3	1.59	69	77
實施例3	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	3-HO-ABNO	2/1	41.7	1.27	69	79
實施例4	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	3-HO-ABNO	2.5/1	37.2	1.19	69	76
實施例5	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	5-HO-AZADO	0.72/1	33.8	1.44	69	79
實施例6	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	5-HO-AZADO	1/1	40.1	1.59	69	69
實施例7	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	5-HO-AZADO	1.43/1	48.2	1.36	69	78
實施例8	TSS-100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	5-HO-AZADO	1.75/1	34.6	1.01	69	79
實施例9	TSS-100	PCL-205U/305 (90)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	97.0	5-HO-A2ADO	1/1	33.7	1.31	69	88
實施例10	TSS-100	PCL-205U/305 (90)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	97.0	5-HO-AZADO	1.43/1	44.6	1.34	69	87

【0340】

[表2]

	成分 (a)	成分(b) (重量%)	成分(c) (重量%)	成分(d) ((d)/(c))	成分(a)+ 成分(b) 合計含量 (重量%)	添加劑		M/#	感度 (cm/mJ)	記錄 前透 過率 (%)	記錄 後透 過率 (%)
						種類	添加劑/ 成分(d) 莫耳比				
比較 例1	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	LM	0.42/1	20.7	0.78	69	82
比較 例2	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	TEMPOL	0.24/1	24.8	1.20	69	80
比較 例3	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	TEMPOL	0.72/1	34.7	1.41	69	74
比較 例4	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	TEMPOL	1/1	39.0	1.18	69	82
比較 例5	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	TEMPOL	1.2/1	35.0	1.04	69	85
比較 例6	TSS- 100	PCL-205U/305 (70)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	95.4	TEMPOL	1.43/1	23.6	0.70	69	86
比較 例7	TSS- 100	PCL-205U/305 (90)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	97.0	TEMPOL	0.72/1	35.0	1.47	69	82
比較 例8	TSS- 100	PCL-205U/305 (90)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	97.0	TEMPOL	1/1	32.6	1.24	69	82
比較 例9	TSS- 100	PCL-205U/305 (90)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	97.0	TEMPOL	1.43/1	17.0	0.55	69	85

【0341】

於實施例、比較例之任一全像記錄媒體中，M/#均對應於添加劑之添加量而變化。

於比較例2～9中，添加劑使用TEMPOL。於將HLM101用作成分(c)之情形時，TEMPOL之添加量相對於成分(d)之光聚合起始劑以莫耳比計為1時M/#變得最高，其值為39.0。

於將BDTPA用作成分(c)之情形時，TEMPOL之添加量相對於成分(d)之光聚合起始劑以莫耳比計為0.72時M/#變得最高，其值為35.0。

【0342】 於實施例1～4中，使用成分(e)之3-HO-ABNO。其添加量相對於成分(d)之光聚合起始劑以莫耳比計為2時M/#變得最高，其值為41.7。

於實施例5～10中，使用成分(e)之5-HO-AZADO。於將HLM101用

作成分(c)之情形時，5-HO-AZADO之添加量相對於成分(d)之光聚合起始劑以莫耳比計為1.43時M/#變得最高，其值為48.2。

於將BDTPA用作成分(c)之情形時，5-HO-AZADO之添加量相對於成分(d)之光聚合起始劑以莫耳比計為1.43時M/#變得最高，其值為44.6。

【0343】如上所述，於AR眼鏡導光板之光學元件用途中，M/#較高可使投影圖像明亮，從而可擴大視野角。M/# = 1.25倍(39.0→48.2)以繞射效率計相當於1.5倍，意味著亮度提高至1.5倍。

又，於記憶體用途中，可提高M/#來提高記錄容量。

因此，於將全像記錄媒體用於該等用途時，可謂實施例中所使用之本發明之成分(e)比比較例之TEMPOL更佳。

【0344】比較例2～9所使用之TEMPOL捕獲自由基之硝醯基自由基之周邊因4個甲基而受到立體阻礙。

另一方面，認為實施例1～10所使用之成分(e)由於硝醯基自由基之周邊不存在立體阻礙，故而捕獲自由基之效率提高而M/#提高。

認為此種特徵於硝醯基自由基之周邊不存在立體阻礙之化合物或氧化還原電位較低之所有化合物中共通地表現。

【0345】[再生壽命之評價(加速試驗)]

分別準備3片比較例4、比較例7與實施例3、實施例7、實施例10之已記錄之全像記錄媒體，於80℃之乾燥空氣下分別加熱表4～8所示之特定時間。加熱後，測定媒體之全像記錄部位之M/#。M/#之測定分別進行3次，將最高數值設為M/#。

又，測定各全像記錄媒體之加速試驗開始時與加速試驗結束時之繞射效率(照射角度-19°～+19°)。

將比較例4、比較例7與實施例3、實施例7、實施例10之全像記錄媒體用組合物之組成示於表3，將M/#之測定結果示於表4～8。

又，將比較例4、比較例7與實施例3、實施例7、實施例10中之上述評價結果分別示於圖3～7。

【0346】

[表3]

	成分(b)多元醇 (重量%)	成分(c)含量 (重量%)	成分(d)/成分(c) (重量%)	添加劑/成分(d) (莫耳比)
比較例4	PCL-205U(70) PCL-305(30)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	TEMPOL (1)
比較例7	PCL-205U(90) PCL-305(10)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	TEMPOL (0.72)
實施例3	PCL-205U(70) PCL-305(30)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	3-HO-ABNO (2)
實施例7	PCL-205U(70) PCL-305(30)	HLM101 (4.6)	HLI02 (4)	5-HO-AZADO (1.43)
實施例10	PCL-205U(90) PCL-305(10)	BDTPA (3.0)	HLI02 (6.1)	5-HO-AZADO (1.43)

【0347】

[表4]

<比較例4>

添加劑	M/#			
	加速時間			
TEMPOL	0 hr	240 hr	400 hr	800 hr
No.1	39.6	35.8	33.1	28.3
No.2	39.1	36.5	34	28.1
No.3	38.9	36.3	34.1	29.8

【0348】

[表5]

<比較例7>

添加劑	M/#			
	加速時間			
TEMPOL	0 hr	230 hr	398 hr	870 hr
No.1	35	33.6	32.6	29.2
No.2	34.5	32.6	32.1	27.9
No.3	35.2	33.7	32.3	28.6

【0349】

[表6]

< 實施例3 >

添加劑	M/#			
	加速時間			
3-HO-ABNO	0 hr	240 hr	400 hr	800 hr
No.1	41.6	41	40.4	39.7
No.2	40.7	40.5	39.6	39.2
No.3	40.7	40.4	39.8	39.2

【0350】

[表7]

< 實施例7 >

添加劑	M/#			
	加速時間			
5-OH-AZADO	0 hr	240 hr	408 Hr	857 hr
No.1	50.1	49.4	49.3	49
No.2	48.7	48.3	48.2	47.7
No.3	51.4	50	50.3	50.2

【0351】

[表8]

< 實施例10 >

添加劑	M/#			
	加速時間			
5-HO-AZADO	0 hr	240 hr	400 hr	800 hr
No.1	44.5	44.1	44.2	44.1
No.2	44.1	43.4	43.2	43
No.3	43	41.8	42.2	42

【0352】 於比較例7中，M/#對應於加速時間降低。於870 hr時M/#降低15～20%。該情況如圖3所示，相當於繞射效率大致降低至三分之二。於比較例4中亦同樣，M/#、繞射效率大幅降低。

【0353】 設想作為可穿戴裝置之一之AR眼鏡與智慧型手機不同，始終穿戴於身體來使用。因此，認為暴露於夏季之汽車內或設備之高溫區域等炎熱環境中之機會與先前之電子裝置相比較多。因此，於用於AR眼

鏡導光板之光學元件用途之情形時，即便暴露於炎熱環境下繞射效率長期內亦不會變化較為重要。

【0354】 比較例4、7所使用之添加劑TEMPOL因於80℃之加速試驗中M/#繼時性降低，故而於用於AR眼鏡導光板之光學元件用途之情形時，投影像之亮度繼時性降低而視野角變窄。

【0355】 另一方面，於實施例3、7、10中，幾乎未觀測到與加速時間對應之M/#之降低，例如於實施例7中，於857 hr時為2%左右。因此，於用於AR眼鏡之導光板之光學元件用途之情形時，即便於高溫環境下使用，亦不會產生投影像之亮度之降低或色不均之惡化、視野角之狹域化。

又，於記憶體用途中，即便已記錄之媒體長期間暴露於高溫環境下，資訊亦不會消失。

因此，於將全像記錄媒體用於該等用途時，可謂實施例中所使用之添加劑比比較例之添加劑更佳。

【0356】 認為比較例4、7中所使用之添加劑TEMPOL由於硝醯基自由基之周邊存在4個甲基，故而休眠種之NO-C鍵因該等甲基之立體阻礙而電位能量增高，鍵之熱裂解之活化能減小、即容易熱裂解。

【0357】 另一方面，實施例3、7、10中所使用之添加劑5-HO-AZADO及3-HO-ABNO於硝醯基自由基之周邊不存在立體阻礙。因此，認為休眠種之NO-C鍵之電位能量降低、鍵之熱裂解之活化能增大、即不易熱裂解。

認為此種特徵於硝醯基自由基之周邊之立體阻礙較少之化合物、或氧化還原電位較低之所有化合物中共通地表現。

【0358】 使用特定態樣對本發明進行了詳細說明，但業者明白可於

不脫離本發明之意圖與範圍之情況下進行各種變更。

本案基於在 2018 年 8 月 9 日提出申請之日本專利申請案 2018-150115，其整體係藉由引用而被援用。

【符號說明】

【0359】

1	LED單元
L1	記錄光用半導體雷射光源
L2	再生光用雷射光源
M1、M2、M3	鏡子
PBS	偏振分光鏡
PD1、PD2、PD3	光偵測器
S	全像記錄媒體

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基及硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-1)：

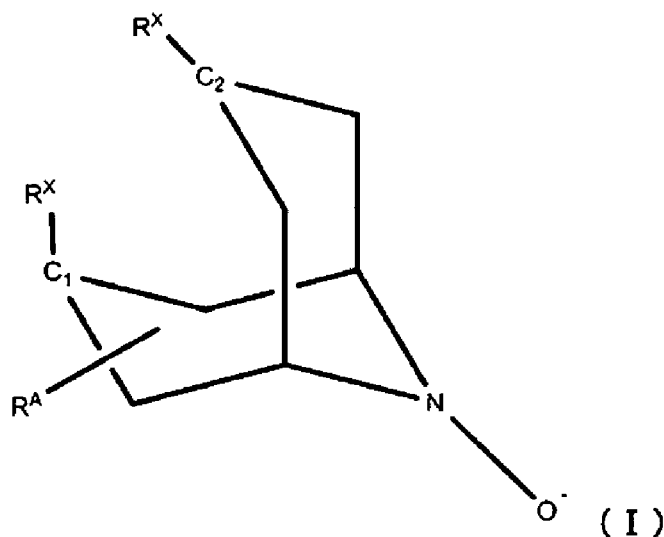
成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物。

【第2項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基及硝醯基自由基之化合物者，且該成分(e)包含下述成分(e-2)：

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

[化1]



式(I)中，C₁、C₂表示碳原子；式(I)中，2個R^X係與R^A相同、或相互鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子C₁、C₂間橋接之直接鍵或連結基；於R^X、R^X表示連結基之情形時，該連結基係由-C(-R^A)₂-或-C(-R^A)₂-C(-R^A)₂-所表示；

式(I)中及上述連結基中之 R^A 表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基；再者，式(I)中及上述連結基中之 R^A 係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同；式(I)中及上述連結基之複數個 R^A 可相同，亦可不同；

其中，式(I)中及上述連結基中之 R^A 中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【第3項】

如請求項1或2之全像記錄媒體用組合物，其中上述全像記錄媒體用組合物進而包含基體樹脂、成分(c)：聚合性單體、及成分(d)：光聚合起始劑。

【第4項】

如請求項3之全像記錄媒體用組合物，其中上述基體樹脂為藉由成分(a)：具有異氰酸基之化合物與成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物之反應所獲得者。

【第5項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-1)：

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-1)：具有二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子被取代為硝醯基自由基之雜二環環狀結構或雜三環環狀構造之化合物。

【第6項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-2)：

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

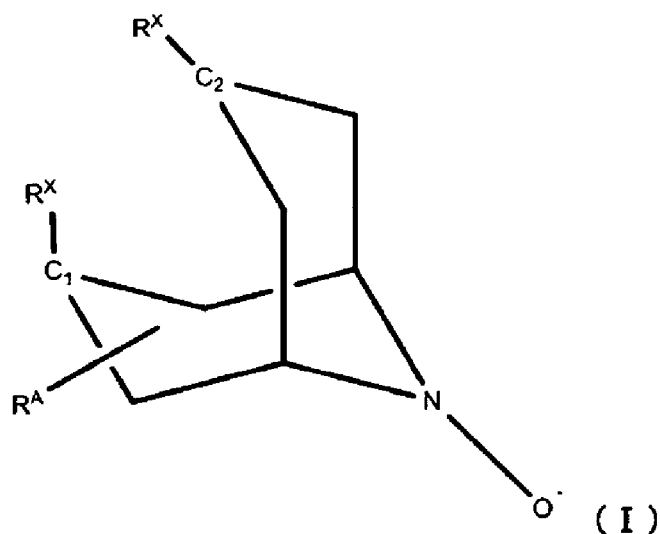
成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-2)：下述式(I)所表示之化合物

[化2]



式(I)中，C₁、C₂表示碳原子；式(I)中，2個R^x係與R^A相同、或相互

第3頁(發明申請專利範圍)

鍵結而表示以共價鍵將2個碳原子C₁、C₂間橋接之直接鍵或連結基；於R^x、R^x表示連結基之情形時，該連結基係由-C(-R^A)₂-或-C(-R^A)₂-C(-R^A)₂-所表示；

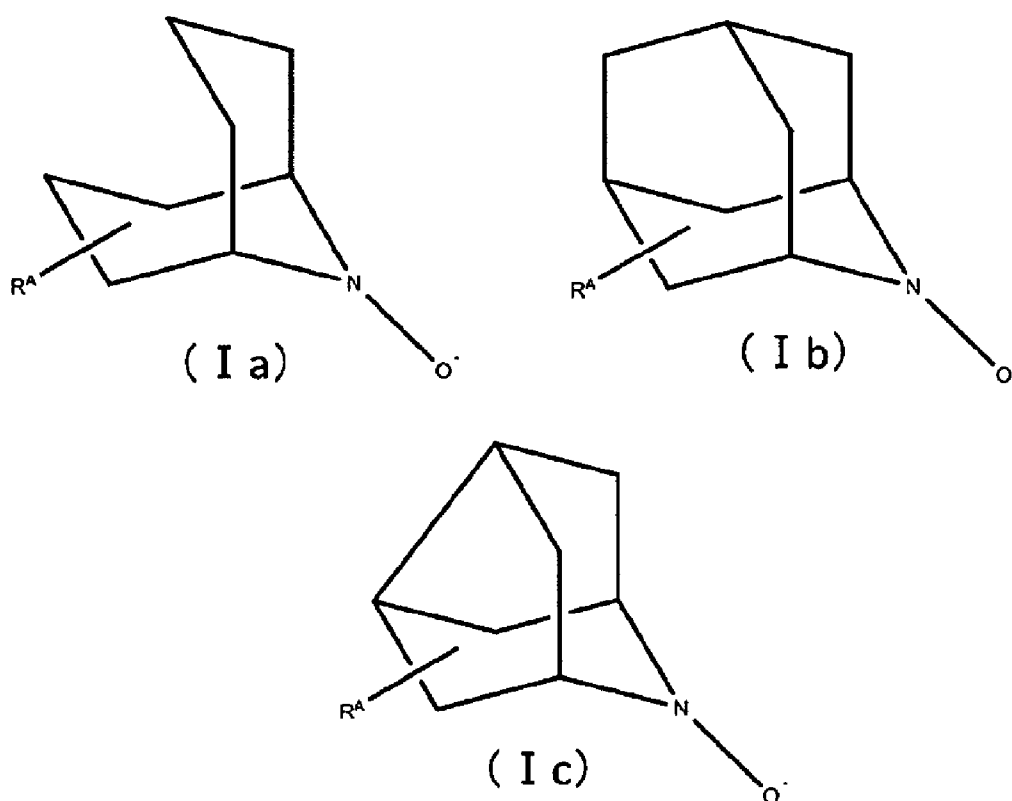
式(I)中及上述連結基中之R^A表示選自氫原子、鹵素原子、C1-12烷基、羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基、異氰酸基(C1-12烷基)中之取代基；再者，式(I)中及上述連結基中之R^A係1個或2個鍵結於二環環狀結構或三環環狀構造之碳原子各者上，於取代基為2個以上之情形時，各取代基可相同，亦可不同；式(I)中及上述連結基之複數個R^A可相同，亦可不同；

其中，式(I)中及上述連結基中之R^A中之至少一個表示選自羥基、羥基(C1-12烷基)、胺基、胺基(C1-12烷基)、異氰酸基中之1個以上之取代基。

【第7項】

如請求項2或6之全像記錄媒體用組合物，其中上述式(I)所表示之化合物係下述式(Ia)～(Ic)之任一者所表示之化合物：

[化3]



式(Ia)~(Ic)中之R^A係與式(I)中者同義。

【第8項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)~(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-3)：

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-3)：該硝醯基自由基未受到立體阻礙之化合物，且該化合物係選自下述(e-3-1)~(e-3-3)中者

(e-3-1)：與和該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個原子各者共價

鍵結之烷基之數量為0或1之化合物

(e-3-2)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子中至少1個碳原子與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物

(e-3-3)：與該硝醯基自由基之氮原子共價鍵結之2個碳原子兩者與1個以上之氫原子或鹵素原子共價鍵結之化合物。

【第9項】

一種全像記錄媒體用組合物，其特徵在於：其係含有下述成分(a)～(e)者，且成分(e)包含下述成分(e-4)：

成分(a)：具有異氰酸基之化合物

成分(b)：具有異氰酸酯反應性官能基之化合物

成分(c)：聚合性單體

成分(d)：光聚合起始劑

成分(e)：具有異氰酸基或異氰酸酯反應性官能基與硝醯基自由基之化合物

成分(e-4)：於具有硝醯自由基之化合物母體上經異氰酸基或異氰酸酯反應性基取代而成之化合物，且該具有硝醯自由基之化合物母體之氧化還原電位為280 mV以下。

【第10項】

如請求項4之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包含之丙二醇單元與四亞甲基二醇單元之合計重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為30%以下。

【第11項】

如請求項5、6、8或9之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包

含之丙二醇單元與四亞甲基二醇單元之合計重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為30%以下。

【第12項】

如請求項10之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包含之己內酯單元之重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為20%以上。

【第13項】

如請求項11之全像記錄媒體用組合物，其中成分(b)中所包含之己內酯單元之重量相對於成分(a)與成分(b)之合計重量的比率為20%以上。

【第14項】

如請求項4之全像記錄媒體用組合物，其進而包含下述成分(f)：

成分(f)：硬化觸媒。

【第15項】

如請求項5、6、8或9之全像記錄媒體用組合物，其進而包含下述成分(f)：

成分(f)：硬化觸媒。

【第16項】

如請求項3之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(e)與成分(d)之莫耳比(成分(e)/成分(d))為0.1以上且10以下。

【第17項】

如請求項5、6、8或9之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(e)與成分(d)之莫耳比(成分(e)/成分(d))為0.1以上且10以下。

【第18項】

如請求項3之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(c)之含量

為0.1重量%以上且80重量%以下，成分(d)之含量相對於成分(c)為0.1重量%以上且20重量%以下。

【第19項】

如請求項5、6、8或9之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(c)之含量為0.1重量%以上且80重量%以下，成分(d)之含量相對於成分(c)為0.1重量%以上且20重量%以下。

【第20項】

如請求項4之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(a)與成分(b)之合計含量為0.1重量%以上且99.9重量%以下，成分(b)中所包含之異氰酸酯反應性官能基數相對於成分(a)中所包含之異氰酸基數之比率為0.1以上且10.0以下。

【第21項】

如請求項5、6、8或9之全像記錄媒體用組合物，其中組合物中之成分(a)與成分(b)之合計含量為0.1重量%以上且99.9重量%以下，成分(b)中所包含之異氰酸酯反應性官能基數相對於成分(a)中所包含之異氰酸基數之比率為0.1以上且10.0以下。

【第22項】

一種全像記錄媒體用硬化物，其係使如請求項1至21中任一項之全像記錄媒體用組合物硬化而成。

【第23項】

一種全像記錄媒體用積層體，其具有如請求項22之全像記錄媒體用硬化物作為記錄層，且於該記錄層之上側及/或下側具有支持體。

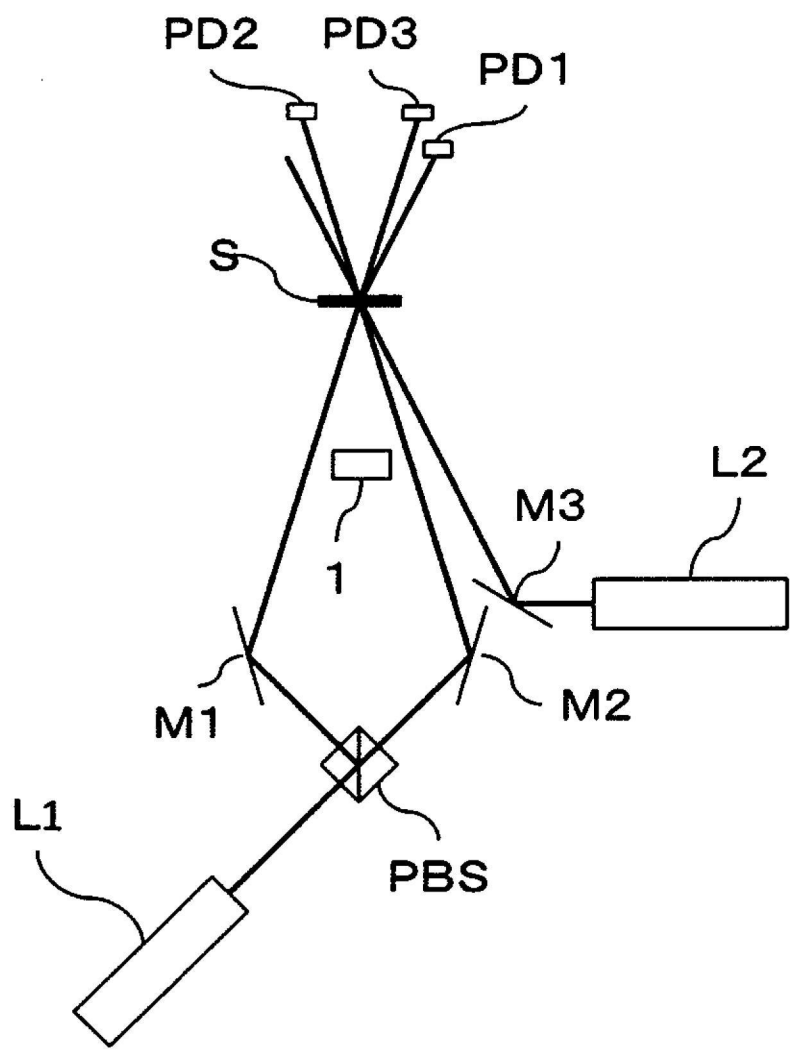
【第24項】

一種全像記錄媒體，其係對如請求項22之全像記錄媒體用硬化物或如請求項23之全像記錄媒體用積層體進行干涉曝光而成。

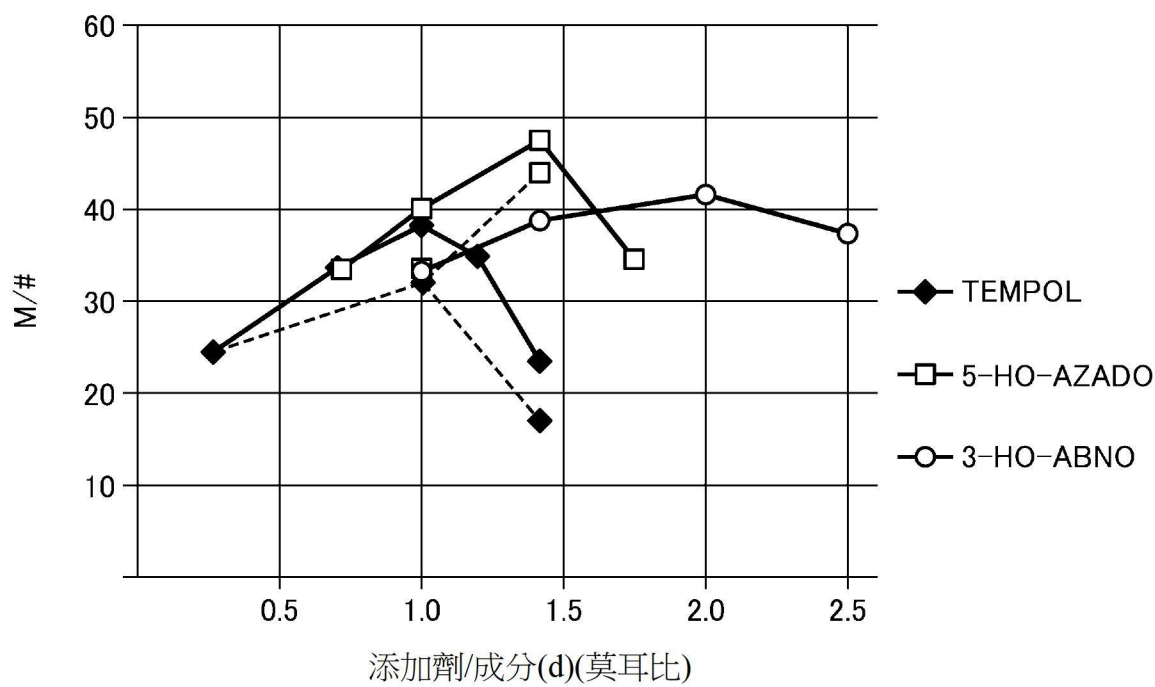
【第25項】

如請求項24之全像記錄媒體，其係AR眼鏡導光板。

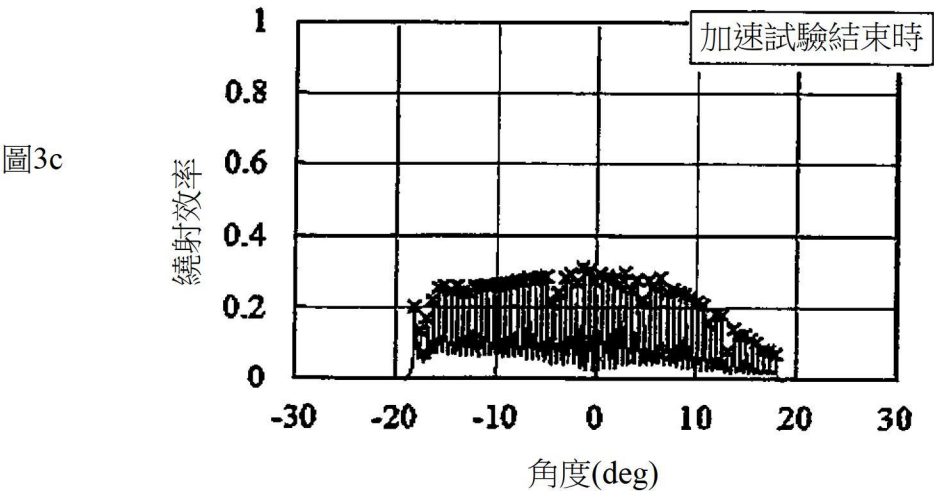
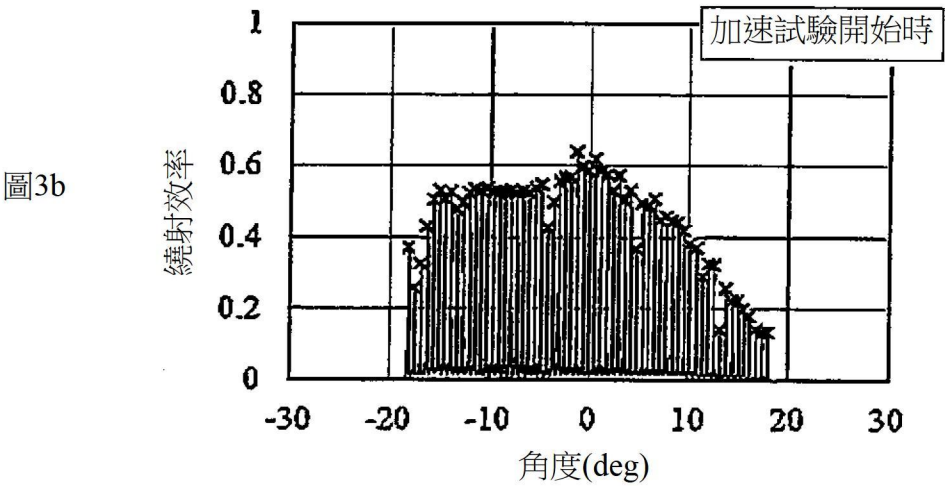
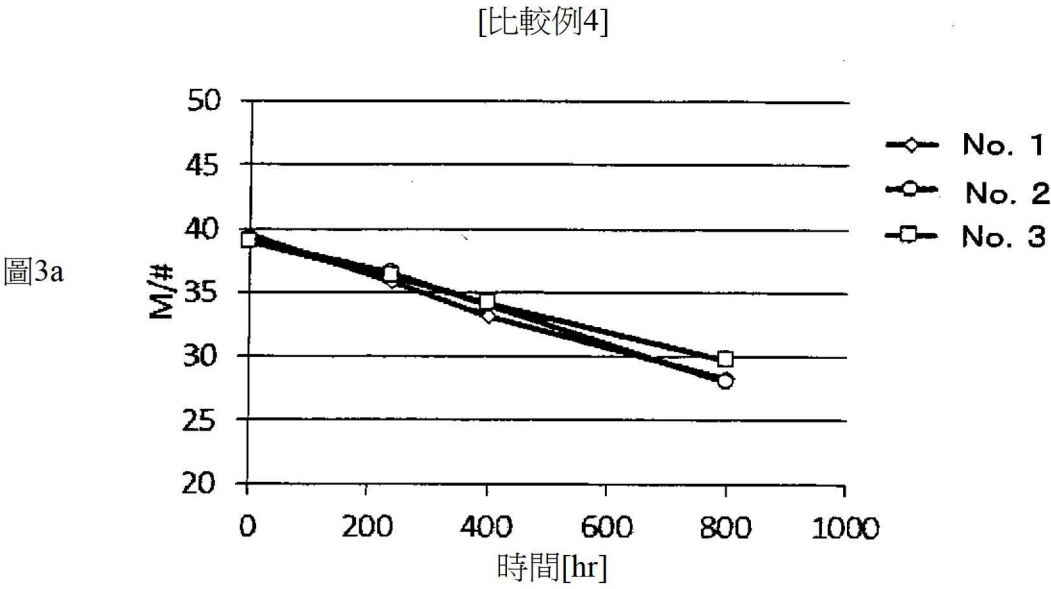
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】

[比較例7]

圖4a

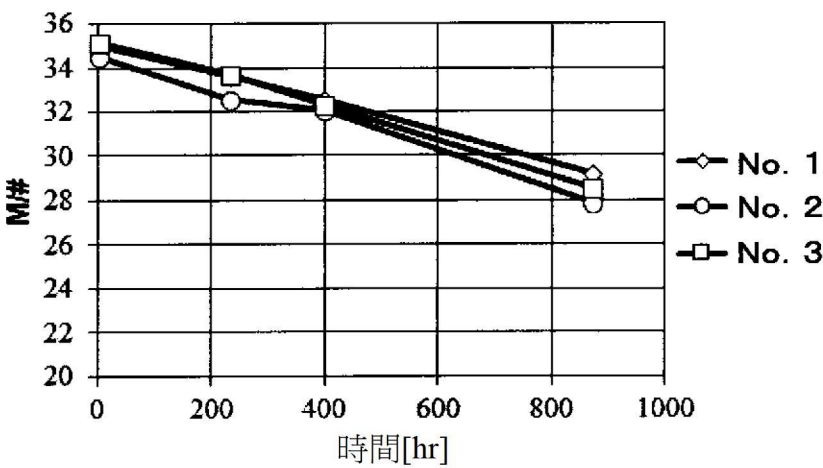


圖4b

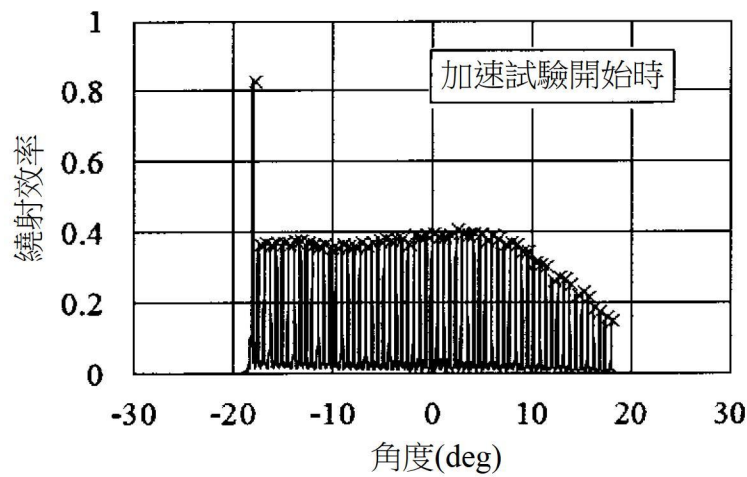
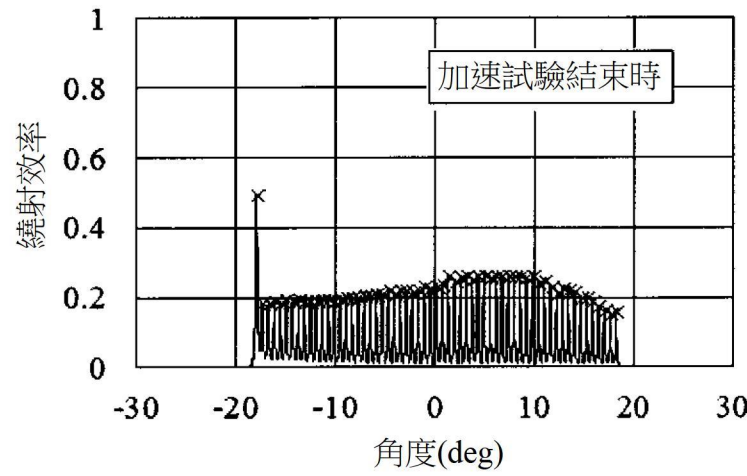
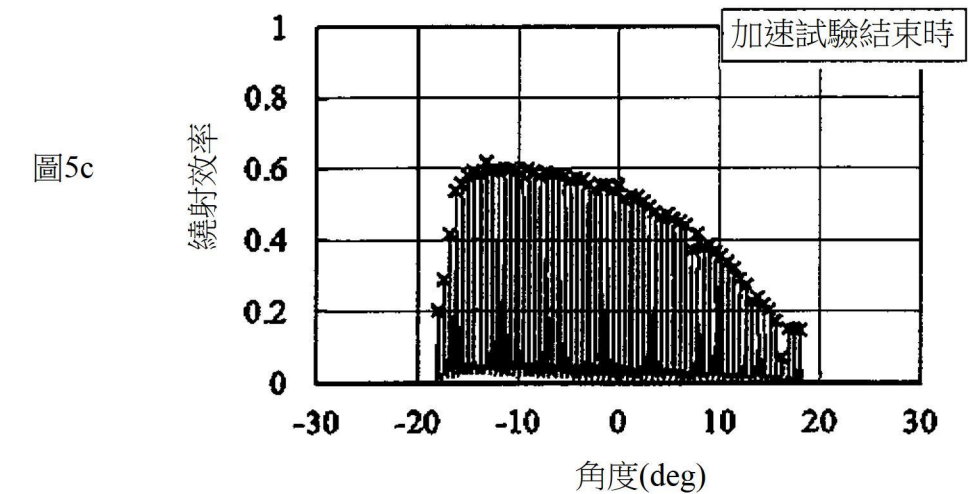
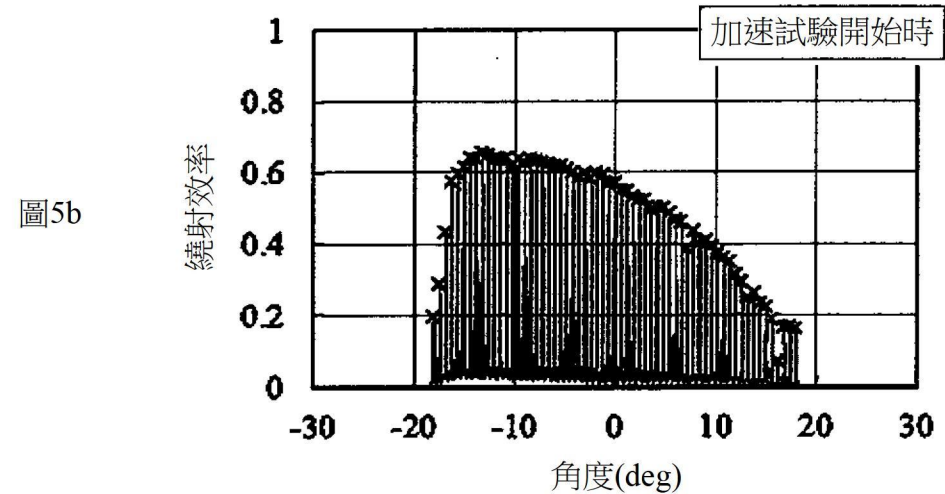
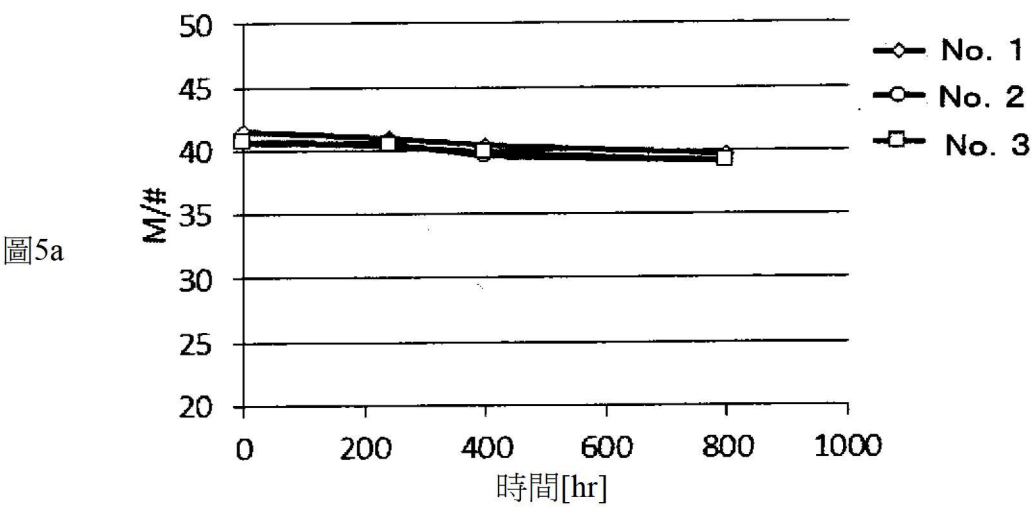


圖4c



【圖4】

[實施例3]



【圖5】

[實施例7]

圖6a

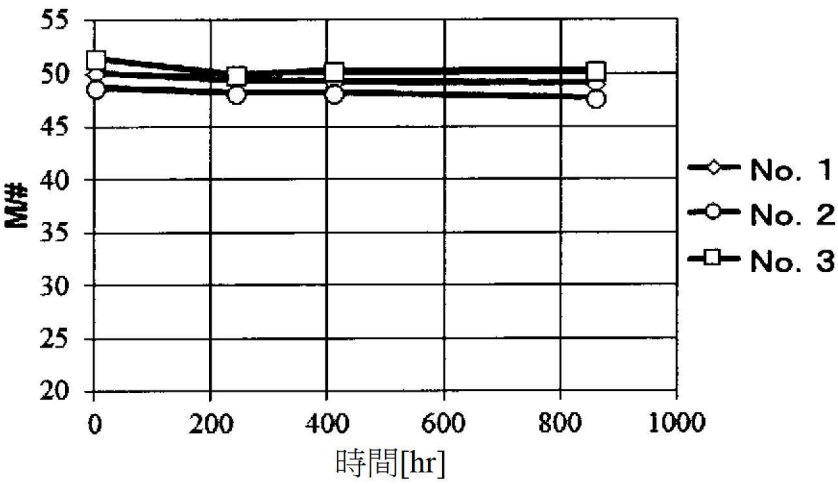


圖6b

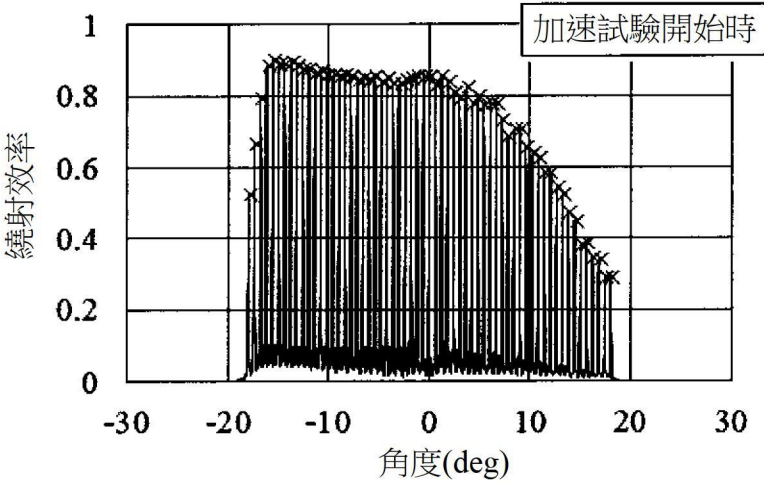
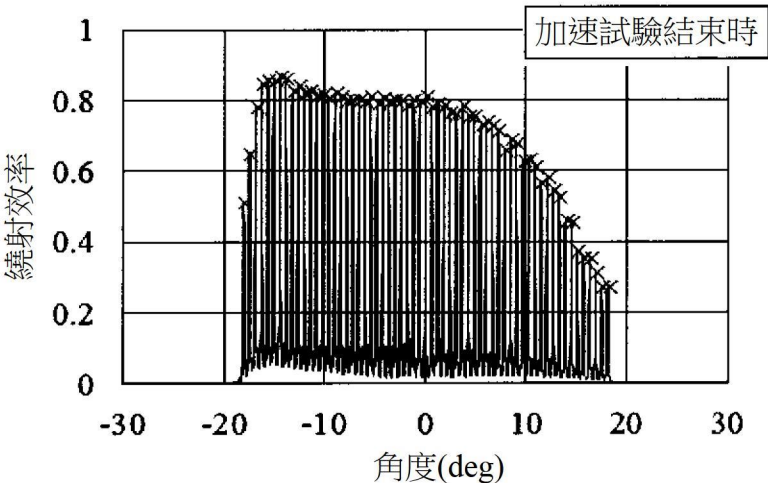


圖6c



【圖6】

[實施例10]

圖7a

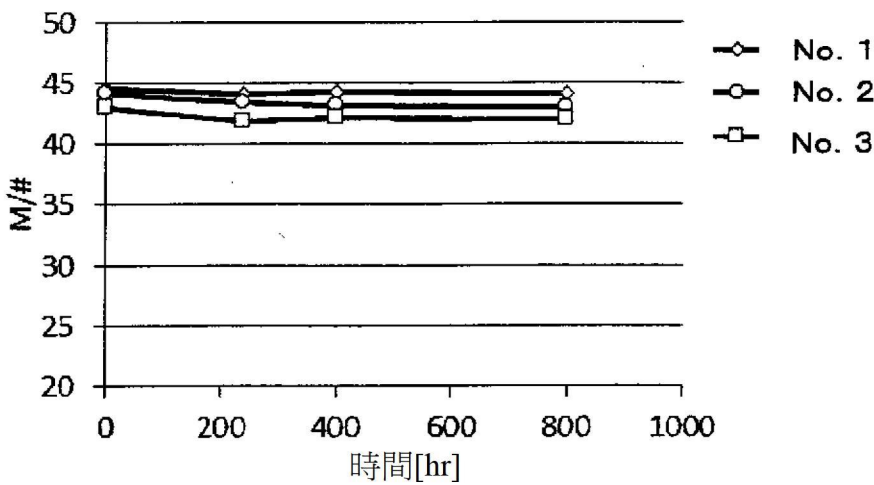


圖7b

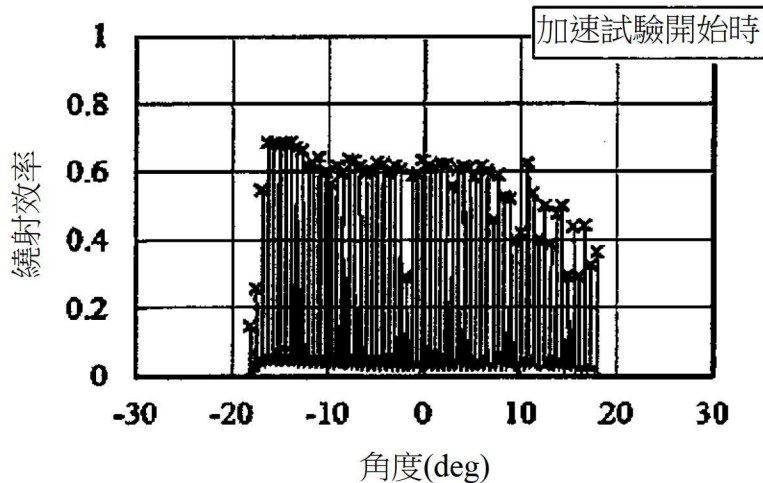
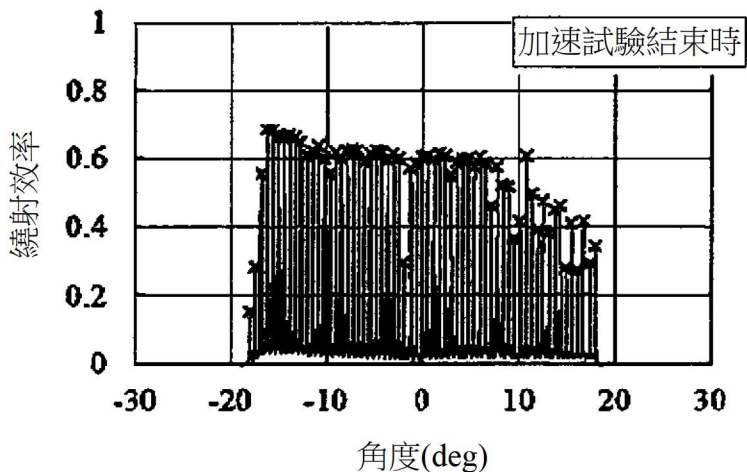


圖7c



【圖7】