



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0101431  
 (43) 공개일자 2012년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G11B 7/245* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)  
*G03H 1/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7014344  
 (22) 출원일자(국제) 2010년10월29일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년06월01일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066456  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/054749  
 국제공개일자 2011년05월12일  
 (30) 우선권주장  
 09013771.2 2009년11월03일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바이엘 머티리얼사이언스 아게**  
 독일 51368 레버쿠젠  
 (72) 발명자  
**바이저, 마크-스테판**  
 독일 51379 레버쿠젠 뮌츠스트라쎄 5  
**뮐레, 토마스**  
 독일 51381 레버쿠젠 노이엔캄프 60  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **조정가능한 기계적 모듈러스 GUV를 갖는 광중합체 제제**

**(57) 요약**

본 발명의 대상은, 조정가능한 기계적 모듈러스  $G_{UV}$ 를 갖는 광중합체 제제를 포함하는 조명된 홀로그래픽 매체의 제조 방법이다. 본 발명의 추가의 대상은, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 조명된 홀로그래픽 매체이다.

(72) 발명자

**브루더, 프리드리히-갈**

독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34

**פק케, 토마스**

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎬 16

**회넬, 데니스**

독일 53909 쾰피히-비호데리히 인 데르 훔레 20

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- i) A) 무정형 네트워크로서의 매트릭스 중합체  
 B) 일관능성 기록 단량체와 다관능성 기록 단량체의 조합물  
 C) 광개시제 시스템  
 D) 임의로 비-광중합성 성분  
 E) 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 및/또는 첨가제를 포함하는 광중합체 제제를 제공하고,  
 ii) 광중합체 제제를 매체의 형태로 만들고,  
 iii) 매체를 홀로그래픽 노출 실험에 적용하여 홀로그램을 기록하고,  
 iv) 매체를 전체적으로 UV 방사선에 노출시켜 홀로그램을 고정시키며,  
 여기서, 기록 단량체는 아크릴레이트- 및/또는 메타크릴레이트-관능화 화합물이고, 광중합체 제제 중의 기록 단량체의 총 함량은  $\geq 30$  중량%이며  $\leq 45$  중량%이고, 비노출된 광중합체 제제는  $< 0.7$  MPa의 모듈러스  $G_0$ 을 갖고, 노출된 광중합체 제제의 모듈러스  $G_{UV}$ 는, 기록 단량체 총 함량을 기준으로, 다관능성 기록 단량체의 높은 상대적 비율에 의해 높은 모듈러스가, 또한 일관능성 기록 단량체의 높은 상대적 비율에 의해 낮은 모듈러스가 실현되도록 하는 방식으로, 기록 단량체 총 함량을 기준으로, 다관능성 기록 단량체의 상대적 비율에 대한 일관능성 기록 단량체의 상대적 비율의 비를 통해 0.1 내지 160 MPa의 의도된 범위 내로 조정되는 것인,  
 0.1 내지 160 MPa 범위의 모듈러스  $G_{UV}$ 를 갖고,  $\Delta n \geq 0.008$ 인 광중합체 제제를 함유하는 노출된 홀로그래픽 매체의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 노출된 홀로그래픽 매체가 0.3 내지 40, 바람직하게는 0.7 내지 15 MPa 범위의 모듈러스  $G_{UV}$ 를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기록 단량체 및 매트릭스 중합체가, 2종의 기록 단량체 각각의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 크거나, 또는 2종의 기록 단량체 각각의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 작도록 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 매트릭스 중합체가, 특히 NCO 기를 함유하는 성분과 NCO-반응성 성분의 반응에 의한 폴리우레탄이고, 여기서 상기 2종의 성분 중 적어도 1종은 200 g/mol 초과, 바람직하게는 350 g/mol 초과의 당량을 갖고, 또한 바람직하게는 중합체 주쇄 내에 시클릭 구조가 나타나지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

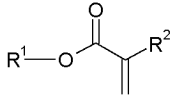
### 청구항 5

제4항에 있어서, 반응된 상태의 폴리우레탄이  $< -45^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 일관능성 기록 단량체가 하기 화학식 II를 가지며, 바람직하게는  $< 15^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 II>

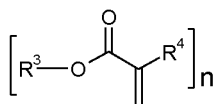


상기 식에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ 는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환된다.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다관능성 기록 단량체가 하기 화학식 III을 가지며, 바람직하게는  $n_D^{20} > 1.50$ 의 굴절률을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 III>



상기 식에서,  $n$ 은  $\geq 2$ 이며,  $n$ 은  $\leq 4$ 이고,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ 는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환된다.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 광중합체 제제가 추가로 가소제를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

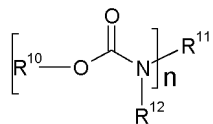
**청구항 9**

제8항에 있어서, 가소제가, 기록 단량체 둘 다가 매트릭스 중합체보다 더 높은 굴절률을 갖는 경우에는 가소제의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 작게 되도록, 또한 기록 단량체 둘 다가 매트릭스 중합체의 굴절률보다 더 낮은 굴절률을 갖는 경우에는 가소제의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 크게 되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서, 사용되는 가소제가 하기 화학식 VI의 우레탄인 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 VI>



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

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제 시스템이 음이온성, 양이온성 또는 중성 염료 및 공개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 다양한 비율의 일관능성 및 다관능성 기록 단량체를 갖는 개별적 노출된 홀로그래픽 매체의  $\Delta n$ 이 55% 미만으로 변화 (여기서, 변화는  $(\Delta n_{\text{최대}} - \Delta n_{\text{최소}}) / \Delta n_{\text{최소}} \cdot 100\%$ 로 계산됨)하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 ii)에서 광중합체 제제의 층을 기관에 접합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 광중합체 제제의 층을 추가의 기관에 접합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제13항 또는 제14항에 있어서, 코팅 및 기관 또는 기관들을 라미네이트화 또는 접착 접합에 의해 서로에게 접합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 노출된 홀로그래픽 매체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 광중합체 제제를 함유하는 노출된 홀로그래픽 매체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 노출된 홀로그래픽 매체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] WO 2008/125229 A1에는, 홀로그래픽 매체의 제조에 사용될 수 있는 광중합체 제제가 기재되어 있다. 개시된 광중합체 제제는 폴리우레탄계 매트릭스 중합체, 아크릴레이트계 기록 단량체 및 광개시제를 포함한다. 광중합체 제제의 도움으로 수득가능한 홀로그래픽 매체는 높은 휘도를 특징으로 하고, 이는 그의 높은 비굴절률차 ( $\Delta n$ )에 의해 물리적으로 설명된다.

[0003] 공지된 방법에서,  $\Delta n$ 을 실질적으로 일정하게 유지하며 얻어진 노출된 홀로그래픽 매체의 기계적 특성을 변화시키는 것은 가능하지 않다. 따라서, 화학적 조성을 변화시키는 것에 의한 이들 특성의 변경시, 여기서는 또한  $\Delta n$  값이 변화한다. 그러나, 사용 분야에 따라, 홀로그래픽 매체는 기계적 특성에 대하여 매우 다양한 요구사항을 충족시켜야 하기 때문에, 많은 경우에 비굴절률차에서의 유의한 변화가 없는 기계적 특성의 변화가 바람직하다. 이 경우, 예를 들어, 0.7 MPa 미만의 기계적 모듈러스를 갖는 매체는 추가의 접착제 없이 기관과 라미네이트화될 수 있다. 다른 한편으로는, 외부 영향으로 인한 손상에 대해 둔감한 매체를 얻는 것이 바람직할 수 있다. 이는 매체가 15 MPa 이상 영역의 높은 모듈러스를 갖는 경우에 보장될 수 있다.

[0004] 또한, 특히 홀로그램이 보안 기능물로서 이용되는 경우, 동시에  $\Delta n$  값을 현저하게 변화시키지 않으면서 요망에 따라 기계적 특성을 조정할 수 있는 것이 결정적으로 중요하다. 이 경우, 특히 노출된 홀로그래픽 매체가 마킹된 생성물, 예컨대 신원 문서로부터 파괴 없이는 제거될 수 없는 것이 바람직할 수 있다. 0.7 MPa 미만 영역의 상응하게 낮은 모듈러스를 갖는 유연한 고무-유사 점조도를 갖는 매체가 이러한 목적에 적합하다. 그러나, 반대로, 특히 파괴 없는 전송을 허용하는 것이 필수적일 수도 있다. 이 경우, 매체는 비교적 높은 강성을 가져야 하고, 이는 15 MPa 이상 영역의 모듈러스에 상응한다. 이들 상이한 측면은 선행 기술에서 공지된 방법에 의해 실현될 수 없다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은, 0.1 내지 160 MPa 범위에서 변동가능한 모듈러스  $G_{UV}$  및  $\Delta n \geq 0.008$ 을 갖는 매체가 얻어질 수 있게 하는 노출된 홀로그래픽 매체의 제조 방법을 제공하는 것이었다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 상기 목적은,
- [0007] i) A) 무정형 네트워크로서의 매트릭스 중합체
- [0008] B) 일관능성 기록 단량체와 다관능성 기록 단량체의 조합물
- [0009] C) 광개시제 시스템
- [0010] D) 임의로 비-광중합성 성분
- [0011] E) 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 및/또는 첨가제를 포함하는 광중합체 제제를 제공하고,
- [0012] ii) 광중합체 제제를 매체의 형태로 만들고,
- [0013] iii) 매체를 홀로그래픽 노출 실험에 적용하여 홀로그램을 기록하고,
- [0014] iv) 매체를 전체적으로 UV 방사선에 노출시켜 홀로그램을 고정시키며,
- [0015] 여기서, 기록 단량체는 아크릴레이트- 및/또는 메타크릴레이트-관능화 화합물이고, 광중합체 제제 중의 기록 단량체의 총 함량은  $\geq 30$  중량%이며  $\leq 45$  중량%이고, 비노출된 광중합체 제제는  $< 0.7$  MPa의 모듈러스  $G_0$ 을 갖고, 노출된 광중합체 제제의 모듈러스  $G_{UV}$ 는, 기록 단량체 총 함량을 기준으로, 다관능성 기록 단량체의 높은 상대적 비율에 의해 높은 모듈러스가, 또한 일관능성 기록 단량체의 높은 상대적 비율에 의해 낮은 모듈러스가 실현되도록 하는 방식으로, 기록 단량체 총 함량을 기준으로, 다관능성 기록 단량체의 상대적 비율에 대한 일관능성 기록 단량체의 상대적 비율의 비를 통해 0.1 내지 160 MPa의 의도된 범위 내로 조정되는 것인, 방법에 의해 달성된다.
- [0017] 본 발명에 따른 방법에 의해, UV 방사선에 대한 노출 후, 0.1 내지 160 MPa 범위의 기계적 모듈러스  $G_{UV}$ 를 갖는 홀로그래픽 매체를 얻을 수 있다. 따라서, 요망되는 사용 프로파일에 따라, 상기 범위에서 규정된 모듈러스를 갖고 그의 비굴절률차  $\Delta n$ 에 있어 거의 차이가 없는 매체를 제조하는 것이 가능하다. 광중합체 제제의 제조자를 위해, 이는, 제한된 수의 적합한 성분으로, 그의 응용 및 그의 용도에 대한 다양한 요구사항을 충족시키는 광중합체 제제를 제조하는 것이 가능하다는 이점을 갖고, 여기서는 최종 사용자가 홀로그램의 휘도에 있어서의 절충을 받아들여야 할 필요 없이 기계적 모듈러스가 결정적이다.
- [0018] 특히, 노출된 홀로그래픽 매체는 0.3 내지 40, 바람직하게는 0.7 내지 15 MPa 범위의 모듈러스  $G_{UV}$ 를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 기록 단량체 및 매트릭스 중합체가, 2종의 기록 단량체 각각의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 크거나, 또는 2종의 기록 단량체 각각의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 작도록 선택될 것이 의도된다.
- [0020] 매트릭스 중합체는 바람직하게는 폴리우레탄일 수 있다. 폴리우레탄은 특히 NCO 기를 갖는 성분과 NCO-반응성 성분을 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 여기서 상기 2종의 성분 중 적어도 1종은 200 g/mol 초과, 바람직하게는 350 g/mol 초과,의 당량을 갖고, 또한 바람직하게는 중합체 주쇄 내에 시클릭 구조가 나타나지 않는다. 반응된 상태에서  $< -45^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 갖는 폴리우레탄이 특히 바람직하다.
- [0021] 매트릭스 중합체 A)는 바람직하게는 특히 이소시아네이트 성분 a)를 이소시아네이트-반응성 성분 b)와 반응시킴으로써 수득가능한 폴리우레탄일 수 있다.
- [0022] 이소시아네이트 성분 a)는 바람직하게는 폴리이소시아네이트를 포함한다. 사용가능한 폴리이소시아네이트는, 분자 당 평균 2개 이상의 NCO 관능기를 갖는, 그 자체로 당업자에게 공지되어 있는 모든 화합물 또는 그의 혼합물이다. 이들은 방향족, 아르지방향족, 지방족 또는 시클로지방족 기체의 것들일 수 있다. 최소의 양으로, 불포화기를 함유하는 모노이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 동시에 사용할 수도 있다.

- [0023] 예를 들어, 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 요망되는 이성질체 함량을 갖는 그의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및/또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트라이소시아네이트가 적합하다.
- [0024] 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체 디- 또는 트라이소시아네이트의 유도체의 사용도 또한 가능하다.
- [0025] 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트라이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트의 사용이 바람직하다.
- [0026] 특히 바람직하게는, 성분 a)의 폴리이소시아네이트는 이량체화 또는 올리고머화된 지방족 및/또는 시클로지방족 디- 또는 트라이소시아네이트이다.
- [0027] HDI, 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄 또는 이들의 혼합물을 기재로 하는 이소시아누레이트, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온이 매우 특히 바람직하다.
- [0028] 또한, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및/또는 아미드 기를 갖는 NCO-관능성 예비중합체가 성분 a)로서 사용될 수 있다. 성분 a)의 예비중합체는 임의로 촉매 및 용매를 사용하여, 단량체, 올리고머 또는 폴리이소시아네이트 a1)을 적합한 화학량론으로 이소시아네이트-반응성 화합물 a2)와 반응시킴으로써, 당업자에게 그 자체로 익히 공지된 방식으로 얻어진다.
- [0029] 적합한 폴리이소시아네이트 a1)은 당업자에게 그 자체로 공지된 모든 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 아르지방족 디- 및 트라이소시아네이트이며, 이들이 포스젠화에 의해, 또는 포스젠-무함유 공정에 의해 얻어졌는지의 여부는 중요하지 않다. 또한, 당업자에게 그 자체로 익히 공지되어 있는, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체 디- 및/또는 트라이소시아네이트의 고분자량 2차 생성물을 각 경우에 개별적으로 또는 임의의 요망되는 서로와의 혼합물로서 사용할 수도 있다.
- [0030] 성분 a1)으로서 사용될 수 있는 적합한 단량체 디- 또는 트라이소시아네이트의 예는, 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (TIN), 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트이다.
- [0031] 바람직하게는 OH-관능성 화합물이 예비중합체의 합성을 위한 이소시아네이트-반응성 화합물 a2)로서 사용된다. 이들은 성분 b)에 대해 하기에 기재하는 바와 같은 OH-관능성 화합물과 유사하다.
- [0032] a2)의 바람직한 OH-관능성 화합물은 200 내지 6200 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리에스테르- 및/또는 폴리에테르폴리올이다. 프로필렌 글리콜의 비율이 40 중량% 이상에 달하는 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 기재의 이관능성 폴리에테르폴리올, 및 200 내지 4100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 테트라히드로푸란의 중합체 및 200 내지 3100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 지방족 폴리에스테르폴리올이 특히 바람직하다.
- [0033] 프로필렌 글리콜의 비율이 80 중량% 이상에 달하는 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 기재의 이관능성 폴리에테르폴리올 (특히 순수 폴리프로필렌 글리콜), 및 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 테트라히드로푸란의 중합체가 매우 특히 바람직하다. 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 아르지방족 또는 시클로지방족 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜 (특히 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 이관능성 지방족 알콜)에 의한 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤 (특히  $\epsilon$ -카프로락톤)의 부가물 또한 매우 특히 바람직하다. 이러한 부가물은 바람직하게는 200 내지 2000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 1400 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0034] 알로파네이트가 성분 a1)의 다른 예비중합체 또는 올리고머와의 혼합물로서 사용될 수도 있다. 이러한 경우, 1 내지 3.1의 관능가를 갖는 OH-관능성 화합물을 사용하는 것이 유리하다. 일관능성 알콜이 사용되는 경우, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것들이 바람직하다.

- [0035] 아민을 예비중합체 제조에 사용하는 것 또한 가능하다. 예를 들어, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로헥산, 디아미노벤젠, 디아미노비스페놀, 이관능성 폴리아민, 예를 들어 제파민(Jeffamine)<sup>®</sup>, 수 평균 몰 질량이 10,000 g/mol 이하인 아민 말단 중합체 또는 이들의 임의의 요망되는 서로와의 혼합물이 적합하다.
- [0036] 뷰렛 기를 함유하는 예비중합체의 제조의 경우, 이소시아네이트가 과량으로 아민과 반응하여 뷰렛 기를 형성한다. 이 경우, 언급된 디-, 트리- 및 폴리이소시아네이트와의 반응에 적합한 아민은 상기 언급된 유형의 모든 올리고머 또는 중합체, 1급 또는 2급 이관능성 아민이다. 지방족 아민 및 지방족 이소시아네이트 기재의 지방족 뷰렛이 바람직하다. 지방족 디아민 또는 이관능성 폴리아민 및 지방족 디이소시아네이트, 특히 HDI 및 TMDI 기재의 2000 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는 저분자량 뷰렛이 특히 바람직하다.
- [0037] 바람직한 예비중합체는 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물과 200 내지 10,000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 올리고머 또는 중합체 이소시아네이트-반응성 화합물로부터 얻어지는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛으로서; 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물과 200 내지 6200 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리올 또는 3000 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는 (폴리)아민으로부터 얻어지는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛이 특히 바람직하며, HDI 또는 TMDI와 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 폴리에테르폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜)로부터 얻어지는 알로파네이트, 500 내지 3000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 가지며 (특히 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트 올리고머와의 혼합물로서), 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 아르지방족 또는 시클로지방족 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜에 의한 (특히 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 이관능성 지방족 알콜에 의한) 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤 (특히  $\epsilon$ -카프로락톤)의 부가물을 기재로 하는, HDI 또는 TMDI로부터 얻어지는 우레탄, 또는 2000 내지 6200 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 삼관능성 폴리에테르폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜) 기재의, HDI 또는 TMDI로부터 얻어지는 우레탄, 및 200 내지 1400 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 (특히 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트의 올리고머와의 혼합물로서) 이관능성 아민 또는 폴리아민과, HDI 또는 TMDI로부터 얻어지는 뷰렛이 매우 특히 바람직하다.
- [0038] 바람직하게는, 상기에 기재된 예비중합체는 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.0 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 유리 단량체 이소시아네이트의 나머지 함량을 갖는다.
- [0039] 물론, 이소시아네이트 성분은 기재된 예비중합체 이외에도 추가의 이소시아네이트 성분을 비례적으로 포함할 수 있다. 방향족, 아르지방족, 지방족 및 시클로지방족의 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 이와 같은 목적으로 사용하기에 적합하다. 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다. 적합한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 요망되는 이성질체 함량을 갖는 이들의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물이다. 적합한 방법에 의해 과량의 디이소시아네이트로부터 유리된 올리고머화 및/또는 유도체화된 디이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 그것들이 바람직하다. HDI의 올리고머 이소시아누레이드, 우레트디온 및 이미노옥사디아진디온 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0040] 또한 임의로, 이소시아네이트 성분 a)가 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응하는 이소시아네이트를 비례적으로 함유할 수 있다.  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 및 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르, 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하며 이소시아네이트에 대해 반응성인 1개 이상의 기를 갖는 화합물이 여기서 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물로서 바람직하게 사용되며; 이는 특히 바람직하게는 1개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 적합한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는, 예를 들어, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드

모노(메트)아크릴레이트, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 예를 들어 톤(Tone)<sup>®</sup> M100 (다우(Dow), 미국 소재), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 다가 알콜의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라(메트)아크릴레이트 또는 이들의 산업용 혼합물과 같은 화합물이다. 또한, 단독의 또는 상기 언급된 단량체 화합물들과 조합된 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 올리고머 또는 중합체 불포화 화합물이 적합하다. 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응하는 이소시아네이트의 비율은, 이소시아네이트 성분 a)를 기준으로, 0 내지 99%, 바람직하게는 0 내지 50%, 특히 바람직하게는 0 내지 25%, 매우 특히 바람직하게는 0 내지 15%이다.

[0041] 임의로, 상기 언급된 이소시아네이트 성분 a)가 코팅 기술의 당업자에게 공지되어 있는 차단제와 완전히 또는 부분적으로 반응하는 이소시아네이트를 전적으로 또는 비례적으로 함유하는 것도 가능하다. 차단제의 예로는, 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어 부타논 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸,  $\epsilon$ -카프로락탐, N-tert-부틸벤질아민, 시클로펜타논 카르복시에틸 에스테르 또는 이러한 차단제들의 임의의 요망되는 혼합물이 언급될 수 있다.

[0042] 원칙적으로, 분자 당 평균 1.5개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 모든 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물이 그 자체로 성분 b)로서 사용될 수 있다.

[0043] 본 발명의 문맥에서 이소시아네이트-반응성 기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 티오 기이며; 히드록시 화합물이 특히 바람직하다.

[0044] 적합한 다관능성, 이소시아네이트-반응성 화합물은, 예를 들어, 폴리에스테르-, 폴리에테르-, 폴리카르보네이트-, 폴리(메트)아크릴레이트- 및/또는 폴리우레탄폴리올이다.

[0045] 또한, 저분자량, 즉 500 g/mol 미만의 분자량을 갖고 단쇄를 갖는, 즉 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 아르지지방족 또는 시클로지방족의 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜 또한 성분 b)의 구성성분으로서의 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물로서 적합하다.

[0046] 이들은 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜탄디올, 디에틸옥탄디올의 위치 이성질체, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로hex산디올, 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로hex실)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로피온산 (2,2-디메틸-3-히드록시프로필 에스테르)일 수 있다. 적합한 트리올의 예는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이다. 보다 높은 관능가를 갖는 적합한 알콜은 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 소르비톨이다.

[0047] 적합한 폴리에스테르폴리올은 예를 들어  $\geq 2$ 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜과 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물로부터 공지된 방식으로 얻어지는 바와 같은 선형 폴리에스테르디올 또는 분지형 폴리에스테르폴리올이다.

[0048] 이러한 디- 또는 폴리카르복실산 또는 무수물의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드رو프탈산, 헥사히드رو프탈산 또는 트리멜리트산 및 산 무수물, 예컨대 o-프탈산, 트리멜리트산 또는 숙신산 무수물, 또는 이들의 임의의 요망되는 서로와의 혼합물이다.

[0049] 이러한 적합한 알콜의 예는 에탄디올, 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 또는 테트라프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디히드록시시클로hex산, 1,4-디메틸올시클로hex산, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 이들의 임의의 요망되는 서로와의 혼합물이다.

[0050] 바람직한 폴리에스테르폴리올은 지방족 알콜, 및 지방족 및 방향족 산의 혼합물을 기재로 하며, 500 내지 10,000 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.8 내지 6.1의 관능가를 갖는다.

[0051] 특히 바람직한 폴리에스테르폴리올은 지방족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 무수물, 예컨대 아디프산 및/또는 숙신산, 또는 상기 언급된 지방족 폴리카르복실산 또는 무수물의 방향족 폴리카르복실산 또는 무수물, 예컨대

테레프탈산 및/또는 이소프탈산과의 혼합물 (방향족 폴리카르복실산 또는 무수물의 비율은 바람직하게는 사용되는 폴리카르복실산 또는 무수물의 총량을 기준으로 50 중량% 미만 (특히 바람직하게는 30 중량% 미만)에 달함) 과 조합된, 지방족 디올, 예컨대 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 네오펜틸 글리콜, 에탄디올, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 디-, 트리- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 디-, 트리- 및/또는 테트라프로필렌 글리콜, 또는 상기 언급된 디올들의 보다 높은 관능가를 갖는 지방족 알콜, 예컨대 트리메틸올프로판 및/또는 펜타에리트리톨과 의 혼합물 (보다 높은 관능가를 갖는 알콜의 비율은 바람직하게는 사용되는 알콜의 총량을 기준으로 50 중량% 미만 (특히 바람직하게는 30 중량% 미만)에 달함)을 기재로 한다. 특히 바람직한 폴리에스테르폴리올은 1000 내지 6000 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.9 내지 3.3의 관능가를 갖는다.

- [0052] 폴리에스테르폴리올은 피마자 오일과 같은 천연 원료를 기재로 할 수도 있다. 또한, 폴리에스테르폴리올은 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 할 수 있으며, 이는 바람직하게는 히드록시-관능성 화합물, 예컨대  $\geq 2$ 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜 또는 1.8 초과의 관능가를 갖는 폴리올, 예를 들어 상기 언급된 유형의 것들과 개환 락톤 중합에서 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤의 부가 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0053] 여기서 출발물질로 사용되는 바람직한 폴리올은 1.8 내지 3.1의 관능가 및 200 내지 4000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리에테르폴리올이며; 1.9 내지 2.2의 관능가 및 500 내지 2000 g/mol (특히 600 내지 1400 g/mol)의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리(테트라히드로푸란)이 특히 바람직하다. 부가물로서 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤이 있고,  $\epsilon$ -카프로락톤이 특히 바람직하다.
- [0054] 이러한 폴리에스테르폴리올은 바람직하게는 400 내지 6000 g/mol, 특히 바람직하게는 800 내지 3000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다. 그의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3.5, 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.2이다.
- [0055] 적합한 폴리카르보네이트폴리올은 그 자체로 공지되어 있는 방식으로 유기 카르보네이트 또는 포스젠을 디올 또는 디올 혼합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0056] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0057] 적합한 디올 또는 혼합물은, 폴리에스테르 부분과 관련하여 언급된, OH 관능가가  $\geq 2$ 인 다가 알콜, 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 포함하거나, 또는 폴리에스테르폴리올이 폴리카르보네이트폴리올로 전환될 수도 있다.
- [0058] 이러한 폴리카르보네이트폴리올은 바람직하게는 400 내지 4000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다. 이러한 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3.2, 특히 바람직하게는 1.9 내지 3.0이다.
- [0059] 적합한 폴리에테르폴리올은 OH- 또는 NH-관능성 출발물질 분자와 시클릭 에테르의 중부가물이며, 상기 중부가물은 임의로 블록 구조를 갖는다.
- [0060] 적합한 시클릭 에테르는, 예를 들어 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린 및 이들의 임의의 요망되는 혼합물이다.
- [0061] 사용가능한 출발물질은, 폴리에스테르폴리올과 관련하여 언급된,  $\geq 2$ 의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜 및 1급 및 2급 아민 및 아미노 알콜이다.
- [0062] 바람직한 폴리에테르폴리올은 전적으로 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 상기 언급된 유형의 것들, 또는 추가의 1-알킬렌 옥시드를 포함하며 상기 1-알킬렌 옥시드의 비율이 80 중량% 이하인 프로필렌 옥시드 기재의 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 단위를 갖는 랜덤 또는 블록 공중합체가 특히 바람직하데, 여기서 옥시프로필렌 단위의 비율은 모든 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 단위의 총량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 45 중량% 이상에 달한다. 여기서, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌은 각각의 모든 선형 및 분지형 C3- 및 C4-이성질체를 포함한다.
- [0063] 이러한 폴리에테르폴리올은 바람직하게는 250 내지 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 8,500 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 600 내지 4,500 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다. OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 4.0, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.1, 매우 특히 바람직하게는 1.9 내지 2.2이다.
- [0064] 바람직하게 사용되는 특정 폴리에테르폴리올은 유형  $Y(X_i-H)_n$  ( $i = 1$  내지 10이며,  $n = 2$  내지 8임)의 1500 g/mol 초과의 수 평균 분자량을 갖는 히드록시-관능성 멀티블록 공중합체를 포함하는 이소시아네이트-반응성 성

분으로 구성되는 것들로서, 상기 분절  $X_i$ 는 각각 하기 화학식 I의 옥시알킬렌 단위로 구성된다.

- [0065] <화학식 I>
- [0066]  $-CH_2-CH(R)-O-$
- [0067] 상기 식에서, R은 수소, 알킬 또는 아릴 라디칼 (이는 또한 치환될 수 있거나, 또는 헤테로원자 (예컨대 에테르 산소)가 개재될 수 있음)이고, Y는 기본적인 출발물질이며, 분절  $X_i$ 의 비율은 분절  $X_i$  및 Y의 총량을 기준으로 50 중량% 이상에 달한다.
- [0068] 외부 블록  $X_i$ 는  $Y(X_i-H)_n$ 의 총 몰 질량의 50 중량% 이상, 바람직하게는 66 중량% 이상에 달하고, 화학식 I에 따른 단량체 단위를 구성한다. 바람직하게는,  $Y(X_i-H)_n$ 에서 n은 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 또는 3, 매우 특히 바람직하게는 2의 수이다. 바람직하게는,  $Y(X_i-H)_n$ 에서 i는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1 내지 3, 매우 특히 바람직하게는 1의 수이다.
- [0069] 화학식 I에서, R은 바람직하게는 수소, 메틸, 부틸, 헥실 또는 옥틸 기, 또는 에테르 기를 함유하는 알킬 라디칼이다. 에테르 기를 함유하는 바람직한 알킬 라디칼은 옥시알킬렌 단위를 기재로 하는 것들이다.
- [0070] 멀티블록 공중합체  $Y(X_i-H)_n$ 은 바람직하게는 1200 g/mol 초과, 특히 바람직하게는 1950 g/mol 초과, 그러나 바람직하게는 12,000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 8000 g/mol 이하의 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0071] 블록  $X_i$ 는 전적으로 동일한 옥시알킬렌 반복 단위를 포함하는 단독중합체일 수 있다. 이들은 또한 상이한 옥시알킬렌 단위로 랜덤하게 구성되거나 또는 상이한 옥시알킬렌 단위로 차례로 블록식으로 구성될 수 있다.
- [0072] 바람직한  $X_i$  분절은 전적으로 프로필렌 옥시드를 기재로 하거나, 또는 프로필렌 옥시드와 추가의 1-알킬렌 옥시드의 랜덤 또는 블록식 혼합물을 기재로 하며, 여기서 추가의 1-알킬렌 옥시드의 비율은 80 중량% 이하이다.
- [0073] 특히 바람직한  $X_i$  분절은 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 모든 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 단위의 총량을 기준으로 옥시프로필렌 단위의 비율이 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상에 달하는 옥시에틸렌 및/또는 옥시프로필렌 단위의 랜덤 또는 블록 공중합체이다.
- [0074] 하기에 추가로 기재되는 바와 같이,  $X_i$  블록은 n-배의 히드록시- 또는 아미노-관능성 출발물질 블록  $Y(H)_n$ 에 상기에 기재된 알킬렌 옥시드의 개환 중합에 의해 첨가된다.
- [0075] 50 중량% 미만, 바람직하게는 34 중량% 미만의 양으로  $Y(X_i-H)_n$ 에 존재하는 내부 블록 Y는 시클릭 에테르를 기재로 하는 디히드록시-관능성 및/또는 보다 고도의 히드록시-관능성 중합체 구조로 구성되거나, 또는 디히드록시-관능성 및/또는 보다 고도의 히드록시-관능성 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 에폭시 수지 및/또는 폴리우레탄 구조 단위 또는 상응하는 하이브리드로 구성된다.
- [0076] 적합한 폴리에스테르폴리올은 다가 알콜, 예를 들어 에탄디올, 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 또는 테트라프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디히드록시시클로헥산, 1,4-디메틸올시클로헥산, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 또는 그의 혼합물 (임의로 보다 높은 관능가를 갖는 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판 또는 글리세롤을 동시 사용함)과, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 트리멜리트산, 및 산 무수물, 예컨대 o-프탈산, 트리멜리트산 또는 숙신산 무수물, 또는 임의의 요망되는 이들의 혼합물로부터 공지된 방식으로 제조될 수 있는 바와 같은 선형 폴리에스테르디올 또는 분지형 폴리에스테르폴리올이다. 물론, 시클로지방족 및/또는 방향족 디- 및 폴리히드록시 화합물도 또한 폴리에스테르폴리올의 제조를 위한 다가 알콜로서 적합하다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 폴리에스테르의 제조를 위해 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 상응하는 폴리카르복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0077] 폴리에스테르폴리올은 피마자 오일과 같은 천연 원료를 기재로 할 수도 있다. 또한, 폴리에스테르폴리올은 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 할 수 있으며, 이는 바람직하게는 히드록시-관능성 화합물, 예컨대 바

람직하게는 2의 OH 관능가를 갖는, 예를 들어 상기 언급된 유형의 다가 알콜과 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤, ε-카프로락톤 및/또는 메틸-ε-카프로락톤의 부가 반응에 의해 얻을 수 있다.

- [0078] 이러한 폴리에스테르폴리올은 바람직하게는 200 내지 2000 g/mol, 특히 바람직하게는 400 내지 1400 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0079] 적합한 폴리카르보네이트폴리올은 그 자체로 공지된 방식으로 유기 카르보네이트 또는 포스젠을 디올 또는 디올 혼합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0080] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0081] 적합한 디올 또는 혼합물은, 폴리에스테르폴리올과 관련하여 그 자체로 언급된, 2의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 포함한다. 또한, 폴리에스테르폴리올이 폴리카르보네이트폴리올로 전환될 수도 있다. 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트가 상기 알콜에서 폴리카르보네이트폴리올로의 전환에 특히 바람직하게 사용된다.
- [0082] 이러한 폴리카르보네이트폴리올은 바람직하게는 400 내지 2000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 1400 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 650 내지 1000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0083] 적합한 폴리에테르폴리올은 OH- 또는 NH-관능성 출발물질 분자와 시클릭 에테르의 중부가물이며, 상기 중부가물은 임의로 블록 구조를 갖는다. 예를 들어, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로하이드린의 중부가물, 이들의 혼합 부가물 및 그라프트 생성물, 및 다가 알콜 또는 이들의 혼합물의 축합에 의해 얻어지는 폴리에테르폴리올, 및 다가 알콜, 아민 및 아미노알콜의 알콕실화에 의해 얻어지는 폴리에테르폴리올이 폴리에테르폴리올로서 언급될 수 있다.
- [0084] 적합한 시클릭 에테르의 중합체는 특히 테트라히드로푸란의 중합체이다.
- [0085] 사용가능한 출발물질은, 폴리에스테르폴리올과 관련하여 그 자체로 언급된 다가 알콜 및 2 내지 8, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 내지 3, 매우 특히 바람직하게는 2의 OH 또는 NH 관능가를 갖는 1급 또는 2급 아민 및 아미노 알콜이다.
- [0086] 이러한 폴리에테르폴리올은 바람직하게는 200 내지 2000 g/mol, 특히 바람직하게는 400 내지 1400 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 650 내지 1000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0087] 테트라히드로푸란의 중합체가 출발물질에 사용되는 폴리에테르폴리올로서 바람직하게 사용된다.
- [0088] 물론, 상기한 성분들의 혼합물이 내부 블록 Y에 사용될 수도 있다.
- [0089] 내부 블록 Y를 위한 바람직한 성분은 3100 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는 테트라히드로푸란의 중합체 및 지방족 폴리카르보네이트폴리올 및 폴리에스테르폴리올 및 ε-카프로락톤의 중합체이다.
- [0090] 내부 블록 Y에 대한 특히 바람직한 성분은 3100 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는 테트라히드로푸란의 이관능성 중합체 및 이관능성 지방족 폴리카르보네이트폴리올 및 폴리에스테르폴리올 및 ε-카프로락톤의 중합체이다.
- [0091] 매우 특히 바람직하게는, 출발물질 분절 Y는 500 g/mol 초과 2100 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 지방족 폴리카르보네이트폴리올, 폴리(ε-카프로락톤), 또는 테트라히드로푸란의 중합체를 기재로 한다.
- [0092] 바람직하게는 사용되는 구조 Y(X<sub>i</sub>-H)<sub>n</sub>의 블록 공중합체는 50 중량% 초과, 본 발명에 따르는 것으로서 상기에 기재된 블록 X<sub>i</sub>를 포함하고, 1200 g/mol 초과, 총 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0093] 특히 바람직한 블록 코폴리올은 50 중량% 미만의 지방족 폴리에스테르, 지방족 폴리카르보네이트폴리올 또는 폴리-THF, 및 50 중량% 초과, 본 발명에 따르는 것으로서 상기에 기재된 블록 X<sub>i</sub>로 구성되며, 1200 g/mol 초과, 수 평균 몰 질량을 갖는다. 특히 바람직한 블록 공중합체는 50 중량% 미만의 지방족 폴리카르보네이트폴리올, 폴리(ε-카프로락톤) 또는 폴리-THF, 및 50 중량% 초과, 본 발명에 따르는 것으로서 상기에 기재된 블록 X<sub>i</sub>로 구성되며, 1200 g/mol 초과, 수 평균 몰 질량을 갖는다.
- [0094] 매우 특히 바람직한 블록 공중합체는 34 중량% 미만의 지방족 폴리카르보네이트폴리올, 폴리(ε-카프로락톤) 또는 폴리-THF, 및 66 중량% 초과, 본 발명에 따르는 것으로서 상기에 기재된 블록 X<sub>i</sub>로 구성되며, 1950 g/mol

초과 9000 g/mol 미만의 수 평균 몰 질량을 갖는다.

[0095] 상기에 기재된 블록 코폴리올은 알킬렌 옥시드 첨가 공정에 의해 제조된다. 먼저, 알킬렌 옥시드와 제레비티노프-활성(Zerewitinoff-active) 수소 원자를 갖는 출발물질 화합물  $Y(H)_n$ 과의 염기-촉매화된 부가 반응이 산업상 중요하고; 둘째, 이중 금속 시아나이드 화합물 ("DMC 촉매")의 사용이 이 반응을 수행하는 데 있어 더욱 중요하다. N, O 또는 S에 결합된 수소는, 그것이 제레비티노프에 의해 발견된 공정에 의해 메틸마그네슘 아이오다이드과의 반응으로 메탄을 생성시키는 경우, 제레비티노프-활성 수소로 지칭된다 (중중 단지 "활성 수소"로도 지칭됨). 제레비티노프-활성 수소를 갖는 화합물의 통상적인 예는 관능기로서 카르복실, 히드록실, 아미노, 이미노 또는 티올 기를 함유하는 화합물이다. 제레비티노프-활성 수소 원자를 갖는 출발 화합물과, 예를 들어 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드와 같은 알킬렌 옥시드의 염기-촉매화 부가 반응은 알칼리 금속 수산화물의 존재 하에 수행되지만, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 카르복실레이트 또는 알칼리 토금속 수산화물을 사용하는 것 또한 가능하다. 알킬렌 옥시드의 부가 반응이 완료된 후, 폴리에테르 쇠의 중합-활성 중심은 예를 들어 희석 무기 산, 예컨대 황산 또는 인산을 사용한 중화 및 생성 염의 단리에 의해 불활성화되어야 한다. 본 발명에 따른 방법에서는, DMC 촉매가 바람직하게 사용된다. 특히 바람직하게는, 예를 들어 US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 및 WO 00/47649에 기재되어 있는 고도 활성 DMC 촉매들이 사용된다. EP-A 700 949에 기재되어 있으며, 이중 금속 시아나이드 화합물 (예컨대 아연 헥사시아노코발테이트(III)) 및 유기 착체 리간드 (예컨대 tert-부탄올) 이외에 500 g/mol을 초과하는 수 평균 분자량을 갖는 폴리에테르도 함유하는 고도 활성 DMC 촉매가 전형적인 예이다. 그의 높은 활성으로 인하여, 이러한 촉매는 폴리에테르폴리올의 추가적인 후처리가 필요하지 않은 정도의 소량으로 사용될 수 있다. 공정은 하기에 보다 상세하게 기재된다. "출발물질 폴리올"은, 항상 50 중량% 미만의 양으로 블록 공중합체에 존재하는 OH-관능성 전구체 Y이며, 여기에 알킬렌 옥시드가 중합됨으로써, 종료시에는 멀티블록 공중합체가 얻어진다. 바람직하게 사용되는 알킬렌 옥시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 및 그의 혼합물이다. 알콕실화에 의한 폴리에테르 사슬의 합성은 예를 들어 단량체성 에폭시드만을 사용하여 수행될 수 있거나, 또는 다수의 상이한 단량체성 에폭시드를 사용하여 랜덤으로 또는 블록식으로 수행될 수 있다.

[0096] 매트릭스 중합체 제조에 있어서의 성분 a)와 b)의 바람직한 조합은 하기와 같다:

[0097] A) HDI 기재의 이소시아누레이트, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 1.8 내지 3.1의 관능가 및 200 내지 4000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리에테르폴리올과 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤의 부가물. 특히 바람직하게는, HDI 기재의 올리고머, 이소시아누레이트 및/또는 이미노옥사디아진디온과 조합된, 1.9 내지 2.2의 관능가 및 500 내지 2000 g/mol (특히 600 내지 1400 g/mol)의 수 평균 몰 질량을 갖는 (그의 총 수 평균 몰 질량은 800 내지 4500 g/mol, 특히 1000 내지 3000 g/mol임) 폴리(테트라히드로푸란)과  $\epsilon$ -카프로락톤의 부가물.

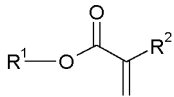
[0098] B) 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물로부터 얻어지는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛, 및 200 내지 6000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 올리고머 또는 중합체 이소시아네이트-반응성 화합물과 조합된, 전적으로 프로필렌 옥시드 기재의 500 내지 8500 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.8 내지 3.2의 OH 관능가를 갖는 폴리에테르폴리올, 또는 프로필렌 옥시드 및 에틸렌 옥시드 기재의 랜덤 또는 블록 코폴리올 (에틸렌 옥시드의 비율은 60 중량% 이하임). HDI 또는 TMDI로부터 얻어지는 알로파네이트와 조합된, 1800 내지 4500 g/mol의 수 평균 몰 질량 및 1.9 내지 2.2의 OH 관능가를 갖는 프로필렌 옥시드 단독중합체, 및 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 폴리에테르폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜)이 특히 바람직하다.

[0099] C) 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물로부터 얻어지는 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛, 및 200 내지 6000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 올리고머 또는 중합체 이소시아네이트-반응성 화합물과 조합된, 또는 HDI 기재의 이소시아누레이트, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 1950 내지 9000 g/mol, 바람직하게는 1950 내지 6000 g/mol의 총 수 평균 몰 질량을 갖는 화학식 I의 폴리에테르 블록 또는 멀티블록 공중합체 (여기서, Y는 각 경우에 1.8 내지 3.1의 OH 관능가 및 400 내지 2000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 순수 지방족 폴리카르보네이트폴리올, 또는 테트라히드로푸란의 중합체이며, n은 2이고, i는 1 또는 2이며, R은 메틸 또는 H임). HDI 또는 TMDI로부터 얻어지는 알로파네이트, 및 200 내지 2100 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 이관능성 폴리에테르폴리올 (특히 폴리프로필렌 글리콜)과 조합된, 200 내지 1400 g/mol의 수 평균 몰 질량을 가지며, 지방족 디아민 또는 폴리아민 및 지방족 디이소시아네이트, 특히 HDI 및 TMDI를 기재로 하는 (특히 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트의 올리고머와의 혼합물로서) 뷰렛과 조합된, HDI 또는 TMDI로부터 얻어지고, 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하며, 200 내지 3000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 2000

g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 지방족, 아르지방족 또는 시클로지방족 이관능성, 삼관능성 또는 다관능성 알콜 (특히 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 이관능성 지방족 알콜) (특히 다른 이관능성 지방족 이소시아네이트의 올리고머와의 혼합물로서)과 부티로락톤, ε-카프로락톤 및/또는 메틸-ε-카프로락톤 (특히 ε-카프로락톤)의 부가물을 기재로 하는 우레탄과 조합된, 또는 HDI 기재의 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 다른 올리고머와 조합된, 화학식 I의 폴리에테르 블록 또는 멀티블록 공중합체 (여기서, Y는 1.8 내지 2.2의 OH 관능기 및 600 내지 1400 g/mol (특히 1000 g/mol 이하)의 수 평균 몰 질량을 갖는 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트와 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올 기재의 순수 지방족 폴리카르보네이트폴리올 또는 테트라히드로푸란의 중합체이며, n은 2이고, i는 1 또는 2이며, R은 메틸 또는 H이고, 에틸렌 옥사이드 단위의 비율은 X<sub>i</sub>의 총 질량을 기준으로 60 중량% 이하임)이 특히 바람직하다.

[0100] 일관능성 기록 단량체 (성분 B)는 바람직하게는 하기 화학식 II를 가질 수 있다.

[0101] <화학식 II>



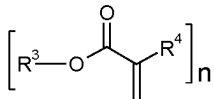
[0102]

[0103] 상기 식에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환된다.

[0104] 일관능성 기록 단량체가 < 15°C의 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0105] 다관능성 기록 단량체 (성분 B)는 특히 하기 화학식 III을 갖는 화합물일 수 있다.

[0106] <화학식 III>



[0107]

[0108] 상기 식에서, n은 ≥ 2이며, n은 ≤ 4이고, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환된다. 다관능성 기록 단량체가 m<sub>D</sub><sup>20</sup> > 1.50의 굴절률을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0109] α, β-불포화 아크릴레이트계 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산, 아크릴산과 같은 화합물의 혼합물이 본 발명에 필수적인 기록 공단량체로서 사용될 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0110] 일반적으로, 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 지칭된다. 사용가능한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, p-클로로페닐 아크릴레이트, p-클로로페닐 메타크릴레이트, p-브로모페닐 아크릴레이트, p-브로모페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리클로로페닐 메타크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모벤질 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 메타크릴레이트, 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-[[3,3,3-트리(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타

크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 이들의 에톡실화 유사 화합물, N-카르바졸릴 아크릴레이트이다 (언급은 단지 선택적임).

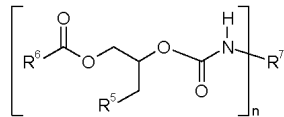
- [0111] 1.450 초과의 굴절률  $n_D^{20}$  을 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하게 사용된다. 1개 이상의 방향족 구조 단위를 함유하며, 1.500 초과의 굴절률  $n_D^{20}$  을 갖는 아크릴레이트가 특히 바람직하게 사용된다. 비스페놀 A 또는 그의 유도체 기재의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 티오아릴 기를 함유하는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 특히 적합한 이들의 예로서 언급될 수 있다.
- [0112] 또한 우레탄 아크릴레이트가 기록 단량체로서 바람직하게 사용될 수 있다. 우레탄 아크릴레이트는 1개 이상의 아크릴산 에스테르 기를 갖고 1개 이상의 우레탄 결합을 추가로 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 화합물은 히드록시-관능성 아크릴산 에스테르를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 것으로 공지되어 있다.
- [0113] 이러한 목적상 사용될 수 있는 이소시아네이트의 예는 방향족, 아르지방족, 지방족 및 시클로지방족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트이다. 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다. 적합한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디아소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 임의의 요망되는 이성질체 함량을 갖는 이들의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트 및 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물이다. 방향족 또는 아르지방족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.
- [0114] 우레탄 아크릴레이트의 제조에 적합한 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 예컨대 톤® M100 (독일 슈발바흐 소재의 다우), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 다가 알콜의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 화합물, 또는 이들의 산업적 혼합물이다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 단독으로 또는 상기한 단량체 화합물과 조합된 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 올리고머 또는 중합체 불포화 화합물이 적합하다. 히드록실 기를 함유하며 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는, 그 자체로 공지되어 있는 에폭시 (메트)아크릴레이트, 또는 히드록실 기를 함유하며 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 또는 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는 아크릴화 폴리아크릴레이트, 및 이들의 서로와의 혼합물, 및 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와의 혼합물, 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물, 또는 히드록실 기를 함유하는 불포화 폴리에스테르의 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다. 히드록실 기를 함유하고 규정된 히드록시 관능가를 갖는 에폭시 아크릴레이트가 바람직하다. 히드록실 기를 함유하는 에폭시 (메트)아크릴레이트는 특히 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 단량체성, 올리고머 또는 중합체 비스페놀 A, 비스페놀 F, 헥사디올 및/또는 부탄디올의 에폭시드 (글리시딜 화합물) 또는 그의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 유도체의 반응 생성물을 기재로 한다. 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 글리시딜 (메트)아크릴레이트의 공지의 반응으로부터 얻어질 수 있는, 규정된 관능가를 갖는 에폭시 아크릴레이트가 또한 바람직하다.
- [0115] 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 및/또는 우레탄 (메트)아크릴레이트, 특히 바람직하게는 1개 이상의 방향족 구조 단위를 갖는 (메트)아크릴레이트 및/또는 우레탄 (메트)아크릴레이트의 혼합물이 사용된다.
- [0116] 기록 단량체로서 사용되는 특히 바람직한 화합물은 방향족 이소시아네이트 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히

드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 및 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트를 기재로 하는 우레탄 아크릴레이트 및 우레탄 메타크릴레이트의 혼합물이다.

[0117] 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와 방향족 트리소시아네이트 (매우 특히 바람직하게는 트리스(4-페닐이소시아네이트) 티오포스페이트, 또는 방향족 디소시아네이트, 예컨대 톨루엔 디소시아네이트의 삼량체)의 부가물과 함께, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와 3-티오메틸페닐 이소시아네이트의 부가물의 혼합물이 기록 공단량체로서 사용된다 (출원 WO 2008/125229 A1 및 비-선행-공개 출원 EP 09009651.2에 기재된 바와 같음).

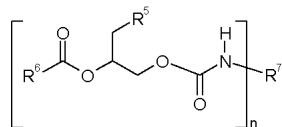
[0118] 또한, 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄을 기록 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 하기 화학식 IVa 또는 IVb, 또는 IVa와 IVb의 혼합물에 해당된다.

[0119] <화학식 IVa>



[0120]

[0121] <화학식 IVb>



[0122]

[0123] 상기 식에서,

[0124] n은 2 내지 6의 자연수이고,

[0125] R<sup>5</sup>는 방향족 기를 함유하고 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 유기 라디칼이고,

[0126] R<sup>6</sup>은 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 올레핀계 불포화 라디칼이고,

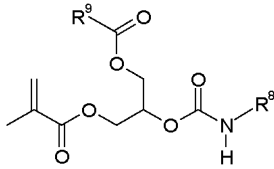
[0127] R<sup>7</sup>은 지방족 또는 방향족 디- 또는 폴리이소시아네이트로부터 유래하며 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

[0128] 화학식 IVa 또는 IVb의 불포화 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄은 2-단계 합성으로 제조될 수 있다. 첫 번째 반응에서는, 불포화 카르복실산이 에폭시드와 반응되어, 2종 알콜의 혼합물이 형성된다. 두 번째 반응 단계에서는, 상기 알콜 혼합물이 관능기 n의 디- 또는 폴리이소시아네이트 R<sup>7</sup>(NCO)<sub>n</sub>에 의해 우레탄화됨으로써 글리시딜 에테르 아크릴레이트 우레탄을 생성시킨다 (비-선행-공개 출원 EP 09002180.9에 기재된 바와 같음). 바람직하게는 메타크릴산 및 아크릴산 또는 그의 유도체가 에폭시드, 바람직하게는 방향족 에폭시드, 예컨대 페닐, 디브로모페닐, 나프틸 또는 비페닐 글리시딜 에테르로서 사용되고, 톨루엔 디소시아네이트 (TDI), 헥사메틸렌 디소시아네이트 (HDI) 또는 트리소시아네이트도난 (TIN)이 이소시아네이트 성분으로 바람직하게 사용된다.

[0129] 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, (아크릴산, 비페닐 글리시딜 에테르 및 TDI), (아크릴산, 페닐 글리시딜 에테르 및 TDI) 및 (아크릴산, 비페닐 글리시딜 에테르 및 HDI)의 조합물이 사용된다.

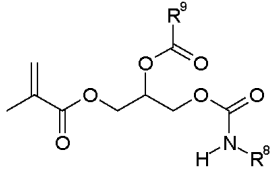
[0130] 또한, 하기 화학식 Va 및 Vb의 특정한 메타크릴레이트가 사용될 수도 있다.

[0131] <화학식 Va>



[0132]

[0133] <화학식 Vb>



[0134]

[0135] 상기 식에서, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 서로 독립적으로 치환된 페닐 라디칼, 치환된 및/또는 비치환된 나프틸 라디칼이다. 바람직하게는, R<sup>8</sup> 및/또는 R<sup>9</sup>는 6 내지 24개의 C 원자, 0 내지 5개의 S 원자 및 0 내지 5개의 할로젠 원자를 포함할 수 있다.

[0136] 바람직한 실시양태에 따르면, R<sup>8</sup> 및/또는 R<sup>9</sup>는 티오에테르 기, 페닐 기 및/또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있다.

[0137] R<sup>8</sup> 및/또는 R<sup>9</sup>가 나프틸, 3-메틸티오페닐, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-브로모페닐인 것이 매우 특히 바람직하다.

[0138] 메타크릴레이트의 제조는 2-단계 합성으로 수행된다. 첫 번째 반응에서, 산 R<sup>9</sup>-COOH를 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시켜, 2중 알콜의 혼합물을 형성한다. 두 번째 반응 단계에서, 알콜 혼합물을 모노이소시아네이트 R<sup>8</sup>-NCO로 우레탄화하여 메타크릴레이트 혼합물을 얻는다.

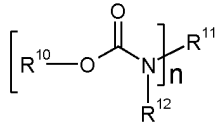
[0139] 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, (글리시딜 메타크릴레이트, 나프토산 및 3-티오메틸페닐 이소시아네이트)의 조합물이 사용된다.

[0140] 1종 이상의 광개시제가 성분 C)로서 사용된다. 이들은 보통 화학 방사선에 의해 활성화되고 상응하는 중합성기의 중합을 개시할 수 있는 개시제이다. 광개시제는 그 자체로 공지된 시판되는 화합물로서, 단일분자 (유형 I) 및 이분자 (유형 II) 개시제로 구분된다. 또한, 이들 개시제는 그의 화학적 특성에 따라 자유 라디칼, 음이온성 (또는) 양이온성 (또는 혼합) 형태의 상기 언급된 중합에 사용된다.

[0141] 자유 라디칼 광중합을 위한 (유형 I) 시스템은, 예를 들어 방향족 케톤 화합물, 예를 들어 3급 아민과 조합된 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미클러 케톤), 안트론 및 할로겐화 벤조페논 또는 상기 유형의 혼합물이다. (유형 II) 개시제, 예컨대 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥시드, 예를 들어 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스아실로포스핀 옥시드, 페닐글리옥실산 에스테르, 캄포르퀴논, 알파-아미노알킬페논, 알파-, 알파-디알콕시아세토펜, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심), 적합한 광개시제를 갖는 다르게 치환된 헥사아릴비스이미다졸 (HABI), 예컨대 메르캄토벤조옥사졸 및 알파-히드록시알킬페논이 보다 적합하다. EP-A 0223587에 기재되고 암모늄 아릴보레이트 및 1종 이상의 염료의 혼합물로 이루어진 광개시제 시스템이 또한 광개시제로 사용될 수 있다. 예를 들어, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸부틸보레이트, 테트라메틸암모늄 트리페닐벤질보레이트, 테트라(n-헥실)암모늄 (sec-부틸)트리페닐보레이트, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 디헨틸디페닐보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스-(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스-(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스-(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트가 암모늄 아릴보레이트로서 적합하다. 적합한 염료는, 예를 들어 뉴 메틸렌 블루, 티오닌, 베이직 옐로우, 피나시놀 클로라이드, 로다민 6G, 갈로시아닌, 에틸 바이올렛, 빅토리아(Victoria) 블루 R, 셀레스틴 블루, 퀴날딘 레드, 크리스탈 바이올렛, 브릴리언트 그린, 아스트라존 오렌지 G, 다로우 레드, 피로닌 Y, 베이직 레드 29, 피릴륨 I, 사프란인 O, 시아닌 및 메틸렌 블루, 아주레 A이다 (문헌 [Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998]).

- [0142] 음이온 중합에 사용되는 광개시제는 일반적으로 (유형 I) 시스템이고, 제1 계열의 전이 금속 착체로부터 유래한다. 크로뮴 염, 예를 들어 트랜스-Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub><sup>-</sup> (문헌 [Kutal et al., *Macromolecules* 1991, 24, 6872]) 또는 페로세닐 화합물 (문헌 [Yamaguchi et al., *Macromolecules* 2000, 33, 1152])이 있다. 음이온 중합의 추가의 가능성은 광분해성 분해에 의해 시아노아크릴레이트를 중합시킬 수 있는 염료, 예컨대 크리스탈 바이올렛, 류코니트릴 또는 말라카이트 그린 류코니트릴의 사용에 있다 (문헌 [Neckers et al., *Macromolecules* 2000, 33, 7761]). 그러나, 발색단이 중합체에 도입됨으로써, 생성되는 중합체가 완전히 착색된다.
- [0143] 양이온 중합에 사용되는 광개시제는 실질적으로 하기 세 부류를 포함한다: 아릴디아조늄 염, 오늄 염 (여기서 특히: 아이오도늄, 술포늄 및 셀레노늄 염) 및 유기금속 화합물. 수소 공여체의 존재 및 부재 하에 모두 조사시, 페닐디아조늄 염은 중합을 개시하는 양이온을 생성할 수 있다. 전체 시스템의 효율은 디아조늄 화합물에 사용되는 반대이온의 특성에 의해 결정된다. 반응성이 크지는 않지만, 매우 고가인 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>이 여기서 바람직하다. 이러한 화합물들은 일반적으로 박막의 코팅에 사용하기에는 그다지 적합하지 않은데, 이는 노출 후 질소가 방출됨으로써 표면 품질이 저하되기 (핀홀) 때문이다 (문헌 [Li et al., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139]). 오늄 염, 특히 술포늄 및 아이오도늄 염은 매우 광범위하게 사용되며 또한 다양한 형태로 상업적으로 입수가능하다. 이들 화합물의 광화학에 대해서는 오랫동안 연구되어 왔다. 여기 후, 아이오도늄 염은 초기에 균일 분해되며, 그리하여 H 추출에 의해 안정화되며 양성자를 방출한 후 양이온성 중합을 개시하는 자유 라디칼 및 라디칼 음이온을 생성한다 (문헌 [Dektar et al., *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639]; [*J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838]). 이러한 메카니즘은 또한 자유 라디칼 광중합에 대한 아이오도늄 염의 사용을 허용한다. 여기서도 반대이온의 선택이 매우 중요하며; SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>가 마찬가지로 바람직하다. 그렇지 않다면, 방향족의 치환기의 선택은 이러한 구조 부류에서 전적으로 자유로우며, 실질적으로 합성에 적합한 출발 빌딩 블록의 이용가능성에 의해 결정된다. 상기 술포늄 염은 노리쉬(Norrish) (I)에 따라 분해되는 화합물이다 (문헌 [Crivello et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 825]). 술포늄 염의 경우에도, 반대이온의 선택이 매우 중요한데, 그것은 실질적으로 중합체의 경화 속도에서 드러난다. 최선의 결과는 일반적으로 SbF<sub>6</sub> 염을 사용하여 달성된다. 아이오도늄 및 술포늄 염의 자가-흡수가 < 300 nm에서 있기 때문에, 이러한 화합물들은 근 UV 또는 단파장 가시 광선에 의한 광중합에 대하여 적절하게 민감화되어야 한다. 이는 더 고도로 흡수성인 방향족물질, 예를 들어 안트라센 및 유도체 (문헌 [Gu et al., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266]), 또는 페노티아진 또는 그의 유도체 (문헌 [Hua et al., *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494])의 사용에 의해 수행된다.
- [0144] 이들 화합물들의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 경화에 사용되는 방사선 공급원에 따라, 광개시제의 유형 및 농도가 당업자에게 공지된 방식으로 적합화되어야 한다. 추가의 세부사항은 예를 들어 문헌 [P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pages 61-328]에 기재되어 있다.
- [0145] 바람직한 광개시제는 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리나프틸부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스-(4-tert-부틸)페닐부틸보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스-(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스-(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트와 염료, 예컨대 아스트라존 오렌지 G, 메틸렌 블루, 뉴 메틸렌 블루, 아주레 A, 피릴륨 I, 사프라닌 O, 시아닌, 갈로시아닌, 브릴리언트 그린, 크리스탈 바이올렛, 에틸 바이올렛 및 티오닌의 혼합물이다.
- [0146] 사용되는 광개시제 시스템은 바람직하게는 음이온성, 양이온성 또는 중성 염료 및 광개시제를 포함할 수 있다.
- [0147] 광중합체 제제는 추가로 가소제로서 비-광중합성 성분 D)를 함유할 수 있다. 가소제는 바람직하게는, 기록 단량체 둘 다가 매트릭스 중합체보다 더 높은 굴절률을 갖는 경우에는 가소제의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 작게 되도록, 또한 기록 단량체 둘 다가 매트릭스 중합체의 굴절률보다 더 낮은 굴절률을 갖는 경우에는 가소제의 굴절률이 매트릭스 중합체의 굴절률보다 0.05 단위 이상 더 크게 되도록 선택될 수 있다.
- [0148] 사용가능한 가소제는 특히 하기 화학식 VI의 우레탄이다.

[0149] <화학식 VI>



[0150]

[0151] 상기 식에서, n은  $\geq 1$ 이며, n은  $\leq 8$ 이고,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ 는 수소이고/거나 서로 독립적으로 선형, 분지형, 시클릭 또는 헤테로시클릭 유기 라디칼이며, 이는 비치환되거나 또는 임의로 또한 헤테로원자에 의해 치환되고, 바람직하게는 라디칼  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  중 적어도 1개는 1개 이상의 플루오린 원자에 의해 치환되고, 특히 바람직하게는  $\text{R}^{10}$ 은 1개 이상의 플루오린 원자를 갖는 유기 라디칼이다.

[0152] 광중합체 제제의 추가의 구성성분 E)는 자유 라디칼 안정화제, 임의로는 촉매 및 기타 보조제 및 첨가제일 수 있다.

[0153] 예를 들어 문헌 ["Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), 4<sup>th</sup> edition, Vol. XIV/1, page 433 et seq., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961]에 기재되어 있는 바와 같은 억제제 및 항산화제가 자유 라디칼 안정화제의 예로 적합하다. 적합한 물질의 부류는, 예를 들어 페놀 예컨대 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 크레졸, 히드로퀴논, 벤질 알콜, 예를 들어 벤즈히드롤, 임의로 또한 퀴논, 예를 들어 2,5-디-tert-부틸퀴논, 임의로 또한 방향족 아민, 예컨대 디이소프로필아민 또는 페노티아진이다.

[0154] 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 페노티아진, p-메톡시페놀, 2-메톡시-p-히드로퀴논 및 벤즈히드롤이 바람직하다.

[0155] 임의로, 1종 이상의 촉매가 사용될 수 있다. 이는 우레탄 형성을 촉진하는 촉매이다. 이와 같은 목적으로 공지된 촉매는 예를 들어 주석 옥토에이트, 아연 옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 지르코늄 비스(에틸헥사노에이트), 지르코늄 아세틸아세토네이트 또는 3급 아민, 예를 들어 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 디아자비스클로노난, 디아자비스클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이다.

[0156] 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 디아자비스클로노난, 디아자비스클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이 바람직하다.

[0157] 물론, 추가의 보조제 또는 첨가제가 임의로 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 코팅 기술 분야에서 통상적인 첨가제, 예컨대 용매, 가소제, 균전제 또는 접착 촉진제일 수 있다. 한 가지 유형의 첨가제 다수를 동시에 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 물론, 다수 유형의 첨가제 다수를 사용하는 것 또한 유리할 수 있다.

[0158] 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 다양한 비율의 일관능성 및 다관능성 기록 단량체를 갖는 개별적 노출된 홀로그래픽 매체의 비굴절률차  $\Delta n$ 이 55% 미만으로 변화 (여기서, 변화는  $(\Delta n_{\text{최대}} - \Delta n_{\text{최소}}) / \Delta n_{\text{최소}} \cdot 100\%$ 로 계산됨)하도록 의도된다.

[0159] 단계 ii)에서 광중합체 제제의 층을 기관에 접합시키는 것 또한 가능하다. 또한, 광중합체 제제의 층을 추가의 기관에 접합시킬 수 있다.

[0160] 바람직하게는, 코팅 및 기관 또는 기관들을 라미네이트화 또는 접착 접합에 의해 서로에게 접합시킬 수 있다.

[0161] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한, 노출된 홀로그래픽 매체에 관한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0162] 실시예:

[0163] 본 발명은 이하에서 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명된다.

[0164] 하기에 이용되는 지정 사항:

[0165] 광중합체 제제는 하기를 포함한다:

- [0166] ● 매트릭스로서의 3차원 가교된 유기 중합체 A) (특히 바람직한 3차원 가교된 유기 중합체는
- [0167] ○ 이소시아네이트 성분 a)
- [0168] ○ 및 전구체로서의 이소시아네이트-반응성 성분 b)로 이루어지고,
- [0169] ○ 일반적으로 용액에 첨가되어 있는 촉매 성분 E)의 도움으로 가교되는 것들임),
- [0170] ● 화학 방사선의 작용 하에 에틸렌계 불포화 화합물과 반응하여 중합되는 기 (방사선-경화 기)를 가지며, 상기 매트릭스 중에 용해 또는 분산 형태로 존재하는 화합물 B),
- [0171] ● 1종 이상의 광개시제 C),
- [0172] ● 임의로 비-광중합성 성분 D),
- [0173] ● 임의로 촉매, 자유 라디칼 안정화제, 용매, 첨가제 및 기타 보조제 및/또는 첨가제 E),
- [0174] ● F는 UV 모듈러스  $G_{UV}$  측정에 사용되는 UV 개시제 C4)로서 다로큐어(Darocur) TPO 0.1 중량%를 갖는 광중합체 제제를 지칭함,
- [0175] ● M은 상응하는 광중합체 제제 F를 포함하나, 다로큐어 TPO가 가시 범위를 위한 상응하는 광개시제 C)로 대체된 홀로그래픽 매체를 지칭함.
- [0176] **측정 방법:**
- [0177] 달리 언급하지 않는 한, 모든 명시된 백분율은 중량% 기준이다.
- [0178] **광중합성 기록 단량체 B)의 또한 비-광중합성 성분 D)의 굴절률의 측정**
- [0179] 샘플의 파장의 함수로서의 굴절률  $n$ 을 투과 및 반사 스펙트럼으로부터 측정하였다. 이를 위해, 샘플의 약 100 내지 300 nm 두께의 필름을 스핀 코팅에 의해 부틸 아세테이트 중의 희석 용액으로부터 석영 유리 기판에 적용하였다. 이러한 층 패킷의 투과 및 반사 스펙트럼은 스테아그 에타-옵틱(STEAG ETA-Optik)으로부터의 분광측정계, CD-측정 시스템 에타-알티(ETA-RT)를 사용하여 측정하였으며, 이어서 층 두께 및  $n$ 의 스펙트럼 곡선을 측정된 투과 및 반사 스펙트럼에 피팅하였다. 이는 분광측정계의 내부 소프트웨어를 사용하여 수행하였으며, 이는 추가로 석영 유리 기판의 굴절률 데이터를 필요로 하였는데, 이는 블랭크 측정으로 미리 측정하였다. 광중합성 단량체 B)에 대한 굴절률  $n_{M0}$  또는 비-중합성 성분 D)에 대한  $n_{CA}$ 는 589 nm의 나트륨 증기 램프의 파장에 기초한 것이고, 따라서  $n_D^{20}$ 에 상응한다. 얻어진 굴절률을 표 1에 나타내었다.
- [0180] **중합체 우레탄 네트워크 기재의, 매트릭스 성분 A)의 굴절률의 측정**
- [0181] 굴절률  $n_{M0}$ 를 측정하기 위한 광중합체 매트릭스를 제조하기 위해, 이소시아네이트-반응성 성분 b)를 임의로 60°C로 가열하였다. 그 후, 이소시아네이트 성분 a)를 첨가하여 스피드믹서(Speedmixer; 하우스CHILD(Hauschild) 제조)에서 1분 동안 혼합을 수행하였다. 그 후, 성분 E)의 용액을 첨가하고, 다시 스피드믹서에서 1분 동안 혼합을 수행하였다. 성분 E)의 용액은 n-에틸피롤리돈 중 10 중량%였다. 상응하게 사용된 용액의 양 및 얻어진 굴절률을 표 1에 나타내었다. 여전히 액체인 제제를 나이프코팅에 의해 요망되는 두께로 유리 플레이트에 적용하였다.
- [0182] 중합체 네트워크 기재의 매트릭스를 유리 기판 상에서 약 500  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$  두께의 층으로서 제조하였다. 이 샘플에 대하여 나트륨 증기 램프의 파장 589 nm에서의 굴절률  $n_{M0}$ 를 DIN 51423-2와 유사하게 아베(Abbe) 굴절계로 측정하였고, 이에 따라 이는  $n_D^{20}$ 에 상응한다.
- [0183] **다양한 성분의 유리 전이 온도  $T_g$ 의 측정**
- [0184] 유리 전이 온도  $T_g$ 를 측정하기 위해, 물질 약 10 mg을 다공성 커버로 차단한 알루미늄 도가니에 칭량 투입하였다. 이어서, 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo)로부터의 시차 주사 열량계 DSC822<sup>e</sup>/400을 이용하여, 이러한 방식으로 제조된 샘플에 대해 유리 전이 온도를 측정하였다. 20 K/분의 가열 속도로 3회의 가열 사이클을 구동하였다. 제1 사이클의 개시 및 종료 온도는 각각 -100°C 및 80°C였다. 제2 및 제3 사이클의 개시 및 종료 온도는 각각 -100°C 및 150°C였다. 상응하는 냉각 속도는 50 K/분이었다. 오븐 및 열량계의 샘플을 20 ml/분의 유량

을 갖는 질소 스트림으로 플라싱하였다. 제3 가열 사이클에서의 유리 전이 온도를 샘플의  $T_g$ 로서 결정하였다.

[0185] 반사 배열의 2-빔 간섭에 의한 홀로그래픽 매체의 홀로그래픽 특성 DE 및  $\Delta n$ 의 측정

[0186] 이어서, "성능 파라미터 DE 및  $\Delta n$ 의 측정을 위한, 광개시체를 갖는 광중합체 제제를 기재로 하는 홀로그래픽 매체의 제조" 부분에 기재된 바와 같이 제조된 매체를 하기와 같이 도 1에 따른 측정 배열에 의해 그의 홀로그래픽 특성에 대하여 시험하였다:

[0187] He-Ne 레이저 (방출 파장 633 nm)의 빔을 조준 렌즈 (CL)와 함께 공간 필터 (SF)의 도움으로 평행한 균일 빔으로 변환시켰다. 아이리스 조리개 (I)에 의해 신호 및 기준 빔의 최종 단면을 확립하였다. 아이리스 조리개 개구의 직경은 0.4 cm 였다. 편광-의존성 빔 스플리터 (PBS)는 레이저 빔을 2개의 간섭성인 동일 편광 빔으로 분할하였다.  $\lambda/2$  플레이트를 통하여, 기준 빔의 전력을 0.5 mW로 조정하고, 신호 빔의 전력을 0.65 mW로 조정하였다. 전력은, 샘플을 제거하고 반도체 검출기 (D)를 사용하여 측정하였다. 기준 빔의 입사각 ( $\alpha_0$ )은  $-21.8^\circ$  였으며, 신호 빔의 입사각 ( $\beta_0$ )은  $41.8^\circ$  였다. 상기 각도는 빔 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 시작하여 측정하였다. 따라서, 도 1에 따르면,  $\alpha_0$ 는 음의 부호를 가지며,  $\beta_0$ 는 양의 부호를 갖는다. 샘플 (매체)의 위치에서, 2개의 중첩하는 빔들의 간섭 장은 샘플에 입사하는 2개의 빔의 각도 이등분선에 수직인 밝고 어두운 띠들의 격자 (반사 홀로그램)를 생성하였다. 격자 주기로도 지칭되는 띠 간격  $\Lambda$ 는 중앙에서 약 225 nm였다 (매체의 굴절률은 약 1.504인 것으로 추정됨).

[0188] 도 1은  $\lambda = 633$  nm (He-Ne 레이저)에서의 홀로그래픽 매체 시험기 (HMT)의 기하학적 구조를 도시한다: M = 거울, S = 셔터, SF = 공간 필터, CL = 조준 렌즈,  $\lambda/2 = \lambda/2$  플레이트, PBS = 편광-감응성 빔 스플리터, D = 검출기, I = 아이리스 조리개,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$ ,  $\beta_0 = 41.8^\circ$  (이는 샘플의 외부 (매체의 외부)에서 측정한 간섭성 빔의 입사각임). RD = 회전반의 기준 방향.

[0189] 매체의 회절 효율 (DE)은 도 1에 도시된 바와 같은 홀로그래픽 실험 장치를 사용하여 측정하였다.

[0190] 홀로그램을 하기 방식으로 매체에 기록하였다:

[0191] · 양쪽 셔터 (S)를 노출 시간 t 동안 개방하였다.

[0192] · 그 후, 셔터 (S)를 폐쇄하고, 아직까지 비중합된 기록 단량체의 확산 동안 매체에 5분의 시간을 허용하였다.

[0193] 기록된 홀로그램을 이제 하기 방식으로 판독하였다. 신호 빔의 셔터는 폐쇄하여 유지하였다. 기준 빔의 셔터를 개방하였다. 기준 빔의 아이리스 조리개를  $< 1$  mm의 직경으로 폐쇄하였다. 이는 빔이 항상 완전히, 매체의 모든 회전각 ( $\Omega$ )에 대하여 이전에 기록된 홀로그램 내에 있도록 보장하였다. 컴퓨터 제어 하의 회전반은  $0.05^\circ$  의 각도 단계 폭으로  $\Omega_{최소}$  내지  $\Omega_{최대}$ 의 각도 범위를 포함하였다.  $\Omega$ 는 회전반의 기준 방향에 대하여 수직인 샘플로부터 측정하였다. 회전반의 기준 방향은 홀로그램의 기록 동안 기준 빔 및 신호 빔의 입사각이 동일한 크기를 갖는 경우, 즉  $\alpha_0 = -31.8^\circ$  및  $\beta_0 = 31.8^\circ$  인 경우 얻어진다. 이 경우,  $\Omega_{기록}$ 은  $0^\circ$  이다. 따라서,  $\alpha_0 = -21.8^\circ$  및  $\beta_0 = 41.8^\circ$  의 경우,  $\Omega_{기록}$ 은  $10^\circ$  이다. 일반적으로, 홀로그램의 기록 동안 간섭장은 하기와 같다.

[0194] 
$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{기록}$$

[0195]  $\theta_0$ 은 매체의 외부에서 실험실 시스템 내에서의 반각이며, 홀로그램의 기록에 대해서는 하기와 같다.

[0196] 
$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

[0197] 이 경우에, 따라서  $\theta_0$ 은  $-31.8^\circ$  이다. 접근되는 각각의 회전각  $\Omega$ 에서, 0차로 투과된 빔의 전력을 상응하는 검출기 D에 의해 측정하고, 1차로 회절된 빔의 전력을 검출기 D에 의해 측정하였다. 회절 효율은 접근되는 각각의 각도  $\Omega$ 에서 하기 비율로서 얻었다.

[0198] 
$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

[0199]  $P_D$ 는 회절 빔의 검출기에서의 전력이며,  $P_T$ 는 투과 빔의 검출기에서의 전력이다.

[0200] 상기 기재된 방법에 의해, 브래그(Bragg) 곡선 (이는 기록된 홀로그램의 회전각  $\Omega$ 에 대한 함수로서의 회절 효율  $\eta$ 를 설명함)을 측정하고, 이를 컴퓨터에 저장하였다. 또한, 0차로 투과된 강도를 또한 회전각  $\Omega$ 에 대하여 플롯팅하고, 컴퓨터에 저장하였다.

[0201] 홀로그램의 최대 회절 효율 ( $DE = \eta_{\text{최대}}$ ), 즉 그의 피크 값을  $\Omega_{\text{재구성}}$ 의 경우에서 측정하였다. 이를 위해서, 상기 최대 값을 측정하기 위해 회절된 빔의 검출기의 위치를 변경할 필요가 있을 수도 있다.

[0202] 이제, 비굴절률차  $\Delta n$  및 광중합체 층의 두께  $d$ 를 측정된 브래그 곡선 및 투과된 강도의 각도 변화로부터 결합과 이론 (문헌 [H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9, page 2909 - page 2947] 참조)에 의해 측정하였다. 광중합의 결과로서 발생하는 두께 수축으로 인하여, 홀로그램의 띠 간격  $\Lambda'$  및 띠의 배향 (편향(slant))이 간섭 패턴의 띠 간격  $\Lambda$  및 그의 배향으로부터 벗어날 수도 있다는 것에 유의해야 한다. 따라서, 최대 회절 효율이 달성되는 각도  $\alpha_0'$  또는 회전반의 상응하는 각도  $\Omega_{\text{재구성}}$  또한  $\alpha_0$  또는 상응하는  $\Omega_{\text{기록}}$ 에서 벗어날 것이다. 그 결과, 브래그 조건은 변화한다. 이러한 변화가 평가 방법에서 고려되었다. 평가 방법을 하기에 기재한다:

[0203] 간섭 패턴이 아니라 기록된 홀로그램과 관련되는 모든 기하학적 양은 점선으로 표시되는 양으로 나타내었다.

[0204] 코겔닉(Kogelnik)에 따르면, 반사 홀로그램의 브래그 곡선  $\eta(\Omega)$ 에 대하여 하기 식이 성립한다.

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

[0205]

[0206] 여기서,

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

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

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

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

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

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

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

[0207]

[0208] 홀로그램의 관독 ("재구성")에서는, 상기와 유사하게 기재된 바와 같이, 하기 식이 성립한다.

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

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

[0209]

[0210] 브래그 조건 하에, "탈위상화" DP는 0이다. 따라서 하기와 같다.

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

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

[0211]

[0212] 두께 수축만이 발생한다는 가정 하에, 홀로그램 기록시 간섭장의 브래그 조건과 홀로그램 관독시 브래그 조건을 비교하여 아직 알려지지 않은 각도  $\beta'$ 를 측정할 수 있다. 따라서, 하기 식에 따른다.

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

[0213]

[0214]  $v$ 는 격자 두께이며,  $\xi$ 는 이조(detuning) 파라미터이고,  $\psi'$ 는 기록된 굴절률 격자의 배향(편향)이다.  $\alpha'$  및  $\beta'$ 는 홀로그래프 기록 동안 간섭장의 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에 상응하나, 매체에서 측정되며, 홀로그래프의 격자에 적용가능하다(두께 수축 후).  $n$ 은 광중합체의 평균 굴절률이고, 1.504로 설정되었다.  $\lambda$ 는 진공에서의 레이저 광의 파장이다.

[0215] 이어서, 하기와 같이  $\xi=0$ 에 대하여 최대 회절 효율 ( $DE = n_{\text{최대}}$ )이 얻어진다.

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

[0217] 도 2는 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대하여 플롯팅된 투과 전력  $P_T$  측정치(우측 y축)를 실선으로서, 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대하여 플롯팅된 회절 효율 측정치  $n$ (좌측 y축)(검출기의 유한 크기에 의해 허용되는 경우)를 흑색 원으로서 또한 코겔닉 이론의 피팅(좌측 y축)을 점선으로서 도시한다.

[0218] 회절 효율의 측정 데이터, 이론적 브래그 곡선 및 투과 강도를, 도 2에 도시한 바와 같이, 또한 각도 이조로서 지칭되는 회절 보정각에 대하여 플롯팅하였다 ( $\Delta\Omega = \Omega_{\text{제1차}} - \Omega = \alpha'_0 - \beta'_0$ ).

[0219] DE가 알려져 있으므로, 코겔닉에 따른 이론적 브래그 곡선의 형상은 광중합체 층의 두께  $d'$ 에 의해서만 결정된다. 이후  $\Delta n$ 을 DE를 이용하여 주어진 두께  $d'$ 에 대해 보정하여 DE의 측정 및 이론이 항상 일치되도록 한다. 이제 이론적 브래그 곡선의 제1의 2차 최소치의 각도 위치가 투과 강도의 제1의 2차 최대치의 각도 위치와 일치하며, 추가로 이론적 브래그 곡선 및 투과 강도에 대한 반치전폭(FWHM)이 일치할 때까지  $d'$ 를 조정한다.

[0220] 반사 홀로그래프에  $\Omega$  스캔에 의해 재구성시 동시에 회전하지만, 회절된 광에 대한 검출기가 유한의 각도 범위만을 검출할 수 있는 방향으로 인하여, 넓은 홀로그래프의 브래그 곡선(작은  $d'$ )은  $\Omega$  스캔에서는 완전하게 검출되지 않고, 적합한 검출기 위치 설정에 따라 중앙 영역에서만 검출된다. 따라서, 브래그 곡선에 대하여 상보적인 투과 강도의 형상이 추가로 층 두께  $d'$ 를 조정하는 데에 사용된다.

[0221] 도 2는 결합과 이론에 따른 브래그 곡선  $n$ (점선), 각도 이조  $\Delta\Omega$ 에 대한 회절 효율 측정치(흑색 원) 및 투과 전력(흑색의 실선)의 플롯을 도시한다.

[0222] 하나의 제제에 대해, DE가 홀로그래프의 기록 동안 포화값에 도달하는 입사 레이저 빔의 평균 에너지 용량을 측정하기 위하여 다양한 매체 상에서 다양한 노출 시간  $t$ 에 대하여 이러한 절차를 가능하게는 수회 반복하였다. 평균 에너지 용량  $E$ 는 하기와 같이 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 의 좌표로 나타낸 2개의 부분 빔의 전력 ( $P_r = 0.50$  mW의 기준 빔 및  $P_s = 0.65$  mW의 신호 빔), 노출 시간  $t$  및 아이리스 조리개의 직경 (0.4 cm)으로부터 얻었다.

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

[0224] 부분 빔의 전력은 사용된 각도  $\alpha_0$  및  $\beta_0$ 에서 동일한 전력 밀도가 매체에서 달성되도록 조정되었다.

[0225] 대안으로서, 진공에서 532 nm의 방출 파장  $\lambda$ 를 갖는 녹색 레이저를 사용하여, 도 1에 나타난 셋업과 동등한 시험을 또한 수행하였다. 여기서,  $\alpha_0 = -11.5^\circ$  및  $\beta_0 = 33.5^\circ$  이었고,  $P_r = 1.84$  mW 및  $P_s = 2.16$  mW이었다.

[0226] **본 발명과 관련하여 진동 레오미터에 의한 UV 가교 후 광중합체의 모듈러스  $G_{UV}$ 의 측정**

[0227] 이어서, 아직 액체인 제제(F)를 레오미터(안톤 파르 피지카(Anton Paar Physica) 모델 MCR 301, 오븐 모델 CTD 450L+RL+PP/GL 장착, 플레이트-플레이트 측정 시스템 내 투명 기저 플레이트 장착, 이는 50°C로 예열됨)의 플레이트-플레이트 측정 시스템에 도입하였다. 이어서, 하기의 조건 하에, 광중합체 제제의 매트릭스의 경화를 시간의 함수로서 초기에 측정하였다:

- [0228] ● 플레이트 간격 250  $\mu\text{m}$ , 플레이트 직경 12 mm,
- [0229] ● 62.8 rad/s의 일정한 각 주파수  $\omega_0$  및 10% 내지 0.01%의 조절된 대수 변형 진폭 경사에서의 진동 측정 모드
- [0230] ● 온도 50°C, 0 뉴턴에서의 수직 항력 조절 설정
- [0231] ● 2시간 이상 동안 또는 일정한  $G'$  값에 도달할 때까지의 측정 시간에 걸쳐 저장 모듈러스  $G'$ 의 기록. 이 값

을  $G_0$ 으로서 언급한다.

- [0232] 표준 필터 320 nm 내지 500 nm가 장착된, 100 W 고압 수은 증기 램프 옴니큐어 시리즈(OmniCure Series) 1000을 이용하여 광중합체의 UV 경화를 수행하였다.
- [0233] ● 투명한 하부 플레이트를 통한 수은 증기 램프로의 광중합체의 노출. 램프 출구의 개구를, 측정 챔버로 도입되고 광을 투명 유리 플레이트로 전달하는 도파관의 출구에서의 전력 밀도 (공급된 엑스포 방사계(EXFO Radiometer) R2000으로 측정)가 600 mW/cm<sup>2</sup>가 되도록 조정함.
- [0234] ● 62.8 rad/s의 일정한 각 주파수  $\omega_0$  및 0.01% 내지 0.001%의 조절된 대수 변형 진폭 경사에서의 진동 측정 모드
- [0235] ● 온도 50°C, 0 뉴턴에서의 수직 항력 조절 설정
- [0236] ● 15분 이상 동안 또는 일정한 G' 값에 도달할 때까지의 측정 시간에 걸쳐 UV 노출 동안 장 모듈러스 G'의 기록. 이 값을  $G_{UV}$ 로서 언급한다.
- [0237] 전형적인 측정 곡선의 예가 도 3에 나타나 있다. 도 3은 저장 모듈러스 G'를 기초로 한 매트릭스 네트워크의 경화 곡선 (좌측) 및 후속되는 UV 가교 곡선 (우측)을 보여준다.
- [0238] **실시예에서 사용되는 제제 구성성분의 설명**
- [0239] **사용되는 이소시아네이트 (성분 a)**
- [0240] **데스모두르(Desmodur)<sup>®</sup> XP 2599**는 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)의 제품인, 아클라임(Acclaim) 4200 기재의 헥산 디이소시아네이트의 완전 알로파네이트로서, NCO 함량: 5.6 내지 6.4%이다 (**성분 a1**)).
- [0241] **데스모두르<sup>®</sup> XP 2747**은 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품인, 약 280 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 상의 헥산 디이소시아네이트의 완전 알로파네이트로서, NCO 함량: 16.5 내지 17.3%이다 (**성분 a2**)).
- [0242] **데스모두르<sup>®</sup> XP 2410**은 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품인, 헥산 디이소시아네이트-기재의 폴리이소시아네이트로서, 이미노옥사디아진디온의 비율이 30% 이상, NCO 함량: 23.5%이다 (**성분 a3**)).
- [0243] **데스모두르<sup>®</sup> XP 2580**은 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품인, 헥산 디이소시아네이트 기재의 지방족 폴리이소시아네이트로서, NCO 함량: 약 20%이다 (**성분 a4**)).
- [0244] **사용되는 이소시아네이트-반응성 성분 (성분 b)**
- [0245] **아클라임<sup>®</sup> 4200**은 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 시판용 제품인, 4000 g/mol의 수 평균 몰 질량을 갖는 폴리프로필렌 옥시드이다 (**폴리올 b1**)).
- [0246] **폴리올 b2**)는 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서, 제조에 대해서는 하기한다.
- [0247] 폴리올 b2)의 제조:
- [0248] 2475 g의 테라텐(Terathane)<sup>®</sup> 650 (650 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리테트라히드로푸란, 독일 루드빅샤펜 소재의 바스프 에스이(BASF SE)의 제품)을 교반기가 장착된 20 l 반응 용기에 칭량 투입하고, DMC 촉매 452.6 mg을 첨가하였다. 이어서, 약 70 rpm으로 교반하면서, 105°C로의 가열을 수행하였다. 진공을 적용하고, 질소로 3회 진공 제거함으로써, 공기를 질소로 교체하였다. 교반기 속도를 300 rpm으로 증가시킨 후, 약 0.1 bar의 압력에서 진공 펌프 가동 하에 57분 동안, 혼합물에 하부로부터 질소를 통과시켰다. 그 후, 질소에 의해 0.5 bar의 압력을 확립하고, 100 g의 에틸렌 옥시드 (EO) 및 150 g의 PO를 중합 개시시 동시에 통과시켰다. 이로써, 압력은 2.07 bar로 증가하였다. 10분 후, 압력은 다시 0.68 bar로 하강하였으며, 2.34 bar에서 1시간 53분의 기간에 걸쳐 추가의 5.116 kg의 EO 및 7.558 kg의 PO를 혼합물로서 통과시켰다. 에폭시드 계량 투입 종료 31분 후, 2.16 bar의 잔류 압력에서 진공을 적용하고, 완전한 탈기를 수행하였다. 생성물을 7.5 g의 이르가녹스 1076을 첨가하여 안정화시키고, 약간 탁한 (TE(F) 수 330) 점성 액체로서 수득하였다 (OH가: 27.1 mg KOH/g, 25°C에서

의 점도: 1636 mPas).

[0249] **폴리올 b3**)은 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 실험용 제품인, 독일 루드빅샤펜 소재의 바스프 에스이의 제품인 테라텐® 1000 (1000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리테트라히드로푸란 폴리테트라올)과 ε-카프로락톤의 블록 공중합체로서, 제조에 대해서는 하기한다.

[0250] 폴리올 b3)의 제조:

[0251] 1 l 플라스크에, 주석 옥타노에이트 0.18 g, ε-카프로락톤 374.8 g 및 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리테트라올 374.8 g (OH 1 mol 당 500 g 당량)을 초기에 도입하고, 120°C로 가열하고, 고체 함량 (비휘발성 구성성분의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하였고, 생성물을 왁스질의 고체로서 수득하였다.

[0252] **폴리올 b4**)는 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 실험용 제품으로서, 제조에 대해서는 하기한다.

[0253] 폴리올 b4)의 제조:

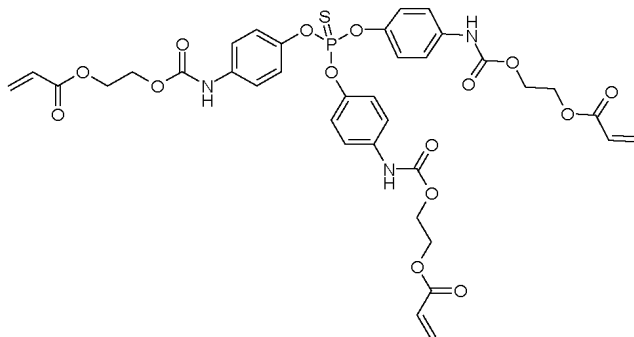
[0254] 2465 g의 테라텐® 650을 교반기가 장착된 20 l 반응기에 칭량 투입하고, DMC 촉매 450.5 mg을 첨가하였다. 이어서, 약 70 rpm으로 교반하면서, 105°C로의 가열을 수행하였다. 진공을 적용하고, 질소로 3회 진공 제거함으로써, 공기를 질소로 교체하였다. 교반기 속도를 300 rpm으로 증가시킨 후, 약 0.1 bar의 압력에서 진공 펌프 가동 하에 72분 동안, 혼합물에 하부로부터 질소를 통과시켰다. 그 후, 질소에 의해 0.3 bar의 압력을 확립하고, 242 g의 프로필렌 옥시드 (PO)를 중합 개시시 통과시켰다. 이로써, 압력은 2.03 bar로 증가하였다. 8분 후, 압력은 다시 0.5 bar로 하강하였으며, 2.34 bar에서 2시간 11분의 기간에 걸쳐 추가의 12.538 kg의 PO를 계량 투입하였다. PO 계량 투입 종료 17분 후, 1.29 bar의 잔류 압력에서 진공을 적용하고, 완전한 탈기를 수행하였다. 생성물을 7.5 g의 이르가녹스 1076을 첨가하여 안정화시키고, 무색의 점성 액체로서 수득하였다 (OH가: 27.8 mg KOH/g, 25°C에서의 점도: 1165 mPas).

[0255] **사용되는 촉매 (성분 E)**

[0256] **폼레즈(Fomrez)® UL28**: 우레탄화 촉매, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄란, 미국 코네티컷주 윌톤 소재의 모멘티브 퍼포먼스 케미칼스(Momentive Performance Chemicals)의 시판용 제품 (N-에틸피롤리돈 중 10% 농도의 용액으로서 사용됨) (성분 E1)).

[0257] **사용되는 방사선-경화 기 (성분 B)**

[0258] **성분 B1**) 포스포로티오일트리스(옥시-4,1-페닐렌이미노카르보닐옥시에탄-2,1-디일) 트리아크릴레이트

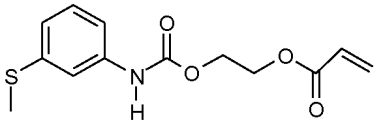


[0259]

[0260] 0.1 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 213.07 g의 에틸 아세테이트 중 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트의 27% 농도의 용액 (테스모두르 RFE, 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품)을 초기에 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 60°C로 가열하였다. 그 후, 42.37 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60°C에서 더 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하고, 진공에서 에틸 아세테이트를 완전히 제거하였다. 반결정질 고체로서 생성물을 수득하였다.

[0261] 굴절률  $n_{D,20}$ 는 1.579였다.

[0262] 성분 B2) 2-([3-(메틸술폴닐)페닐]카르바모일)옥시)에틸 프로프-2-에노에이트.

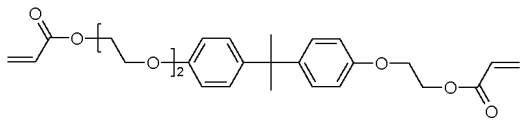


[0263]

[0264] 0.02 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.01 g의 데스모라피드(Desmorapid) Z, 11.7 g의 3-(메틸티오)페닐 이소시아네이트를 초기에 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 도입하고, 60℃로 가열하였다. 그 후, 8.2 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60℃에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 무색 액체로서 생성물을 수득하였다.

[0265] 굴절률  $n_{D,20}$ 는 1.576이었다.

[0266] 성분 B3) 사토머(Sartomer)<sup>®</sup> SR349 에톡실화 (3) 비스페놀 A 디아크릴레이트

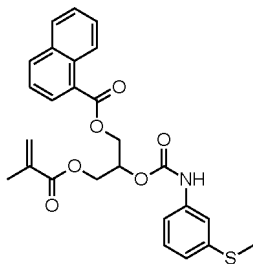


[0267]

[0268] 사토머<sup>®</sup> SR349는 미국 19341 펜실베이니아주 토마스 존스 웨이 엑스톤 502 소재의 사토머 캄파니(Sartomer Company)의 제품이다.

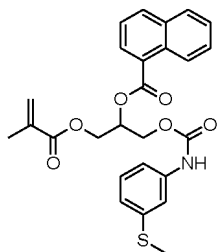
[0269] 굴절률  $n_D^{20} = n_{D,20}$ 는 1.543이었다 (제조업체 데이터 시트의 데이터).

[0270] 성분 B4) 3-[(2-메틸아크릴로일)옥시]-2-[(3-메틸티오페닐카르바모일)옥시]프로필 나프탈렌-1-카르복실레이트



[0271]

[0272] 와 2-[(2-메틸아크릴로일)옥시]-1-[(3-메틸티오페닐카르바모일)옥시]메틸)에틸 나프탈렌-1-카르복실레이트



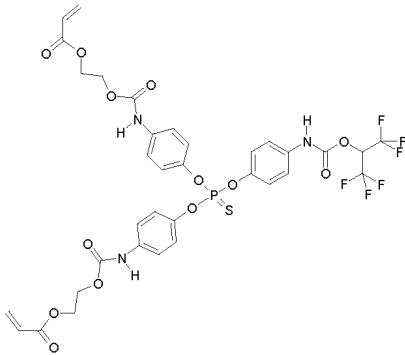
[0273]

[0274] 의 혼합물

[0275] 9.4 g의 실시예 1.1의 생성물 및 1 mg의 디부틸주석 디라우레이트를 초기에 60℃에서 교반기 및 환류 응축기가 구비된 3구 플라스크에 도입하고, 공기를 천천히 통과시켰다. 이제 5.0 g의 m-메틸티오페닐 이소시아네이트를 발열 조건 하에 25분 동안 적가하였다. 추가의 21시간 동안 교반을 수행하고, 0%의 NCO 함량을 갖는 투명한 황색빛 생성물을 수득하였다.

[0276] 굴절률  $n_{D,20}$ 는 1.617이었다.

[0277] **성분 B5)** {[4-((1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-일)옥시)카르보닐)아미노]페녹시]포스포로티오일}비스(옥시벤젠-4,1-디일카르바모일옥시에탄-2,1-디일) 비스아크릴레이트.

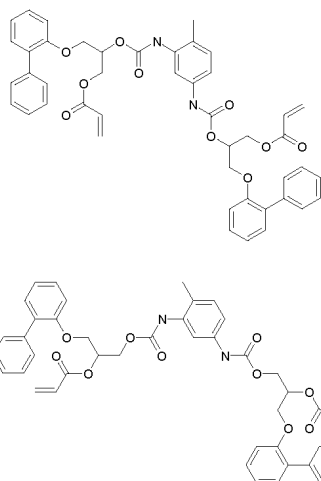


[0278]

[0279] 0.5 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.25 g의 디부틸주석 디라우레이트 (테스모라피드 Z, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게) 및 1.00 kg의 에틸 아세테이트 중 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트의 27% 농도의 용액 (테스모두르® RFE, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼사이언스 아게의 제품)을 초기에 2 l 둥근 바닥 플라스크에 도입하고, 60°C로 가열하였다. 그 후, 95.3 g의 헥사플루오로이소프로판올을 적가하고, 온도를 8시간 동안 유지하였다. 그 후, 133.5 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60°C에서 더 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하고, 진공에서 에틸 아세테이트를 완전히 제거하였다. 무색 오일로서 생성물을 수득하였다.

[0280] 굴절률  $n_{D,20}$ 는 1.584였다.

[0281] **성분 B6)** (4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-2,1-디일] 비스아크릴레이트와 (4-메틸벤젠-1,3-디일)비스[카르바모일옥시-3-(비페닐-2-일옥시)프로판-1,2-디일] 비스아크릴레이트 및 유사 이성질체의 혼합물



[0282]

[0283] 전구체 성분 B6.1: 430.2 g의 테나콜(Denacol) EX 142 (일본 소재의 나가세-켄텍스(Nagase-Chemtex)), 129.7 g의 아크릴산, 1.18 g의 트리페닐포스핀 및 0.0056 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 초기에 환류 응축기 및 교반기가 구비된 3구 플라스크에 도입하였다. 또한, 공기를 천천히 통과시키고, 60°C에서 자동온도조절을 수행하였다. 이어서, 90°C에서 24시간 동안 교반을 수행하였다. 157.8 mg KOH/g의 OH가를 갖는 투명한 액체를 수득하였다.

[0284] 21.3 g의 성분 B6.1로부터의 전구체, 및 5.2 g의 2,4- 및 2,6-톨루이덴 디이소시아네이트의 혼합물 (테스모두르 T80, 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 머티리얼 사이언스 아게)을 초기에 환류 응축기 및 교반기가 구비된 3구 플라스크에 도입하였다. 또한, 공기를 천천히 통과시키고, 60°C에서 자동온도조절을 수행하였다. 초기 발열 반응 후, 생성물을 60°C에서 24시간 동안 교반하였다. NCO = 0%인 투명하고 무색인 유리질의 생성물을 수득하였

다.

- [0285] 굴절률  $n_{m0}$ 는 1.611이었다.
- [0286] **사용되는 광개시제 시스템 (성분 C)**
- [0287] 시스템 **뉴 메틸렌 블루 + CGI 909 (성분 C1)**의 설명
- [0288] 0.1 g의 뉴 메틸렌 블루, 1.00 g의 CGI 909 ((테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트, [1147315-11-4])는 스위스 바젤 소재의 시바 인크.(Ciba Inc.)의 실험용 제품임)를 광 차단 하에 또는 적합한 조명 하에 비커에서 3.50 g의 N-에틸피롤리돈 중에 용해시켰다. 상응하는 중량 백분율의 상기 용액을 실시예 매체를 제조하는 데에 사용하였다.
- [0289] 시스템 **사프라닌 0 + CGI (성분 C2)**의 설명
- [0290] 0.1 g의 사프라닌 0, 1.00 g의 CGI 909 ((테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)(헥실)보레이트, [1147315-11-4])는 스위스 바젤 소재의 시바 인크.의 실험용 제품임)를 광 차단 하에 또는 적합한 조명 하에 비커에서 3.50 g의 N-에틸피롤리돈 중에 용해시켰다. 상응하는 중량 백분율의 상기 용액을 실시예 매체를 제조하는 데에 사용하였다.
- [0291] 시스템 **뉴 메틸렌 블루 + 사프라닌 0 + CGI 909 (성분 C3)**의 설명
- [0292] 성분 C3은 성분 C1과 성분 C2의 1:1 혼합물이다. 상응하는 중량 백분율의 상기 용액을 실시예 매체를 제조하는 데에 사용하였다.
- [0293] UV 개시제 **TPO (성분 C4)**의 설명
- [0294] 다로큐어® TPO (디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드)는 스위스 바젤 소재의 시바 인크.의 제품이다. 실시예 매체를 제조하기 위한 상응하는 중량 백분율의 상기 용액을 광 차단 하에 또는 적합한 조명 하에 칭량하였다.
- [0295] **사용되는 비-광중합성 성분 (성분 D)**
- [0296] **성분 D1)** 비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탈)-(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일) 비스카르바메이트의 설명
- [0297] 0.02 g의 테스모라피드 Z 및 3.6 g의 2,4,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트 (TMDI)를 초기에 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 도입하고, 60°C로 가열하였다. 그 후, 11.9 g의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵탈-1-올을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60°C에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 무색 오일로서 생성물을 수득하였다.
- [0298] 굴절률  $n_D^{20} = n_{CA}$ 는 1.384였다.
- [0299] **성분 D2)** 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노닐 부틸카르바메이트의 설명
- [0300] 0.50 g의 테스모라피드 Z 및 186 g의 n-부틸 이소시아네이트를 초기에 1 l 둥근 바닥 플라스크에 도입하고, 60°C로 가열하였다. 그 후, 813 g의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노난올을 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 하강할 때까지 혼합물을 60°C에서 더 유지하였다. 이어서, 냉각을 수행하였다. 무색 오일로서 생성물을 수득하였다.
- [0301] 굴절률  $n_D^{20} = n_{CA}$ 는 1.356이었다.
- [0302] **샘플 및 실시예 매체의 조성 및 제조:**
- [0303] **굴절률 및 유리 전이 온도를 측정하기 위한 샘플의 제조**
- [0304] 굴절률  $n_{m0}$ 의 측정을 위한 광중합체 제제의 매트릭스 성분 A)로서 하기 3차원 가교된 중합체를 제조하고, 상기에 기재된 방법에 따라 측정하였다. 마찬가지로, 광중합성 단량체 성분 B)의 또는 비-광중합성 성분 D)의 굴절률  $n_{m0}$  또는  $n_{CA}$ 를 상기에 기재된 바와 같이 실험적으로 측정하였다. 표 1에 정확한 조성 및 결과를 기재하였다. NCO:OH는 각각의 성분 A)에서의 성분 a)와 b)의 관능기의 당량비를 나타낸다.

[0305] 표 1:

패턴릭스	이소시아네이트 성분 a)	비율 (g)	이소시아네이트-반응성 성분 b)	비율 (g)	NCO : OH	용액 중 촉매 성분 E)	비율 (g)	$n_{Ma}$	$T_G (^{\circ}C)$
A1	a1	26.6	b1	73.0	1.02 : 1	E1	0.400	1.455	-61
A2	a2	1.68	b2	13.3	1.02 : 1	E1	0.045	1.464	-67
A3	a3	15.4	b3	84.2	1.02 : 1	E1	0.400	1.482	-64
A4	a2	1.72	b4	13.3	1.02 : 1	E1	0.045	1.459	-64
A5	a4	1.47	b4	13.50	1.02 : 1	E1	0.060	1.460	-64
성분 B								$n_{Mo}$	$T_G (^{\circ}C)$
B1								1.576	20
B2								1.579	-21
B3								1.543	-32
B4								1.617	12
B5								1.584	-16
B6								1.611	26
성분 D								$n_{CA}$	$T_G (^{\circ}C)$
D1								1.384	
D2								1.356	

[0306]

[0307] UV 가교 전후의 광중합체의 모듈러스  $G_0$  및  $G_{UV}$ 의 측정을 위한 UV 개시제를 갖는 광중합체 제제의 제조

[0308] UV 가교 후의 광중합체의 모듈러스  $G_{UV}$ 의 측정을 위한 광중합체 제제의 제조를 위하여, 성분 B), 성분 C4) (이는 미리 성분 B) 중에 이미 용해되어 있을 수 있음) 및 임의로 첨가제를 이소시아네이트-반응성 성분 b) 중에, 임의로 60°C에서 용해시켰다. 임의로, 건조 오븐에서 10분 이하 동안 60°C에서 가열을 수행하였다. 그 후, 이소시아네이트 성분 a)를 첨가하고, 스피드믹서에서 1분 동안 혼합을 수행하였다. 이어서, 부틸 아세테이트 중 성분 E1)의 용액을 첨가하고, 다시 스피드믹서에서 1분 동안 혼합을 수행하였다. 부틸 아세테이트 중 성분 E1)의 농도는 10 중량%였다. 표 2에 기재되어 있는 양의 상기 용액을 사용하였다.

[0309] 표 2에 UV 가교 후 광중합체의 모듈러스  $G_{UV}$ 의 측정을 위한 광중합체 제제의 조사된 예를 열거하였고, 이들은 그의 조성에 있어 독점적인 특징을 갖지 않는다. 이들 광중합체 제제는 진동 레오미터에 의한 UV 가교 후 광중합체의 모듈러스  $G_{UV}$ 의 측정에 대한 부분에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0310] 표 2:

UV 개시제 (F)를 갖는 광중합체 제제	이소시아네이트 성분 a)	비율 (g)	이소시아네이트-반응성 성분 b)	비율 (g)	NCO : OH	광중합성 단량체 1 (성분 B))	비율 (중량%)	광중합성 단량체 2 (성분 B))	비율 (중량%)	비-광중합성 성분 D)	비율 (중량%)	UV 개시제 (g) (성분 C))	비율 (g)	용액 (부피 아세테이트) 증폭매 (성분 E))	비율 (g)
F I	a1	1.853	b1	5.137	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X			C4	0	E1	0.0280
F II	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0350
F III	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D1	15.0	C4	0	E1	0.0350
F IV	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D2	25.0	C4	0	E1	0.0138
F V	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C4	0	E1	0.0138
F VI	a3	0.936	b3	5.054	1.02 : 1	B1	X	B4	40.0 - X			C4	0	E1	0.0095
F VII	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D2	25.0	C4	0	E1	0.0350
F VIII	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C4	0	E1	0.0350
F IX	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B5	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C4	0	E1	0.0138
F X	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0138
F XI	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D1	15.0	C4	0	E1	0.0138
F XII	a2	0.661	b4	5.326	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X			C4	0	E1	0.0587
F XIII	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B5	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0350
F XIV	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B6	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0350
F A	a4	0.573	b4	5.414	1.02 : 1	B1	X	B3	40.0 - X			C4	0	E1	0.0295
F B	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B6	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0350
F C	a2	0.534	b2	3.950	1.02 : 1	B1	X	B5	30.0 - X	D1	25.0	C4	0	E1	0.0350
F D	a3	0.707	b3	3.783	1.02 : 1	B1	X	B5	40.0 - X	D2	15.0	C4	0	E1	0.0138

[0311]

[0312] 비굴절률차 Δn의 측정을 위한 광개시제를 갖는 광중합체 제제를 기재로 하는 홀로그래픽 매체의 제조

[0313] 각각 광중합체 제제로부터 제조된, 광중합체가 1 mm 두께의 유리 시트 사이에 층으로서 존재하는 홀로그래픽 매체 (표 3 참조)를 제조하였다. 이러한 유형의 홀로그래픽 매체는 "반사 배열의 2-빔 간섭에 의한 홀로그래픽 매체의 홀로그래픽 특성 DE 및 Δn의 측정" 부분에 기재된 방법에 따라 그의 성능을 측정하기에 특히 적합하였고, 따라서 사용된 광중합체 제제가 UV 가교 후 광중합체의 모듈러스 G<sub>UV</sub> 및 최대 Δn의 변화와 관련하여 청구된 특성을 충족시킨다면, 제제화 청구항과 관련하여 해당 홀로그래픽 매체로 제한함을 의미하지 않는다.

[0314] 홀로그래픽 매체의 예시적 제조

[0315] 홀로그래픽 매체의 제조를 위해, 성분 B), 성분 C) (이는 성분 B) 중에 이미 예비용해될 수 있음) 및 임의로는 첨가제를 이소시아네이트-반응성 성분 b) 중에, 임의로 60°C에서 광 차단 하에 용해시키고, 이어서 20 μm 또는 10 μm 크기를 갖는 유리 비드 (예를 들어, 영국 CH3 7PB 체스터 와버튼 소재의 화이트하우스 사이언티픽 리미티드(Whitehouse Scientific Ltd) 제조)를 첨가하여 철저한 혼합을 수행하였다 (스피드믹서). 임의로, 건조 오븐 내에서 10분 이하 동안 60°C에서 가열을 수행하였다. 그 후, 이소시아네이트 성분 a)를 첨가하고, 다시 1분 동안 스피드믹서에서 혼합을 수행하였다. 이어서, 성분 E1)의 용액을 첨가하고, 다시 1분 동안 스피드믹서에서 혼합을 수행하였다. 수득된 혼합물을 < 1 mbar에서 30초 이하 동안 교반하며 탈휘발화시키고, 그 후 50 × 75 mm 치수의 유리 플레이트 상에 이를 분산시키고, 이들을 각각 추가의 유리 플레이트로 덮었다. PU 제제의 경화를 수시간에 걸쳐서 (통상적으로 밤새) 15 kg의 중량 하에 수행하였다. 일부 경우에, 매체를 빛이 통하지 않는 포장 내에서 추가의 2시간 동안 60°C에서 후경화시켰다. 매트릭스의 상이한 출발 점도 및 상이한 경화 속도를 갖는 상이한 제제가 항상 광중합체 층의 동일한 층 두께 d'로 이어지지 않기 때문에, d'를 각각의 샘플에 대하여 기록된 홀로그래픽 특징에 기초하여 별도로 측정하였다.

[0316] 표 3:

블로그래픽 매체 (M)		이소시아네이트 성분 a)		이소시아네이트-반응성 성분 b)		NCO : OH		광중합성 단량체 1 (성분 B)		광중합성 단량체 2 (성분 B)		비-광중합성 성분 D)		UV 개시제를 갖는 제제에 상용함 (F)		
	비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)		비율 (%)	
M I	a1	2.604	b1	7.192	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X			C3	0.690	E1	0.029	F I
M II	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.442	E1	0.020	F II
M III	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D1	15.0	C1	0.442	E1	0.020	F III
M IV	a3	0.623	b3	3.401	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D2	25.0	C1	0.441	E1	0.020	F IV
M V	a3	0.623	b3	3.401	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C1	0.441	E1	0.020	F V
M VI	a3	0.854	b3	4.669	1.02 : 1	B1	X	B4	40.0 - X			C1	0.442	E1	0.020	F VI
M VII	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D2	25.0	C1	0.442	E1	0.020	F VII
M VIII	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C1	0.442	E1	0.020	F VIII
M IX	a3	0.630	b3	3.404	1.02 : 1	B5	X	B2	40.0 - X	D2	15.0	C1	0.445	E1	0.006	F IX
M X	a3	0.644	b3	3.379	1.02 : 1	B1	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.442	E1	0.020	F X
M XI	a3	0.644	b3	3.379	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X	D1	15.0	C1	0.442	E1	0.020	F XI
M XII	a2	0.633	b4	4.890	1.02 : 1	B1	X	B2	40.0 - X			C2	0.442	E1	0.020	F XII
M XIII	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B5	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.442	E1	0.020	F XIII
M XIV	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B6	X	B2	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.442	E1	0.020	F XIV
M A	a4	0.553	b4	4.970	1.02 : 1	B1	X	B3	40.0 - X			C2	0.422	E1	0.020	F A
M B	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B6	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.422	E1	0.020	F B
M C	a2	0.479	b2	3.544	1.02 : 1	B1	X	B5	30.0 - X	D1	25.0	C1	0.422	E1	0.020	F C
M D	a3	0.623	b3	3.401	1.02 : 1	B1	X	B5	40.0 - X	D2	15.0	C1	0.441	E1	0.020	F D

[0317]

[0318]  $G_{UV}$ 와  $\Delta n$ 의 변화의 조합으로부터의 결과

[0319] 용량 E ( $mJ/cm^2$ )에서의  $G_0$  (MPa),  $G_{UV}$  (MPa),  $\Delta n$  및  $\Delta n$ 의 변화 (%)에 대하여 하기 측정치를 얻었고, 이를 표 4a 및 4b에 나타내었다. \*로 표시된  $\Delta n$  값은  $\lambda = 633$  nm 대신에  $\lambda = 532$  nm에서 측정된 것이다.

[0320] 표 4a:

본 발명에 따른 실시예의 유형	홀로그래픽 매체 (M)	$\Delta n$	$\Delta n$ 의 변화	UV 개시제(F)를 갖는 계층에 상응함	광중합제 조성분 B)의 총 비율 (%)	Cb	GUV	E	RM <sub>g</sub> PCA	RM <sub>g</sub> -TMA	성분 A)의 TG
본 발명에 따른 실시예 1; 도 4	MI	0.011 - 0.012	9	FI	30	0.09 - 0.19	0.35 - 38	4 - 36	> +0.121		-61
본 발명에 따른 실시예 1; 도 4	MI	0.013* - 0.015*	15	FI	30	0.09 - 0.19	0.35 - 38	16 - 128	> +0.121		-61
본 발명에 따른 실시예 2; 도 5	M II	0.033 - 0.039	18	F II	30	0.06 - 0.11	0.22 - 55	4 - 36	> +0.112	0.080	-67
본 발명에 따른 실시예 3 ; 도 6	M III	0.036 - 0.041	14	F III	40	0.05 - 0.09	0.23 - 157	4 - 36	> +0.112	0.080	-67
본 발명에 따른 실시예 4; 도 7	M IV	0.024 - 0.035	46	F IV	30	0.32 - 0.57	0.47 - 47	4 - 36	> +0.094	0.126	-64
본 발명에 따른 실시예 5; 도 8	M V	0.031 - 0.040	29	F V	40	0.31 - 0.41	0.53 - 61	4 - 36	> +0.094	0.126	-64
본 발명에 따른 실시예 6; 도 9	M VI	0.008 - 0.011	38	F VI	40	0.10 - 0.59	0.32 - 96	4 - 36	> +0.094		-64
본 발명에 따른 실시예 7; 도 10	M VII	0.032 - 0.039	22	F VII	30	0.08 - 0.15	0.18 - 46	4 - 36	> +0.112	0.108	-67
본 발명에 따른 실시예 8; 도 11	M VIII	0.035 - 0.042	17	F VIII	40	0.04 - 0.11	0.15 - 54	4 - 36	> +0.112	0.108	-67
본 발명에 따른 실시예 9; 도 12	M IX	0.026 - 0.040	54	F IX	40	0.29 - 0.44	0.53 - 25	4 - 36	> +0.102	0.126	-64
본 발명에 따른 실시예 10; 도 13	M X	0.028 - 0.038	37	F X	30	0.27 - 0.62	0.47 - 46	4 - 36	> +0.094	0.098	-64
본 발명에 따른 실시예 11; 도 14	M XI	0.028 - 0.041	46	F XI	40	0.20 - 0.54	0.39 - 94	4 - 36	> +0.094	0.098	-64
본 발명에 따른 실시예 12; 도 15	M XII	0.017* - 0.021*	24	F XII	40	0.03 - 0.08	0.70 - 147	4 - 36	> +0.094		-64
본 발명에 따른 실시예 13; 도 16	M XIII	0.030 - 0.037	23	F XIII	30	0.05 - 0.09	0.22 - 27	4 - 36	> +0.120	0.080	-67
본 발명에 따른 실시예 14; 도 17	M XIV	0.028 - 0.037	32	F XIV	30	0.01 - 0.09	0.22 - 15	4 - 36	> +0.120	0.080	-67

[0321]

[0322] 표 4b:

실시에 유형	홀로그래픽 매체 (M)	$\Delta n$	$\Delta n$ 의 변화	UV 개시제 (F) 를 갖는 제제에 상응함	광중합체 중 성분 B)의 총 비율 (%)	$G_0$	$G_{UV}$	E	$\beta_{M_s} - \beta_{C_s}$	$\beta_{M_s} - \beta_{B_s}$	성분 A)의 $T_G$
비교예: A; 도 18	M A	0.022* - 0.024*	9	F A	40.0	0.01 - 0.02	30 - 223	8 - 64	> +0.083		-64
비교예: B; 도 19	M B	0.028 - 0.035	25	F B	30.0	0.01 - 0.09	15 - 55	4 - 32	> +0.147	0.080	-67
비교예: C; 도 20	M C	0.029 - 0.035	21	F C	30.0	0.05 - 0.09	12 - 55	4 - 32	> +0.120	0.080	-67
비교예: D; 도 21	M D	n.g.	n.g.	F D	40.0	0.31 - 0.40	46 - 176	4 - 32	> +0.098	0.126	-64

[0323]

[0324]

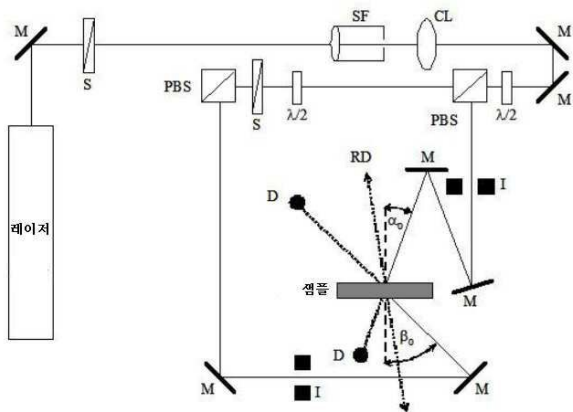
일관능성 단량체와 혼합된 다관능성 단량체 (성분 B))의 상대적 함량 변화에 따른 홀로그래픽 매체의  $\Delta n$ 의 변화 및 UV 가교 후 광중합체 제제의 모듈러스  $G_{UV}$ 에 대하여 나타난 값은, UV 노출 후 광중합체의 기계적 특성이 홀로그래픽 성능  $\Delta n$ 에 유의한 영향을 주지 않으면서 유연한 고무-유사 점조도로부터 높은 기계적 경도로 어떻게 조정될 수 있는지를 강하게 보여준다. 다관능성 기록 단량체만의 혼합물에서는, 기계적 모듈러스의 유연한 설정이 실현될 수 없었다.

[0325]

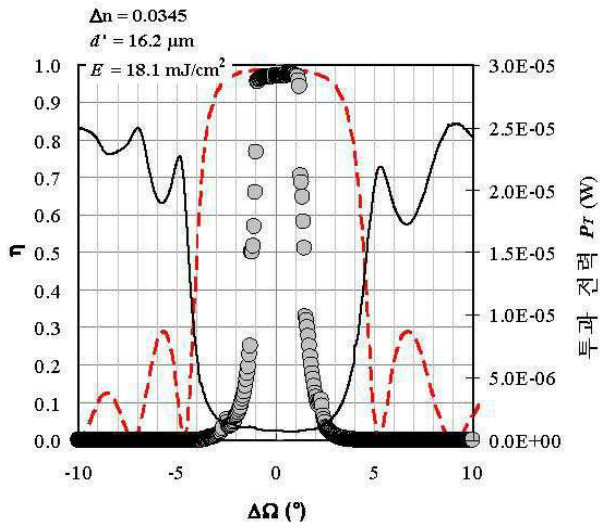
나타난 결과를 하기 도면의 도 4 내지 도 17 및 도 18 내지 도 21에 다시 한번 나타내었다. 이들 도면은, UV 개시제 F를 갖는 제제에 대한  $G_{UV}$  (백색 기호, 좌측 y 축), 총 제제를 기준으로 해당 비율의 광중합성 다관능성 성분 B를 갖는 매체 M에 대한  $\Delta n$  ( $\lambda = 633$  nm에서 기록된 홀로그램, 흑색 기호, 우측 y 축) 및/또는  $\Delta n$  ( $\lambda = 532$  nm에서 기록된 홀로그램, 반백색 기호, 우측 y 축)의 변화를 보여준다. 총 제제를 기준으로 한 다관능성 성분 B 및 일관능성 성분 B의 총 비율은 표 4a 및 4b에 나타내었다.

도면

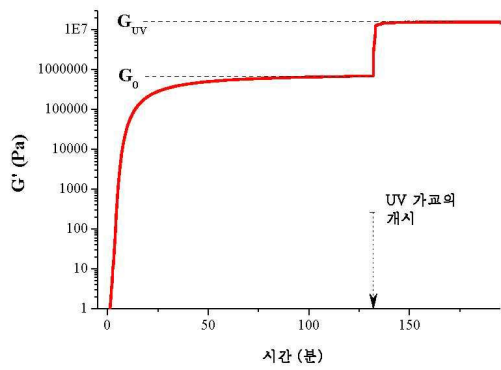
도면1



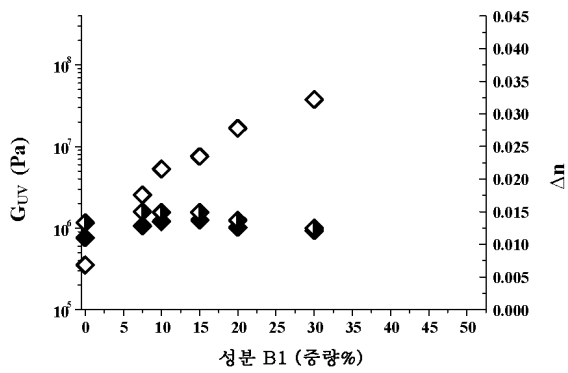
도면2



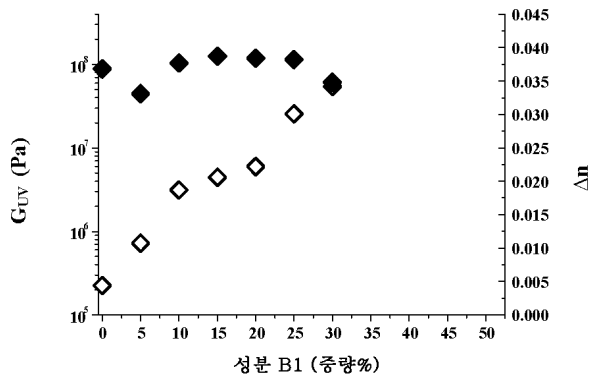
도면3



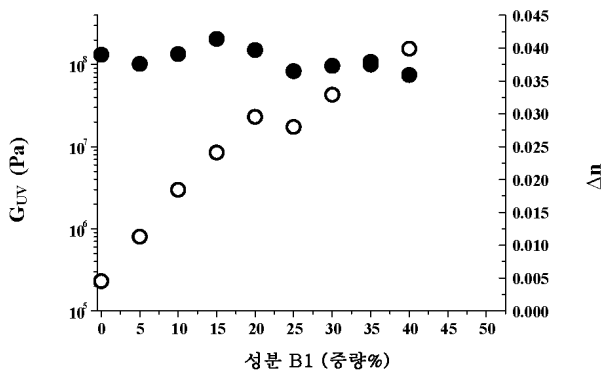
도면4



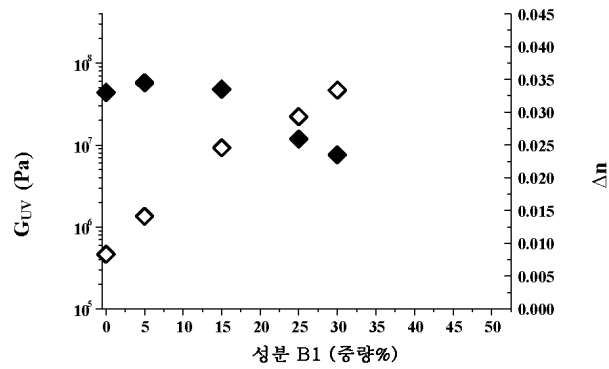
도면5



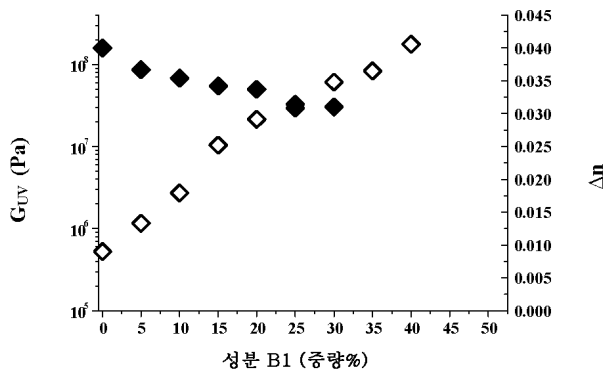
도면6



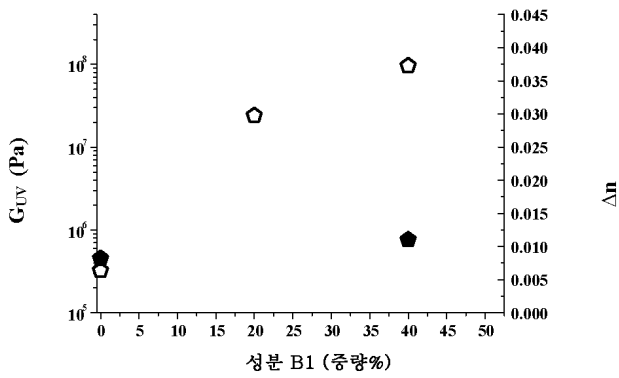
도면7



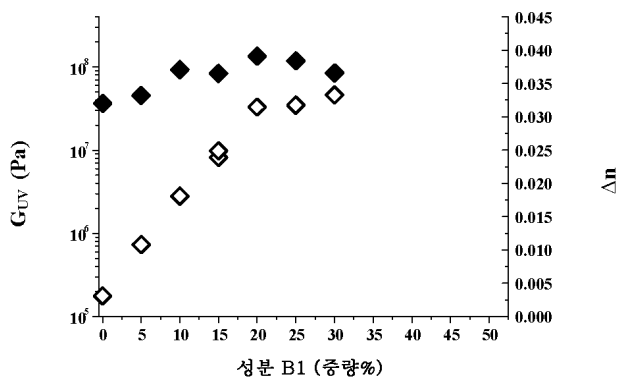
도면8



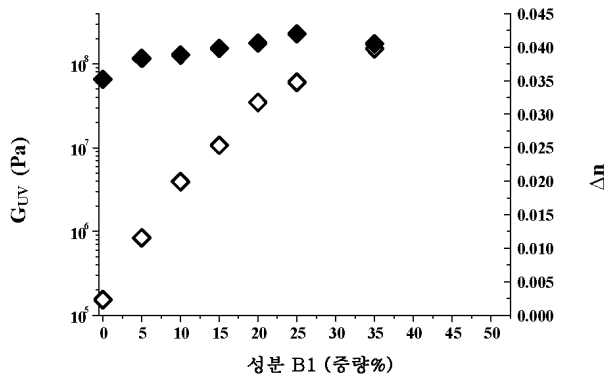
도면9



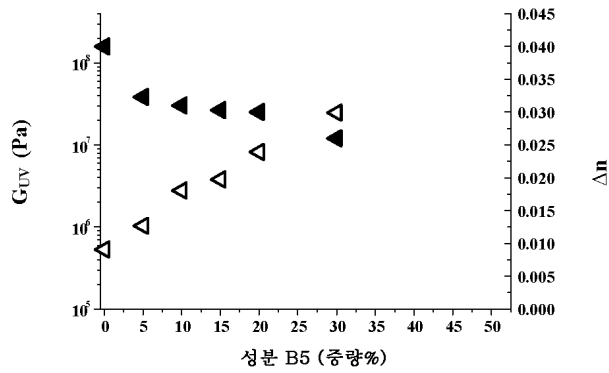
도면10



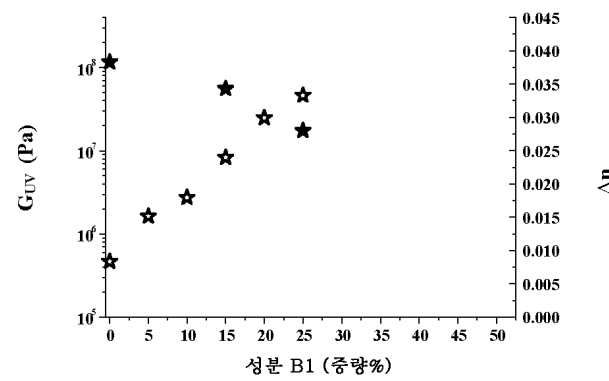
도면11



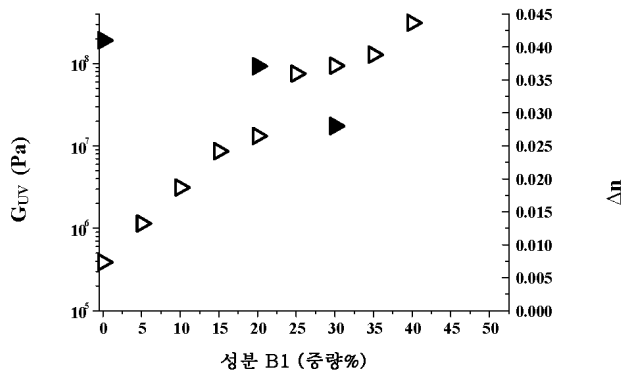
도면12



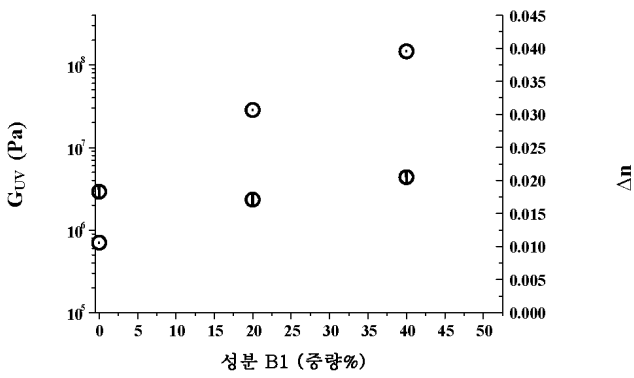
도면13



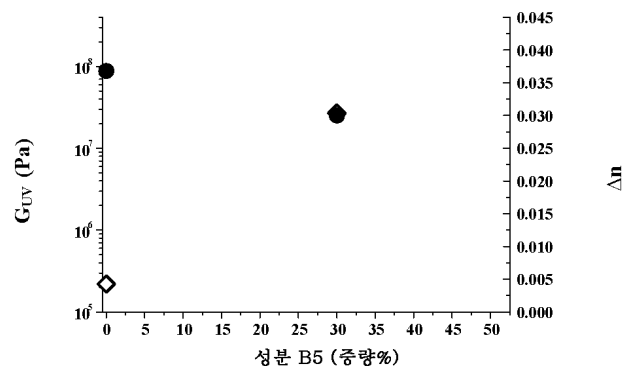
도면14



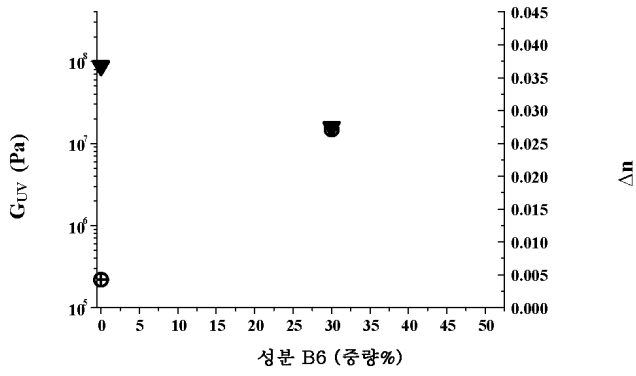
도면15



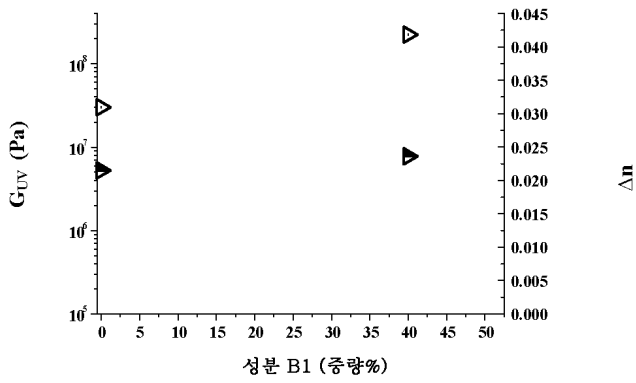
도면16



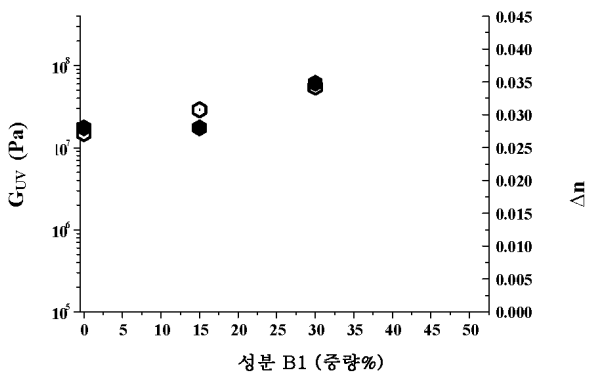
도면17



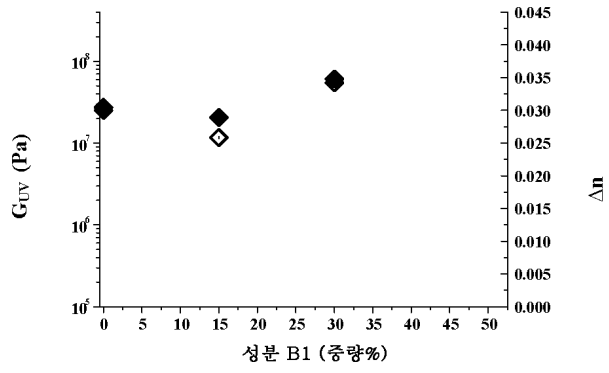
도면18



도면19



도면20



도면21

