



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년03월28일  
 (11) 등록번호 10-1720807  
 (24) 등록일자 2017년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 18/10* (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)  
*C08L 75/04* (2006.01) *G11B 7/245* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7007457  
 (22) 출원일자(국제) 2009년09월24일  
 심사청구일자 2014년09월23일  
 (85) 번역문제출일자 2011년03월31일  
 (65) 공개번호 10-2011-0079631  
 (43) 공개일자 2011년07월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/006890  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/037496  
 국제공개일자 2010년04월08일  
 (30) 우선권주장  
 08017273.7 2008년10월01일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP08239650 A\*  
 JP2005181955 A\*  
 JP2005527867 A\*  
 JP2007279585 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 코베스트로 도이칠란드 아게  
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60  
 (72) 발명자  
 바이저, 마크-스테판  
 독일 51379 레버쿠젠 뮌츠스트라췌 5  
 쉴레, 토마스  
 독일 51381 레버쿠젠 노이엔캄프 60  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **홀로그래피 매체의 제조를 위한 예비중합체-기재 폴리우레탄 제제**

**(57) 요약**

본 발명은 특히 데이터 저장뿐 아니라 다양한 광학적 적용을 위한 홀로그래피 매체의 제조에 유리하게 적합한 신규 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

**브루더, 프리드리히-갈**

독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34

**팩케, 토마스**

독일 51375 레버쿠젠 템펠호퍼 스트라쎬 16

**회넬, 데니스**

독일 53909 쾰피히 인 데르 훔레 20

**되르, 세바스티안**

독일 40593 뒤셀도르프 안게르스트라쎬 99

**스퇴켈, 니콜라스**

독일 50733 쾰른 플로라스트라쎬 105

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- A) 적어도, 전적으로 디올-기재의 NCO-종결 폴리우레탄 예비중합체를 함유하며 그의 NCO 기가 1차 방식으로 결합된 폴리이소시아네이트 성분,
  - B) 분자당 평균 1.5개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 다관능성, 이소시아네이트-반응성 화합물,
  - C) 굴절률  $n_D^{20}$  이 1.58를 초과하는 우레탄 아크릴레이트 또는 우레탄 메타크릴레이트 또는 이들 둘다,
  - D) 유리-라디칼 안정화제,
  - E) 광개시제
- 를 포함하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및 아미드 기 중 하나 이상을 갖는 NCO-관능성 예비중합체가 A)에서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, A)에서 사용되는 이소시아네이트-관능성 예비중합체가, 수평균 물질량이 500 내지 8500 g/mol인 올리고머 또는 중합체 폴리올 또는 폴리아민 및 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물로부터 형성된 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, A)에서 사용되는 이소시아네이트-관능성 예비중합체가, 수평균 물질량이 1000 내지 8200 g/mol인 이관능성 폴리에테르 폴리올 및 HDI 또는 TMDI로부터 형성된 알로파네이트인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, A)에서 이소시아네이트-관능성 예비중합체로서 사용되는 화합물의 유리 단량체 이소시아네이트 잔류 함량이 0.5 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 또는 이들 둘다를 기재로 하고, OH 관능가가 1.5 내지 6이고, 수평균 물질량이 200 내지 18,000 g/mol인 단일중합체 또는 랜덤 또는 블록 공중합체가 성분 B)에서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 이소시아네이트 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 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 메타크릴레이트가 성분 C)에서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 따른 폴리우레탄 조성물을 기관 또는 금형에 적용하고 경화시키는, 시각 홀로그램 기록용 매체의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 따른 방법에 의해 수득가능한 시각 홀로그램 기록용 매체.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 이미지화 또는 이미지 투사를 위한 또는, 이미지 또는 광학 소자로서의 매체.

**청구항 12**

제10항에 따른 매체를 사용하는, 홀로그램 기록 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, F) 촉매, 또는 G) 보조제 및 첨가제, 또는 F) 촉매와 G) 보조제 및 첨가제 모두를 포함하는 폴리우레탄 조성물.

**청구항 14**

제6항에 있어서, 단량체 단위로서 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드 또는  $\epsilon$ -카프로락톤이 추가로 성분 B)에 사용되는 것인 폴리우레탄 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 데이터 저장을 포함한 목적뿐 아니라 다양한 유형의 광학적 적용을 위한 홀로그래피 매체의 제조에 유리하게 적합한 신규 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 홀로그래피 매체는, 특히 보안 기술 분야 (예를 들어, 사람 또는 물체의 3차원 표시, 사람 또는 물건의 인증)에서의 데이터 저장, 물체의 표시, 광고, 복합 3차원 구조물을 생성하기 위한 보조 물질, 및 시각적 디스플레이 유닛, 또는 시각적 디스플레이 유닛 부품의 구성요소, 및 렌즈, 거울, 필터, 확산형 스크린, 회절 소자, 광전도체 및/또는 마스크의 기능을 갖는 광학 소자의 제조를 위해 사용될 수 있다.

[0003] 중합체 매트릭스 및 그 안에 포매된, 기록 단량체로서의 하나 이상의 유리-라디칼 중합성 화합물을 기재로 하는 홀로그래피 매체가, 예를 들어, US 6,743,552에 기재되어 있다.

[0004] US 6743552, US 6765061 및 US 6780546은 2-성분 폴리우레탄 제제이지만, 1차 NCO 기를 갖는 임의의 예비중합체를 포함하지 않는 것을 개시하고 있다.

[0005] US 6743552, US 6765061, US 6780546 및 US 2006/0194120은 2-성분 폴리우레탄 제제를 개시한다. 그에 기재된 제제 중 일부는 예비중합체를 이소시아네이트 성분으로서 함유하며, 이들은 오로지 2차 이소시아네이트기를 갖는 예비중합체이므로 경화율 면에서 만족스럽지 않다.

[0006] JP 2007101743은 광학 데이터 저장을 위한 홀로그래피 매체용 PU 매트릭스의 제조를 위한 사슬 연장제로서 1,4-부탄디올이 첨가된 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트 ("H12-MDI") 및 삼관능성 폴리프로필렌 옥시드 글리세롤 에테르로 이루어진 예비중합체의 용도를 기재한다.

[0007] 그러나, 특히 디지털 데이터 저장 이외의 광학 적용분야에 있어서 공지된 폴리우레탄-기재 시스템들의 단점은 그러한 매체에 저장되는 홀로그램의 달성가능한 휘도가 지나치게 낮다는 것이다. 그 원인은 일반적으로 폴리우레탄 매트릭스 및 기록 단량체의 굴절률 사이의 상대적 차이가 지나치게 작다는 것이다. 반면, 매트릭스 중합체와 기록 단량체 및 제제에 존재하는 추가의 성분들과의 우수한 상용성이 항상 보장되어야 하기 때문에, 매트릭스 중합체의 임의의 변화는 불가능하다. 또한, 가공을 고려할 때, 가능한 한 가장 간단한 혼합 및 제제의 공에 흥미가 있다.

[0008] 그러므로, 본 발명의 목적은 상기 요건을 충족시키는 신규 폴리우레탄 조성물을 제공하는 것이었다.

[0009] 이제 놀랍게도, 단량체 또는 올리고머 이소시아네이트 대신에, 1차 방식으로 결합된 NCO 기를 가지며 이관능성 폴리올을 기재로 하는 특정 예비중합체가 폴리우레탄 조성물의 이소시아네이트 성분에 사용되는 경우, 상기 요건이 충족될 수 있음을 발견하였다.

**발명의 내용**

[0010] 그러므로, 본 발명은

[0011] A) 적어도, 전적으로 디올-기재의 NCO-종결 폴리우레탄 예비중합체를 함유하며 그의 NCO 기가 1차 방식으로 결합된 폴리이소시아네이트 성분,

[0012] B) 이소시아네이트-반응성 중합체,

[0013] C) 화학 복사선의 작용 하에 중합에 의해 에틸렌계 불포화 화합물과 반응하는 기 (복사선-경화 기)를 가지며, 그 자체에는 NCO 기가 부재한 화합물,

[0014] D) 유리-라디칼 안정화제,

[0015] E) 광개시제,

[0016] F) 임의로 촉매,

[0017] G) 임의로 보조제 및 첨가제

[0018] 를 포함하는 폴리우레탄 조성물을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 본 발명의 성분 A)의 예비중합체는 촉매 및 용매의 임의적 이용 하에 단량체, 올리고머 또는 폴리이소시아네이트 A1)과 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)의 적합한 화학량론적 반응에 의해 당업자에게 익히 공지된 방식으로 수득된다.

[0020] 이러한 방식으로, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛 및/또는 아마이드 기를 갖는 NCO-관능성 예비중합체의 제조가 가능하다.

[0021] 적합한 폴리이소시아네이트 A1)은 당업자에게 공지되어 있는 모든 지방족, 지환족, 방향족 또는 아르지방족 디- 및 트리이소시아네이트이며, 이들이 포스겐화 또는 포스겐 비함유 과정에 의해 얻어졌는지의 여부는 중요하지 않다. 또한, 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레티돈, 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체 디- 및/또는 트리이소시아네이트의, 당업자에게 그 자체가 익히 공지되어 있는 고분자량의 전환 생성물이 각각 개별적으로 또는 서로간의 임의의 바람직한 혼합물로 사용될 수 있다.

[0022] 성분 A1)로서 사용될 수 있는 적합한 단량체 디- 또는 트리이소시아네이트의 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.

[0023] 예비중합체의 형성에 사용되는 이소시아네이트-반응성 화합물 A2)는 바람직하게는 OH- 및/또는 NH-관능성 화합물이다. 상기 방법에 의한 예비중합체의 제조를 위하여 적합한 올리고머 또는 중합체 이관능성 이소시아네이트-반응성 화합물은 원칙적으로 모두 저분자량의 단체의, 즉, 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는, 지방족, 아르지방족 또는 지환족 디올 및/또는 폴리올이다. 디올의 예는 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, 위치상 이성질체 디에틸옥탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 2,2-디메틸-3-히드록시프로피오네이트이다. 또한 적합한 것은 이관능성의 고분자량 지방족 및 지환족 폴리올 예컨대 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 히드록시-관능성 아크릴산 수지, 히드록시-관능성 폴리우레탄, 히드록시-관능성 에폭시 수지 또는 상응하는 하이브리드이다 (문헌 [Roempp Lexikon Chemie, p.465-

466, 10<sup>th</sup> ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart] 참조).

- [0024] 유용한 폴리에스테르 폴리올은, 지방족, 지환족 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 무수물, 트리멜리트산 무수물 또는 숙신산 무수물 또는 그의 혼합물과 다가 알콜, 예를 들어 에탄디올, 디-, 트리-, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 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 혼합물로부터 공지된 방식으로 제조될 수 있는 선형 폴리에스테르 디올을 포함한다. 폴리에스테르 폴리올의 제조에 유용한 알콜은 물론 지환족 및/또는 방향족 디히드록시 화합물도 포함한다. 유리 폴리카르복실산 대신에, 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르 또는 상응하는 폴리카르복실산 무수물 또는 그의 혼합물을 폴리에스테르의 제조에 사용하는 것 역시 가능하다.
- [0025] 폴리에스테르 폴리올은 또한 락톤의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 이는 바람직하게는 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 및/또는 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤을 적합한 이관능성 및/또는 더 높은 관능성의 출발 분자, 예를 들어 폴리에스테르 폴리올의 형성 성분으로서 상기된 저분자량 다가 알콜 상에 부가함으로써 수득됨이 이해될 것이다.
- [0026] 유용한 폴리히드록실 성분은 또한 히드록실기를 갖는 폴리카르보네이트, 예를 들어 디올 예컨대 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올과 디아릴 카르보네이트, 예를 들어, 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐의 반응에 의해 제조될 수 있는 것을 포함한다.
- [0027] 폴리에테르 폴리올로서, 예를 들어, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 또는 에피클로로하이드린의 이관능성 중부가 생성물, 및 그의 혼합 부가 및 그래프팅 생성물, 및 또한 2가 알콜의 축합에 의해 수득되는 폴리에테르 폴리올 또는 그의 혼합물 및 2가 알콜, 이관능성 아민 및 이관능성 아미노 알콜의 알콜실화에 의해 수득되는 것들이 있다. 바람직한 이관능성 폴리에테르 폴리올은 수평균 물질량이 200 내지 18,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 수평균 물질량이 600 내지 8000 g/mol, 가장 바람직하게는 수평균 물질량이 650 내지 4500 g/mol인 랜덤 또는 블록 공중합체 형태의 폴리(프로필렌 옥시드), 폴리(에틸렌 옥시드) 및 그의 조합 또는 폴리(테트라히드로푸란), 및 또한 그의 혼합물이다.
- [0028] 예비중합체 제조를 위하여 아민을 사용하는 것도 마찬가지로 가능하다. 적합한 예는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 디아미노시클로헥산, 디아미노벤젠, 디아미노비스페닐, 이관능성 폴리아민, 예를 들어 제파민(Jeffamine)<sup>®</sup>, 10,000 g/mol까지의 수평균 물질량을 갖는 아민-종결 중합체, 또는 그의 서로간의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0029] 뷰렛기-함유 예비중합체의 제조를 위하여, 과량의 이소시아네이트를 아민과 반응시켜 뷰렛기를 형성한다. 이 경우에 상기 디-, 트리- 및 폴리이소시아네이트와의 반응에 적합한 아민은 상기 유형의 모든 올리고머성 또는 중합체성 1급 또는 2급, 이관능성 아민이다.
- [0030] 우레탄화를 위하여, 이소시아네이트를 알콜과 화학량론적 양으로 반응시켜 우레탄기를 형성한다. 이 경우에 상기 디-, 트리- 및 폴리이소시아네이트와의 반응에 적합한 알콜은 상기 유형의 모든 올리고머성 또는 중합체성 1급 또는 2급, 이관능성 알콜이다. 우레탄 예비중합체의 문맥에서, 이들은 바람직하게는 에탄디올, 디-, 트리-, 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 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, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드, 기타 1-알켄 옥시드의 블록 중합체 및/또는 공중합체, 폴리(THF), 폴리에스테르 폴리올 및 폴리아크릴레이트 폴리올 (10,000 g/mol까지의 수평균 물 질량을 가짐), 또는 그의 서로간의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0031] 알로파네이트화를 위하여, 이소시아네이트를 먼저 알콜과 화학량론적 비로 반응시켜 우레탄을 생성하고, 이어서 이를 추가의 이소시아네이트와 반응시켜 알로파네이트를 형성한다. 이 경우에 우레탄 생성을 위한 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트와의 반응에 적합한 알콜은 상기 모든 올리고머성 또는 중합체성 1급 또는 2급 이관능성 알콜이다. 알로파네이트의 생성을 위한 추가의 반응을 위하여, 단량체 디- 또는 트리이소시아네이트 HDI, TMDI 및 TIN을 첨가하는 것이 바람직하다. 알로파네이트 형성을 위한 바람직한 이소시아네이트-반응성 화

합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 지방족 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올 유형의 고급 폴리올이다.

[0032] 바람직한 예비중합체는 수평균 물질량이 200 내지 10,000 g/mol인 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물 및 올리고머 또는 중합체 이소시아네이트-반응성 화합물로부터 형성된 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛이고, 특히 바람직하게는 수평균 물질량이 500 내지 8500 g/mol인 지방족 이소시아네이트-관능성 화합물 및 올리고머 또는 중합체 폴리올 또는 폴리아민으로부터 형성된 우레탄, 알로파네이트 또는 뷰렛이고, 특히 바람직하게는 수평균 물질량이 1000 내지 8200 g/mol인 HDI 또는 TMDI 및 이관능성 폴리에테르 폴리올로부터 형성된 알로파네이트이다.

[0033] 상기 예비중합체는 바람직하게는 유리 단량체 이소시아네이트의 잔류 함량이 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만이다.

[0034] 이소시아네이트 성분은 상기 예비중합체 이외에 추가의 이소시아네이트 성분의 부분을 함유할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이러한 목적에 유용한 것은 사용된 방향족, 아르지방향족, 지방족 및 지환족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트이다. 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것 역시 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 그의 혼합물 (임의의 바람직한 이성질체 함량을 가짐), 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 이미노옥사디아지디온 구조를 갖는 그의 유도체 및 그의 혼합물이다. 적합한 방법에 의해 과량의 디이소시아네이트를 제거한 올리고머화 및/또는 유도체화 디이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 대이소시아네이트 기재의 폴리이소시아네이트가 바람직하다. HDI의 올리고머 이소시아누레이드, 우레트디온 및 이미노옥사디아지디온 및 그의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0035] 임의로는, 이소시아네이트 성분 A)가, 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응한 이소시아네이트의 부분을 함유하는 것이 또한 가능하다. 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물로서,  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 및 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및 디시클로펜타니에닐 단위를 함유하며 이소시아네이트에 대하여 반응성을 갖는 하나 이상의 기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 이는 더욱 바람직하게는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 유용한 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), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 다가 알콜의 히드록시-관능성 모노-, 디- 또는 테트라(메트)아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에톡실화, 프로폭실화 또는 알콕실화 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 화합물 또는 그의 공업적 혼합물을 포함한다. 또한, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성 올리고머 또는 중합체 불포화 화합물이 단독으로 또는 상기 단량체 화합물과의 조합으로 적절하다. 이소시아네이트-반응성 에틸렌계 불포화 화합물과 부분적으로 반응한 이소시아네이트의 비율은 이소시아네이트 성분 A를 기준으로 하여 0 내지 99%, 바람직하게는 0 내지 50%, 더욱 바람직하게는 0 내지 25%, 가장 바람직하게는 0 내지 15%이다.

[0036] 임의로는, 상기 이소시아네이트 성분 A)가, 코팅 기술에서 당업자에게 공지된 차단제와 완전히 또는 부분적으로 반응하는 이소시아네이트를 일부 또는 전부 함유하는 것이 또한 가능하다. 차단제의 예는 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어, 부타논 옥심, 디소프로필아민, 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 이들 차단제의 임의의 바람직한 혼합물을 포함한다.

[0037] 성분 B)로서, 분자당 평균 1.5개 이상의 이소시아네이트-반응성 기를 갖는 모든 다관능성, 이소시아네이트-반응

성 화합물을 사용하는 것이 원칙적으로 가능하다.

- [0038] 본 발명의 문맥에서 이소시아네이트-반응성 기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 티오 기이고, 히드록실 화합물이 특히 바람직하다.
- [0039] 적합한 다관능성, 이소시아네이트-반응성 화합물은, 예를 들어, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리 카르보네이트 폴리올, 폴리(메트)아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리우레탄 폴리올이다.
- [0040] 적합한 폴리에스테르 폴리올은, 예를 들어, OH 관능기가 2 이상인 다가 알콜과 지방족, 지환족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물로부터 공지된 방식으로 수득되는 선형 폴리에스테르 디올 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올이다.
- [0041] 상기 디- 또는 폴리카르복실산 또는 무수물의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드로프 탈산, 핵사히드로프탈산 또는 트리멜리트산 및 산 무수물, 예컨대 o-프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 또는 숙신산 무수물, 또는 그의 서로간의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0042] 상기 적합한 알콜의 예는 에탄디올, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 및 테트 라프로필렌 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, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 그의 서로간의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0043] 폴리에스테르 폴리올은 또한 천연 원료, 예컨대 피마자유를 기재로 하는 것일 수도 있다. 또한, 폴리에스테르 폴리올은 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 할 수 있으며, 이는 바람직하게는 히드록시 관능성 화합물, 예컨대 OH 관능기가 2 이상인 다가 알콜 (예를 들어, 상기 언급된 유형)로의 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤, ε-카프로락톤 및/또는 메틸-ε-카프로락톤의 부가에 의해 수득가능하다.
- [0044] 이러한 폴리에스테르 폴리올은 바람직하게는 수평균 물질량이 400 내지 8000 g/몰, 더욱 바람직하게는 500 내지 4000 g/몰이다. 그의 OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 3.5, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 3.0이다.
- [0045] 적합한 폴리카르보네이트 폴리올은 그 자체가 공지된 방식으로 유기 카르보네이트 또는 포스젠을 디올 또는 디 올 혼합물과 반응시킴으로써 수득가능하다.
- [0046] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0047] 적합한 디올 또는 혼합물은 폴리에스테르 분질의 문맥에서 언급된, OH 관능기가 2 이상인 다가 알콜, 바람직하 게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸펜탄디올을 포함하거나, 또는 폴리에스테르 폴리올이 폴리카르 보네이트 폴리올로 전환될 수도 있다.
- [0048] 이러한 폴리카르보네이트 폴리올은 바람직하게는 수평균 물질량이 400 내지 4000 g/몰, 더욱 바람직하게는 500 내지 2400 g/몰이다. 이들 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3.2, 더욱 바람직하게는 1.9 내지 3.0 이다.
- [0049] 적합한 폴리에테르 폴리올은 OH- 또는 NH-관능성 출발 분자로의 중부가 생성물이며, 상기 생성물은 임의로는 블 록 구조를 갖는다.
- [0050] 적합한 시클릭 에테르는, 예를 들어, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸 렌 옥시드, 에피클로로히드린 및 그의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0051] 폴리에스테르 폴리올과 관련하여 언급된, OH 관능기가 2 이상인 다가 알콜 및 또한 1급 또는 2급 아민 및 아미 노 알콜이 출발제로서 사용될 수 있다.
- [0052] 이러한 폴리에테르 폴리올은 바람직하게는 수평균 물질량이 250 내지 10,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 500 내지 8500 g/몰, 가장 바람직하게는 600 내지 4500 g/몰이다. OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 4.0, 더욱 바람직 하게는 1.8 내지 3.0이다.
- [0053] 또한, 다관능성 이소시아네이트-반응성 화합물로서, 저분자량, 즉 500 g/몰 미만의 분자량을 가지며 단쇄, 즉 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 아르지지방족 또는 지환족 디-, 트리- 또는 다관능성 알콜이 또한 성 분 B)의 구성성분으로서 적합하다.

- [0054] 그 예로는 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, 위치 이성질체 디에틸옥탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-hex산디올, 1,2- 및 1,4-시클로hex산디올, 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로hex실)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 2,2-디메틸-3-히드록시프로피오네이트를 들 수 있다. 적합한 트리올의 예로는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이 있다. 적합한 고도-관능성 알콜은 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 또는 소르비톨이다.
- [0055] 바람직한 성분 B)는 폴리에테르 폴리올이며, 랜덤 또는 블록 공중합체 형태의 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 그의 조합물, 및 또한 단량체 단위로서 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥사이드 또는 ε-카프로락톤을 부가적으로 함유하는, 프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드로부터 형성된 블록 공중합체, 및 또한 그의 혼합물이고, 이들은 OH 관능가가 1.5 내지 6이고, 수평균 물질량이 200 내지 18,000 g/몰이고, 더욱 바람직하게는 OH 관능가가 1.8 내지 4.0이고, 수평균 물질량이 600 내지 8000 g/몰이고, 가장 바람직하게는 OH 관능가가 1.9 내지 3.1이고, 수평균 물질량이 650 내지 4500 g/몰이다.
- [0056] C)에서 사용하기에 바람직한 화합물은 굴절률이 1.55 초과, 더욱 바람직하게는 1.58 초과이다.
- [0057] 성분 C)에는, α,β-불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레에이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 및 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하는 화합물, 및 또한 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 올레핀, 예를 들어 1-옥텐 및/또는 1-데센, 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산 및 아크릴산과 같은 화합물들이 사용될 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0058] 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 일반적으로 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르라고 지칭된다. 사용될 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는, 사용될 수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트만을 정선하여 언급하자면, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, hex실 아크릴레이트, hex실 메타크릴레이트, 2-에틸hex실 아크릴레이트, 2-에틸hex실 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-트리로모페닐 아크릴레이트, 2,4,6-트리로모페닐 메타크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 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-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일]디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 그의 에톡실화 유사체 화합물, N-카르바졸릴 아크릴레이트가 있다.
- [0059] 물론, 우레탄 아크릴레이트 역시 성분 C)로서 사용될 수 있다. 우레탄 아크릴레이트는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 기를 가지며, 추가적으로 하나 이상의 우레탄 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 화합물은 히드록시 관능성 아크릴산 에스테르를 이소시아네이트-관능성 화합물과 반응시켜 수득할 수 있다는 것이 공지되어 있다.
- [0060] 이와 같은 목적으로 사용될 수 있는 이소시아네이트의 예로는 방향족, 아르지방족, 지방족 및 지환족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 있다. 상기 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것 역시 가능하다. 적합한 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, hex사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸hex사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로hex실)메탄 및 그의 혼합물 (임의의 바람직한 이성질체 함량을 가짐), 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로hex실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로hex산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네

이트, 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-이소시아네이토페닐) 티오포스페이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아나이드, 알로파네이트, 뷰렛, 옥사디아진트리온, 우레트디온 또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 그의 유도체 및 그의 혼합물이다. 방향족 또는 아르지방향족 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

[0061] 우레탄 아크릴레이트의 제조에 유용한 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(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 톤<sup>®</sup> M100 (다우, 독일 슈발바흐), 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 그의 공업적 혼합물을 포함한다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 단독으로 또는 상기한 단량체 화합물과 조합된 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 기를 함유하는 이소시아네이트-반응성의 올리고머 또는 중합체 불포화 화합물이 적합하다. 히드록실기를 함유하며 20 내지 300 mg KOH/g의 OH 함량을 갖는, 그 자체가 공지되어 있는 에폭시 (메트)아크릴레이트, 또는 히드록실기를 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 그의 서로간의 혼합물, 및 히드록실기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와의 혼합물, 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물, 또는 히드록실기를 함유하는 불포화 폴리에스테르와 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트와의 혼합물을 사용하는 것 역시 가능하다. 히드록실기를 함유하며 한정된 히드록시 관능가를 갖는 에폭시 아크릴레이트가 바람직하다. 히드록실기를 함유하는 에폭시(메트)아크릴레이트는 특히 단량체, 올리고머 또는 중합체 비스페놀 A, 비스페놀 F, 헥산디올 및/또는 부탄디올의 에폭시드 (글리시딜 화합물), 또는 그의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 유도체와 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 반응 생성물을 기재로 한다. 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 글리시딜 (메트)아크릴레이트의 공지된 반응으로부터 수득될 수 있는, 한정된 관능가를 갖는 에폭시 아크릴레이트가 또한 바람직하다.

[0062] 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 및/또는 우레탄 (메트)아크릴레이트, 특히 바람직하게는 하나 이상의 방향족 구조 단위를 가지는 (메트)아크릴레이트 및/또는 우레탄 (메트)아크릴레이트가 사용된다.

[0063] 성분 C)로서 사용되는 특히 바람직한 화합물은 방향족 이소시아네이트 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 옥사이드 모노(메트)아크릴레이트 및 폴리(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트를 기재로 하는 우레탄 아크릴레이트 및 우레탄 메타크릴레이트이다.

[0064] 매우 특히 바람직한 실시양태에서는, 사용된 성분 C)가 방향족 트리이소시아네이트 (가장 바람직하게는 트리스(4-페닐이소시아네이토) 티오포스페이트, 또는 톨릴렌 디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트의 삼량체)와 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와의 부가 생성물을 포함한다. 추가의 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 사용된 성분 C)는 3-티오메틸페닐 이소시아네이트와 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트와의 부가 생성물을 포함한다.

[0065] 비닐방향족의 예로는 스티렌, 스티렌의 할로젠화 유도체, 예를 들어 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, p-(클로로메틸)스티렌, p-(브로모메틸)스티렌 또는 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 2-비닐안트라센, 9-비닐안트라센, 9-비닐카르바졸 또는 이관능성 화합물 예컨대 디비닐벤젠이 있다.

[0066] 성분 D)의 적합한 화합물은, 예를 들어, 문헌 ["Methoden der organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl), 4th edition, Volume XIV/1, page 433 et seq., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961]에 기재된 바와 같은, 예를 들어, 억제제 및 향산화제이다. 적합한 부류의 물질은, 예를 들어, 페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 크레졸, 히드로퀴논, 벤질 알콜, 예를 들어 벤즈히드롤, 및 임의로 또한 퀴논, 예를 들어 2,5-디-tert-부틸퀴논, 및 임의로 또한 방향족 아민 예컨대 디소프로필아민 또는 페노티아진

이 있다.

- [0067] 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 페노티아진, p-메톡시페놀, 2-메톡시-p-히드로퀴논 및 벤즈히드롤이 바람직하다.
- [0068] 사용된 성분 E)는 하나 이상의 광개시제를 포함한다. 이들은 화학 복사선에 의해 활성화될 수 있으며, 상용하는 중합성 기의 중합을 개시하는 전형적 개시제이다. 광개시제는 자체로서 잘 공지된, 시판 유통되고 있는 화합물이며, 단분자 (유형 I) 개시제와 이분자 (유형 II) 개시제로 분류된다. 또한, 화학적 속성에 따라서, 이러한 개시제들은 유리 라디칼, 음이온성 (또는), 양이온성 (또는 혼합된) 형태의 상기 중합을 위하여 사용된다.
- [0069] 유리 라디칼 광중합을 위한 (유형 I) 시스템은, 예를 들어 3급 아민과 조합된 방향족 케톤 화합물, 예를 들어 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미힐러(Michler's) 케톤), 안트론 및 할로겐화 벤조페논 또는 상기 유형의 혼합물이다. 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스파인 옥시드, 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스파인 옥시드, 비스아실로포스파인 옥시드, 페닐글리옥실 에스테르, 캄포르퀴논, 알파-아미노알킬페논, 알파,알파-디알콕시아세토페논, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심) 및 알파-히드록시알킬페논과 같은 (유형 II) 개시제가 더욱 적합하다. EP-A 0223587에 기술되어 있으며, 암모늄 아틸보레이트와 하나 이상의 염료의 혼합물로 이루어진 광개시제 시스템 역시 광개시제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라부틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트가 암모늄 아틸보레이트로서 적합하다. 적합한 염료는, 예를 들어 뉴 메틸렌 블루, 티오닌, 베이직 옐로우, 염화 피나시놀, 로다민 6G, 갈로시아닌, 에틸 바이올렛, 빅토리아 블루 R, 셀레스틴 블루, 퀴날딘 레드, 크리스탈 바이올렛, 브릴리안트 그린, 아스트라존 오렌지 G, 다로우 레드, 피로닌 Y, 베이직 레드 29, 피릴륨 I, 시아닌 및 메틸렌 블루, 아주레 A이다 (문헌 [Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998]).
- [0070] 음이온 중합에 사용되는 광개시제는 일반적으로 (유형 I) 시스템이며, 제1 열의 전이 금속 착물로부터 유래한다. 크롬염, 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 여기서 공지된 광개시제이다. 음이온 중합의 다른 가능성은 크리스탈 바이올렛 류코니트릴 또는 말라키트 그린 류코니트릴과 같은 염료의 사용으로 이루어지며, 이는 광분해성 분해에 의해 시아노아크릴레이트를 중합할 수 있다 (문헌 [Neckers et al., Macromolecules 2000, 33, 7761]). 그러나, 중합체로의 발색단의 이러한 도입은, 이를 통해 생성되는 중합체가 착색되도록 한다.
- [0071] 양이온 중합에 사용되는 광개시제에는 실질적으로 하기 3개의 종류가 포함된다: 아릴디아조늄염, 오늄염 (본원에서는 특히: 요오도늄, 술포늄 및 셀레노늄 염) 및 유기금속 화합물. 수소 공여체 존재 및 부재 하 모두에서의 조사시, 페닐디아조늄염은 중합을 개시하는 양이온을 생성시킬 수 있다. 전체 시스템의 효율은 디아조늄 화합물에 사용되는 상대이온의 특성에 의해 결정된다. 본원에서는 상대적으로 비반응성이지만, 매우 고가인 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>가 바람직하다. 박막을 코팅하는데에 사용하기에는, 이러한 화합물들이 일반적으로 매우 적합하지는 않은데, 표면 품질이 광에 대한 노출 후 방출되는 질소에 의해 감소되기 때문이다 (핀홀) (문헌 [Li et al., Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84, 139]). 매우 광범위하게 사용되며 또한 다양한 형태로 시중에서 구입가능한 것은 오늄염, 특히 술포늄 및 요오도늄 염이다. 이들 화합물의 광화학에 대해서는 오랫동안 연구되어 왔다. 요오도늄염은 먼저 여기 후 균질분해성으로 분해됨으로써 수소 분리에 의해 안정화되는 유리 라디칼 및 유리 라디칼 양이온을 생성시키고 양성자를 방출한 다음, 양이온 중합을 개시한다 (문헌 [Dektar et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 639; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838]). 이와 같은 기작은 요오도늄염을 유리 라디칼 광중합용으로도 사용할 수 있게 한다. 이 문맥에서, 상대이온의 선택이 매우 중요한데, 매우 고가인 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 또는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>가 마찬가지로 바람직하다. 아니면, 이와 같은 구조의 종류에서는 방향족 치환의 선택이 상당히 비제한적이어서, 실질적으로 적합한 합성용 출발 빌딩 유닛의 이용성에 의해 결정된다. 상기 술포늄염은 노리쉬(Norrish) (II)에 따라 분해되는 화합물이다 (문헌 [Crivello et al., Macromolecules, 2000, 33, 825]). 술포늄염의 경우 역시, 상대이온의 선택이 매우 중요한데, 그것은 실질적으로 중합체의 경화 속도에서 드러난다. 최선의 결과는 일반적으로 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> 염에서 성취된다. 요오도늄 및 술포늄염의 고유 흡수가 < 300 nm이기 때문에, 이러한 화합물들은 근 UV 또는 단-파장 가시광에 의해 광중합에 대하여 적절하게 민감화되어야 한다. 이것은, 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])와 같이 상대적으로 고도의 흡수성을 가지는 방향족을 사용함으로써 달성된다.

- [0072] 이러한 화합물들의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 경화에 사용되는 복사선 공급원에 따라, 광개시제의 유형 및 농도는 당업자에게 공지되어 있는 방식으로 조정되어야 한다. 광중합과 관련하여 상기 언급된 조정은, 당업자라면, 성분들 및 각각의 경우 이용가능한 형성 성분, 특히 바람직한 형성 성분의 하기-언급되는 양의 범위 내에서 일상적인 실험의 형태로 용이하게 가능하다.
- [0073] 바람직한 광개시제 E)는 테트라부틸암모늄 테트라헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 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, 브릴리안트 그린, 크리스탈 바이올렛, 에틸 바이올렛 및 티오닌과의 혼합물이다.
- [0074] 성분 F)의 화합물로서, 하나 이상의 촉매를 사용하는 것이 임의로 가능하다. 이들은 우레탄 형성을 가속화하기 위한 촉매이다. 이러한 목적을 위한 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-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이다.
- [0075] 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]-스탄난, 디메틸주석 디카르복실레이트, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이 바람직하다.
- [0076] 물론, 추가의 첨가제 G)가 임의로 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 코팅 기술 분야의 통상적인 첨가제, 예컨대 용매, 가소제, 균전제 또는 접착 촉진제일 수 있다. 사용되는 가소제는 바람직하게는 우수한 용해 특성, 낮은 휘발성 및 높은 비점을 가지는 액체이다. 어느 한 유형의 복수의 첨가제들을 동시에 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다. 물론, 여러 유형의 복수의 첨가제들을 사용하는 것도 유리할 수 있다.
- [0077] 전형적 폴리우레탄 조성물은
- [0078] 1 내지 60 중량%의, 본 발명에서 본질적인 성분 A),
- [0079] 5 내지 93.999 중량%의 성분 B),
- [0080] 5 내지 70 중량%의 성분 C),
- [0081] 0.001 내지 10 중량%의 광개시제 E),
- [0082] 0 내지 10 중량%의 유리-라디칼 안정화제 D),
- [0083] 0 내지 4 중량%의 촉매 F),
- [0084] 0 내지 70 중량%의 보조제 및 첨가제 G)
- [0085] 를 포함한다.
- [0086] 본 발명의 폴리우레탄 조성물은 바람직하게는
- [0087] 10 내지 55 중량%의, 본 발명에서 본질적인 성분 A),
- [0088] 15 내지 79.989 중량%의 성분 B),
- [0089] 10 내지 70 중량%의 성분 C),
- [0090] 0.01 내지 7.5 중량%의 광개시제 E),
- [0091] 0.001 내지 2 중량%의 유리-라디칼 안정화제 D),
- [0092] 0 내지 3 중량%의 촉매 F),
- [0093] 0 내지 50 중량%의 보조제 및 첨가제 G)

- [0094] 를 포함한다.
- [0095] 본 발명의 폴리우레탄 조성물은 더욱 바람직하게는
- [0096] 15 내지 50 중량%의, 본 발명에서 본질적인 성분 A),
- [0097] 25 내지 69.489 중량%의 성분 B),
- [0098] 15 내지 50 중량%의 성분 C),
- [0099] 0.5 내지 5 중량%의 광개시제 E),
- [0100] 0.01 내지 0.5 중량%의 유리-라디칼 안정화제 D),
- [0101] 0.001 내지 2 중량%의 촉매 F),
- [0102] 0 내지 35 중량%의 보조제 및 첨가제 G)
- [0103] 를 포함한다.
- [0104] 그러므로 본 발명은 상기 광중합체 제제를 기관 또는 금형에 적용하고 경화시키는, 시각 홀로그래프 기록용 매체의 제조 방법을 추가로 제공한다. 본 발명은 또한 이에 따라 수득가능한 매체를 제공한다.
- [0105] 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 성분 A)를 제외한 본 발명의 폴리우레탄 조성물의 형성 성분을 서로 균질하게 혼합하고, 기관 또는 금형으로의 적용 직전까지 성분 A)를 첨가하지 않는 방식으로 수행한다.
- [0106] 혼합을 위하여, 혼합 기술로부터 당업자에게 그 자체가 공지된 모든 방법들과 장치들, 예를 들어 동적 혼합기와 정적 혼합기 또는 교반 탱크를 사용할 수 있다. 그러나, 사(dead)공간이, 존재하는 경우, 단지 낮은 수준으로 있는 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 혼합하고자 하는 두 성분들을 매우 단시간 내에 매우 격렬한 혼합으로 혼합하는 방법이 바람직하다. 동적 혼합기, 특히 성분들이 혼합기 내에 들어가기 전에는 서로 접촉하지 못하는 동적 혼합기가 이러한 목적에 특히 적합하다.
- [0107] 여기서 온도는 0 내지 100℃, 바람직하게는 10 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 60℃이다.
- [0108] 필요한 경우, 개별 성분들 또는 전체 혼합물을, 예를 들어 1 mbar의 감압 하에서 탈휘발화 처리할 수도 있다. 특히 성분 A)를 첨가한 후 탈휘발화를 수행하는 것이, 수득가능한 매체 내의 잔류 기체에 의한 기포 형성을 방지하는데 바람직하다.
- [0109] 성분 A)의 첨가 이전에, 혼합물을 저장 안정성 중간체로서, 임의로는 수 개월에 걸쳐 보관할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 폴리우레탄 조성물의 성분 A)의 첨가 후에, 투명한 액체 제제가 얻어지며, 이는 그 조성에 따라서 실온에서 수 초 내지 수 시간 이내에 경화한다.
- [0111] 폴리우레탄 조성물의 형성 성분의 비율과 유형 및 반응성을, 성분 A)의 첨가혼합 후 경화가 실온에서 수 분 내지 1 시간 이내에 일어나도록 조정하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 첨가 후 제제를 30 내지 180℃, 바람직하게는 40 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 100℃의 온도로 가열함으로써 경화를 가속한다.
- [0112] 경화 거동에 대한 상기 접근은, 당업자라면, 성분들 및 각각의 경우 선택이 가능한 형성 성분, 특히 바람직한 형성 성분의 상기-언급된 범위 내에서 일상적인 실험의 형태로 용이하게 가능하다.
- [0113] 본 발명의 폴리우레탄 조성물은, 모든 성분들을 완전히 혼합한 직후에, 25℃에서 일반적으로 10 내지 100,000 mPas, 바람직하게는 100 내지 20,000 mPas, 더욱 바람직하게는 200 내지 10,000 mPas, 특히 바람직하게는 500 내지 5,000 mPas의 점도를 가지므로, 무용매 형태에서까지도 매우 우수한 가공 특성을 갖는다. 적합한 용매를 사용한 용액에서는, 25℃에서 10,000 mPas 미만, 바람직하게는 2000 mPas 미만, 특히 바람직하게는 500 mPas 미만의 점도를 얻을 수 있다.
- [0114] 상기 유형의 유리한 폴리우레탄 조성물은 15 g의 양으로 0.004 중량%의 촉매 함량을 사용할 때 25℃에서 4 시간 미만 내에 경화하거나, 0.02 중량%의 촉매 함량을 사용할 때 25℃에서 10 분 미만 내에 경화하는 것으로 입증되었다.
- [0115] 각각의 목적에 대하여 당업자에게 공지된 각각의 모든 통상의 방법들, 예컨대 특히 나이프코팅, 캐스팅, 프린팅, 스크린 인쇄, 분무 또는 잉크젯 인쇄가 기관 또는 금형으로의 적용에 있어서 적합하다는 것을 알아내었다.

- [0116] 그러므로 본 발명은 또한 시각 홀로그램의 기록, 광학 요소의 제조, 이미지, 표시를 위한 본 발명의 매체의 용도 및 본 발명의 폴리우레탄 조성물을 이용한 홀로그램 기록 방법, 및 그로부터 수득가능한 매체 또는 홀로그래피 필름을 제공한다.
- [0117] 적절한 노출 과정에 의하여 전체 가시 범위 및 근 UV 범위 (300-800 nm)에서의 광학적 적용을 위한 홀로그램을 제조를 위해 본 발명의 폴리우레탄 조성물을 사용할 수 있다. 시각 홀로그램은 당업자에게 공지된 방법에 의해 기록될 수 있는 모든 홀로그램, 예컨대 인라인 (케이버(Gabor)) 홀로그램, 비축(off-axis) 홀로그램, 완전 구경 트랜스퍼 홀로그램, 백광 투과 홀로그램 ("무지개 홀로그램"), 데니슈크(Denisyuk) 홀로그램, 비축 반사 홀로그램, 측광(edge-lit) 홀로그램 및 홀로그래피 스테레오그램을 포함하며, 반사 홀로그램, 데니슈크 홀로그램 및 투과 홀로그램이 바람직하다. 렌즈, 거울, 편향 거울, 필터, 확산 스크린, 회절 소자, 광 전도체, 파장가이드, 프로젝션 스크린 및/또는 마스크와 같은 광학 소자가 바람직하다. 종종 이러한 광학 소자들은 홀로그램을 노출 시킨 방법 및 홀로그램이 갖는 규모에 따라서 진동수 선택성을 나타낸다.
- [0118] 또한, 본 발명의 폴리우레탄 조성물은 홀로그래피 이미지 또는 표시, 예를 들어 보안 문서에서의 개인 초상, 생체인식 표시, 또는 일반적으로 광고를 위한 이미지 또는 이미지 구조, 보안 라벨, 상표 보호, 상표 소인화, 라벨, 디자인 요소, 장식, 일러스트레이션, 소장 카드, 이미지 등, 및 디지털 데이터를 나타낼 수 있는 이미지를 비롯한 상기 제품의 조합의 제조에 사용될 수도 있다. 홀로그래피 이미지는 3-차원 이미지의 인상을 줄 수 있으나, 그 이미지를 조명한 각도, 조명에 사용된 광원 (이동식 광원 포함) 등에 따라, 이미지 시퀀스, 단편 영화 또는 수많은 상이한 대상들을 표시할 수도 있다. 이러한 다양한 디자인 가능성으로 인하여, 홀로그램, 특히 체적 홀로그램은 상기 언급된 적용분야에 대한 매력적인 기술적 해결책이다.
- [0119] 실시예:
- [0120] 본 발명의 광중합체를 예시하기 위하여 하기 실시예를 언급하지만, 이를 통해 제한하려는 의도는 없다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량%를 기준으로 한다.
- [0121] 데스모두르(Desmodur)<sup>®</sup> XP 2410은 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 헥산 디이소시아네이트-기재 폴리이소시아네이트이고, 이미노옥사디아지디온의 비율이 30% 이상, NCO 함량: 23.5%이다.
- [0122] 데스모두르<sup>®</sup> XP 2599는 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 아클라임(Acclaim) 4200 상의 헥산 디이소시아네이트의 완전 알로파네이트이고, NCO 함량: 5.6-6.4%이다.
- [0123] 예비중합체 1은 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 아클라임 4200 상의 헥산 디이소시아네이트의 완전 알로파네이트이고, NCO 함량: 3.1%이다.
- [0124] 예비중합체 2는 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 아클라임 2200 상의 TMDI의 완전 알로파네이트이고, NCO 함량: 4.35%이다.
- [0125] 예비중합체 3은 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 헥산 디이소시아네이트 및 아클라임 8200의 완전 알로파네이트이고, NCO 함량: 1.88-1.92%이다.
- [0126] 예비중합체 4는 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 헥산 디이소시아네이트 및 아클라임 2200의 우레탄이고, NCO 함량: 3.2-3.75%이다.
- [0127] 폴리올 1은 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, 테라탄(Terathane)<sup>®</sup> 1000 및 ε-카프로락톤의 블록 공중합체이다.
- [0128] 폴리올 2는 이관능성 폴리(ε-카프로락톤) 폴리올 (수평균 물질량 대략 650 g/mol)이다.
- [0129] 우레탄 아크릴레이트 1은 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 시험 제품으로서, HEA 및 데스모두르<sup>®</sup> RFE 기재의 우레탄 아크릴레이트이다.
- [0130] 폼레즈(Fomrez)<sup>®</sup> UL28: 우레탄화 촉매, 디메틸비스[(1-옥소네오데실)옥시]스탄난, 모멘티브 퍼포먼스 케미컬즈 (Momentive Performance Chemicals, 미국 코네티컷주 윌턴)의 시판 제품 (N-에틸피롤리돈 중 10% 용액으로서 사용됨).

[0131] CGI 909는 2008년에 시바 인크.(Ciba Inc., 스위스 바젤)에 의해 시판된 시험 제품이다.

[0132] 회절 효율 DE 및 굴절률 차이 Δn의 측정:

[0133] 실험 부분에서 제조된 본 발명의 매체 및 비교용 매체를 그의 홀로그래피 특성과 관련하여 도 1에 따른 분석 설정을 통해 시험하였다:

[0134] 도 1: 반사 홀로그래프를 기록하기 위한 λ = 633 nm (He-Ne 레이저)에서의 홀로그래피 매체 시험기 또는 구성: M = 거울, S = 셔터, SF = 공간 필터, CL = 조준 렌즈, λ/2 = λ/2 플레이트, PBS = 편광 감도형 빔 분할기, D = 검출기, I = 조리개, α = 21.8° 및 β = 41.8° 는 샘플 외부 (매체)에서의 가간섭성 빔의 입사 각도임.

[0135] He-Ne 레이저 (방출 파장 633 nm)의 빔을 공간 필터 (SF) 및 조준 렌즈 (CL)를 병용하여 평행하고 균일한 빔으로 전환시켰다. 신호 및 기준 빔의 최종 횡단면을 조리개 (I)에 의해 고정하였다. 조리개 구경은 직경 4 mm이다. 편광 의존형 빔 분할기 (PBS)가 레이저 빔을 2개의 가간섭성인 동등하게 편향된 빔으로 분할한다. λ/2 판들을 통해서, 기준 빔의 전력을 0.5 mW로 조정하고, 신호 빔의 전력을 0.65 mW로 조정하였다. 전력은 샘플을 제거한 상태에서 반도체 검출기 (D)를 사용하여 측정된 것이다. 기준 빔의 입사각 (α)은 21.8° 이고 신호 빔의 입사각 (β)은 41.8° 이다. 샘플 (매체)의 위치에서, 두 개의 중첩하는 빔들의 간섭 장은 광격자 및 샘플 상에 입사하는 두 빔의 각도 이등분선에 수직인 어두운 띠들을 만들어냈다 (반사 홀로그래프). 매체 내 띠 간격은 약 225 nm이었다 (매체의 굴절률을 약 1.49로 가정함).

[0136] 홀로그래프는 다음과 같은 방식으로 매체에 기록하였다:

[0137] 두 셔터 (S)를 모두 노출 시간 t 동안 열었다. 그 후에, 셔터 (S)를 닫고, 매체가 아직 중합되지 않은 기록용 단량체들을 확산시키는데 5 분을 허용하였다. 이제, 기록된 홀로그래프를 다음과 같은 방식으로 판독하였다. 신호 빔의 셔터는 닫힌 상태로 유지하였다. 기준 빔의 셔터를 열었다. 상기 기준빔의 조리개는 < 1 mm의 직경으로 닫았다. 이는, 상기 빔이 항상 매체의 모든 회전 각도 (Ω)에 대하여 사전에 기록된 홀로그래프에 완전히 존재하도록 확보한다. 이어서, 컴퓨터 제어 하에서 턴테이블은 0.05° 의 각도 단계 폭으로 Ω=0° 부터 Ω=20° 까지의 각도 범위를 다루었다. 각각의 각도 단계에서, 차수 0으로 전송된 빔의 전력을 해당하는 검출기 D에 의해서 측정하고, 차수 1로 회절된 빔의 전력을 검출기 D에 의해 측정하였다. 각각의 각도 단계 Ω에서 회절 효율 η는 하기 식에 따른 몫으로서 얻어졌다:

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

[0138] P<sub>D</sub>는 회절된 빔의 검출기에서의 전력이고 P<sub>T</sub>는 전송된 빔의 검출기에서의 전력이다.

[0140] 전술한 방법에 의해서, 브래그 커브 (회절 효율 η를 기록된 홀로그래프의 회전 각도 Ω의 함수로서 설명함)를 측정하고, 컴퓨터에 저장하였다. 또한, 차수 0으로 전송된 강도를 회전 각도 Ω에 대하여 그래프로 나타내고 컴퓨터에 저장하였다.

[0141] 홀로그래프의 최대 회절 효율 (DE= η<sub>max</sub>), 즉, 그의 피크 값을 결정하였다. 이를 위해서, 상기 최대값을 측정하기 위해 회절된 빔의 검출기의 위치를 변경할 필요가 있을 수도 있다.

[0142] 굴절률 차이 Δn과 광중합체 층의 두께 d를 위에서 측정된 브래그 커브 및 각도의 함수로서의 전송 강도 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. 이 방법을 이하에 설명하였다.

[0143] 코겔닉(Kogelnik)에 의하면, 반사 홀로그래프의 브래그 커브 η(Ω)에 대하여 하기 식이 성립된다:

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

[0144] (상기 식에서,

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

[0146]

[0147]

상기 식에서,  $\phi$ 는 격자 두께이고,  $\chi$ 는 디튜닝 파라미터이고,  $\psi$ 는 기록된 굴절률 격자의 경사각이다.  $\alpha'$ 와  $\beta'$ 는 홀로그래프를 기록하는 동안 매체 내에서 측정된 각도  $\alpha$ 와  $\beta$ 에 상응한다.  $\Delta\theta$ 는 매체 내에서 측정된 디튜닝 각도, 즉, 각도  $\alpha'$ 로부터의 편차이다.  $\Delta\Omega$ 는 매체 외부에서 측정된 디튜닝 각도, 즉, 각도  $\alpha$ 로부터의 편차이다.  $n$ 은 광중합체의 평균 굴절률이고, 1.504로 설정되었다.

[0148]

따라서,  $\chi=0$ , 즉,  $\Delta\Omega=0$ 에 대하여 최대 회절 효율 ( $DE = n_{\max}$ )은 하기 식과 같이 얻어진다:

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

[0149]

[0150]

회절 효율의 측정 데이터, 이론적인 브래그 커브 및 전송 강도를, 도 2에 도시된 바와 같이, 센터링된 회전 각도  $\Omega - \alpha$  이동에 대하여 그래프로 나타내었다. 광중합하는 동안 기하학적 수축 및 평균 굴절률의 변화에 기인하여, DE를 측정할 각도가  $\alpha$ 로부터 달라지기 때문에, x 축을 이러한 이동 주위로 센터링시킨다. 각도 이동은 일반적으로  $0^\circ$  내지  $2^\circ$  이다.

[0151]

DE는 공지되어 있기 때문에, 코켈닉에 의하면 이론적인 브래그 커브의 형태는 광중합체 층의 두께  $d$ 에 의해서만 결정된다. 이어서,  $\Delta n$ 을 주어진 두께  $d$ 에 대한 DE를 통해서 보정함으로써, DE의 측정치와 이론치가 항상 일치하게 한다. 이제 이론적인 브래그 커브의 최초 2차 최소값의 각도 위치가 전송된 강도의 최초 2차 최대값의 각도 위치와 일치하고, 그리고 이론적인 브래그 커브에 대한 반치 전폭 (FWHM)이 전송 강도와 추가로 일치할 때까지  $d$ 를 조정한다.

[0152]

$\Omega$  스캔에 의한 재구성시 반사 홀로그래프의 방향은 또한 회전하지만, 회절광에 대한 검출기는 한정된 각도 범위만을 검출할 수 있기 때문에, 광폭 홀로그래프 (작은  $d$ )의 브래그 커브는  $\Omega$  스캔에서 완전히 검출되지 않으며, 대신 검출기를 적합하게 위치시키면 중앙 영역만이 검출된다. 그러므로, 브래그 커브와 상보되는 전송 강도의 형태는 층 두께  $d$ 를 조정하는 데에도 사용한다.

[0153]

도 2: 디튜닝 각도  $\Delta\Omega$ 에 대하여 측정된 회절 효율 (채워진 원) 및 전송된 전력 (검정색 실선)의, 코켈닉에 따른 브래그 커브  $n$  (점선)를 도시한 그래프. 광중합하는 동안 기하학적 수축 및 평균 굴절률에서의 변화에 기인하여, DE를 측정할 각도가  $\alpha$ 로부터 달라지기 때문에, x 축을 이러한 이동 주위로 센터링시킨다. 각도 이동은 일반적으로  $0^\circ$  내지  $2^\circ$  이다.

[0154]

제작시에, 홀로그래프를 기록하는 동안 DE가 포화값에 도달하는 입사 레이저 빔의 평균 에너지 용량을 결정하기 위해서, 이러한 절차를 상이한 노출 시간  $t$  동안 상이한 매체 상에서 수회 반복할 수 있었다. 평균 에너지 용량  $E$ 는 하기 식에 따라서 얻어진다:

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

[0155]

사용된 각도  $\alpha$ 와  $\beta$ 에서 매체에서 동일한 전력 밀도를 얻을 수 있도록 빔 성분들의 전력을 조정하였다.

[0157]

폴리올 1의 제조:

[0158]

1 l 플라스크에 0.18 g의 주석 옥토에이트, 374.8 g의  $\epsilon$ -카프로락톤 및 374.8 g의 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르 폴리올 (500 g/mol의 OH 당량)을 처음에 충전하고, 이를  $120^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 고체 함량 (비휘발

성 구성성분의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 이후 냉각시켜 생성물을 왁스 질 고체로서 수득하였다.

[0159] 우레탄 아크릴레이트 1의 제조:

[0160] 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 0.1 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 0.05 g의 디부틸주석 디라우레이트 (데스모라피드(Desmorapid) Z, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)) 및 213.07 g의, 에틸 아세테이트 중 트리스(p-이소시아네이트페닐) 티오포스페이트의 27% 용액 (데스모두르® RFE, 바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠)의 제품)을 처음에 충전하고, 이를 60°C로 가열하였다. 후속적으로, 42.37 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 적가하고, 이소시아네이트 함량이 0.1% 미만으로 떨어질 때까지 혼합물을 60°C에서 계속 유지하였다. 이후, 냉각시키고, 감압 하에 에틸 아세테이트의 제거를 완료하였다. 생성물을 부분적 결정질 고체로서 수득하였다.

[0161] 예비중합체 1의 제조:

[0162] 둥근 바닥 플라스크에 378.0 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)를 교반하면서 초기에 충전하고, N<sub>2</sub>를 분사하고, 0.019 g의 이소프탈로일 클로라이드를 첨가하였다. 혼합물을 100°C로 가열하고, 576.36 g의 아클라임 4200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol)을 3 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 18.5% NCO의 NCO 값이 얻어질 때까지 교반한 후, 90°C로 냉각시키고, 0.076 g의 아연 비스-2-에틸헥사노에이트를 첨가하였다. 이론적 목표 NCO 값에 도달될 때까지 (17.2% NCO), 혼합물을 교반하였다. 이어서 실온으로 냉각시키고 0.095 g의 이소프탈로일 클로라이드를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이어서 박막 증발기를 이용하여 140°C에서 증류에 의해 과량의 HDI를 제거하였다 (잔류 HDI < 0.03%). 생성물을 황색 액체로서 수득하였다.

[0163] 예비중합체 2의 제조:

[0164] 둥근 바닥 플라스크에 236.25 g의 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI)를 교반하면서 초기에 충전하고, N<sub>2</sub>를 분사하고, 0.008 g의 이소프탈로일 클로라이드를 첨가하였다. 혼합물을 100°C로 가열하고, 167.67 g의 아클라임 2200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 2000 g/mol)을 3 시간에 걸쳐 첨가하였다. 21.8% NCO의 NCO 값이 도달될 때까지 혼합물을 교반하고, 이어서 90°C로 냉각시키고, 0.077 g의 아연 비스-2-에틸헥사노에이트를 첨가하였다. 이론적 목표 NCO 값에 도달될 때까지 (20.3% NCO), 혼합물을 교반하였다. 이어서 실온으로 냉각시켜 반응을 정지시켰다. 이어서 박막 증발기를 이용하여 140°C에서 증류에 의해 과량의 HDI를 제거하였다 (잔류 TMDI < 0.12%). 생성물을 무색 액체로서 수득하였다.

[0165] 예비중합체 3의 제조:

[0166] 400 g의 HDI (헥사메틸렌 디이소시아네이트) 및 0.06 g의 아연 옥토에이트를 처음에 교반하면서 4 l 4구 플라스크에 110°C에서 충전하였다. 1.5 시간 내에, 수평균 물질량 8000 g/mol의 이관능성 폴리프로필렌 글리콜 1570 g을 115°C의 온도가 유지되도록 하면서 첨가하였다. 동일한 온도에서 추가의 2 시간 후, 0.06 g의 디부틸 포스페이트를 첨가하고, 이어서 혼합물을 75°C로 냉각시켰다. 이 온도에서, 혼합물을 여과하였다. 이어서 700 g의 HDI (헥사메틸렌 디이소시아네이트) 및 0.5 g의 벤조일 클로라이드를 첨가하였다. 후속적으로, 박막 증류에 의해 130°C 및 0.1 torr에서 과량의 HDI를 증류 제거하였다. 생성된 예비중합체는 NCO 함량이 1.92%이었고, 점도가 대략 8000 mPas (25°C)이었다.

[0167] 예비중합체 4의 제조:

[0168] 1300 g의 HDI (헥사메틸렌 디이소시아네이트), 1.3 g의 벤조일 클로라이드 및 1.3 g의 메틸 파라-톨루엔술포네이트를 처음에 4 l 4구 플라스크에 교반하면서 충전하였다. 3 시간 내에, 수평균 분자량이 2000 g/mol인 이관능성 폴리프로필렌 글리콜 폴리에테르 1456 g을 80°C에서 첨가하고, 혼합물을 동일한 온도에서 추가의 1 시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 박막 증류에 의해 130°C 및 0.1 torr에서 과량의 HDI를 증류 제거하였다. 생성된 예비중합체는 NCO 함량이 3.23%이었고, 점도가 1650 mPas (25°C)이었다.

[0169] 홀로그래피 매체의 제조를 위하여, 성분 C, 성분 D (이미 성분 C에 미리 용해시킬 수 있음) 및 임의로 성분 G를 성분 B 중에, 임의로는 60°C에서, 용해시키고, 이어서 크기 20 μm의 유리 비드 (예를 들어 화이트하우스 사이언티픽 엘티디(Whitehouse Scientific Ltd, 영국 체스터 워버톤 CH3 7PB)를 첨가하고, 혼합물을 철저히 혼합하였다. 이어서, 암실에서 또는 적합한 조명 하에, 성분 E를 순수한 형태로 또는 NEP 중 희석 용액 형태로 칭량하고, 혼합물을 다시 1 분 동안 혼합하였다. 임의로, 혼합물을 건조 캐비닛에서 60°C로 최대 10 분 동안 가

열하였다. 이어서 성분 A를 첨가하고, 혼합물을 다시 1 분 동안 혼합하였다. 이어서, 성분 F의 용액을 첨가하고, 혼합물을 다시 1 분 동안 혼합하였다. 생성된 혼합물을 < 1 mbar에서 최대 30 초 동안 교반하면서 탈휘발 화처리한 후, 50 x 75 mm의 유리 기관 상에 분배하고, 각각을 추가의 유리 기관으로 덮었다. PU 제제를 15 kg 중량 하에 수 시간에 걸쳐 (통상 밤새) 경화시켰다. 매체 중 일부를 불투명한 포장 내에서 60°C에서 또 다른 2 시간 동안 후경화시켰다. 사용된 유리구의 직경으로 인하여 광중합체 층의 두께 d는 20 μm였다. 상이한 초기 점도 및 상이한 경화 속도의 매트릭스를 갖는 상이한 제제는 항상 동일한 층 두께 d의 광중합체 층을 이루지는 않으므로, 기록된 홀로그래프 특성을 이용하여 각 샘플에 대하여 d를 별도로 측정하였다.

[0170] 비교예 1 (매체):

[0171] 상기된 바와 같이 제조된, 8.89 g의 폴리올 1 (성분 B)을 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60°C에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30°C로 냉각시키고, 1.647 g의 테스모두르® XP 2410 (성분 A에 대한 비교)을 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.009 g의 폼레즈 UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기관에 적용하고, 이를 제2 유리 기관으로 덮었다 (스페이서를 통해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0101.

[0172] 비교예 2 (매체):

[0173] 6.117 g의 폴리올 2 (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60°C에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30°C로 냉각시키고, 4.418 g의 베이텍(Baytec)® WE 180 (성분 A에 대한 비교)을 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.030 g의 폼레즈® UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기관에 적용하고, 이를 제2 유리 기관으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0063.

[0174] 실시예 1 (매체):

[0175] 7.743 g의 아클라임® 4200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60°C에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30°C로 냉각시키고, 2.792 g의 테스모두르® XP 2599 (성분 A)를 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0245 g의 폼레즈® UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기관에 적용하고, 이를 제2 유리 기관으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0158.

[0176] 실시예 2 (매체):

[0177] 5.63 g의 폴리에테르 L 5050 (984.2 g/mol 당량의, 에틸렌 옥시드 성분이 총 50 중량%인 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드로부터 형성된 이관능성 코폴리에테르) (성분 B)을 4.50 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60°C에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30°C로 냉각시키고, 4.154 g의 테스모두르® XP 2599 (성분 A)를 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0323 g의 폼레즈® UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기관에 적용하고, 이를 제2 유리 기관으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0142.

[0178] 실시예 3 (매체):

[0179] 7.554 g의 아클라임® 4220 N (에틸렌 옥시드-캡핑된 폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60°C에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로,

로, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 2.983 g의 테스모두르<sup>®</sup> XP 2599 (성분 A)를 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0071 g의 폼레즈<sup>®</sup> UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기판에 적용하고, 이를 제2 유리 기판으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0141.

[0180] 실시예 4 (매체):

[0181] 6.128 g의 아클라임<sup>®</sup> 4200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60℃에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 4.408 g의 예비중합체 1 (성분 A)을 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0150 g의 폼레즈<sup>®</sup> UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기판에 적용하고, 이를 제2 유리 기판으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0147.

[0182] 실시예 5 (매체):

[0183] 6.965 g의 아클라임<sup>®</sup> 4200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60℃에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 3.570 g의 예비중합체 2 (성분 A)를 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0293 g의 폼레즈<sup>®</sup> UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기판에 적용하고, 이를 제2 유리 기판으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0150.

[0184] 실시예 6 (매체):

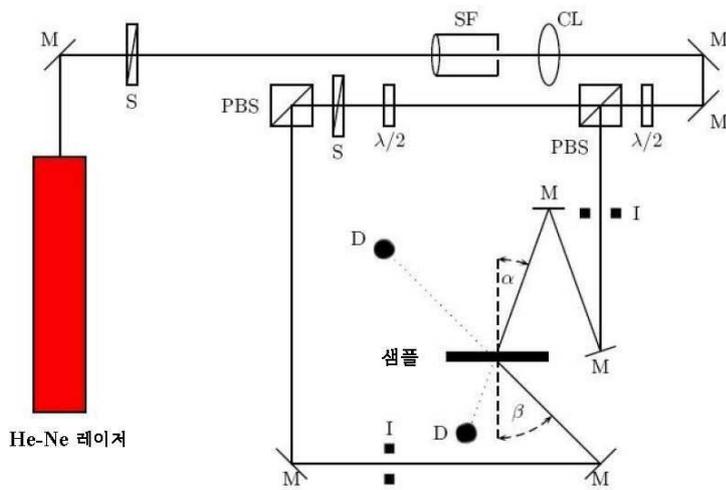
[0185] 4.819 g의 아클라임<sup>®</sup> 4200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 4000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60℃에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 5.716 g의 예비중합체 3 (성분 A)을 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.0252 g의 폼레즈<sup>®</sup> UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기판에 적용하고, 이를 제2 유리 기판으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0211.

[0186] 실시예 7 (매체):

[0187] 5.497 g의 아클라임<sup>®</sup> 2200 (폴리프로필렌 옥시드: 수평균 물질량 2000 g/mol) (성분 B)를 3.75 g의 우레탄 아크릴레이트 1 (성분 C), 0.15 g의 CGI 909 및 0.015 g의 뉴 메틸렌 블루 (함께, 성분 E)와 60℃에서 혼합하고, 0.525 g의 N-에틸피롤리돈 (성분 G)을 혼합하여 투명한 용액을 수득하였다. 후속적으로, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 1.783 g의 테스모두르<sup>®</sup> XP 2599 및 3.254 g의 예비중합체 4 (함께, 성분 A)의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 다시 혼합하였다. 최종적으로, 0.030 g의 폼레즈<sup>®</sup> UL 28 (성분 F)을 첨가하고, 혼합물을 다시 잠시 혼합하였다. 생성된 액체 물질을 이어서 유리 기판에 적용하고, 이를 제2 유리 기판으로 덮었다 (스페이서에 의해 20 μm의 거리를 유지시킴). 이 샘플 표본을 실온에서 방치하고, 16 시간에 걸쳐 경화시켰다. 최대 Δn: 0.0168.

도면

도면1



도면2

