



(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 I506018 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099137562

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C69/773 (2006.01)

C07C67/10 (2006.01)

C07C67/03 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

G03H1/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/03 歐洲專利局

09013763.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：費克 湯馬士 FAECKE, THOMAS (DE)；布萊德 佛瑞奇卡爾 BRUDER, FRIEDRICH-KARL (DE)；威瑟 馬克史蒂芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；羅爾 湯馬士 ROELLE, THOMAS (DE)；霍諾 丹尼斯 HOENEL, DENNIS (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

CN 1043797A

JP 3-339873

US 5679710

US 2006/0166104A1

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

新穎的非結晶甲基丙烯酸酯及其製備和用途

NOVEL, NONCRYSTALLIZING METHACRYLATES AND THE PREPARATION AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明係關於新穎的非結晶甲基丙烯酸酯及其製備方法。本發明另外關於含有根據本發明甲基丙烯酸酯之光聚合物配製物及該光聚合物配製物用於製造全像介質之用途。

The invention relates to a novel, noncrystallizing methacrylate and a process for the preparation thereof. The invention furthermore relates to a photopolymer formulation comprising the methacrylate according to the invention and the use of the photopolymer formulation for the production of holographic media.

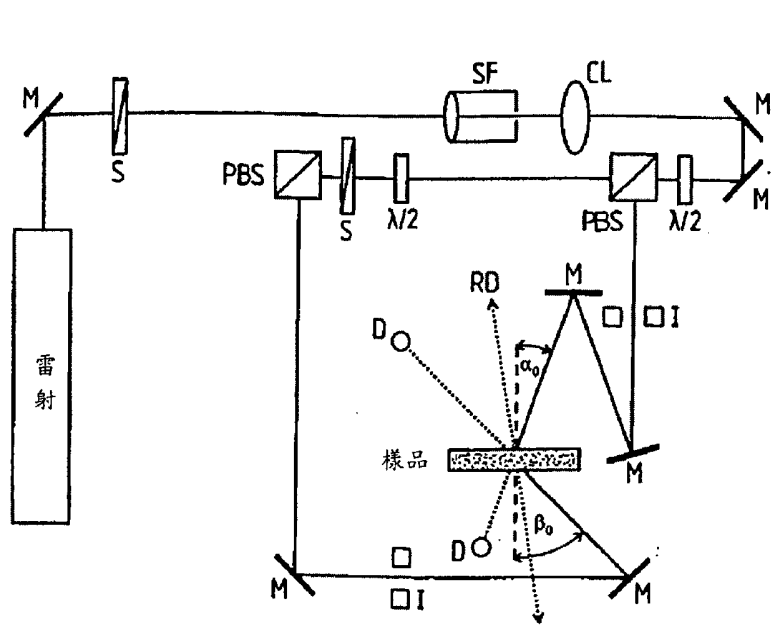
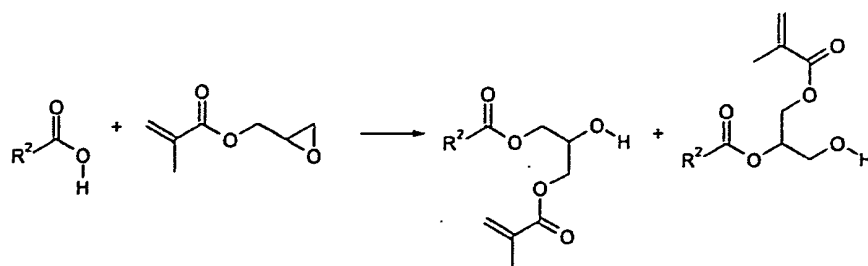


圖 1

- M . . . 鏡子
- S . . . 光閘
- PBS . . . 極化相依性光束分光鏡
- SF . . . 空間濾波器
- CL . . . 準直透鏡
- D . . . 偵測器
- RD . . . 旋轉階段之參考方向
- I . . . 可變光圈
- $\lambda/2$. . . $\lambda/2$ 板



物。

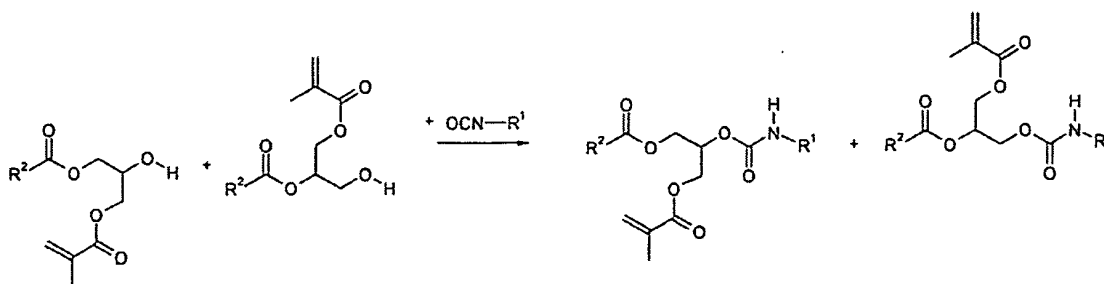
反應流程 1

該反應一般係在 20-180°C 下，較佳係在 40-120°C 下，特佳係在 50-100°C 下進行。起初導入甲基丙烯酸縮水甘油酯及觸媒並分次加入該酸。由於有限溶解度，該酸之添加係由批次物的攪拌性決定。反應的進行係由該酸的溶解指示。反應時間係以環氧化物含量的改變為基礎進行監測。在此 $^1\text{H-NMR}$ 光譜術係特別適合用作偵測方法。

反應時間可從數小時變化至數天。觸媒有效加速反應。可使用不同類別之物質作為觸媒：例如，Broensted 酸，如磷酸、亞磷酸、硫酸；路易士酸，如乙酸鋅、十六碳基丙酮酸鋅、甲醇鈦(IV)、肆(二甲基胺基)鋇、路易士鹼，如 2-甲基咪唑、二甲基胺基吡啶、硼烷吡啶錯合物、三(二甲基胺基)硼烷、三苯基膦、三(o-甲苯基)膦、氯化膽鹼、三(4-二亞甲基胺基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、1,4,5,6-四氫嘧啶、二氮雜二環十一烷 (DABCO) 及其他胺和銨或膦鹽，如(例如)三氟乙酸四乙基銨、四丁基溴化膦、苯甲基三甲基溴化銨、苯甲基三

甲基氯化銨、四丁基氯化鎂以及肆(二甲基胺基)矽烷。一般，使用 0.01 和 1 重量%之間，較佳係 0.05-0.2 重量%之觸媒。較佳係使用三苯基磷。

在第二反應步驟中，該醇混合物係經單異氰酸酯 R¹-NCO 胺基甲酸酯化以獲得根據反應流程 2 之甲基丙烯酸酯混合物。



反應流程 2

該胺基甲酸酯化一般係在 20-180°C，較佳係在 40-120°C，特佳係在 50-100°C 下進行。該醇起初係以第一階段之產物形式導入，視情況與觸媒一起導入，然後逐滴加入異氰酸酯。

當 NCO 含量已下降至 1 重量%以下，較佳係 0.1 重量%以下時，反應完成。NCO 含量可藉由 IR 光譜術或滴定測得。

藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知之慣用方法可分離異構物混合物。製備型管柱色層分析術係適合用於此目的。可在第一階段後或第二階段後進行分離。

另外亦可導入異氰酸酯，然後逐滴加入該醇。較佳添加方法在特定情況下係受操作並因此受起始物之黏

之單體二-及/或三異氰酸酯之高分子量二次產物(寡-及聚異氰酸酯)。

適合者係單體二-或三異氰酸酯，如丁烯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異氰酮二異氰酸酯(IPDI)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(TIN)、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯。同樣地，具有三聚異氰酸酯及/或亞胺氧雜二吡二酮結構之六亞甲基二異氰酸酯的三聚物。

亦可使用如可以本身熟知方式藉由過量之上述二-、三-或聚異氰酸酯與羥基-或胺基官能基化合物反應獲得之具有胺基甲酸酯、脲基甲酸酯或雙縮脲結構之異氰酸酯基官能基預聚物。接著可去除任何未轉化之起始異氰酸酯以獲得具有低單體含量之產物。選自聚胺基甲酸酯化學之所屬技術領域中具有通常知識者本身熟知之觸媒的使用可有助於加速預聚物的形成。

更適合者係可在各情況下個別使用或以彼此任何所需混合物形式使用衍生自具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、雙縮脲、氧雜二吡三酮、脲基二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構之單體二異氰酸酯之寡-及聚異氰酸酯。

特佳者係可在各情況下個別使用或以彼此任何所需混合物形式使用具有三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、雙縮脲、脲基二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構之寡-及聚異

氰酸酯。

適合的羥基-或胺基-官能基黏合劑(樹脂)係數目平均分子量在 500 至 13000 克/莫耳，較佳係 700 至 8500 克/莫耳之範圍內的二-或多元醇及/或-胺。

用於此目的之較佳樹脂具有 1.5 至 3.5，較佳係 1.8 至 3.2，特佳係 1.9 至 3.1 之平均官能度。

此等上述類型之多元醇係(例如)以脂族、環脂族及/或芳族二-、三-及/或多羧酸與二-、三-及/或多官能基醇為主之聚酯醇及以內酯為主之聚酯醇。

分子量較佳為 500 至 4000，特佳係 650 至 2500 克/莫耳之較佳聚酯醇係(例如)己二酸與己二醇、丁二醇或新戊二醇或該等二元醇之混合物的反應產物。

可藉由聚合環狀醚或伸烷基氧化物與起始分子之反應獲得之聚醚多元醇亦適合。

可舉例提及數目平均分子量為 500 至 13000 克/莫耳之聚乙二醇及/或聚丙二醇及此外數目平均分子量為 500 至 8000 克/莫耳，較佳係 650 至 3000 克/莫耳之聚四氫呋喃。

較佳聚醚多元醇係聚丙烯含量為至少 70%且官能度為 1.9 至 3.1 之聚乙二醇/聚丙二醇。

亦適合者為可藉由聚醚多元醇與內酯反應獲得之聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇。

較佳係聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇；特佳係以數目平均分子量為 200 至 2000 克/莫耳之聚四氫呋喃及 ϵ -己

內酯為主之聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇，此等聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇具有 1000 至 8000 克/莫耳之數目平均分子量。

可藉由二元醇或經內酯改質之二元醇或雙酚，如(例如)雙酚 A 與光氣或碳酸二酯，如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯反應獲得之羥基封端聚碳酸酯亦適合。

可舉例提及數目平均分子量為 500 至 8000 克/莫耳之 1,6-己二醇的聚合碳酸酯及莫耳比為 1 至 0.1 之 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯之反應產物的碳酸酯。較佳碳酸酯係數目平均分子量為 650 至 3000 克/莫耳並以 1,6-己二醇及/或莫耳比為 1 至 0.33 之 1,6-己二醇與 ϵ -己內酯之反應產物的碳酸酯為主之上述聚碳酸酯二醇。

亦可使用羥基封端之聚醯胺醇及羥基封端之聚丙烯酸酯二醇，如 Tegomer® BD 1000(Tego GmbH, Essen, 德國)。

特佳係聚丙烯含量為至少 70%且官能度為 1.9 至 2.5 之聚乙二醇/聚丙二醇及以數目平均分子量為 400 至 1400 克/莫耳之聚四氫呋喃及 ϵ -己內酯為主之聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇，此等聚酯-聚醚-聚酯嵌段多元醇具有 1500 至 4000 克/莫耳之數目平均分子量。

光起始劑通常係可藉由光化輻射活化並引發對應可聚合基團聚合之起始劑。光起始劑係本身已知之商業銷售化合物，區分為單分子(第 I 型)及雙分子(第 II 型)起始劑。此外，視此等起始劑之化學本質而定，其係用

於上述聚合之自由基、陰離子(或)陽離子(或混合)形式。該等光起始劑較佳可包括陰離子、陽離子或中性染料及共起始劑。

自由基光聚合之(第 I 型)系統係(例如)芳族酮化合物，如二苯基酮與三級胺之組合、烷基二苯基酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮(Michlers 酮)、蒽酮及鹵化二苯基酮或該等類型之混合物。亦適合者係(第 II 型)起始劑，如安息香及其衍生物、苯甲基縮酮、醯基膦氧化物，如 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、雙醯基膦氧化物、苯基乙醛酸酯、樟腦醯、 α -胺基烷基酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮、1-[4-(苯基硫基)苯基]辛-1,2-二酮 2-(O-苯甲醯基肟)、經不同取代之六芳基雙咪唑(HABI)與適合的共起始劑如(例如)氫硫基苯并呋唑及 α -羥基烷基酮。描述於 EP-A 0223587 並由芳基硼酸銨與一或多種染料之混合物組成之光起始劑系統亦可用作光起始劑。例如，三苯基己基硼酸四丁基銨、三苯基丁基硼酸四丁基銨、三苯基丁基硼酸四丁基銨、三苯基苯甲基硼酸四甲基銨、(第二丁基)三苯基硼酸四(正己基)銨、二戊基二苯基硼酸 1-甲基-3-辛基咪唑鎗、三(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁基銨、三(3-氟苯基)己基硼酸四丁基銨及三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基銨係適合作為芳基硼酸銨。適合的染料係(例如)新亞甲基藍、硫堇、鹼性黃、氯化頻哪氰醇(Pinacynol)、玫瑰紅 6G、梔花青、乙基紫、維多利亞藍 R、天青石藍、甲喹啉紅、結晶紫、

孔雀綠、astrazone 橙 G、Darrow 紅、吡咯寧 Y、鹼性紅 29、Pyrrillium I、番紅 O、花青及亞甲基藍、天青 A(Cunningham 等人, RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicage, Apr. 19-22, 1998)。

用於陰離子聚合之光起始劑通常係(第 I 型)系統並衍生自第一系列之過渡金屬錯合物。在此係鉻鹽, 如(例如)反 $-\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ (Kutal 等人, Macromolecules 1991, 24, 6872) 或二茂鐵化合物 (Yamaguchi 等人, Macromolecules 2000, 33, 1152)。另一種陰離子聚合可能方法包括染料, 如結晶紫無色腈或孔雀石綠無色腈的使用, 其可藉由光分解聚合氰基丙烯酸酯 (Neckers 等人, Macromolecules 2000, 33, 7761)。然而, 將發色團摻入聚合物中, 藉此使所得聚合物整個染色。

用於陽離子聚合之光起始劑實質上包含三個類別: 芳基重氮鹽、鎢鹽(在此特別係: 碘鎢、銻及硒鹽)及有機金屬化合物。在有及無氮供體的存在下暴露於輻射中時, 苯基重氮鹽可產生引發聚合之陽離子。整個系統之效率係由用於重氮化合物之相對離子的本質決定。在此較佳係反應性差, 但非常昂貴之 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。此等化合物通常不是非常適合用於薄膜塗層中, 因為表面品質因曝光後所釋出之氮而降低(針孔)(Li 等人, Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84, 139)。極廣泛使用並亦可以多種形式商業購得者係鎢鹽, 特別係銻及碘鎢鹽。早已研究此等化合物之光化

學多年。碘鎗鹽在激發後起初均裂並因此產生自由基和自由基陰離子，其係藉由 H 抽取安定化並釋出質子，然後引發陽離子聚合反應(Dektar 等人, J. Org. Chem. 1990, 55, 639 ; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838)。此機制亦可將碘鎗鹽用於自由基光聚合中。在此，相對離子之選擇再次具有顯著重要性；同樣較佳係 SbF_6^- 、 AsF_6^- 或 PF_6^- 。此外，取代芳族化合物之選擇在此結構類別中係完全自由且實質上係由適合用於合成之起始建構塊的可取得性決定。鎗鹽係根據 Norrish(II) 分解之化合物(Crivello 等人, Macromolecules, 2000, 33, 825)。在鎗鹽之情況下，相對離子之選擇亦具關鍵重要性，其本身實質上係顯現於聚合物之硬化速率上。最佳結果通常係以 SbF_6^- 鹽獲得。因為碘鎗及鎗鹽之自吸收係發生在 $<300\text{nm}$ ，此等化合物必須經近 UV 或短波長可見光適當敏化以光聚合。此係利用更多高度吸收的芳族化合物如(例如)蔥及其衍生物(Gu 等人, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41(2), 1266)或酚噻吡或其衍生物(Hua 等人, Macromolecules 2001, 34, 2488-2494)進行。

使用此等化合物之混合物亦可能係有利的。視用於硬化之輻射源而定，光起始劑之類型及濃度必須經所屬技術領域中具有通常知識者已知方式修改。其他細節係描述於(例如)P. K. T. Oldring(著), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, 第 3 卷, 1991, SITA Technology, London, 第

61-328 頁中。

較佳光起始劑係三苯基己基硼酸四丁基銨、三苯基丁基硼酸四丁基銨、三萆基丁基硼酸四丁基銨、三(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁基銨、三(3-氟苯基)己基硼酸四丁基銨及三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁基銨與染料，如(例如)astrazone 橙 G、亞甲基藍、新亞甲基藍、天青 A、Pyrrillium I、番紅 O、花青、梔花青、孔雀綠、結晶紫、乙基紫及硫堇之混合物。

此外，根據本發明配製物亦可包含自由基安定劑、觸媒、塑化劑及其他可同時使用之添加劑。

適合的自由基安定劑係如"Methoden der organic Chemie[Methods of Organic Chemistry]"(Houben-Weyl), 第 4 版, 第 XIV/1 卷, 433 及其後數頁中, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961 所述之抑制劑及抗氧化劑。適合的物質類別係(例如)酚, 如(例如)2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、甲酚、氫醌、苯甲基醇, 如(例如)二苯甲醇, 視情況亦可選用苯醌, 如(例如)2,5-二-第三丁基苯醌, 視情況亦可選用芳族胺, 如二異丙基胺或酚噻吡。較佳自由基安定劑係 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、酚噻吡及二苯甲醇。

此外, 可使用一或多種觸媒。此等物較佳係催化胺基甲酸酯之形成。此等物通常係根據本發明甲基丙烯酸酯之製備中第二反應階段亦使用之相同觸媒(見上)。

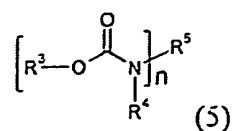
例如, 溶劑、塑化劑、均染劑、潤濕劑、除泡劑或

助黏劑以及聚胺基甲酸酯、熱塑性聚合物、寡聚物、具有其他官能基之化合物，如(例如)縮醛、環氧化物、環氧丙烷、呋唑啉、二氧環戊烷及/或親水基，如(例如)鹽及/或聚乙烯氧化物皆可存在作為其他輔助劑或添加劑。

偏好使用之溶劑係與根據本發明配製物有良好相容性之容易揮發的溶劑，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮。

所用塑化劑較佳係具有良好溶解性質、低揮發性及高沸點之液體。適合的塑化劑係聚胺基甲酸酯化學中已知之化合物，如芳族酸之酯，如(例如)苯二甲酸二丁酯、偏苯三甲酸三異壬酯或二乙二醇二苯甲酸酯；酚之烷磺酸酯；脂族酸之酯，如(例如)環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯、檸檬酸乙醯基三丁酯、癸二酸二丁酯、己二酸之聚酯或己二酸二丁酯；乙酸酯，如(例如)三乙酸甘油酯；不飽和酸之酯，如馬來酸二(2-乙基己基)酯；磷酸之酯，如(例如)磷酸三丁氧基乙酯；磺醯胺，如(例如)N-丁基苯磺醯胺；礦物油，如芳族油、環烷油及石蠟油；植物油，如樟腦、環氧化大豆油或亞麻子油、蓖麻油及短鏈醇之醚及醚如(例如)己二醇二丁基醚或三乙二醇二甲基醚。

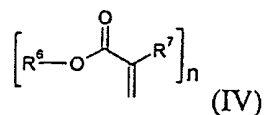
該光聚合物配製物可另外包含胺基甲酸酯作為塑化劑，該等胺基甲酸酯可特別經至少一個氟原子取代。該等胺基甲酸酯較佳可具有通式(5)



其中 n 係 ≥ 1 且 $n \leq 8$ ， R^3 、 R^4 、 R^5 皆為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或視情況亦經雜原子取代之有機基團，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 中至少一者較佳係經至少一個氟原子取代且 R^3 特佳係具有至少一個氟原子之有機基團。

較佳係亦同時使用一種類型之多種添加劑。當然，較佳係亦可使用多種類型之多種添加劑。

在另一較佳具體實施例中，設想該等寫入單體另外包含多官能基寫入單體，此特別可為多官能基丙烯酸酯。該多官能基丙烯酸酯特別可具有通式(IV)



其中 $n \geq 2$ 且 $n \leq 4$ ， R^6 、 R^7 為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或視情況亦經雜原子取代之有機基團。

亦可添加其他不飽和化合物如 α, β -不飽和羧酸衍生物，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、馬來酸酯、延胡索酸酯、馬來醯亞胺、丙烯醯胺，此外乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚及含有二環戊二烯基單位之化合物和烯系不飽和化合物，如(例如)苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烯烴，如(例如)1-辛烯及/或1-癸烯、乙烯基酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸、丙烯酸。

較佳係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

丙烯酸或甲基丙烯酸之酯一般分別係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。以作為可使用之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯選項之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯可用實例係丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸異苧酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基酯、對-氯苯基丙烯酸酯、對-氯苯基甲基丙烯酸酯、對-溴苯基丙烯酸酯、對-溴苯基甲基丙烯酸酯、2,4,6-三氯苯基丙烯酸酯、2,4,6-三氯苯基甲基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基甲基丙烯酸酯、丙烯酸五氯苯基酯、甲基丙烯酸五氯苯基酯、丙烯酸五溴苯基酯、甲基丙烯酸五溴苯基酯、丙烯酸五溴苯基甲酯、甲基丙烯酸五溴苯基甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸苯基硫乙基酯、甲基丙烯酸苯基硫乙基酯、2-萘基丙烯酸酯、2-萘基甲基丙烯酸酯、1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁基丙烯酸酯、1,4-雙(2-硫萘基)-2-丁基甲基丙烯酸酯、丙-2,2-二基雙[(2,6-二溴-4,1-伸苯基)氧基

亦可使用平面玻璃板作為上述塑膠載體之替代物，其特別可用於大面積曝光並精確成像，例如用於全像微影術中 [Ng, Willie W.; Hong, Chi-Shain; Yariv, Ammon. Holographic interference lithography for integrated optics. IEEE Transactions on Electron Devices(1978), ED-25(10), 1193-1200. ISSN:0018-9383]。

該載體之材料或材料複合物之一或兩側可經抗黏著、抗靜電、防水或親水處理。在面對該光聚合物層之側上，該等改質係用於達到使該光聚合物層與載體分離而不受破壞之目的。遠離該光聚合物層之載體側的改質係用於達到確保根據本發明介質符合，例如在輥壓機中，特別係以捲繞方法加工時所需之特殊機械要求的目的。

【實施方式】

實例：

本發明將以相關實例更詳細地解釋於下。

藉由反射裝置之雙光束干涉測量全像介質之全像特性
DE 及 Δn

然後，如下藉由根據圖 1 之測量裝置測試可依此方式製得之全像介質的全像特性：

借助於空間濾波器(SF)與準直透鏡(CL)一起將

He-Ne 雷射光束(放射波長 633nm)導入平行均勻光束。信號與參考光束之最終橫截面係藉由可變光圈(I)建立。此可變光圈開口之直徑係 0.4 厘米。極化相依性光束分光鏡(PBS)將雷射光束分成兩個具有相同極化之同調光束。藉由 $\lambda/2$ 板，將參考光束之功率調整至 0.5 毫瓦且信號光束之功率為 0.65 毫瓦。利用半導體偵測器(D)測定功率並移開樣品。參考光束之入射角(α_0)係 -21.8° 且信號光束之入射角(β_0)係 41.8° 。該等角度係由垂直於光束方向之樣品開始測量。根據圖 1， α_0 因此具有負號，而 β_0 具有正號。在樣品(介質)位置處，兩個重疊光束之干涉場產生明亮及昏暗條紋的光柵(反射全像圖)，其中該等條紋係垂直於樣品上兩個入射光束之角平分線。介質中亦稱之為光柵週期之條紋間隔 Λ 係 $\sim 225\text{nm}$ (介質之折射率假定為 ~ 1.504)。

圖 1 顯示用於測量介質之繞射效率(DE)之全像實驗裝置。圖 1 顯示全像介質測試器(HMT)於 $\lambda=633\text{nm}$ (He-Ne 雷射)之幾何結構：M=鏡子，S=光閘，SF=空間濾波器，CL=準直透鏡、 $\lambda/2=\lambda/2$ 板，PBS=極化相依性光束分光鏡，D=偵測器，I=可變光圈， $\alpha_0=-21.8^\circ$ ， $\beta_0=41.8^\circ$ 係於樣品外(介質外)所量得之同調光束的入射角。RD=旋轉台之參考方向。

全像圖係以下列方式記錄於介質中：

- 兩光閘(S)打開達曝光時間 t 。
- 之後，藉由關閉之光閘(S)容許介質可使仍未聚合之

寫入單體擴散 5 分鐘的時間。

依下列方式讀出所紀錄之全像圖。信號光束之光閘仍保持關閉。打開參考光束之光閘。將參考光束之可變光圈關閉至直徑 <1 釐米。此確保該光束於該介質之所有旋轉角度(Ω)始終完全在先前紀錄之全像圖中。在電腦控制下，旋轉台以 0.05° 之角度步寬涵蓋 $\Omega_{\min}$ 至 $\Omega_{\max}$ 之角度範圍。 Ω 係由垂直於旋轉台之參考方向的樣品測得。旋轉台之參考方向係在參考光束之入射角與信號光束之入射角在紀錄全像圖期間具有相同大小，即 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 及 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 時獲得。 $\Omega_{\text{recording}} = 0^\circ$ 。對於 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 且 $\beta_0 = 41.8^\circ$ ， $\Omega_{\text{recording}}$ 因此係 10° 。一般，下列對紀錄全像圖期間之干涉場確實如此：

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

θ_0 係在實驗室系統中介質外之半角且紀錄全像圖期間存在下列恆等式：

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

在此情況下， θ_0 因此係 -31.8° 。在所達各旋轉角度 Ω 下，以零級透射之光束功率係藉由對應偵測器 D 測得並以一級透射之光束功率係藉由偵測器 D 測得。在所達各角度 Ω 下，繞射效率係以下式之商獲得：

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

P_D 係偵測器中繞射光束之功率且 P_T 係偵測器中透射光

束之功率。

藉由上述方法測量 Bragg 曲線(以繞射效率 η 隨所紀錄全像圖之旋轉角度 Ω 而變描述)並將其儲存在電腦中。此外，以零級透射之強度亦對旋轉角度 Ω 作圖並儲存在電腦中。

全像圖之最大繞射效率($DE=\eta_{\max}$)，即最大值係在 $\Omega_{\text{reconstruction}}$ 下測得。為達此目的，必要時必須改變繞射光束之偵測器的位置以測定此最大值。

光聚合物層之折射率差異對比 Δn 及厚度 d 現係藉由耦合波理論(參照 H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 第 48 卷, 1969 年 11 月, 第 9 期, 第 2909-2947 頁)由所測得 Bragg 曲線及透射強度隨角度之變化測得。由於光聚合所造成之厚度縮小，應注意全像圖之條紋間隔 Δ' 及條紋之位向(斜面)可能不同於干涉圖案之條紋間隔 Δ 及其位向。因此，在達到最大繞射效率 $\Omega_{\text{reconstruction}}$ 之旋轉台的角度 α_0' 或對應角度亦將不同於 α_0 或對應 $\Omega_{\text{recording}}$ 。因此，Bragg 條件改變。將此改變納入評估方法之考慮中。評估方法係描述於下：

所有與所紀錄之全像圖有關，但與干涉圖案無關之幾何量係以虛線所示量表示。

根據 Kogelnik, 下列對反射全像圖之 Bragg 曲線 $\eta(\Omega)$ 確實如此：

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

其中：

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

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

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

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

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

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

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

讀取全像圖(“重建”)時，下列類似上述般確實如此：

$$\begin{aligned} \vartheta'_0 &= \theta_0 + \Omega \\ \sin(\vartheta'_0) &= n \cdot \sin(\vartheta') \end{aligned}$$

在 Bragg 條件下，”相位偏移” $DP=0$ 。因此，下列確實如此：

$$\begin{aligned} \alpha'_0 &= \theta_0 + \Omega_{reconstruction} \\ \sin(\alpha'_0) &= n \cdot \sin(\alpha') \end{aligned}$$

仍未知之角度 β' 可由紀錄全像圖期間干涉場之 Bragg 條件與讀取全像圖期間之 Bragg 條件的比較測得，假設僅發生厚度縮小。然後下列確實如此：

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

v 係光柵厚度， ξ 係失調參數及 ψ' 係所紀錄之折射率光柵

的位向(斜面)。 α' 及 β' 相當於讀取全像圖期間，但在介質中所測得並可應用於全像圖之光柵(厚度收縮後)之干涉場的角度 α_0 及 β_0 。 n 係光聚合物之平均折射率並設為1.504。 λ 係在真空中雷射光之波長。

然後，獲得 $\xi=0$ 之最大繞射效率($DE=\eta_{\max}$)：

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

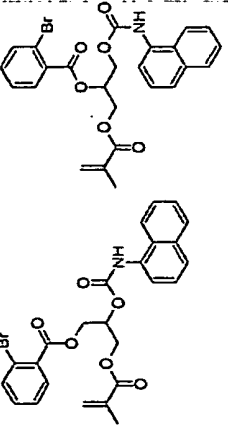
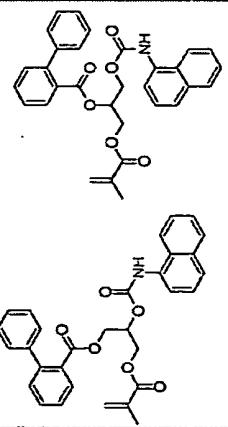
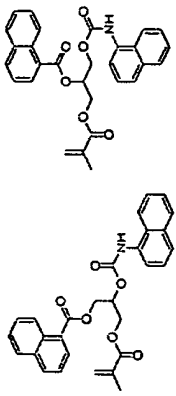
繞射效率之測量數據、理論 Bragg 曲線及透射強度係如圖 2 所示般對亦稱為角度失調之旋轉中心角 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{reconstruction}} - \Omega = \alpha'_0 - \beta'_0$ 作圖。

因為 DE 為已知，根據 Kogelnik 之理論 Bragg 曲線的形狀僅藉由光聚合物層之厚度 d' 測得。接著針對既定厚度 d' 經由 DE 修正 Δn 而使 DE 之測量及理論值總是一致。現調整 d' 直到理論 Bragg 曲線之第一次第二小值之角度位置與透射強度之第一次第二小值之角度位置一致且另外理論 Bragg 曲線之半高全幅值(FWHM)與透射強度之半高全幅值一致。

由於反射全像圖在藉由 Ω 掃描重建時同時旋轉之方向，但繞射光之偵測器僅可偵測到有限角度範圍，寬全像圖(小 d')之 Bragg 曲線無法以 Ω 掃描完全偵測到，但僅中央區域可以適合的偵測器定位測得。與 Bragg 曲線互補之透射強度的形狀因此另外可用於調整層厚度 d' 。

圖 2 顯示根據耦合波理論之 Bragg 曲線 η (虛線)、

表 3

質例	產物	起始物	反應條件	描述
3.1	 3-[(2-甲基丙烯醯氧基)-2-[(1-萘基胺甲醯基)氧基]丙基 2-溴苯甲醯酯與 2-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]-1-[[[(1-萘基胺甲醯基)氧基]甲基]乙基 2-溴苯甲醯酯之混合物	1.)7.9 克之實例 1.1 2.)1 毫克之 DBTL 3.)3.8 克之 1-萘基異氰酸酯	60°C，22 小時	混濁、奶油色高度黏稠團塊
3.2	 3-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]-2-[(1-萘基胺甲醯基)氧基]丙基聯苯基-2-甲醯酯與 2-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]-1-[[[(1-萘基胺甲醯基)氧基]甲基]乙基聯苯基-2-甲醯酯之混合物	1.)10.2 克之實例 1.2 2.)2.0 毫克之 DBTL 3.)5.1 克之 1-萘基異氰酸酯	60°C，19 小時	混濁、淡棕色玻璃
3.3	 3-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]-2-[(1-萘基胺甲醯基)氧基]丙基聯苯基-1-甲醯酯與 2-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]-1-[[[(1-萘基胺甲醯基)氧基]甲基]乙基聯苯基-1-甲醯酯之混合物	1.)5.9 克之實例 1.3 2.)1.0 毫克之 DBTL 3.)3.2 克之 1-萘基異氰酸酯	60°C，21.5 小時	混濁、淡棕色玻璃

多元醇組分之製備

實例 4.0

起初將 18 克之辛酸錫、374.8 克之 ϵ -己內酯及 374.8 克之二官能基聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量 500 克/莫耳 OH, 如 Terathane® 1000, BASF SE, Ludwigshafen DE 之產品)導入 1 公升燒瓶中並加熱至 120°C 和保持在此溫度下, 直到固體含量為 99.5 重量%或更高(藉將 1 克產物儲存於一未經塗布烘箱蓋中 125°C 下 1 小時所測得並根據重量結果: 最終重量[克]·100/所取重量[克]=固體之重量%算得之非揮發性組成分的比例)。之後, 進行冷卻並獲得蠟狀固體之產物。

全像介質之製造

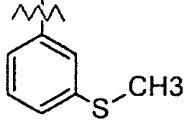
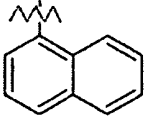
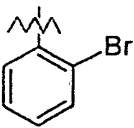
實例 5.1-5.6

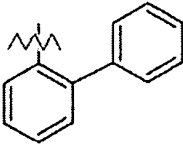
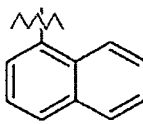
5.927 克如上述(實例 4.0)製得之多元醇組分係與 2.50 克之實例 2.1 的產物、0.10 克之 CGI-909(三(3-氯-4-甲基苯基)(己基)硼酸四丁基銨, [1147315-11-4], CIBA Inc, Basle, 瑞士之實驗產物)、0.015 克之 20 微米玻璃珠(Whitehouse Scientific Ltd, Waverton, Chester, CH3 7PB, 英國)、0.010 克之新亞甲基藍在 60°C 下與 0.35 克之 N-乙基吡咯啉酮混合以獲得澄清溶液。之後, 冷卻至 30°C, 加入 1.098 克之 Desmodur® XP 2410(Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國之實驗產物, 以己烷二異氰酸酯為主之聚異氰酸酯, 亞胺氧雜二吡二酮之

比例為至少 30%，NCO 含量：23.5%)並再度混合之。最後，加入 0.006 克之 Fomrez UL28(胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品)並再度(藉由 Speedmixer)短暫混合之。然後，將所得液體物質倒在玻璃板上，以第二玻璃板覆蓋之。使 PU 配製物在 15 公斤重量下硬化數小時(通常隔夜)。獲得尺寸安定之玻璃夾心(試樣)。因為具有不同起始黏度及不同基質硬化速率之不同配製物不總是產生相同層厚度 d' 之光聚合物層， d' 分別係以各樣品之紀錄全像圖的特徵為基礎所測得。

介質 5.2-5.6 係依類似方式由表 2 及 3 所示實例製得。

表 4：根據本發明甲基丙烯酸酯作為根據本發明光聚合物之寫入單體之全像測試結果

R^2/R^1		
	實例 5.1 實例 2.1 之甲基丙烯酸酯 $Dn=0.0026$ 曝光時間 4 秒 能量劑量 18.22 毫焦耳/平方米	實例 5.4 實例 3.1 之甲基丙烯酸酯 $Dn=0.0049$ 曝光時間 1 秒 能量劑量 4.56 毫焦耳/平方米

	層厚度 26.4 微米	層厚度 30.0 微米
	實例 5.2 實例 2.2 之甲基丙烯酸 酯 $Dn=0.0063$ 曝光時間 1 秒 能量劑量 4.56 毫焦耳/ 平方米 層厚度 20.5 微米	實例 5.5 實例 3.2 之甲基丙烯酸 酯 $Dn=0.0099$ 曝光時間 1 秒 能量劑量 4.56 毫焦耳/ 平方米 層厚度 16.0 微米
	實例 5.3 實例 2.3 之甲基丙烯酸 酯 $Dn=0.0080$ 曝光時間 1 秒 能量劑量 4.46 毫焦耳/ 平方米 層厚度 17.0 微米	實例 5.6 實例 3.3 之甲基丙烯酸 酯 $Dn=0.0094$ 曝光時間 1 秒 能量劑量 4.56 毫焦耳/ 平方米 層厚度 11.5 微米

實例 6.0-氟化塑化劑[雙(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)-(2,2,4-三甲基己-1,6-二基)雙胺基甲酸酯]之製備

起初將 0.02 克之 Desmorapid Z (二月桂酸二丁基錫) 及 3.60 克之 2,2,4-三甲基己烷-1,6-二異氰酸酯(TMDI) 導入具有迴流冷凝器及攪拌器之三頸圓底燒瓶中並加熱至 70°C。之後，逐滴加入 11.39 克之 1H,1H-7H-全氟

庚-1-醇並將混合物另外保持在 70°C，直到異氰酸酯含量下降至 0.1%以下。之後，進行冷卻。獲得無色油狀產物。

實例 7.1-使用氟化塑化劑

類似實例 5.1-5.6 之程序，3.792 克之實例 4.0 的多元醇、2.500 克之實例 3.3、2.500 克之實例 6.0 之氟化塑化劑、0.1 克之 CGI-909(三(3-氯-4-甲基苯基)(己基)硼酸四丁基銨)、0.015 克之 20 微米玻璃珠、0.01 克之新亞甲基藍在 60°C 下與 0.345 克之 N-乙基吡咯啉酮混合，因此獲得一澄清溶液。之後，冷卻至 30°C，加入 0.702 克之 Desmodur® XP 2410 並再度混合之。最後，加入 0.006 克之 Fomrez UL 28 並再度(藉由速度混合機)短暫混合之。獲得下列全像性能：Dn=0.0244/4 秒之曝光時間/能量劑量 18.1 毫焦耳/平方厘米/12.0 微米之算得層厚度。

實例 7.2-使用氟化塑化劑

類似實例 7.1 之程序，使用 3.370 克之實例 4.0 的多元醇、4.000 克之實例 3.3、1.500 克之實例 6.0 的氟化塑化劑及 0.624 克之 Desmodur® XP 2410。使用相同量之其他組分。獲得下列全像性能：Dn=0.0265/2 秒之曝光時間/能量劑量 9.11 毫焦耳/平方厘米/18.0 微米之算得層厚度。

實例 8.1-非根據本發明之寫入單體-偶磷基亞磺醯基三(氧基苯-4,1-二基胺甲醯氧基乙-2,1-二基)三丙烯酸酯之製備

起初將 0.1 克之 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、0.05 克之二月桂酸二丁基錫 (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國) 及 213.07 克之強度為 27% 三(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯之乙酸乙酯溶液 (Desmodur® RFE, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德國之產品) 導入 500 毫升圓底燒瓶中並加熱至 60°C。之後，逐滴加入 42.37 克之 2-羥基乙基丙烯酸酯並將混合物另外保持在 60°C 下，直到異氰酸酯含量下降至 0.1% 以下。之後，進行冷卻並在真空中完全去除乙酸乙酯。獲得半結晶固體之產物。

實例 8.2-使用另一種寫入單體

類似實例 7.1 之程序，使用 5.901 克之實例 4.0 的多元醇、1.500 克之根據本發明獲自實例 3.2 之寫入單體、1.000 克之非根據本發明獲自實例 8.1 之寫入單體及 1.093 克之 Desmodur® XP 2410。使用相同量之其他組分。獲得下列全像性能：Dn=0.0061/4 秒之曝光時間/能量劑量 18.22 毫焦耳/平方厘米/25.0 微米之算得層厚度。

實例 8.3-使用另一種塑化劑

類似實例 7.1 之程序，使用 4.636 克之實例 4.0 的多元醇、2.500 克之根據本發明獲自實例 3.2 之寫入單體、1.500 克之獲自實例 6.0 之塑化劑及 0.859 克之 Desmodur® XP 2410。使用相同量之其他組分。獲得下列全像性能： $D_n=0.0060/4$ 秒之曝光時間/能量劑量 18.22 毫焦耳/平方厘米/15.0 微米之算得層厚度。

實例 8.4-使用另一種寫入單體及氟化塑化劑

類似實例 7.1 之程序，使用 4.636 克之實例 4.0 的多元醇、1.500 克之根據本發明獲自實例 3.2 之寫入單體、1.000 克之非根據本發明獲自實例 8.1 之寫入單體、1.500 克之獲自實例 6.0 之塑化劑及 0.859 克之 Desmodur® XP 2410。使用相同量之其他組分。獲得下列全像性能： $D_n=0.0026/8$ 秒之曝光時間/能量劑量 36.45 毫焦耳/平方厘米/17.0 微米之算得層厚度。

如表 4 及實例 7.1、7.2 及 8.2-8.4 中所示，根據本發明全像介質具有良好全像性能。指數調整為 0.0026 至 0.0265。此外，根據本發明甲基丙烯酸酯之製備(實例 1.1-3.3)可容易地進行，特別係不需要蒸餾步驟。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示用於測量介質之繞射效率(DE)之全像實驗裝置。

圖 2 顯示根據耦合波理論之 Bragg 曲線 η (虛線)、所測得繞射效率(實心圓)及透射功率(黑實線)對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖。

【主要元件符號說明】

M	鏡子
S	光閘
PBS	極化相依性光束分光鏡
SF	空間濾波器
CL	準直透鏡
D	偵測器
RD	旋轉階段之參考方向
I	可變光圈
$\lambda/2$	$\lambda/2$ 板

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99137562

C07C 67/10 (2006.01)

※申請日： 99.11.2

※IPC 分類：

67/10 (2006.01)

67/63 (2006.01)

G03F 7/538 (2006.01)

G03H 1/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎的非結晶甲基丙烯酸酯及其製備和用途

NOVEL, NONCRYSTALLIZING METHACRYLATES

AND THE PREPARATION AND USE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於新穎的非結晶甲基丙烯酸酯及其製備方法。本發明另外關於含有根據本發明甲基丙烯酸酯之光聚合物配製物及該光聚合物配製物用於製造全像介質之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a novel, noncrystallizing methacrylate and a process for the preparation thereof. The invention furthermore relates to a photopolymer formulation comprising the methacrylate according to the invention and the use of the photopolymer formulation for the production of holographic media.

八、圖式：

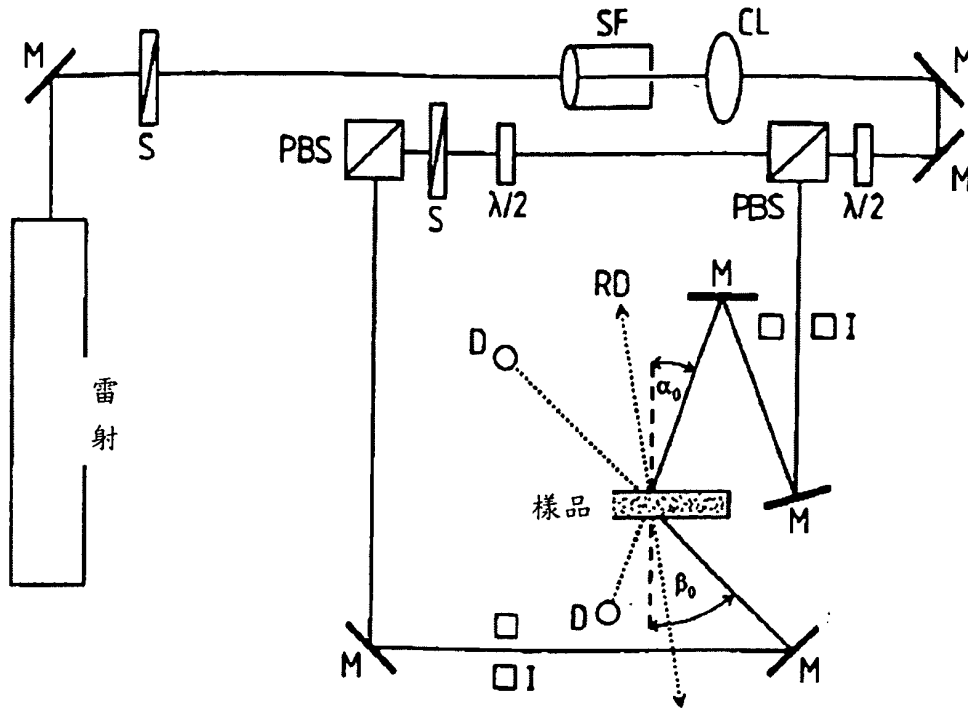


圖 1

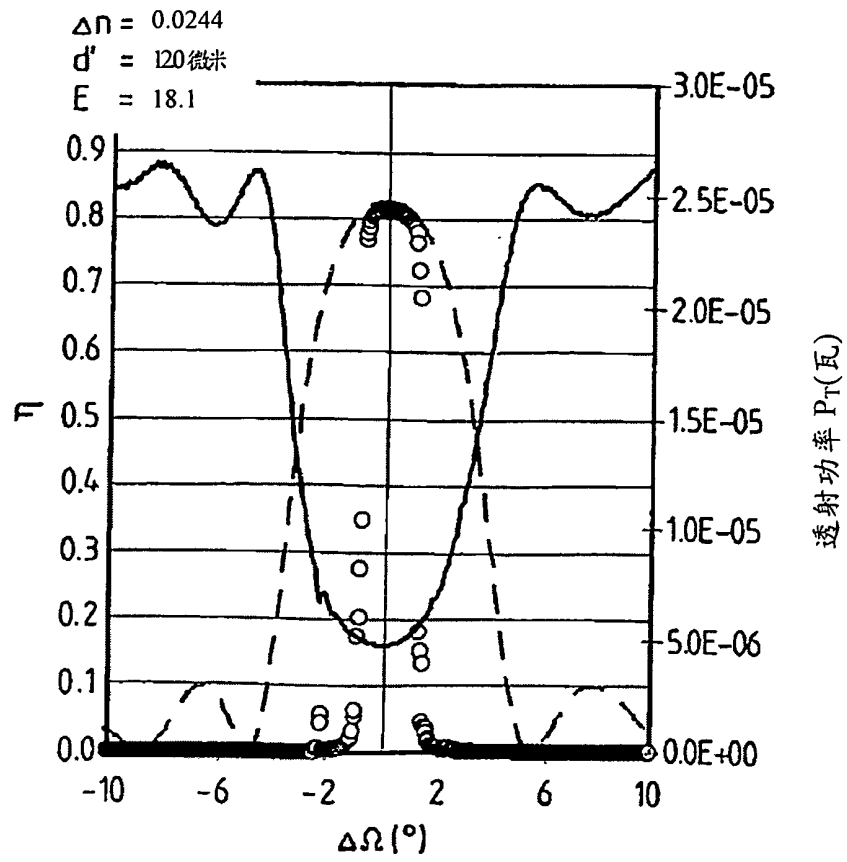


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

M	鏡子
S	光閘
PBS	極化相依性光束分光鏡
SF	空間濾波器
CL	準直透鏡
D	偵測器
RD	旋轉階段之參考方向
I	可變光圈
$\lambda/2$	$\lambda/2$ 板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎的非結晶甲基丙烯酸酯及其製備方法。本發明另外關於含有根據本發明甲基丙烯酸酯之光聚合物配製物及該光聚合物配製物用於製造全像介質之用途。

【先前技術】

光聚合物係可藉由兩種同調光源疊置方式曝光而在該等光聚合物中形成三維結構之材料，而該三維結構一般可藉由折射率局部改變記錄於該材料中。此等結構係稱之為全像圖，亦可將其紀錄為繞射光學元件。此一全像圖所完成之光學功能係視特定曝光而定。

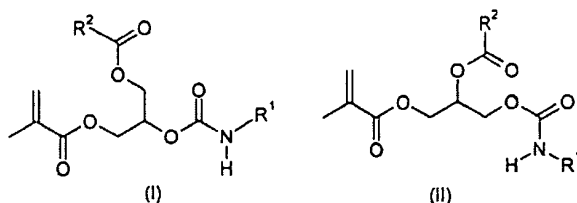
WO 2008/125229 A1 描述包含以聚胺基甲酸酯為主之基質聚合物、以丙烯酸酯為主之寫入單體和光起始劑之光聚合物配製物。在硬化狀態下，寫入單體和光起始劑係以空間均向分佈嵌入聚胺基甲酸酯基質中。

PCT 申請案中所述之丙烯酸酯寫入單體的製備複雜，因為其不可避免地需要一最終蒸餾步驟以去除溶劑。此亦產生問題，因為該等丙烯酸酯因此可能發生聚合。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種可容易獲得、無結晶傾向並容易溶於聚胺基甲酸酯網狀物中之甲基丙烯酸酯。然而，其應可容易聚合並可將全像圖記錄於對應光聚合物配製物中。特別地，在其製備中應不需要複雜的加工程序。

此目的係藉由通式(I)或(II)之甲基丙烯酸酯及其混合物而達到



其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地為經取代苯基、經取代及/或未經取代萘基。

R^1 及/或 R^2 較佳可包含 6-24 個 C 原子、0-5 個 S 原子及 0-5 個鹵素原子。根據較佳具體實施例， R^1 及/或 R^2 可經硫醚基、苯基及/或鹵素原子取代。

極特佳係 R^1 及/或 R^2 為萘基、3-甲基硫苯基、2-、3-或 4-聯苯基、2-溴苯基。

本發明另外關於用於製備根據本發明甲基丙烯酸酯之方法，其中芳族酸 R^2 -COOH 係與甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，然後產物與芳族異氰酸酯 R^1 -NCO 反應。

根據本發明甲基丙烯酸酯之製備係以 2 階段合成方式進行。在第一反應中，酸 R^2 -COOH 係與甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，根據反應流程 1 形成兩種醇之混合

度影響。

可用於反應流程 2 之反應的觸媒係胺及金屬錫、鋅、鐵、鈹、鉬、鈷、鈣、鎂及鋇之金屬化合物。較佳係辛酸錫、辛酸鋅、二月桂酸二丁基錫、二甲酸二甲基錫、乙醯丙酮酸鐵(III)、氯化鐵(II)、氯化鋅、四烷基氫氧化銨、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬醇鹽、具有 10 至 20 個碳原子及視情況 OH 側基之長鏈脂肪酸的鹼金屬鹽、辛酸鉛或三級胺，如三乙基胺、三丁基胺、二甲基苯甲基胺、二環己基甲基胺、二甲基環己基胺、N,N,N',N'-四甲基二胺基二乙基醚、雙(二甲基胺基丙基)脲、N-甲基-或 N-乙基嗎福啉、N,N'-二嗎福啉二乙基醚(DMDEE)、N-環己基嗎福啉、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基丁烷二胺、N,N,N',N'-四甲基己烷-1,6-二胺、五甲基二伸乙基三胺、二甲基哌啶、N-二甲基胺基乙基哌啶、1,2-二甲基咪唑、N-羥基丙基咪唑、1-氮雜二環[2.2.0]辛烷、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(Dabco)或烷醇胺化合物如三乙醇胺、三異丙醇胺、N-甲基-及 N-乙基二乙醇胺、二甲基胺基乙醇、2-(N,N-二甲基胺基乙氧基)乙醇或 N-三(二烷基胺基烷基)六氮三吡啶，如 N,N',N-三(二甲基胺基丙基)-s-六氮三吡啶、二氮雜二環壬烷、二氮雜二環十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氮-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

在此特佳觸媒係二月桂基二丁基錫、二甲酸二甲基錫、乙醯丙酮酸鐵(III)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷、二

氮雜二環壬烷、二氮雜二環十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氮-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

在此合成期間，通常令空氣通過以避免不理想之聚合。在此程序期間，必須確定有足夠酚，如(例如)對-甲氧基酚或紫羅蘭醇(ionol)存在，0.001 至 0.1 重量%之量係足夠的。然而，亦可使用另外詳細描述於下之其他自由基安定劑。

該異氰酸酯 R1-NCO 包括單異氰酸酯，R1 可具有上述意義。特別適合者為異構甲基硫苯基異氰酸酯，如 2-甲基硫苯基異氰酸酯、3-甲基硫苯基異氰酸酯、4-甲基硫苯基異氰酸酯、雙-、三-、四-及五(甲基硫基)苯基異氰酸酯、乙基硫苯基異氰酸酯、正丙基硫苯基異氰酸酯、異丙基硫苯基異氰酸酯、丁基硫苯基異氰酸酯、苯基硫苯基異氰酸酯、雙(苯基硫基)苯基異氰酸酯、萘基硫苯基異氰酸酯、聯苯基異氰酸酯，如 2-聯苯基異氰酸酯、3-聯苯基異氰酸酯及 4-聯苯基異氰酸酯、三苯基異氰酸酯、氯苯基異氰酸酯、二氯苯基異氰酸酯，如 3,4-二氯苯基異氰酸酯、三-、四-及五氯苯基異氰酸酯及其混合物、溴苯基異氰酸酯、二-、三-、四-及五溴苯基異氰酸酯及其混合物。苯基異氰酸酯上亦可能有混合取代基，如(例如)氯溴苯基異氰酸酯、溴(甲基硫基)苯基異氰酸酯、甲基硫基(苯基)苯基異氰酸酯及類似物。

經取代或未經取代之萘基異氰酸酯同樣適合，如萘基異氰酸酯、苯基萘基異氰酸酯、硫甲基萘基異氰酸

酯、硫乙基萘基異氰酸酯、硫丙基萘基異氰酸酯、溴萘基異氰酸酯、氯萘基異氰酸酯及可經多重取代之萘基異氰酸酯及彼等具有混合取代基者。

較佳係異構聯苯基異氰酸酯、萘基異氰酸酯、異構甲基硫苯基異氰酸酯、溴苯基異氰酸酯、3,4-二氯苯基異氰酸酯。

特佳係 2-聯苯基異氰酸酯、3-聯苯基異氰酸酯及 4-聯苯基異氰酸酯、3-甲基硫苯基異氰酸酯及萘基異氰酸酯。

適合的酸 $R_2\text{-COOH}$ 特別係芳族酸，此等酸可能係經取代苯甲酸或經取代或未經取代萘酸。在式 $R_2\text{-COOH}$ 中， R_2 可具有上述意義。

特佳係使用苯基苯甲酸，如 2-、3-及 4-苯基苯甲酸及異構雙-和三(苯基)苯甲酸、異構萘基苯甲酸、氯苯甲酸、二氯苯甲酸、三氯苯甲酸、四氯苯甲酸、五氯苯甲酸、異構溴苯甲酸、二溴苯甲酸、三溴苯甲酸、四溴苯甲酸、五溴苯甲酸、甲基硫苯基苯甲酸、2-甲基硫苯基苯甲酸、3-甲基硫基苯甲酸、4-甲基硫基苯甲酸、雙-、三-、四-及五(甲基硫基)苯甲酸、乙基硫基苯甲酸、正丙基硫基苯甲酸、異丙基硫基苯甲酸、丁基硫基苯甲酸、苯基硫基苯甲酸、雙(苯基硫基)苯甲酸、萘基硫基苯甲酸。

特佳係 2-、3-及 4-苯基苯甲酸、異構萘酸、異構氯苯甲酸、異構溴苯甲酸、異構甲基硫基苯甲酸。

極特佳係 2-、3-及 4-苯基苯甲酸、2-溴苯甲酸及 1-萘酸。

本發明另外關於包含基質聚合物、寫入單體和光起始劑之光聚合物配製物，該等寫入單體包含根據本發明甲基丙烯酸酯。

適合的基質聚合物係非晶質熱塑性物，如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸或其他丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯和丙烯酸之共聚物；聚乙酸乙烯酯及其部分水解衍生物，如聚乙烯醇、明膠、纖維素酯及纖維素醚，如纖維素乙醯丁酸酯及聚乙烯氧化物。該等基質聚合物特佳係聚胺基甲酸酯。

此外，以功能性黏合劑及交聯劑為主之基質聚合物亦適合。兩組分環氧基系統及胺基甲酸酯系統皆可用於此目的，以兩組分胺基甲酸酯系統為佳。對於胺基甲酸酯交聯之使用，需要聚異氰酸酯交聯劑及羥基-或胺基-官能基黏合劑(樹脂)。

聚異氰酸酯交聯劑之適合化合物係所有所屬技術領域中具有通常知識者本身已知之脂族、環脂族、芳族或芳脂族二-及三異氰酸酯，不論此等物係藉由光氣法或非光氣法獲得並不重要。此外，亦可在各情況下個別使用或以彼此任何所需混合物形式使用所屬技術領域中具有通常知識者本身所熟知具有胺基甲酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、雙縮脲、氧雜二吡三酮、脲基二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構

(2-([3,3,3-三(4-氯苯基)-丙醯基]氧基}丙-3,1-二基)氧基乙-2,1-二基]二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二甲基丙烯酸酯及其乙氧基化類似化合物、N-呋唑基丙烯酸酯。

當然，亦可使用其他胺基甲酸酯丙烯酸酯。應瞭解胺基甲酸酯丙烯酸酯係意指具有至少一個丙烯酸酯基團並另外具有至少一個胺基甲酸酯鍵之化合物。已知此等化合物可藉由羥基官能基丙烯酸酯與異氰酸酯官能基化合物反應獲得。

可用於此目的之異氰酸酯實例係芳族、芳脂族、脂族及環脂族二-、三-或聚異氰酸酯。亦可使用此等二-、三-或聚異氰酸酯之混合物。適合的二-、三-或聚異氰酸酯實例係丁烯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、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、異構雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及其具有任何所需異構物含量之混合物、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-甲伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、間-甲基硫苯基異氰酸酯、三苯基甲烷 4,4',4'-三異氰酸酯及三(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯或其具有胺甲

酸酯、脲、碳二醯亞胺、醯基脲、三聚異氰酸酯、脲基甲酸酯、雙縮脲、氧雜二吡三酮、脲基二酮或亞胺氧雜二吡二酮結構之衍生物及其混合物。較佳係芳族或芳脂族二-、三-或聚異氰酸酯。

適合用於製備胺基甲酸酯丙烯酸酯之羥基官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯係(例如)化合物如 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧烷單(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯，如(例如)Tone® M100(Dow, Schwalbach, 德國)、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、2-羥基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、多元醇之羥基官能基單-、二-或四丙烯酸酯，如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇或其工業混合物。較佳係 2-羥基乙基丙烯酸酯、丙烯酸羥基丙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯及聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯。此外，單獨或與上述單體化合物組合之含有丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基之異氰酸酯反應性寡聚或聚合不飽和化合物皆適合。亦可使用本身已知含有羥基且 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之環氧基(甲基)丙烯酸酯或含有羥基且 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或 OH 含量為 20 至 300 毫克 KOH/克之

丙烯酸酯化聚丙烯酸酯及其彼此之混合物和與含有羥基之不飽和聚酯的混合物及與聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物或含有羥基之不飽和聚酯與聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

較佳係可由三(對-異氰酸基苯基)硫磷酸酯及間-甲基硫苯基異氰酸酯與醇官能基丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯及(甲基)丙烯酸羥基丁酯反應獲得的胺基甲酸酯丙烯酸酯。

本發明另外關於根據本發明光聚合物配製物用於製造全像介質之用途，該全像介質可於整個可見光及近UV 範圍(300-800nm)經適當光學應用之曝光方法加工以獲得全像圖。視覺全像圖包括所有可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知方法紀錄之全像圖。此等物特別包括同軸(Gabor)全像圖、離軸全像圖、全孔徑傳輸全像圖、白光傳輸全像圖(“彩虹全像圖”)、Denisyuk 全像圖、離軸反射全像圖、邊緣光全像圖及全像立體圖；較佳係反射全像圖、Denisyuk 全像圖及傳輸全像圖。可以根據本發明光聚合物組合物製成之全像圖的可能光學功能相當於光元件如光學鏡片、鏡子、偏向鏡、過濾器、漫散屏、繞射元件、光導體、波導、投影屏及/或光罩之光學功能。此等光學元件經常視全像圖如何曝光及全像圖之尺寸而顯示頻率選擇性。

此外，亦可藉由根據本發明光聚合物組合物製造全像影像或圖像，如(例如)用於個人肖像、安全文件中之

生物識別圖或一般廣告用之影像或影像結構、安全標號、商標保護、商標品牌、標籤、設計元件、裝飾、插圖、多程車票、影像及類似物和可代表數位資料之影像，尤其係亦與上述產物結合者。全像影像可賦予三維影像之印象，但視其照射角度、照射其之光源(包括移動光源)等而定，其亦可代表影像序列、短片或許多不同物體。由於此等不同設計可能性，全像圖，特別係體積全像圖係上述應用之引人注目的解決方法。

該光聚合物配製物可以薄膜形式特別用作全像介質。在可見光譜範圍之光下為透明(在 400 至 780nm 之波長範圍內的穿透度大於 85%)之作為載體的材料層或材料複合物層一或兩側上係經塗布並視情況將一覆蓋層塗布於一或多個光聚合物層上。

該載體之較佳材料或材料複合物係以聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚乙烯、聚丙烯、乙酸纖維素、纖維素水合物、硝酸纖維素、環烯烴聚合物、聚苯乙烯、聚環氧化物、聚砜、三乙酸纖維素(CTA)、聚醯胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯丁醛或聚二環戊二烯或其混合物為主。其特佳係以 PC、PET 及 CTA 為主。材料複合物可為膜積層或共擠壓物。較佳材料複合物係以 A/B、A/B/A 或 A/B/C 等式樣中之一者為主之雙重膜及三重膜。特佳係 PC/PET、PET/PC/PET 及 PC/TPU(TPU=熱塑性聚胺基甲酸酯)。

所測得繞射效率(實心圓)及透射功率(黑實線)對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖。圖 2 顯示對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得透射功率 P_T (右邊 y 軸)之實線、對角度失調 $\Delta\Omega$ 作圖之所測得繞射效率 η (左邊 y 軸)之實心圓(若偵測器之有限尺寸允許)及 Kogelnik 理論相稱性之虛線(左邊 y 軸)。

對於一配製物，可在不同介質上以不同曝光時間 t 重覆此程序數次以測定 DE 在紀錄全像圖期間達到飽和值之入射雷射光束的平均能量劑量。平均能量劑量 E 係如下由角度 α_0 及 β_0 定座標之兩部分光束的功率($P_r=0.50$ 毫瓦之參考光束及 $P_s=0.63$ 毫瓦之信號光束)、曝光時間 t 及可變光圈之直徑(0.4 厘米)獲得：

$$E \text{ (毫焦耳/厘米}^2\text{)} = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t \text{ (秒)}}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ 厘米}^2}$$

調整個別光束之功率以使介質中在所用角度 α_0 及 β_0 下獲得相同功率密度。

根據本發明甲基丙烯酸酯之製備

實例 1.1-1.3：根據表 1 之一般製備方法

起初將甲基丙烯酸縮水甘油酯、三苯基磷及紫羅蘭醇(2,5-二-第三丁基-4-甲基酚)導入具有攪拌器及迴流冷凝器之三頸燒瓶中並緩慢通入空氣。加熱至 70°C 。現加入酸並在所述條件下持續攪拌，直到 $^1\text{H-NMR}$ 光譜之評估顯示批次物實質上不含環氧化物(存在時，環氧化物在 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3)顯示下列特徵共振： $\delta=2.6(\text{dd}), 2.8(\text{dd}), 3.2(\text{m})$)。

實例 2.1-2.3：根據表 2 之一般製備方法

起初將表 2 所示實例之產物與二月桂酸二丁基錫在 60°C 下導入具有攪拌器及迴流冷凝器之三頸燒瓶中並緩慢通入空氣。在 25 分鐘內，現逐滴加入間-甲基硫苯基異氰酸酯，進行放熱反應。根據所述反應條件進行攪拌並獲得產物。

實例 3.1-3.3：根據表 3 之一般製備方法

起初將表 3 所示實例之產物與二月桂酸二丁基錫 (DBTL) 在 60°C 下導入具有攪拌器及迴流冷凝器之三頸燒瓶中並緩慢通入空氣。在 25 分鐘內，現逐滴加入萘基異氰酸酯，進行放熱反應。根據所述反應條件進行攪拌並獲得產物。

表 1

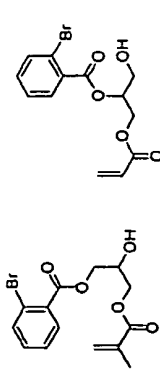
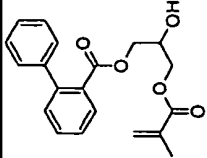
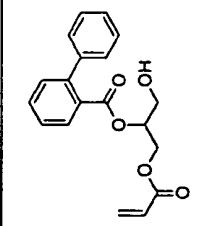
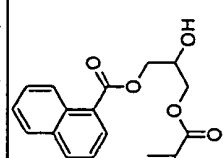
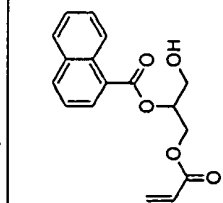
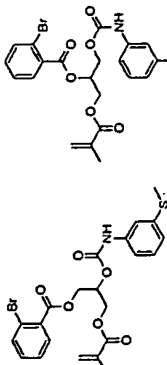
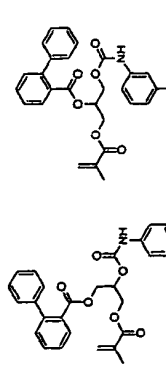
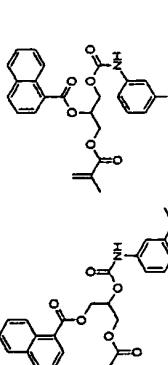
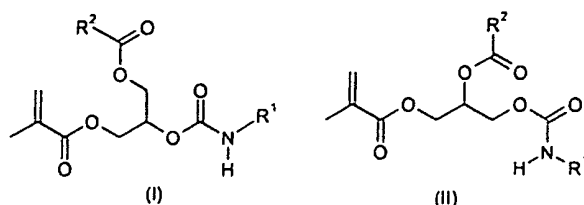
實例	產物	起始物	反應條件	描述
1.1	 2-羥基-3-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]丙基 2-溴-苯甲酸酯與 2-(丙烯醯氧基)-1-(羥基甲基)乙基 2-溴苯甲酸酯之混合物	1.)15.6 克之甲基丙烯酸縮水甘油酯 2.)72 毫克之三苯基膦 3.)0.4 毫克之紫羅蘭醇 4.)22.1 克之 2-溴苯甲酸	70℃，42 小時	澄清、無色液體
1.2	  2-羥基-3-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]丙基聯苯基-2-甲酸酯與 2-(丙烯醯氧基)-1-(羥基甲基)乙基聯苯基-2-甲酸酯之混合物	1.)21.3 克之甲基丙烯酸縮水甘油酯 2.)98 毫克之三苯基膦 3.)15.3 毫克之紫羅蘭醇 4.)29.7 克之 2-苯基苯甲酸	70℃，52 小時	微黃色、澄清黏液體
1.3	  2-羥基-3-[(2-甲基丙烯醯氧基)氧基]丙基茶-1-甲酸酯與 2-(丙烯醯氧基)-1-(羥基甲基)乙基茶-1-甲酸酯之混合物	1.)23.3 克之甲基丙烯酸縮水甘油酯 2.)107 毫克之三苯基膦 3.)15.4 毫克之紫羅蘭醇 4.)28.2 克之 1-茶酸	70℃，44 小時	澄清、淡黃色黏液體

表 2

實例	產物	起始物	反應條件	描述
2.1	 3-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-2-[(3-甲基硫基)氧基]丙基 2-溴苯甲酸酯與 2-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-1-1-[(3-甲基硫基)氧基]乙基 2-溴苯甲酸酯之混合物	1.) 7.9 克之實例 1.1 2.) 1 毫克之 DBTL 3.) 3.8 克之 間-甲基硫基異氰酸酯	60°C, 22 小時	澄清、奶油色黏度液體
2.2	 3-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-2-[(3-甲基硫基)氧基]丙基 2-溴苯甲酸酯與 2-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-1-1-[(3-甲基硫基)氧基]乙基 2-溴苯甲酸酯之混合物	1.) 10.2 克之實例 1.2 2.) 2.0 毫克之 DBTL 3.) 5.0 克之 間-甲基硫基異氰酸酯	60°C, 19 小時	澄清、黃色糊狀團塊
2.3	 3-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-2-[(3-甲基硫基)氧基]丙基 2-溴苯甲酸酯與 2-[(2-甲基丙基硫基)氧基]-1-1-[(3-甲基硫基)氧基]乙基 2-溴苯甲酸酯之混合物	1.) 9.4 克之實例 1.3 2.) 1.0 毫克之 DBTL 3.) 5.0 克之 間-甲基硫基異氰酸酯	60°C, 22 小時	高度黏稠、輕微混濁液體

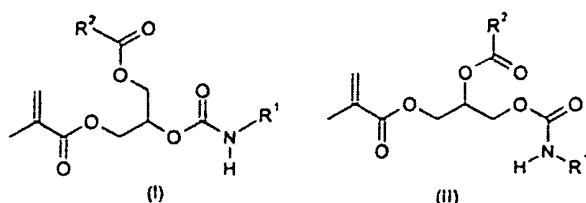
七、申請專利範圍：

1. 一種甲基丙烯酸酯，其具有通式(I)或(II)及其混合物，



其特徵在於 R^1 及 R^2 彼此獨立地為未經取代萘基。

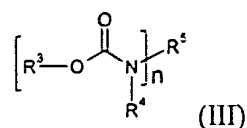
2. 一種甲基丙烯酸酯，其具有通式(I)或(I)及(II)之混合物，



其特徵在於 R^1 及 R^2 彼此獨立地為經取代苯基、經取代及/或未經取代萘基。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之甲基丙烯酸酯，其特徵在於 R^1 及/或 R^2 包含 6-24 個 C 原子、0-5 個 S 原子及 0-5 個鹵素原子。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之甲基丙烯酸酯，其特徵在於 R^1 及/或 R^2 係經硫醚基、苯基及/或鹵素原子取代。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之甲基丙烯酸酯，其特徵在於 R^1 及/或 R^2 為萘基、3-甲基硫苯基、2-、3-或 4-聯苯基、2-溴苯基。

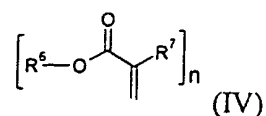
6. 一種用於製備根據申請專利範圍第 1 或 2 項之甲基丙烯酸酯之方法，其特徵在於芳族酸 R^2 -COOH 係與甲基丙烯酸縮水甘油酯反應，然後產物與芳族異氰酸酯 R^1 -NCO 反應。
7. 一種光聚合物配製物，其包含基質聚合物、寫入單體和光起始劑，其特徵在於該等寫入單體包含根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之甲基丙烯酸酯。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之光聚合物配製物，其特徵在於該等基質聚合物係聚胺基甲酸酯。
9. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項項之光聚合物配製物，其特徵在於該等光起始劑包括陰離子、陽離子或中性染料及共起始劑。
10. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項之光聚合物配製物，其特徵在於其另外包括胺基甲酸酯作為塑化劑，該等胺基甲酸酯可經至少一個氟原子取代。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之光聚合物配製物，其特徵在於該等胺基甲酸酯具有通式(III)



其中 $n \geq 1$ 且 $n \leq 8$ ， R^3 、 R^4 、 R^5 皆為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或經雜原子取代之有機基團，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 中至少一者係經至少一個氟原子取代且 R^3 係具有至

少一個氟原子之有機基團。

12. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項之光聚合物配製物，其特徵在於該等寫入單體另外包含多官能基寫入單體，其可為多官能基丙烯酸酯。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之光聚合物配製物，其特徵在於該等多官能基丙烯酸酯具有通式(IV)



其中 $n \geq 2$ 且 $n \leq 4$ ， R^6 、 R^7 為氫及/或彼此獨立地為線性、經分支、環狀或雜環狀未經取代或經雜原子取代之有機基團。

14. 一種根據申請專利範圍第 7 至 13 項中任一項之光聚合物配製物之用途，其係用於製造全像介質。
15. 一種根據申請專利範圍第 7 至 13 項中任一項之光聚合物配製物之用途，其係用於製造同軸全像圖、離軸全像圖、全孔徑傳輸全像圖、白光傳輸全像圖、丹尼蘇克(Denisyuk)全像圖、離軸反射全像圖、邊緣光全像圖及全像立體圖。