

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-526475

(P2018-526475A)

(43) 公表日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/50 (2006.01)</b>	CO8F 2/50	2K008
<b>GO3H 1/02 (2006.01)</b>	GO3H 1/02	4J011
<b>CO8F 2/44 (2006.01)</b>	CO8F 2/44 C	4J026
<b>CO8F 283/00 (2006.01)</b>	CO8F 283/00	
<b>CO9B 23/00 (2006.01)</b>	CO9B 23/00 G	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-565703 (P2017-565703)	(71) 出願人	515266223 コベストロ、ドイチュラント、アクチエン ゲゼルシャフト COVESTRO DEUTSCHLAN D AG ドイツ連邦共和国51373レーパーケー ゼン、カイザー-ビルヘルム アレー、6 O
(86) (22) 出願日	平成28年6月21日 (2016.6.21)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(85) 翻訳文提出日	平成30年1月31日 (2018.1.31)	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/064302	(74) 代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(87) 国際公開番号	W02016/207155		
(87) 国際公開日	平成28年12月29日 (2016.12.29)		
(31) 優先権主張番号	15173234.4		
(32) 優先日	平成27年6月23日 (2015.6.23)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鎖置換されたシアニン色素を含むホログラフィック媒体

(57) 【要約】

本発明は、光重合性成分および鎖置換シアニン色素を含む光開始剤系を含むフォトポリマー組成物に関する。本発明はまた、特許請求されたフォトポリマー組成物を含むフォトポリマー、特許請求されたフォトポリマーを含有するホログラフィック媒体、特許請求されたホログラフィック媒体の使用、および特許請求されたフォトポリマーを用いたホログラフィック媒体の製造方法、ならびにパルスレーザー放射線を用いる対応するホログラフィック媒体の露光に関する。

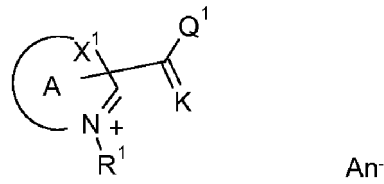
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光重合性成分および光開始剤系を含むフォトポリマー組成物であって、式 ( I ) の鎖置換シアニン色素を含むことを特徴とするフォトポリマー組成物。

## 【化 1】

An<sup>-</sup>

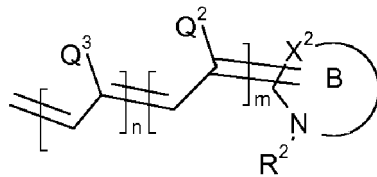
10

( I )

式中、

K は式 ( I I )

## 【化 2】

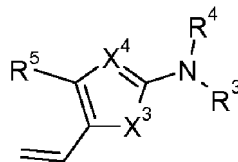


20

( I I )

( I I I )

## 【化 3】

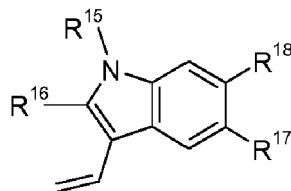


30

( I I I )

または ( I V )

## 【化 4】



40

( I V )

のラジカルであり、

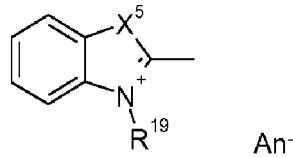
環 A は N および X<sup>1</sup> およびそれらを連結する原子と共に、ならびに環 B は N および X<sup>2</sup> およびそれらを連結する原子と共に、独立して、5員または6員の芳香族または疑似芳香族または部分的に水素化された複素環式の環であって、1~4個のヘテロ原子を含有してもよくおよび/またはベンゾ-もしくはナフト縮合されていてもよくおよび/または C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>-アルケニル、C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>-シクロアルキルまたは C<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>-アラルキル、アリール、フッ素、塩素、臭素、メトキシ、エトキシによって置換されていてもよい環であり、ここで式 ( I ) の不飽和単位 ( \* ( C = K ) - Q<sup>1</sup> ) は X<sup>1</sup> または X<sup>2</sup> に対して 2 または 4 位にて環 A または B に接続し、

X<sup>1</sup> は O、S、N - R<sup>7</sup>、C R<sup>9</sup> または C R<sup>11</sup> R<sup>12</sup> であり、

50

$X^2$  は、O、S、N -  $R^8$ 、 $CR^{10}$  または  $CR^{13}R^{14}$  であり、  
 $Q^1$  は水素、シアノまたはメチルであり、  
 $Q^2$  は水素またはシアノであり、  
 $Q^3$  は水素または式 (V) のラジカルであり

【化5】



(V)

ここで、 $Q^1$ 、 $Q^2$  および  $Q^3$  ラジカルの少なくとも1つは水素ではなく、  
 $X^3$  はOまたはSであり、  
 $X^4$  はNまたはC -  $R^6$  であり、  
 $X^5$  はN、Oまたは $CR^{20}R^{20}$  であり、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{15}$  および  $R^{19}$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{15}$  は、追加的に水素であってもよく、  
 $R^9$  および  $R^{10}$  は、独立して、水素または  $C_1 \sim C_2$  - アルキルであり、  
 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{20}$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、または  $R^{11}$  および  $R^{12}$  は共におよび/または  $R^{13}$  および  $R^{14}$  は共に、 $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  または  $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、加えて

$R^7$ 、 $R^9$  または  $R^{12}$  は  $Q^1$  と共に、 $-CH_2 - CH_2 -$  または  $-CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成でき、

$R^3$  および  $R^4$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$  - アリールであり、または

$R^3$ 、 $R^4$  は  $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ 、 $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ 、 $-CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 -$ 、 $-CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 -$  または  $-CH_2 - CH_2 - N(\text{アルキル}) - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、

$R^5$  および  $R^{16}$  は独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$  - アリールであり、

$R^6$  は水素、アルキルまたはシアノであり、

$R^{17}$  および  $R^{18}$  は独立して、水素、塩素、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、

$n$  および  $m$  は独立して0または1であり、

ここで  $m$  は、 $n$  も1である場合にだけ1であり、

$An^-$  は1つのアニオンの等価物を表す。

【請求項2】

$Q^1$  はシアノであり、または  $R^{12}$  と共に  $-CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、

$Q^2$  は水素またはシアノであり、好ましくは水素であり、

$Q^3$  は水素であり、

環Aは  $R^1$ 、N および  $X^1$  およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

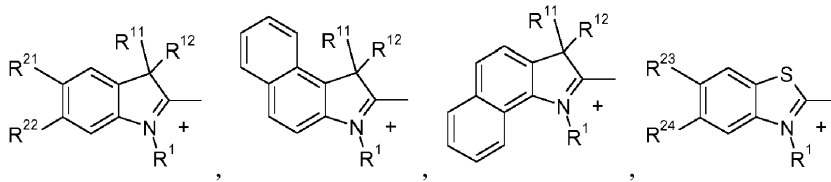
10

20

30

40

## 【化6】



$R^1$  は  $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキル  
または  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

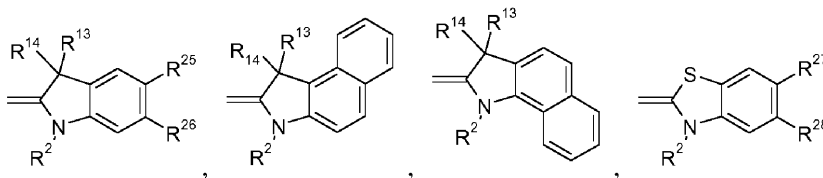
$R^{11}$  および  $R^{12}$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  アラルキルであり、または共に -  $CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  または -  $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、

$R^{21}$  および  $R^{22}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

$R^{23}$  および  $R^{24}$  は独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

環 B は  $R^2$ 、N および  $X^2$  およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

## 【化7】



$R^2$  は、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{13}$  および  $R^{14}$  は独立して  $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、または共に -  $CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  または -  $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、

$R^{25}$  および  $R^{26}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$R^{27}$  および  $R^{28}$  は、独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$X^3$  は S であり、

$X^4$  は N または  $C - R^6$ 、好ましくは N であり、

$R^3$  および  $R^4$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$  - アリールであり、または

$R^3$ 、 $R^4$  は -  $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ 、-  $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  または -  $CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 -$  ブリッジを形成し、

$R^5$  は  $C_1 \sim C_8$  - アルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$  - アリールであり、

$R^6$  は水素またはシアノであり、

$R^{15}$  は水素、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{16}$  は水素、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_5 \sim C_6$  - シクロアルキルまたは  $C_6$  - アリ

10

20

30

40

50

ールであり、

$R^{17}$  および  $R^{18}$  は、独立して、水素、塩素、メチルまたはメトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$n$  および  $m$  は、独立して0または1であり、

ここで  $m$  は、 $n$  も1である場合にだけ1であり、

$A^{n-}$  は1つのアニオンの等価物を表す

ことを特徴とする、請求項1に記載のフォトポリマー組成物。

【請求項3】

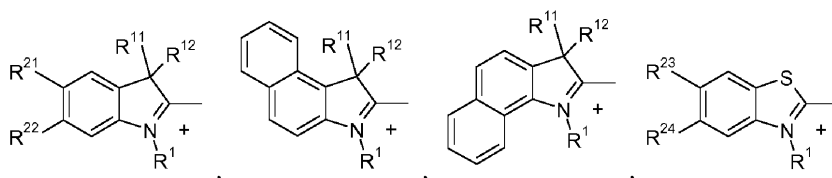
$Q^1$  および  $Q^2$  は水素であり、

$Q^3$  は、式(V)のラジカルであり、

10

環Aは、 $R^1$ 、Nおよび $X^1$ およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

【化8】



$R^1$  および  $R^{19}$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルであり、

20

$R^{11}$  および  $R^{12}$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルであり、または共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、

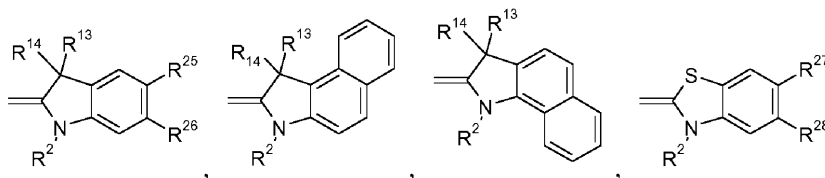
$R^{21}$  および  $R^{22}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

$R^{23}$  および  $R^{24}$  は独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

30

環Bは $R^2$ 、Nおよび $X^2$ およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

【化9】



$R^2$  は、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルであり、

40

$R^{13}$  および  $R^{14}$  は独立して $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルであり、または共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、

$R^{25}$  および  $R^{26}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$R^{27}$  および  $R^{28}$  は、独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

50

$X^5$  は S または  $C(CH_3)_2$  であり、  
 $X^3$  は S であり、  
 $X^4$  は N または  $C-R^6$ 、好ましくは N であり、  
 $R^3$  および  $R^4$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$ -アリールであり、  
 または  
 $R^3$ 、 $R^4$  は  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、  
 $R^5$  は  $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたは  $C_6 \sim C_{10}$ -アリールであり、  
 $R^6$  は水素またはシアノであり、  
 $R^{15}$  は水素、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7$ -シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキルであり、  
 $R^{16}$  は水素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキルまたは  $C_6$ -アリールであり、  
 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は、独立して、水素、塩素、メチルまたはメトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、  
 $n$  および  $m$  は両方 1 であり、  
 $A^{n-}$  は 1 つのアニオンの等価物を表す  
 ことを特徴とする、請求項 1 および 2 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマー組成物

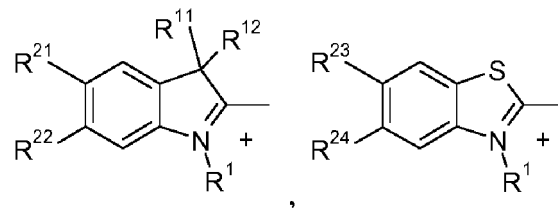
10

20

## 【請求項 4】

$Q^1$  はシアノであり、または  $R^{12}$  と共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、  
 $Q^2$  および  $Q^3$  は水素であり、  
 環 A は  $R^1$ 、N および  $X^1$  およびそれらを連結する原子と共に下記式のラジカルを形成し

## 【化 10】



30

$R^1$  はメチル、エチル、1-プロピル、1-ブチル、ベンジルまたはシアノエチルであり、

$R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立してメチル、エチルまたはベンジルであり、または共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、

$R^{21}$  は、水素、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルまたはメトキシであり、

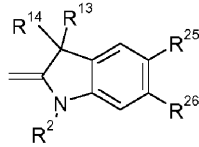
40

$R^{22}$  および  $R^{24}$  は水素であり、

$R^{23}$  は水素、塩素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、

環 B は  $R^2$ 、N および  $X^2$  ならびにそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

## 【化 1 1】



R<sup>2</sup> はメチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、ベンジルまたはシアノエチルであり、

R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチルまたはベンジルであり、または共に - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>25</sup> は水素、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルまたはメトキシであり、

R<sup>26</sup> は水素であり、

X<sup>3</sup> は S であり、

X<sup>4</sup> は N であり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、1 - オクチル、シクロヘキシルまたはベンジルであり、または

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>5</sup> はメチル、エチル、tert - ブチル、フェニル、4 - メチルフェニルまたは 4 - メトキシフェニルであり、

R<sup>15</sup> は水素、メチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、1 - オクチルまたはベンジルであり、

R<sup>16</sup> は水素、メチルまたはフェニルであり、

R<sup>17</sup> は水素、塩素またはメチルであり、

R<sup>18</sup> は水素であり、

An<sup>-</sup> は 1 つのアニオンの等価物を表す

ことを特徴とする、請求項 1 から 3 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマー組成物。

## 【請求項 5】

マトリックスポリマーおよび少なくとも 1 つの書込みモノマーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマー組成物。

## 【請求項 6】

前記光開始剤系が共開始剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマー組成物。

## 【請求項 7】

前記共開始剤が少なくとも 1 つのトリアジンを含むことを特徴とする、請求項 6 に記載のフォトポリマー組成物。

## 【請求項 8】

前記マトリックスポリマーが架橋された、好ましくは三次元的に架橋された状態にあることを特徴とする、請求項 5 から 7 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマー組成物を含むフォトポリマー。

## 【請求項 9】

前記マトリックスポリマーがポリウレタンであることを特徴とする、請求項 5 から 8 のいずれかに記載のフォトポリマー。

## 【請求項 10】

ホログラフィック媒体、特にフィルム形態のホログラフィック媒体であって、請求項 8 および 9 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマーを含むホログラフィック媒体。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載のホログラフィック媒体を含むホログラムであって、ホログラフィッ

ク情報がそこに露光されていることを特徴とする、ホログラム。

【請求項 1 2】

インライン、オフアクシス、全開口トランスファー、白色光透過、反射、デニシューク、オフアクシス反射またはエッジリットホログラム、およびホログラフィックステレオグラムの記録のための、特に、光学素子、画像または画像表示の製造のための、請求項 1 0 に記載のホログラフィック媒体の使用。

【請求項 1 3】

請求項 8 および 9 の少なくとも 1 つに記載のフォトポリマーを使用することによって、請求項 1 0 に記載のホログラフィック媒体を製造する方法。

【請求項 1 4】

前記媒体は、パルスレーザー放射線を用いて露光されることを特徴とする、請求項 1 1 に記載のホログラムの製造方法。

【請求項 1 5】

200 ns のパルス幅が使用されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載のホログラムの製造方法。

【請求項 1 6】

式 ( I ) の色素であって、

式中、

K が式 ( I I I ) のラジカルであり、

n および m が 0 であり、

さらなるラジカルが請求項 1 に定義されている通りである、式 ( I ) の色素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性成分および鎖置換シアニン色素を含む光開始剤系を含むフォトポリマー組成物に関する。本発明はさらに、本発明によるフォトポリマー組成物を含むフォトポリマー、本発明によるフォトポリマーを含むホログラフィック媒体、本発明によるホログラフィック媒体の使用、および本発明によるフォトポリマーを用いたホログラフィック媒体の製造方法、ならびにパルスレーザー放射線を用いる対応するホログラフィック媒体の露光を提供する。

【背景技術】

【0002】

最初に述べたタイプのフォトポリマー組成物は、従来技術において既知である。例えば、特許文献 1 には、ポリウレタンマトリックスポリマー、アクリレート系書込みモノマーならびに共開始剤および色素を含む光開始剤をそれぞれ含むフォトポリマー組成物およびそれから得られるフォトポリマーが記載されている。

フォトポリマーの使用は、ホログラフィック露光によって生成される屈折率変調  $n$  によって決定的に決められる。ホログラフィック露光では、信号光ビームと参照光ビームとの干渉場（最も単純な場合は 2 つの平面波の干渉場）が、例えば、干渉場における高強度の位置での書込みモノマー、例えば高屈折率アクリレートの局所的な光重合によって屈折率格子にマッピングされる。フォトポリマー（ホログラム）内の屈折率格子は、信号光ビームのすべての情報を含む。次いで参照光ビームのみでホログラムを照らすと、信号が再構成され得る。このようにして入射参照光の強度に対する再構成された信号の強度は、以下では回折効率 DE と呼ばれる。

【0003】

2 つの平面波の重ね合わせから得られる最も単純なホログラムの場合、DE は、再構成時に回折された光の強度と、回折光の強度および非回折光の強度の合計との比である。DE が高いほど、規定の輝度で信号を視覚化するのに必要な参照光の量に関してホログラムの効率が高くなる。

【0004】

10

20

30

40

50

ホログラムに関して非常に高い  $n$  および DE を実現し得るために、フォトポリマー組成物のマトリックスポリマーおよび書込みモノマーは、原則として、屈折率に非常に大きな差があるように選択されるべきである。これを実現する1つの可能な方法は、非常に低い屈折率を有するマトリックスポリマー、および非常に高い屈折率を有する書込みモノマーを使用することである。低屈折率の適切なマトリックスポリマーは、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応によって得られるポリウレタンである。

【0005】

しかしながら、高い DE および  $n$  値に加えて、フォトポリマー組成物からのホログラフィック媒体のための別の重要な要件は、マトリックスポリマーが最終媒体中で高度に架橋されることである。架橋度が低すぎると、媒体は適切な安定性を欠く。こうした結果の1つは、媒体に刻まれたホログラムの品質を著しく低下させることである。最悪の場合、ホログラムはその後破壊されることさえあり得る。

【0006】

特に、フォトポリマー組成物からのホログラフィック媒体の大規模な工業的製造のためには、感光性が、屈折率変調を失うことなくいずれかの所与のレーザー光源で大面積露光を達成するのに十分であることがさらに非常に重要である。特に、ここで好適な光開始剤の選択は、フォトポリマーの特性にとって決定的に重要である。

【0007】

しかし、ホログラムの効率的な形成には常に単位面積当たり一定の線量が必要とされ、技術的に利用可能なレーザー出力は限られているため、大面積露光の場合、連続的なレーザー光源を使用するホログラフィック露光は技術的限界に直面する。比較的低線量の放射線での大面積露光は、さらに長い露光時間を必要とし、従って、振動を排除するための露光設定の機械的減衰に非常に高い要件が課される。

【0008】

ホログラムの大面積露光を達成するためのさらなる可能な方法は、非常に短いパルス光、例えばパルスレーザーからまたは非常に高速なシャッタと組み合わせた連続波レーザーからの光を用いることからなる。パルスレーザーのパルス幅は、典型的には  $500\text{ ns}$  以下である。連続波レーザーおよび非常に速いシャッタを用いるパルス幅は、典型的には  $100\text{ }\mu\text{s}$  以下である。事実上、連続レーザーと同じエネルギー量を数秒で導入できる。ホログラムはこの方法でドットで書込むことができる。パルスレーザーまたは高速光シャッタは技術的に利用可能であり、このタイプの露光設定は振動を排除する機械的減衰に関して非常に低い要件を有するので、これはホログラム大面積露光のために連続レーザーを含む上記設定に代わる良好な技術になる。

【0009】

特許文献1から既知のフォトポリマーは、そこで使用される光開始剤が理由で、パルスレーザーを用いたホログラムの書込みに有用となるには感光性が不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2008/125229号

【発明の概要】

【0011】

従って、本発明が対処する課題は、感光性が高いことから、ホログラムをパルスレーザーにより書込むことができるフォトポリマーの製造に有用なフォトポリマー組成物を提供することであった。

【0012】

この問題は、光重合性成分と、式(I)の鎖置換シアニン色素を含む光開始剤系を含むフォトポリマー組成物によって解決される

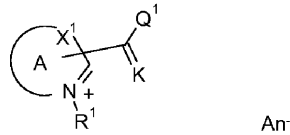
10

20

30

40

【化1】



( I )

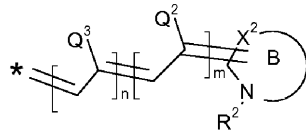
【0013】

式中、

Kは式(II)

10

【化2】



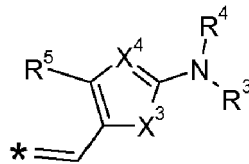
( II )

( III )

【0014】

【化3】

20



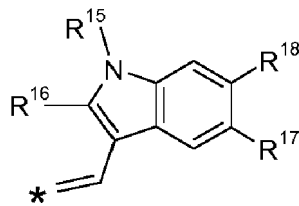
( III )

または(IV)

【0015】

【化4】

30



( IV )

【0016】

のラジカルであり、

環AはNおよびX<sup>1</sup>およびそれらを連結する原子と共に、ならびに環BはNおよびX<sup>2</sup>およびそれらを連結する原子と共に、独立して、5員または6員の芳香族または疑似芳香族または部分的に水素化された複素環式の環であって、1~4個のヘテロ原子を含有してもよくおよび/またはベンゾ-もしくはナフト縮合されていてもよくおよび/またはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>-アルケニル、C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>-アラルキル、アリール、フッ素、塩素、臭素、メトキシ、エトキシによって置換されていてもよい環であり、ここで式(I)の不飽和単位(\* (C=K) - Q<sup>1</sup>)はX<sup>1</sup>またはX<sup>2</sup>に対して2または4位にて環AまたはBに接続し、

40

X<sup>1</sup>は、O、S、N - R<sup>7</sup>、CR<sup>9</sup>またはCR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>であり、

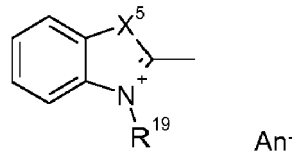
X<sup>2</sup>は、O、S、N - R<sup>8</sup>、CR<sup>10</sup>またはCR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>であり、

Q<sup>1</sup>は水素、シアノまたはメチルであり、

50

Q<sup>2</sup> は水素またはシアノであり、  
Q<sup>3</sup> は水素または式 (V) のラジカルであり

【化5】



(V)

【0017】

10

式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> および Q<sup>3</sup> ラジカルの少なくとも1つは水素ではなく、

X<sup>3</sup> はOまたはSであり、

X<sup>4</sup> はNまたはC - R<sup>6</sup> であり、

X<sup>5</sup> はN、OまたはC R<sup>20</sup> R<sup>20</sup> であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>15</sup> および R<sup>19</sup> は独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキルまたは C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルであり、

R<sup>15</sup> は、追加的に水素であってもよく、

R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は、独立して、水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>2</sub> - アルキルであり、

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup> および R<sup>20</sup> は独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキルまたは C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルであり、または R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> は共におよび/または R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> は共に、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、加えて

20

R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup> または R<sup>12</sup> は Q<sup>1</sup> と共に、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成でき、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、または

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(アルキル)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

30

R<sup>5</sup> および R<sup>16</sup> は独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、

R<sup>6</sup> は水素、アルキルまたはシアノであり、

R<sup>17</sup> および R<sup>18</sup> は独立して、水素、塩素、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、

n および m は独立して0または1であり、

ここで m は、n も1である場合にだけ1であり、

40

An<sup>-</sup> は1つのアニオンの等価物を表す。

【0018】

本発明のさらなる実施形態において、

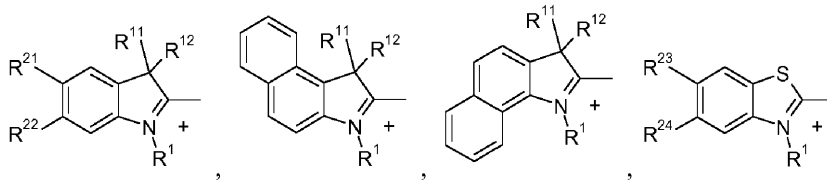
Q<sup>1</sup> はシアノであり、または R<sup>12</sup> と共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

Q<sup>2</sup> は水素またはシアノであり、好ましくは水素であり、

Q<sup>3</sup> は水素であり、

環 A は R<sup>1</sup>、N および X<sup>1</sup> およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

## 【化6】



## 【0019】

R<sup>1</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキル  
または C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルであり、

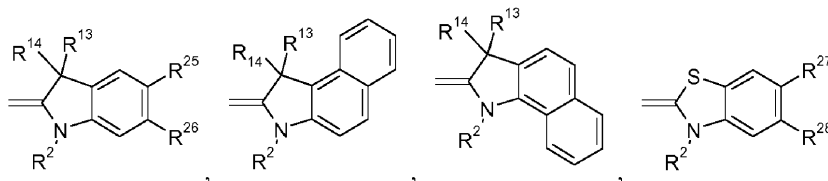
R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> は独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> シクロアルキルまたは C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> アラルキルであり、または共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

R<sup>21</sup> および R<sup>22</sup> は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

R<sup>23</sup> および R<sup>24</sup> は独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

環 B は R<sup>2</sup>、N および X<sup>2</sup> およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

## 【化7】



## 【0020】

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキル  
または C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルであり、

R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> は独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキルまたは C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルであり、または共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

R<sup>25</sup> および R<sup>26</sup> は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

R<sup>27</sup> および R<sup>28</sup> は、独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

X<sup>3</sup> は S であり、

X<sup>4</sup> は N または C-R<sup>6</sup>、好ましくは N であり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は独立して、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、または

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

R<sup>5</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキルまたは C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、

R<sup>6</sup> は水素またはシアノであり、

R<sup>15</sup> は水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロ

10

20

30

40

50

アルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{16}$  は水素、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_5 \sim C_6$  - シクロアルキルまたは  $C_6$  - アリールであり、

$R^{17}$  および  $R^{18}$  は、独立して、水素、塩素、メチルまたはメトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$n$  および  $m$  は、独立して0または1であり、

ここで  $m$  は、 $n$  も1である場合にだけ1であり、

$An^-$  は1つのアニオンの等価物を表す。

【0021】

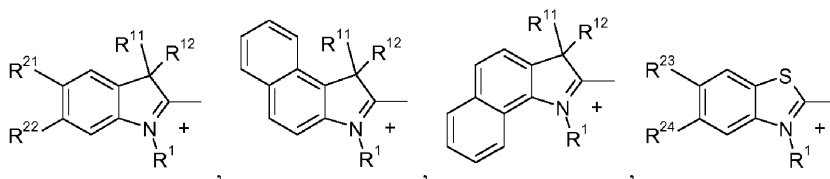
本発明のさらなる実施形態は以下を特徴とする、

$Q^1$  および  $Q^2$  は水素であり、

$Q^3$  は、式(V)のラジカルであり、

環Aは、 $R^1$ 、Nおよび $X^1$ およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

【化8】



10

20

【0022】

$R^1$  および  $R^{19}$  は独立して、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{11}$  および  $R^{12}$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、または共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、

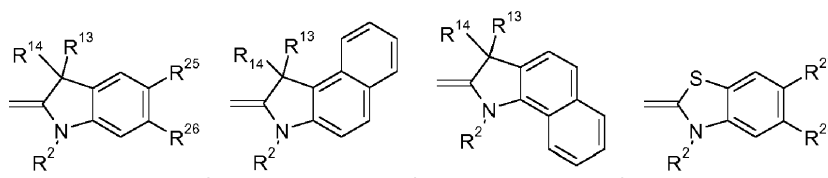
$R^{21}$  および  $R^{22}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

30

$R^{23}$  および  $R^{24}$  は独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

環Bは  $R^2$ 、Nおよび $X^2$ およびそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

【化9】



40

【0023】

$R^2$  は、 $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、

$R^{13}$  および  $R^{14}$  は独立して  $C_1 \sim C_4$  - アルキル、 $C_3 \sim C_6$  - アルケニル、 $C_4 \sim C_7$  - シクロアルキルまたは  $C_7 \sim C_{10}$  - アラルキルであり、または共に  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  ブリッジを形成し、

$R^{25}$  および  $R^{26}$  は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エ

50

トキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$R^{27}$  および  $R^{28}$  は、独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$X^5$  はSまたはC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であり、

$X^3$  はSであり、

$X^4$  はNまたはC-R<sup>6</sup>、好ましくはNであり、

$R^3$  および  $R^4$  は独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>-アルケニル、C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>-シクロアルキル、C<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>-アラルキルまたはC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>-アリールであり、  
または

$R^3$ 、 $R^4$  は -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

$R^5$  はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキルまたはC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>-アリールであり、

$R^6$  は水素またはシアノであり、

$R^{15}$  は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>-アルケニル、C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>-アラルキルであり、

$R^{16}$  は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>6</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>-アリールであり、

$R^{17}$  および  $R^{18}$  は、独立して、水素、塩素、メチルまたはメトキシであり、ここで好ましくは、2つのうちの1つだけが水素ではなく、

n および m は両方1であり、

A<sup>n-</sup> は1つのアニオンの等価物を表す。

#### 【0024】

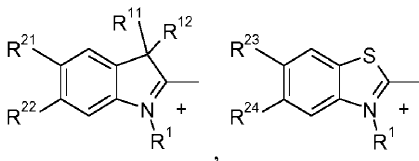
本発明のさらなる実施形態では、

Q<sup>1</sup> はシアノであり、またはR<sup>12</sup> と共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

Q<sup>2</sup> および Q<sup>3</sup> は水素であり、

環AはR<sup>1</sup>、NおよびX<sup>1</sup> およびそれらを連結する原子と共に下記式のラジカルを形成し

#### 【化10】



#### 【0025】

R<sup>1</sup> はメチル、エチル、1-プロピル、1-ブチル、ベンジルまたはシアノエチルであり、

R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチルまたはベンジルであり、または共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

R<sup>21</sup> は、水素、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルまたはメトキシであり、

R<sup>22</sup> および R<sup>24</sup> は水素であり、

R<sup>23</sup> は水素、塩素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、

環BはR<sup>2</sup>、NおよびX<sup>2</sup> ならびにそれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルであり、

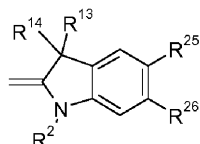
10

20

30

40

## 【化 1 1】



## 【 0 0 2 6 】

R<sup>2</sup> はメチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、ベンジルまたはシアノエチルであり、

R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチルまたはベンジルであり、または  
 共に - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - C  
 H<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>25</sup> は水素、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルまたは  
 メトキシであり、

R<sup>26</sup> は水素であり、

X<sup>3</sup> は S であり、

X<sup>4</sup> は N であり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、1 -  
 オクチル、シクロヘキシルまたはベンジルであり、または

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -  
 CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>5</sup> はメチル、エチル、tert - ブチル、フェニル、4 - メチルフェニルまたは 4 -  
 メトキシフェニルであり、

R<sup>15</sup> は水素、メチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、1 - オクチルまたはベン  
 ジルであり、

R<sup>16</sup> は水素、メチルまたはフェニルであり、

R<sup>17</sup> は水素、塩素またはメチルであり、

R<sup>18</sup> は水素であり、

An<sup>-</sup> は 1 つのアニオンの等価物を表す。

## 【 0 0 2 7 】

アルキルおよびアルコキシラジカルは、非分枝状または分枝状であってもよい。それら  
 はさらに、フッ素、塩素、アルコキシ、シアノまたはアルコキシカルボニルのようなさら  
 なるラジカルを有していてもよい。例は、メチル、エチル、1 - または 2 - プロピル、1  
 - または 2 - ブチル、tert - ブチル、1 - オクチル、クロロエチル、シアノエチル、  
 メトキシエチルまたはトリフルオロメチルである。

## 【 0 0 2 8 】

シクロアルキルラジカルは、好ましくはシクロペンチルまたはシクロヘキシルである。

## 【 0 0 2 9 】

アリールラジカルは、アルキル部分において非分枝状または分枝状であってもよく、  
 アリール部分にさらにラジカルを有していてもよい。例は、ベンジル、フェネチル、2 -  
 または 3 - フェニルプロピル、4 - クロロベンジル、4 - メトキシベンジルである。

## 【 0 0 3 0 】

アリールラジカルは、フェニルまたはナフチル、好ましくはフェニルであり、フッ素、  
 塩素、アルコキシ、ニトロ、シアノまたはアルコキシカルボニルなどのさらなるラジカル  
 を有していてもよい。このような置換フェニルラジカルの例は、2 -、3 - または 4 - フ  
 ルオロフェニル、2 -、3 - または 4 - クロロフェニル、2 -、3 - または 4 - メチルフ  
 ェニル、2 -、3 - または 4 - メトキシフェニル、2 -、3 - または 4 - シアノフェニル  
 、ピフェニル、3, 4 - ジクロロフェニル、3, 4 - ジメチルフェニル、3, 4 - ジメ  
 トキシフェニルである。

## 【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態では、本発明によるフォトポリマー組成物は、マトリックスポリマーおよび少なくとも1つの書込みモノマーを含む。

【0032】

本発明のさらなる実施形態では、フォトポリマー組成物は、共開始剤をさらに含む。

【0033】

適切な共開始剤は、本発明の色素と共にタイプII光開始剤(NorrishタイプII)を形成するアンモニウムアルキルアリアルポレートであり、原則として欧州特許第0223587号明細書に記載されている。

【0034】

この種の好適なアンモニウムアルキルアリアルポレートは、例えば(Cunningham et al., RadTech '98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998):テトラブチルアンモニウムトリフェニルヘキシルポレート、テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルポレート、テトラブチルアンモニウムトリナフチルヘキシルポレート、テトラブチルアンモニウムトリス(4-tert-ブチル)フェニルブチルポレート、テトラブチルアンモニウムトリス(3-フルオロフェニル)ヘキシルポレートヘキシルポレート([191726-69-9], CGI 7460, BASF SE, Basle, Switzerlandからの製品)、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムジベンチルジフェニルポレートおよびテトラブチルアンモニウムトリス(3-クロロ-4-メチルフェニル)ヘキシルポレート([1147315-11-4], CGI 909, BASF SE, Basle, Switzerlandからの製品)である。

10

20

【0035】

他の適切なポレートは、国際公開第2015/055576号パンフレットから既知であり、本発明の文脈において共開始剤としての用途を見出すことができる。

【0036】

さらに好適な共開始剤は、例えば、特開2008201912号公報、欧州特許出願公開第1457190号明細書、欧州特許第0332042号明細書、米国特許第3987037号明細書または米国特許第5489499号明細書に記載されているような、電子受容体、例えばトリス(トリハロメチル)トリアジンおよび/またはその誘導体、特に置換ビス(トリハロメチル)トリアジンである。従って、本発明の文脈において、光開始剤系は、上述の少なくとも1つのアンモニウムアルキルアリアルポレートおよび/または少なくとも1つの電子受容体、例えばトリス(トリハロメチル)トリアジンおよび/またはその誘導体、特に置換ビス(トリハロメチル)トリアジンからなってもよい。また、先行技術(米国特許出願公開第000005500453号、国際公開第2006138637号パンフレット)から既知のさらなる電子受容体、例えばヨードニウムまたはスルホニウム塩が光開始剤系の一部であることも可能である。上述の共開始剤のいずれかの所望の混合物を使用することも可能である。

30

【0037】

本発明は、同様に、本発明によるフォトポリマー組成物を含むフォトポリマーを提供する。

40

【0038】

本発明に従うフォトポリマーのマトリックスポリマーは、特に架橋状態であってもよく、より好ましくは三次元架橋状態であってもよい。

【0039】

マトリックスポリマーがポリウレタンであることも有利であり、この場合、ポリウレタンは、特に少なくとも1つのポリイソシアネート成分a)を少なくとも1つのイソシアネート反応性成分b)と反応させることによって得ることができる。

【0040】

ポリイソシアネート成分a)は、好ましくは少なくとも2つのNCO基を有する少なく

50

とも1つの有機化合物を含む。これらの有機化合物は、特に、モノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネート、ポリイソシアネートおよび/またはNCO官能性プレポリマーであり得る。ポリイソシアネート成分a)はまた、モノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネート、ポリイソシアネートおよび/またはNCO官能性プレポリマーの混合物を含むかまたはそれらからなってもよい。

【0041】

使用されるモノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネートは、当業者にそれ自体よく知られている化合物のいずれか、またはそれらの混合物であり得る。これらの化合物は、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式構造を有していてもよい。モノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネートはまた、少量のモノイソシアネート、すなわち1つのNCO基を有する有機化合物を含んでもよい。

10

【0042】

適切なモノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネートの例は、ブタン1,4-ジイソシアネート、ペンタン1,5-ジイソシアネート、ヘキサン1,6-ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、HDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよび/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)オクタン、ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよび/またはビス(2',4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよび/またはいずれかの異性体含有量を有するこれらの混合物、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、異性体ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2,4-および/または2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン(ヘキサヒドロトリレン2,4-および/または2,6-ジイソシアネート、H<sub>6</sub>-TDI)、フェニレン1,4-ジイソシアネート、トリレン2,4-および/または2,6-ジイソシアネート(TDI)、ナフチレン1,5-ジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタン2,4'および/または4,4'-ジイソシアネート(MDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン(XDI)および/または類似の1,4異性体または上記の化合物のいずれかの所望の混合物である。

20

【0043】

適切なポリイソシアネートは、ウレタン、尿素、カルボジイミド、アシル尿素、アミド、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオンおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造を有する化合物であり、上記ジイソシアネートまたはトリイソシアネートから得ることができる。

30

【0044】

より好ましくは、ポリイソシアネートはオリゴマー化された脂肪族および/または脂環式のジイソシアネートまたはトリイソシアネートであり、特に上記の脂肪族および/または脂環式のジイソシアネートまたはトリイソシアネートを使用することができる。

【0045】

イソシアヌレート、ウレトジオンおよび/またはイミノオキサジアジンジオン構造を有するポリイソシアネート、およびHDIに基づくピウレットまたはそれらの混合物が特に好ましい。

40

【0046】

適切なプレポリマーは、ウレタンおよび/または尿素基を含有し、および上記のNCO基の修飾によって形成されるさらなる構造を含有してもよい。この種のプレポリマーは、例えば、上述のモノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートa1)とイソシアネート反応性化合物b1)との反応によって得ることができる。

【0047】

使用されるイソシアネート反応性化合物b1)は、アルコール、アミノまたはメルカプト化合物、好ましくはアルコールであり得る。これらは特にポリオールであってもよい。

50

最も好ましくは、使用されるイソシアネート反応性化合物 b 1 ) は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオールおよび/またはポリウレタンポリオールであり得る。

【0048】

適切なポリエステルポリオールは、例えば脂肪族、脂環式または芳香族のジ-またはポリカルボン酸またはその無水物と 2 の OH 官能価を有する多価アルコールとの反応により、既知の方法で得ることができる線状ポリエステルジオールまたは分枝状ポリエステルポリオールである。適切なジカルボン酸またはポリカルボン酸の例は、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸またはトリメリット酸のような多価カルボン酸、および無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水コハク酸のような酸無水物、またはそれらの任意の所望の混合物である。ポリエステルポリオールはまた、ヒマシ油などの天然原料をベースにしてもよい。同様に、ポリエステルポリオールは、ラクトンのホモ-またはコポリマーをベースとすることも可能であり、これは、好ましくは、ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよび/またはメチル- $\epsilon$ -カプロラクトンのようなラクトンまたはラクトン混合物の、ヒドロキシ官能性化合物、例えば 2 の OH 官能価を有する多価アルコール、例えば下記のタイプの化合物への付加によって得ることができる。

10

【0049】

適切なアルコールの例は、すべて多価アルコール、例えば  $C_2 - C_{12}$  ジオール、異性体シクロヘキサンジオール、グリセロールまたはそれらのいずれかの所望の混合物である。

20

【0050】

適切なポリカーボネートポリオールは、有機カーボネートまたはホスゲンとジオールまたはジオール混合物との反応によってそれ自体既知の方法で得ることができる。

【0051】

適切な有機カーボネートは、ジメチル、ジエチルおよびジフェニルカーボネートである。

【0052】

好適なジオールまたは混合物は、ポリエステルセグメントの文脈において、それ自身が言及された 2 の OH 官能価を有する多価アルコール、好ましくはブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオールおよび/または 3-メチルペンタンジオールを含む。ポリエステルポリオールをポリカーボネートポリオールに転化することも可能である。

30

【0053】

適切なポリエーテルポリオールは、OH-またはNH-官能性出発分子への環状エーテルの重付加生成物(ブロック様構造を有していてもよい)である。

【0054】

適切な環状エーテルは、例えば、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、およびそれらのいずれかの所望の混合物である。

【0055】

使用される出発剤は、ポリエステルポリオールの文脈においてそれ自身が言及された OH 官能価 2 の多価アルコール、および第一級または第二級アミンおよびアミノアルコールであってもよい。

40

【0056】

好ましいポリエーテルポリオールは、プロピレンオキシドのみに基づく上述のタイプのもの、またはさらなる 1-アルキレンオキシドとのプロピレンオキシドに基づくランダムまたはブロックコポリマーである。オキシエチレン、オキシプロピレンおよび/またはオキシブチレン単位を含むプロピレンオキシドホモポリマーおよびランダムまたはブロックコポリマーが特に好ましく、ここでオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位すべての総量に基づくオキシプロピレン単位の割合は、少なくとも 20

50

重量%、好ましくは少なくとも45重量%になる。ここでオキシプロピレンおよびオキシブチレンは、それぞれの線状および分枝状C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>異性体のすべてを包含する。

【0057】

ポリオール成分b1)の構成成分としてさらに適しているのはまた、多官能性イソシアネート反応性化合物として、低分子量(すなわち分子量500g/mol)、短鎖(すなわち2~20個の炭素原子を含有する)、脂肪族、芳香脂肪族または脂環式ジ、トリまたは多官能性アルコールである。

【0058】

これらは、例えば、上述の化合物に加えて、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、位置異性体ジエチルオクタンジオール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、1,2-および1,4-シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステルであってもよい。好適なトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはグリセロールである。好適な高官能性アルコールは、ジ(トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはソルビトールである。

10

【0059】

ポリオール成分が、第一級OH官能基を有する二官能性ポリエーテル、ポリエステル、またはポリエーテル-ポリエステルブロックコポリエーテルまたはポリエーテル-ポリエステルブロックコポリマーである場合、特に好ましい。

20

【0060】

アミンをイソシアネート反応性化合物b1)として使用することも同様に可能である。適切なアミンの例は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン(IPDA)、二官能性ポリアミン、例えばJeffamines(登録商標)、特に数平均モル質量10000g/molを有するアミン末端ポリマーである。前述のアミンの混合物も同様に使用することができる。

【0061】

イソシアネート反応性化合物b1)としてアミノアルコールを使用することも同様に可能である。適切なアミノアルコールの例は、異性体アミノエタノール、異性体アミノプロパノール、異性体アミノブタノールおよび異性体アミノヘキサノール、またはそれらのいずれかの所望の混合物である。

30

【0062】

上記のイソシアネート反応性化合物b1)はすべて、所望により互いに混合することができる。

【0063】

イソシアネート反応性化合物b1)が200および10000g/mol、さらに好ましくは500および8000g/mol、最も好ましくは800および5000g/molの数平均モル質量を有する場合も好ましい。ポリオールのOH官能価は、好ましくは1.5~6.0、より好ましくは1.8~4.0である。

40

【0064】

ポリイソシアネート成分a)のプレポリマーは、特に<1重量%、より好ましくは<0.5重量%、最も好ましくは<0.3重量%の遊離モノマー性ジイソシアネートおよびトリイソシアネートの残留含有量を有していてもよい。

【0065】

必要に応じて、ポリイソシアネート成分a)が、NCO基がコーティング技術から知られているブロッキング剤と完全にまたは部分的に反応した有機化合物を、完全にまたは部分的に含むことも可能である。ブロッキング剤の例は、アルコール、ラクタム、オキシム、マロン酸エステル、ピラゾール、およびアミン、例えばブタノンオキシム、ジイソプロ

50

ピルアミン、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、3,5-ジメチルピラゾール、  
-  
カプロラクタム、またはそれらの混合物である。

【0066】

ポリイソシアネート成分 a) が脂肪族結合 NCO 基を有する化合物を含む場合が特に好ましく、脂肪族結合 NCO 基は、一級炭素原子に結合する基を意味すると理解される。イソシアネート反応性成分 b) は、好ましくは、平均少なくとも 1.5 個、好ましくは 2 ~ 3 個のイソシアネート反応性基を有する少なくとも 1 種の有機化合物を含む。本発明の文脈において、イソシアネート反応性基は、好ましくは、ヒドロキシル基、アミノ基またはメルカプト基であるとみなされる。

【0067】

イソシアネート反応性成分は、特に、少なくとも 1.5 個、好ましくは 2 ~ 3 個のイソシアネート反応性基の数平均を有する化合物を含んでいてもよい。

【0068】

成分 b) の好適な多官能性イソシアネート反応性化合物は、例えば、上記の化合物 b 1) である。

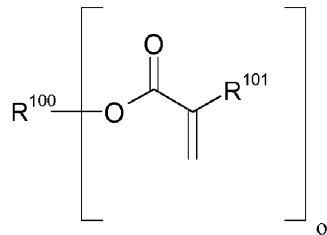
【0069】

さらに好ましい実施形態では、書込みモノマー c) は、少なくとも 1 つの単官能性および/または 1 つの多官能性書込みモノマーを含むかまたはそれらからなる。さらに好ましくは、書込みモノマーは、少なくとも 1 つの単官能性および/または 1 つの多官能性 (メタ) アクリレート書込みモノマーを含んでいてもよくまたはそれらからなってもよい。最も好ましくは、書込みモノマーは、少なくとも 1 つの単官能性および/または 1 つの多官能性のウレタン (メタ) アクリレートを含むかまたはそれらからなってもよい。

【0070】

適切なアクリレート書込みモノマーは、特に一般式 (VI) の化合物である

【化 12】



(VI)

【0071】

式中、 $m = 1$  および  $n = 4$  であり、 $R^{100}$  が、非置換またはヘテロ原子によって置換されていてもよい線状、分枝状、環状または複素環式有機部分であり、および/または  $R^{101}$  は、水素、または非置換またはヘテロ原子で置換されていてもよい線状、分枝状、環状または複素環式有機部分である。より好ましくは、 $R^{101}$  は水素またはメチルであり、および/または  $R^{100}$  は非置換またはヘテロ原子で置換されていてもよい線状、分枝状、環状または複素環式有機部分である。

【0072】

アクリレートおよびメタクリレートは、それぞれ、本文脈において、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルを指す。好ましく使用可能なアクリレートおよびメタクリレートの例は、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエトキシエチルメタクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、フェニルチオエチルメタクリレート、2-ナフチルアクリレート、2-ナフチルメタクリレート、1,4-ビス(2-チオナフチル)-2-ブチルアクリレート、1,4-ビス(2-チオナフチル)-2-ブチルメタクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、ビスフェノール A

10

20

30

40

50

ジメタクリレート、およびそれらのエトキシ化類似体化合物、N - カルバゾリルアクリレートである。

【0073】

ウレタンアクリレートは、本文脈では、少なくとも1つのアクリル酸エステル基および少なくとも1つのウレタン結合を有する化合物を意味すると理解される。この種の化合物は、例えば、ヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートをイソシアネート官能性化合物と反応させることによって得ることができる。

【0074】

この目的に使用できるイソシアネート官能性化合物の例は、モノイソシアネート、およびa)に記載のモノマー性ジイソシアネート、トリイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートである。適切なモノイソシアネートの例は、フェニルイソシアネート、異性体メチルチオフェニルイソシアネート、異性体フェニルチオフェニルイソシアネートである。ジ -、トリ - またはポリイソシアネートは上記で記述されており、さらにウレタン、尿素、カルボジイミド、アシル尿素、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオン、イミノオキサジアジジオン構造およびそれらの混合物を有するトリフェニルメタン4, 4', 4'' - トリイソシアネートおよびトリス(p - イソシアナトフェニル)チオホスフェートまたはその誘導体も上記で言及されている。芳香族ジ、トリまたはポリイソシアネートが好ましい。

10

【0075】

ウレタンアクリレートの調製に有用なヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリ( - カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート、例えばTone(登録商標)M100(Dow, Schwalbach, DE)、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、多価アルコール、例えばトリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化、プロポキシ化またはアルコキシ化トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはそれらの工業混合物のヒドロキシ官能性モノ -、ジ - またはテトラアクリレートが挙げられる。2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよびポリ( - カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレートが好ましい。

20

30

【0076】

同様に、20 ~ 300 mg KOH / g のOH含有量を有する基本的に知られているヒドロキシ含有エポキシ(メタ)アクリレートまたは20 ~ 300 mg KOH / g のOH含有量を有するヒドロキシ含有ポリウレタン(メタ)アクリレートまたは20 ~ 300 mg KOH / g のOH含有量を有するアクリル化ポリアクリレートおよびそれらの混合物、ならびにヒドロキシ含有不飽和ポリエステルとの混合物、ならびにポリエステル(メタ)アクリレートとの混合物またはヒドロキシ含有不飽和ポリエステルとポリエステル(メタ)アクリレートとの混合物を使用することも可能である。

40

【0077】

トリス(p - イソシアナトフェニル)チオホスフェートおよび/またはm - メチルチオフェニルイソシアネートおよび/またはm - もしくはo - フェニルチオフェニルイソシアネートと、アルコール官能性アクリレート、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートおよび/またはヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応から得ることができるウレタンアクリレートが特に好ましい。

【0078】

書込みモノマーは、さらなる不飽和化合物、例えば、 - 不飽和カルボン酸誘導体、

50

例えばマレエート、フマレート、マレイミド、アクリルアミドおよびさらにビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテルおよびジシクロペンタジエニル単位を含有する化合物、およびさらにオレフィン性不飽和化合物、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンおよび/またはオレフィンを含むまたはこれらからなることも同様に可能である。

#### 【0079】

成分d)の光開始剤は、通常、化学線により活性化可能な化合物であり、これは書込みモノマーの重合を引き起こすことができる。光開始剤の場合、単分子(タイプI)開始剤と二分子(タイプII)開始剤とを区別することができる。加えて、それらはフリーラジカル、アニオン性、カチオン性または混合タイプの重合のための光開始剤としてのそれらの化学的性質によって区別される。

10

#### 【0080】

本発明の文脈において、タイプII光開始剤が使用される。

#### 【0081】

フリーラジカル重合のためのタイプII光開始剤(NorrishタイプII)は、増感剤としての色素および共開始剤からなり、色素に適合する光の照射で二分子反応を行う。まず、色素は光子を吸収し、励起状態のエネルギーを共開始剤に移動させる。後者は、電子またはプロトン移動または直接的な水素引き抜きを介して重合を誘発するフリーラジカルを放出する。

20

#### 【0082】

本発明に従う鎖置換シアニン色素の好ましいアニオン $An^-$ は、特に $C_8 \sim C_{25}$ -アルカンスルホネート、好ましくは $C_{13} \sim C_{25}$ -アルカンスルホネート、 $C_3 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルカンスルホネート、アルキル鎖に少なくとも3個の水素原子を有する $C_4 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルカンスルホネート、 $C_9 \sim C_{25}$ -アルカノエート、 $C_9 \sim C_{25}$ -アルケノエート、 $C_8 \sim C_{25}$ -アルキルスルフェート、好ましくは $C_{13} \sim C_{25}$ -アルキルスルフェート、 $C_8 \sim C_{25}$ -アルケニルスルフェート、好ましくは $C_{13} \sim C_{25}$ -アルケニルスルフェート、 $C_3 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルキルスルフェート、アルキル鎖中に少なくとも3個の水素原子を有する $C_4 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルキルスルフェート、少なくとも4当量のエチレンオキシドおよび/または4当量のプロピレンオキシドに基づくポリエーテルスルフェート、ビス( $C_4 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_7$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_8$ -アルケニルまたは $C_7 \sim C_{11}$ -アラルキル)スルホスクシネート、少なくとも8個のフッ素原子で置換されたビス- $C_2 \sim C_{10}$ -アルキルスルホスクシネート、 $C_8 \sim C_{25}$ -アルキルスルホアセテート、ハロゲン、 $C_4 \sim C_{25}$ -アルキル、ペルフルオロ- $C_1 \sim C_8$ -アルキルおよび/または $C_1 \sim C_1$ -アルコキシカルボニルの群からの少なくとも1つのラジカルで置換されたベンゼンスルホネート、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、アミノ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニルまたは塩素で置換されていてもよいナフタレン-もしくはビフェニルジスルホネート、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニルまたは塩素で置換されていてもよいベンゼン-、ナフタレン-またはビフェニルジスルホネート、ジニトロ、 $C_6 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_4 \sim C_{12}$ -アルコキシカルボニル、ベンゾイル、クロロベンゾイルまたはトリルによって置換されたベンゾエート、ナフタレンジカルボン酸のアニオン、ジフェニルエーテルジスルホネート、脂肪族 $C_1 \sim C_8$ アルコールまたはグリセロールのスルホン化または硫酸化(少なくともモノ不飽和であってもよい) $C_8 \sim C_{25}$ 脂肪酸エステル、ビス(スルホ- $C_2 \sim C_6$ -アルキル) $C_3 \sim C_{12}$ -アルカンジカルボキシレート、ビス(スルホ- $C_2 \sim C_6$ -アルキル)イタコネート、(スルホ- $C_2 \sim C_6$ -アルキル) $C_6 \sim C_{18}$ -アルカンカルボキシレート、(スルホ $C_2 \sim C_6$ -アルキル)アクリレートまたはメタクリレート、12個までのハロゲンラジカルによって置換されていてもよいトリスカテコールホスフェート、テトラフェニルボレート、シアノトリフェニルボレート、テトラフェノキシボレート、 $C_4 \sim C_{12}$ -

30

40

50

アルキルトリフェニルボレート（ここでフェニルまたはフェノキシラジカルは、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルおよび/または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、 $C_4 \sim C_{12}$ -アルキルトリナフチルボレート、テトラ $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシボレート、7, 8-または7, 9-ジカルバニドウンデカボレート（1-）または（2-）で置換されていてもよい）（これらはホウ素にておよび/または炭素原子にて、1または2つの $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルまたはフェニル基で置換されていてもよい）、ドデカヒドロジカルバドデカボレート（2-）またはB- $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル-C-フェニルドデカヒドロジカルバドデカボレート（1-）（ここで、多価アニオン、例えばナフタレンジスルホネートの場合、 $A^-$ は、1当量のこのアニオンを表し、アルカンおよびアルキル基は分枝状であってもよく、および/またはハロゲン、シアノ、メトキシ、エトキシ、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルによって置換されていてもよい）の群からのアニオンである。

10

## 【0083】

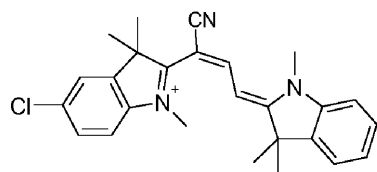
色素のアニオン $A^-$ が1~30の範囲、より好ましくは1~12の範囲、特に好ましくは1~6.5の範囲のAClogPを有する場合も好ましい。AClogPはJ. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vccclab.org>.に従って計算される。

## 【0084】

カチオン性鎖置換シアニン色素が式(VII)を有する場合、対イオンは、アニオンとしてのジベンジルスルホスクシネートを除いて所望され得る。

20

## 【化13】



(VII)

## 【0085】

これらの光開始剤の混合物を使用することが有利であり得る。使用される放射線源によれば、光開始剤のタイプおよび濃度は、当業者に知られている方法で調整されなければならない。さらなる詳細は、例えば、P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, p. 61-328に記載されている。

30

## 【0086】

光開始剤が、その吸収スペクトルが少なくとも部分的に400~800nmのスペクトル範囲をカバーする色素と、この色素に適合した少なくとも1つの共開始剤との組み合わせを含む場合が最も好ましい。

## 【0087】

青色、緑色、黄色および赤色から選択されるレーザー光の色に適した少なくとも1つの光開始剤がフォトポリマー組成物中に存在する場合も好ましい。

40

## 【0088】

また、フォトポリマー組成物が、青色、緑色、黄色および赤色から選択される少なくとも2つのレーザー光の色に対してそれぞれ1つの適切な光開始剤を含有する場合が、さらに好ましい。

## 【0089】

最後に、フォトポリマー組成物が、青色、緑色および赤色のレーザー光の色に対してそれぞれ1つの適切な光開始剤を含有する場合が最も好ましい。

## 【0090】

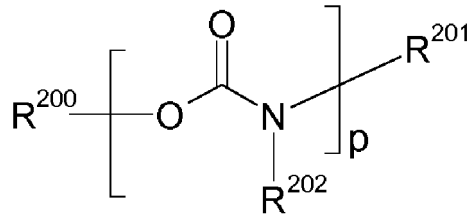
50

さらに好ましい実施形態では、追加的に、フォトポリマー組成物は、添加剤としてウレタンを含有し、この場合ウレタンは特に少なくとも1つのフッ素原子で置換されていてもよい。

【0091】

好ましくは、ウレタンは、一般式(VIII)を有していてもよい

【化14】



10

(VIII)

【0092】

式中、 $p = 1$  および  $p = 8$  であり、 $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 、および  $R^{202}$  は、それぞれ、非置換またはヘテロ原子によって置換されていてもよい線状、分枝状、環状または複素環式有機部分であり、および/または  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  はそれぞれ独立して水素であり、この場合、好ましくは  $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$  部分の少なくとも1つは少なくとも1つのフッ素原子で置換され、より好ましくは  $R^{200}$  は少なくとも1つのフッ素原子を有する有機ラジカルである。より好ましくは、 $R^{201}$  は、非置換またはヘテロ原子、例えばフッ素で置換されていてもよい線状、分枝状、環状または複素環式有機部分である。

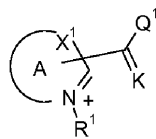
20

【0093】

本発明はさらに、マトリックスポリマー、書込みモノマーおよび光開始剤を含むフォトポリマーを提供し、光開始剤が共開始剤およびカチオン性色素を含み、カチオン性色素は式(I)の鎖置換シアニン色素であり

【化15】

30



Anr

(I)

【0094】

このラジカルは上記で定義された通りである。

【0095】

Kが、 $n = 0$  および  $m = 1$  の式(II)または(IV)のラジカルである式(I)の色素は、例えば独国特許第1 073 662号明細書から既知である。

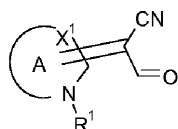
40

Kが式(II)のラジカルであり、 $n = m = 0$  である式(I)の色素は、例えば独国特許第2 617 345号明細書から既知である。

【0096】

Kが式(III)のラジカルである式(I)の色素は、例えば、下記式のアルデヒドと

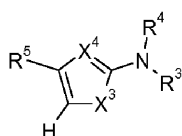
## 【化 1 6】



## 【 0 0 9 7】

下記式の複素環との反応または

## 【化 1 7】

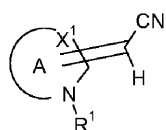


10

## 【 0 0 9 8】

下記式のメチレン塩基と、

## 【化 1 8】

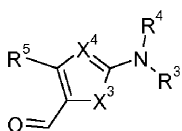


20

## 【 0 0 9 9】

下記式の複素環式アルデヒドとの反応によって調製できる。

## 【化 1 9】



30

## 【 0 1 0 0】

この反応は、例えば、プロトン酸または無機酸塩化物の存在下、酸性条件下で行うことができる。適切なプロトン酸は、例えば、硫酸およびスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸であり；無機酸塩化物は、例えば、ホスゲン、塩化チオニルまたはオキシ塩化リンである。プロトン酸の使用の場合の溶媒は、極性溶媒、例えばアルコール、例えばエタノール、カルボン酸、例えば氷酢酸、非プロトン性溶媒、例えばジメチルスルホキシド、N-エチルピロリドン、ジメチルホルムアミドである。無機酸塩化物を使用する場合の溶媒は、芳香族、例えばトルエン、キシレン、塩素化溶媒、例えばトリクロロメタン、クロロベンゼンである。

## 【 0 1 0 1】

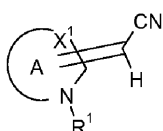
反応は、室温で、媒体の沸点まで、好ましくは30～90で行われる。

40

## 【 0 1 0 2】

下記式のメチレン塩基は、

## 【化 2 0】



## 【 0 1 0 3】

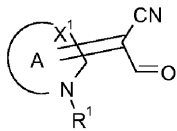
DD 294 246 から既知であり、または同様に調製することができる。

## 【 0 1 0 4】

50

下記式のアルデヒドは

【化 2 1】



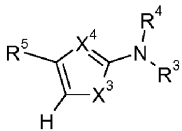
【0105】

J. Amer. Chem. Soc. 2009, 131, 12960 から既知であり、または同様に調製することができる。

【0106】

下記式の複素環は、

【化 2 2】



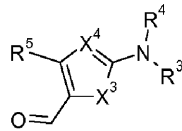
【0107】

Z. Chem. 1968, 8, 182 または Tetrahedron 2005, 61, 903 から既知であり、または同様に調製することができる。

【0108】

下記式の複素環式アルデヒドは、

【化 2 3】



【0109】

米国特許第 3 573 289 号明細書または J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1990, 329 から既知であり、または同様に調製することができる。

【0110】

本発明に従うフォトポリマーのマトリックスポリマーは、特に架橋状態であってもよく、より好ましくは三次元架橋状態であってもよい。

【0111】

マトリックスポリマーがポリウレタンであることも有利であり、この場合、ポリウレタンは、特に少なくとも 1 つのポリイソシアネート成分を少なくとも 1 つのイソシアネート反応性成分と反応させることによって得ることができる。

【0112】

本発明のフォトポリマー組成物のさらに好ましい実施形態に関する上記の記載は、本発明のフォトポリマーについても準用される。

【0113】

本発明はまた、特に、本発明のフォトポリマーを含む、または本発明のフォトポリマー組成物を使用することによって得ることができるフィルムの形態のホログラフィック媒体を提供する。本発明はなおさらに、ホログラフィック媒体の製造における本発明のフォトポリマー組成物の使用を提供する。

【0114】

本発明によるホログラフィック媒体の 1 つの好ましい実施形態では、ホログラフィック情報がそこに露光されている。

【0115】

本発明のホログラフィック媒体は、可視全体および近 UV 範囲 (300 ~ 800 nm) 全体にわたる光学用途のための適切な露光プロセスによってホログラムに加工処理するこ

10

20

30

40

50

とができる。従って、本発明は同様に、本発明のホログラフィック媒体を含むホログラムを提供する。映像ホログラムは、当業者に既知の方法によって記録することができるすべてのホログラムを含む。これらには、インライン (Gabor) ホログラム、オフアクシスホログラム、全開口トランスファーホログラム、白色光透過ホログラム (「レインボーホログラム」)、デニシューク (Denisyuk) ホログラム、オフアクシス反射ホログラム、エッジリットホログラムおよびホログラフィックステレオグラム、特に光学素子、画像または画像表示の製造のためのものを含む。反射ホログラム、Denisyukホログラム、透過ホログラムが好ましい。

【0116】

本発明のフォトポリマー組成物を用いて製造することができるホログラムの可能な光学機能は、レンズ、ミラー、偏向ミラー、フィルタ、ディフューザレンズ、回折素子、ディフューザ、ライトガイド、導波路、投影レンズおよび/またはマスクのような光素子の光学機能に対応する。同様に、これらの光学機能の組み合わせを互いに独立して1つのホログラムに組み合わせることも可能である。これらの光学素子は、しばしば、ホログラムがどのように露光されたか、およびホログラムの寸法に応じて、周波数選択性を有する。

【0117】

さらに、本発明の媒体によって、例えば個人肖像、機密文書の生体認証表示のホログラフィック像またはホログラフィック表示、あるいは、一般的に広告、セキュリティラベル、ブランド保護、ブランディング、ラベル、デザイン要素、装飾、イラスト、コレクション用カード、イメージなどの画像または画像構造、ならびにデジタルデータを表すことができる画像などのホログラフィック像またはホログラフィック表示を生成できる (上記の組み合わせを含む)。ホログラフィック画像は、三次元画像の印象を有することができるが、それらが照明される光源からの角度およびこの光源 (移動する光源を含む) に従って、画像シーケンス、ショートフィルムまたは多数の異なる対象物を表し得る。この様々な可能な設計のために、ホログラム、特に体積ホログラムは、上述の用途のための魅力的な技術的解決策を構成する。

【0118】

従って、本発明は、インライン、オフアクシス、全開口トランスファー、白色光透過、デニシューク (Denisyuk)、オフアクシス反射またはエッジリットホログラム、およびホログラフィックステレオグラムの記録のための本発明のホログラフィック媒体の使用、特に、光学素子、画像または画像表示の製造のための使用を提供する。

【0119】

本発明はさらにまた、本発明のフォトポリマーまたは本発明のフォトポリマー組成物を用いてホログラフィック媒体を製造する方法を提供する。

【0120】

この方法の好ましい実施形態では、ホログラフィック媒体は、レーザー光を用いて露光され、この露光はパルスレーザー放射線によって行われる。

【0121】

本発明は同様に、媒体がパルスレーザー放射線を用いて露光されるホログラムの製造プロセスを提供する。

【0122】

本発明による方法の一実施形態では、パルス幅は 200 ns、好ましくは 100 ns、より好ましくは 60 ns である。パルス幅は 0.5 ns 未満であってはならない。4 ns のパルス幅が特に好ましい。

【0123】

フォトポリマー組成物は、フィルムの形態のホログラフィック媒体の製造に特に使用することができる。この場合、担体としての可視スペクトル範囲内の光に対して透明な (400 ~ 780 nm の波長範囲内で 85% を超える透過率) 材料または材料複合体のプライが片面または両面にコーティングされ、カバー層が (1 または複数の) フォトポリマープライに適用されていてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 4 】

担体として好ましい材料または材料複合体は、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、セルロース水和物、硝酸セルロース、シクロオレフィンポリマー、ポリスチレン、ポリエポキシド、ポリスルホン、セルローストリアセテート（CTA）、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールまたはポリジシクロペンタジエンまたはそれらの混合物に基づく。より好ましくは、PC、PETおよびCTAに基づく。材料複合体は、フィルムラミネートまたは共押出品であってもよい。好ましい材料複合体は、スキームA/B、A/B/AまたはA/B/Cの1つに従って形成された二重フィルムおよび三重フィルムである。PC/PET、PET/PC/PETおよびPC/TPU（TPU = 熱可塑性ポリウレタン）が特に好ましい。

10

## 【 0 1 2 5 】

担体の材料または材料複合体は、片面または両面に、非粘着性、帯電防止性、疎水性または親水性の仕上げを施してもよい。記述した改質は、フォトポリマー層に面する側で、フォトポリマープライを担体から破壊することなく取り外し可能にする目的を果たす。担体のフォトポリマープライとは反対側の改質は、本発明の媒体が、例えばロールラミネータ、特にロールツーロールプロセスで処理する場合に存在する特定の機械的要求を確実に満たすように働く。

## 【 0 1 2 6 】

本発明はさらに、式（I）の色素であって、  
 式中、  
 Kが式（III）のラジカルであり、  
 さらなるラジカルが上記の定義を有する  
 式（I）の色素を提供する。

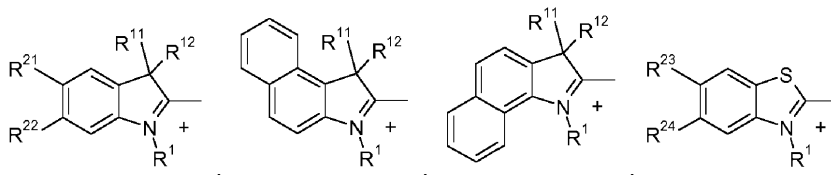
20

## 【 0 1 2 7 】

式（I）の色素であって、  
 式中、  
 Kが式（III）のラジカルであり、  
 nおよびmが0であり、  
 Q<sup>1</sup>がシアノであり、またはR<sup>1 2</sup>と共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、  
 環AはR<sup>1</sup>、NおよびX<sup>1</sup>およびそれらを連結する原子と共に下記式のラジカルである、  
 式（I）の色素が好ましい、

30

## 【 化 2 4 】



40

## 【 0 1 2 8 】

R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub>-アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub>アラルキルであり、

R<sup>1 1</sup>およびR<sup>1 2</sup>は独立してC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub>シクロアルキルまたはC<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub>アラルキルであり、または共に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-または -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、

R<sup>2 1</sup>およびR<sup>2 2</sup>は独立して水素、塩素、ニトロ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうち1つだけが水素ではなく、

50

$R^{23}$  および  $R^{24}$  は、独立して、水素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、ここで好ましくは2つのうちの1つだけが水素ではなく、

$X^3$  はSであり、

$X^4$  はNまたはC - R<sup>6</sup> であり、好ましくはNであり、

$R^3$  および  $R^4$  は、独立してC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルケニル、C<sub>4</sub> ~ C<sub>7</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>10</sub> - アラルキルまたはC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、または

$R^3$ 、 $R^4$  が - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

$R^5$  はC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキルまたはC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールであり、

$R^6$  は水素またはシアノであり、

An<sup>-</sup> は1つのアニオンの等価物を表す。

#### 【0129】

式(I)の色素であって、

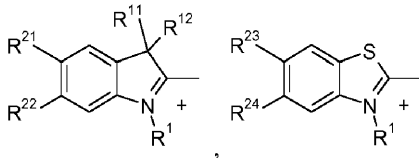
式中、Kが式(III)のラジカルであり、

nおよびmが0であり、

Q<sup>1</sup>がシアノであり、

環AがR<sup>1</sup>、NおよびX<sup>1</sup>およびこれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルである、式(I)の色素であるのが特に好ましい、

#### 【化25】



#### 【0130】

R<sup>1</sup> は、メチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、ベンジルまたはシアノエチルであり、

R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> は、それぞれ独立して、メチル、エチルまたはベンジルであり、または共に - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>21</sup> は、水素、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルまたはメトキシであり、

R<sup>22</sup> および R<sup>24</sup> は水素であり、

R<sup>23</sup> は水素、塩素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、

X<sup>3</sup> はSであり、

X<sup>4</sup> はNまたはC - CN、好ましくはNであり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立してメチル、エチル、1 - プロピル、1 - ブチル、1 - オクチル、シクロヘキシルまたはベンジルであり、または

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - または - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - ブリッジを形成し、

R<sup>5</sup> は、メチル、エチル、tert - ブチル、フェニル、4 - メチルフェニルまたは4 - メトキシフェニル、好ましくはtert - ブチルまたはフェニルであり、

An<sup>-</sup> は1つのアニオンの等価物を表す。

#### 【0131】

式(I)の色素であって、

式中、

Kが式(III)のラジカルであり、

nおよびmが0であり、

Q<sup>1</sup>がシアノであり、

10

20

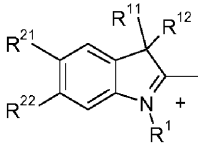
30

40

50

環 A が R<sup>1</sup>、N および X<sup>1</sup> ならびにこれらを連結する原子と共に、下記式のラジカルである式 (I) の色素が非常に特に好ましい

【化 26】



【0132】

R<sup>1</sup> が、メチルまたはベンジルであり、  
 R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> がメチルであり、  
 R<sup>21</sup> が水素、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルであり、  
 R<sup>22</sup> が水素であり、  
 X<sup>3</sup> が S であり、  
 X<sup>4</sup> が N であり、  
 R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が同じであり、メチルまたはエチルであり、または R<sup>3</sup> ; R<sup>4</sup> は、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジを形成し、  
 R<sup>5</sup> はフェニルであり、  
 An<sup>-</sup> は 1 つのアニオンの等価物を表す。

10

20

【0133】

以下の実施例は、本発明を説明する役割を果たすが、本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】図 1 は、フィルム上にホログラフィック媒体を製造するためのフィルムコーティングシステムを説明する。

【図 2】図 2 は、露光後、特にレーザーパルス露光の後の回折効率を決定するためのホログラフィック試験設定を説明する。

【実施例】

【0135】

試験方法：

OH 価：

報告された OH 価は DIN 53240 - 2 により決定された。

30

【0136】

NCO 値：

報告された NCO 値 (イソシアネート含有量) を DIN EN ISO 11909 により定量化した。

【0137】

レーザーパルス露光における回折効率の決定：

パルス露光における回折効率を決定するために、ミラーの Denisyuk ホログラムを、フォトポリマーフィルムを積層したガラス板からなる試料に記録した。フォトポリマーフィルムの基材およびガラス基材は、それぞれレーザー源およびミラーに面していた。試料はレーザービームに対して垂直な平面で露光された。試料とミラーとの間の距離は 3 cm であった。

40

【0138】

使用したレーザーは、Quantel of France 製の Brilliant b パルスレーザーであった。当該レーザーは、周波数が 532 nm に倍増するモジュールを備えた Q スイッチ Nd - YAG レーザーであった。単一周波数モードはシードレーザーによって保証された。コヒーレンス長は、算術上約 1 m であった。パルス繰り返し数 3 ワットでパルス幅は 4 ns であり、平均電力出力は 10 Hz であった。

50

## 【0139】

電子制御式シャッタを使用して、単一パルスの露光を確実にした。波長板によって、レーザー光の偏光面を回転させることを可能にし、続いて偏光子を使用して、レーザー光のS偏光成分を試料の方向に反射させた。露光領域は、ビーム拡大器によって調整した。試料に $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ /パルスの露光線量が与えられるように、波長板およびビーム拡大器を調整した。

## 【0140】

回折効率を決定するために、試料をそれぞれ正確に1パルスで露光した。露光後、試料をライトテーブル上で漂白した。

## 【0141】

漂白した試料のホログラムを通して透過スペクトルを測定した。Ocean OpticsのHR4000分光計を使用した。試料を光ビームに垂直に置いた。透過スペクトルは、ブラッグ条件を満たす波長で透過率の急激な落ち込みを示した。ベースラインに対する透過率の急激な落ち込みの深さは、ミラーのDenisjukホログラムの回折効率DEとして評価された。

10

## 【0142】

物質：

使用した溶媒は市販されていた。

## 【0143】

Desmorapid Z ジブチルスズジラウレート [77-58-7]、Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germanyからの製品。

20

## 【0144】

Desmodur (登録商標) N 3900、Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germanyからの製品、ヘキサンジソシアネート系ポリイソシアネート、イミノオキサジアジンジオンの割合少なくとも30%、NCO含有量23.5%。

## 【0145】

Fomrez UL 28 ウレタン化触媒、Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USAの市販品。

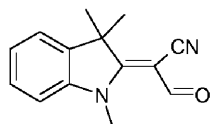
30

## 【0146】

## [実施例1]

アルデヒド 1.00 g

## 【化27】

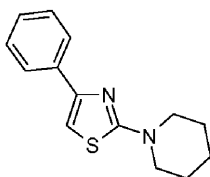


## 【0147】

(J. Amer. Chem. Soc. 2009, 131, 12960に従って調製)および下記式のチアゾール 1.08 g

40

## 【化28】



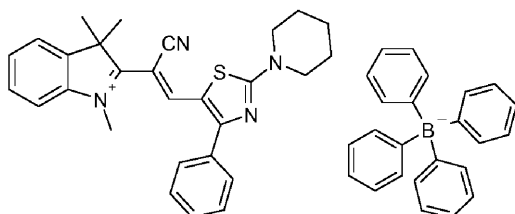
## 【0148】

(R. Flaig, Thesis, University of Halle-Wittenberg, 1996に従って調製)を氷酢酸 15 ml に溶解した。無水酢酸 3 ml

50

およびメタンスルホン酸 0.425 g を攪拌しながら添加し、混合物を 70 で 4 時間攪拌した。冷却後、チェリーレッド溶液を水 60 ml 中に放出し、少量の活性炭で清澄化した。メタノール 10 ml 中のナトリウムテトラフェニルボレート 1.53 g の溶液をよく攪拌しながらゆっくり滴下した。非常に濃厚な懸濁液を吸引濾過した。20 ml のメタノール/水 1:1、20 ml のメタノール/水 1:3 および 50 ml の水で洗浄した後、まだ湿った濾過ケーキを 50 ml のメタノールと共に 1 時間攪拌した。混合物を再び吸引濾過し、メタノール 2 × 10 ml および水 30 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、2.16 g (理論値の 63.2%) の下記式のピンク色粉末を得た

## 【化 29】



10

## 【0149】

$\epsilon_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{CN 中}) = 538, 510 (\text{sh}) \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{max}} = 735101 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

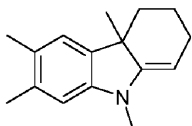
## 【0150】

## [実施例 2]

下記式のメチレン塩基 2.00 g

20

## 【化 30】

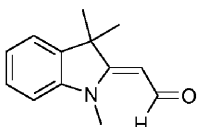


## 【0151】

(3,4-ジメチルヒドラジンおよび2-メチルシクロヘキサノンから米国特許出願公開第2013/175509号明細書と同様に調製し、続いてChemistry of Heterocyclic Compounds (New York), 1982, 18, 923と同様に硫酸ジメチルでメチル化した) および下記式のアルデヒド 1.77 g を

30

## 【化 31】

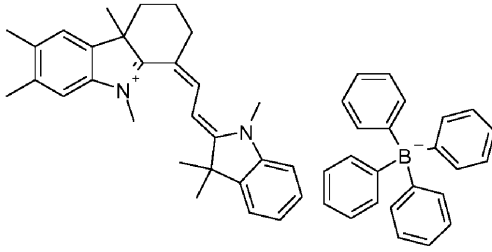


## 【0152】

加熱しながら無水酢酸 14 ml に溶解した。メタンスルホン酸 0.85 g を、5 分間にわたって攪拌しながら滴下した。混合物を 60 で 6 時間攪拌した。冷却後、紫色の溶液を水 50 ml に放出し、少量の活性炭で清澄化した。水 100 ml 中のナトリウムテトラフェニルボレート 3.02 g の濾過された溶液を十分攪拌しながら滴下した。澄んだ (fine) 紫色の懸濁液を吸引濾過し、水 2 × 25 ml で洗浄した。減圧下、50 で乾燥させた後、紫色の粉末をメタノール 20 ml で 3 回煮沸し、各冷却操作の後に吸引濾過した。50 にて減圧下で乾燥させると、3.00 g (理論値の 46.8%) の下記式の紫色の粉末が得られた。

40

## 【化32】



## 【0153】

10

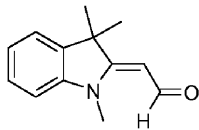
$\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>CN中) = 543, 521 (sh) nm、 $\epsilon = 368101 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

## 【0154】

[実施例3]

下記式のアルデヒド 4.03 g

## 【化33】

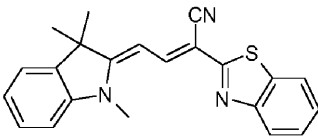


20

## 【0155】

および 2-シアノメチルベンゾチアゾール 3.59 g を無水酢酸 25 ml 中、90 で 1.5 時間攪拌した。冷却後、濃厚な結晶スラリーを水 100 ml 中に放出し、メタノール 15 ml で希釈した。混合物を吸引濾過し、流出する水が無色になるまで水 200 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、下記式のオレンジ色の結晶粉末 7.03 g (理論値の 98.3%) が得られた。

## 【化34】



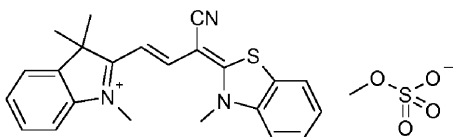
30

## 【0156】

無水トルエン 20 ml 中のこの色素 2.50 g に硫酸ジメチル 0.91 g を添加し、この混合物を 90 で 16 時間攪拌し、この間にさらに 2 回それぞれ硫酸ジメチル 0.91 g を添加した。濃厚な懸濁液を吸引濾過し、濾過ケーキをトルエン 25 ml で 3 回洗浄した。まだ湿った状態で、生成物をトルエン 50 ml と共に 70 にて 3 時間 2 回攪拌し、毎回吸引濾過し、トルエン 100 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、2.46 g (理論値の 72.7%) の下記式の赤色結晶粉末が得られた。

## 【化35】

40



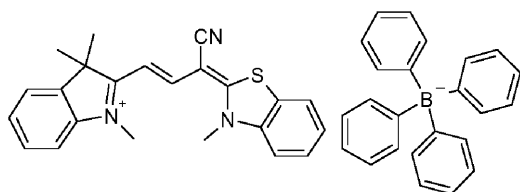
## 【0157】

この色素 2.00 g をメタノール 15 ml に溶解し、溝付きフィルタを通して濾過した。メタノール 5 ml 中のナトリウムテトラフェニルボレート 1.43 g の溶液を濾液に攪拌しながら滴下した。後者を吸引濾過し、メタノール 8 x 10 ml で洗浄した。次いで、湿った濾過ケーキをメタノール 25 ml 中で 45 で 3 時間攪拌し、再度吸引濾過し、メ

50

タノール 6 × 10 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、1.94 g (理論値の 67.8%) の下記式の赤色粉末が得られた。

【化 36】



【0158】

10

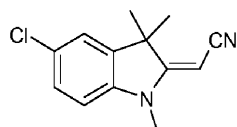
$\lambda_{\max} (\text{CH}_3\text{CN 中}) = 519, 500 (\text{sh}) \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 91130 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

【0159】

[実施例 4]

下記式のシアノメチレン塩基 3.00 g およびジフェニルホルムアミジン 1.29 g を、無水酢酸 15 ml 中で、メタンスルホン酸 0.62 g を添加しながら 90 で 6 時間撹拌した。

【化 37】



20

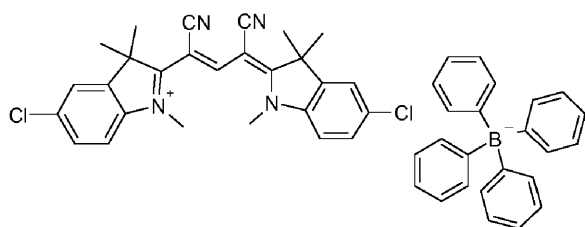
【0160】

冷却後、赤色溶液を水 75 ml に放出した。メタノール 3 ml を添加した。活性炭を添加した後、少し沈殿した樹脂を濾過した。水 15 ml 中のナトリウムテトラフェニルボレート 2.25 g の溶液を十分に撹拌しながら濾液に滴下した。

濃厚な懸濁液を吸引濾過し、水 200 ml で洗浄した。減圧下、50 で乾燥させた後、色素をメタノール 1 ml と氷酢酸 2 ml との混合物中で 3 時間撹拌した。最後に、水 5 ml をゆっくり滴下した。混合物を吸引濾過し、メタノール 10 ml と水 3 ml との混合物で洗浄し、次いで水 100 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、2.36 g (理論値の 46.1%) の下記式の朱赤色粉末が得られた。

30

【化 38】



40

【0161】

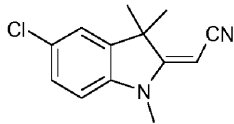
$\lambda_{\max} (\text{CH}_3\text{CN 中}) = 515 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 54870 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

【0162】

[実施例 5]

独国特許第 1 073 662 号明細書の実施例 6 と同様にして、無水トルエン 30 ml 中、下記式のシアノメチレン塩基 6.98 g

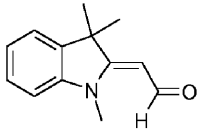
## 【化 3 9】



## 【0 1 6 3】

および下記式  
のアルデヒド 6 . 1 6 g を、

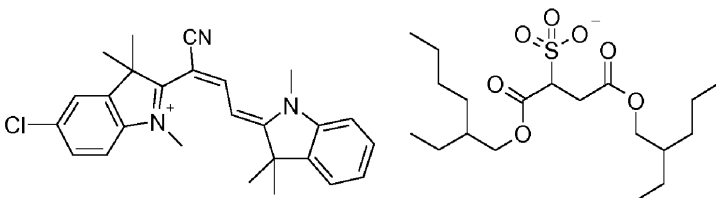
## 【化 4 0】



## 【0 1 6 4】

攪拌しながら塩化チオニル 3 . 5 7 g と徐々に混合した。次いで、混合物を 1 0 0 で 1 時間攪拌し、冷却した。トルエン 5 0 m l を添加し、色素を吸引濾過した。これを毎回 3 0 m l のトルエンと共に 3 回攪拌し、毎回再度吸引濾過した。5 0 にて減圧下で乾燥した後、赤色色素を実質的に水 1 0 0 m l に溶解した。酢酸ブチル 1 0 0 m l 中のナトリウムビス ( 2 - エチルヘキシル ) スルホスクシネート 1 2 . 3 8 g の溶液を添加した。二相混合物を 1 時間攪拌し、次いで分液漏斗に移した。水相を排出し、有機相を水 4 0 m l で 4 回洗浄した。最後の水洗を除去した後、有機相を酢酸ブチル 2 5 0 m l で希釈し、水がなくなるまで減圧下でロータリーエバポレーターで蒸留した。これによりまた、約 2 0 0 m l の酢酸ブチルを蒸留して、最終的に得られたものは、酢酸ブチル中の下記式

## 【化 4 1】



## 【0 1 6 5】

の色素の赤色溶液 1 5 0 . 1 g であり、これは貯蔵安定性であった。

## 【0 1 6 6】

試料を採取し、残りの溶媒を減圧下で抜き出した。5 0 にて減圧下で乾燥させると、色素が赤色の樹脂状物質として得られた。

## 【0 1 6 7】

$\epsilon_{\text{max}}$  ( C H <sub>3</sub> C N 中 ) = 4 9 8 n m および 5 2 3 n m 、  $\epsilon = 8 9 5 8 0$  ( 4 9 8 n m における ) および 9 9 4 2 3 l m o l <sup>-1</sup> c m <sup>-1</sup> ( 5 2 3 n m における ) l m o l <sup>-1</sup> c m <sup>-1</sup> 。

## 【0 1 6 8】

これらの分光データを用いて、上記溶液の濃度を 1 0 . 0 % とすることができた。

## 【0 1 6 9】

[ 実施例 6 ]

独国特許第 2 6 1 7 3 4 5 号明細書から既知の下記式

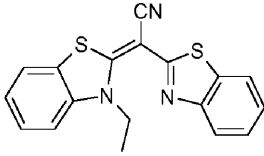
10

20

30

40

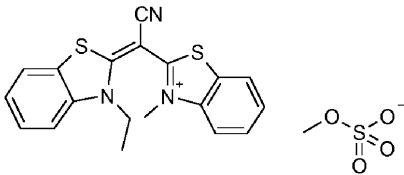
## 【化 4 2】



## 【 0 1 7 0】

の化合物 3.35 g を、攪拌しながらクロロベンゼン 40 ml 中で加熱還流し、硫酸ジメチル 2.52 g を添加した。還流で 16 時間後、混合物を冷却し、吸引濾過し、クロロベンゼン 3 × 20 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、4.41 g (理論値の 95%) の下記式の色素が得られた。 10

## 【化 4 3】

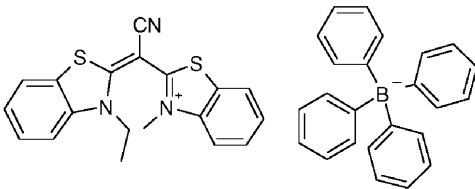


## 【 0 1 7 1】

$$\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{OH 中}) = 426 \text{ nm}$$

この色素 2.31 g をメタノール 15 ml に溶解した。メタノール 5 ml のナトリウムテトラフェニルボレート 1.72 g の溶液を攪拌しながら滴下した。混合物を吸引濾過し、メタノール 20 ml で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、2.71 g (理論値の 80%) の下記式の黄色粉末が得られた。 20

## 【化 4 4】



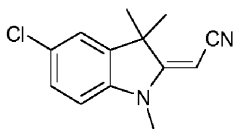
30

## 【 0 1 7 2】

[ 実施例 7 ]

下記式

## 【化 4 5】

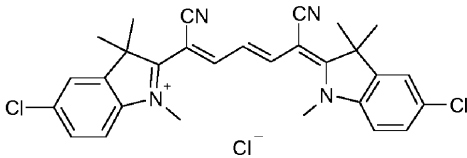


40

## 【 0 1 7 3】

のシアノメチレン塩基 3.00 g およびマロンアルデヒドジアニル塩酸塩 1.70 g を無水酢酸 15 ml 中、90 で 20 分間攪拌した。冷却後、青色の懸濁液を水 75 ml に放出した。メタノール 3 ml を添加した。混合物を吸引濾過し、流出する水がほぼ無色になるまで水で洗浄した。50 にて減圧下で乾燥させると、下記式の緑色結晶粉末 3.16 g (理論値の 91.1%) が得られた。

## 【化46】



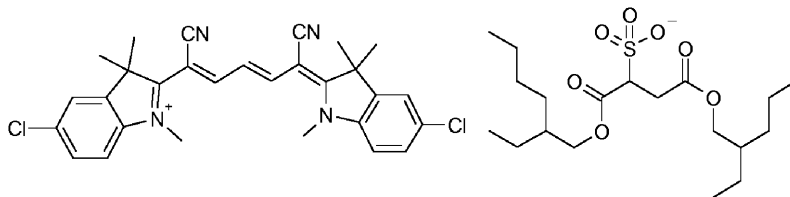
## 【0174】

$\lambda_{max}$  (CH<sub>3</sub>CN中) = 616, 580 (sh) nm、 $\epsilon$  = 116965 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>。

## 【0175】

この色素 2.00 g およびナトリウムビス(2-エチルヘキシル)スルホスクシネート 1.59 g を水 30 ml と酢酸ブチル 30 ml との混合物中で5時間攪拌した。分液漏斗に移した後、水相を排出した。最後に水中で硝酸銀で塩化物イオンが検出されなくなるまで有機相を水 15 ml で5回洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これにより、39.5 g の溶液が得られ、この溶液は、分光学的含有量測定により、下記式の色素の 8.0% の含有量を有していた。

## 【化47】

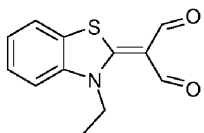


## 【0176】

## [実施例8]

下記式のマロンアルデヒド 0.80 g

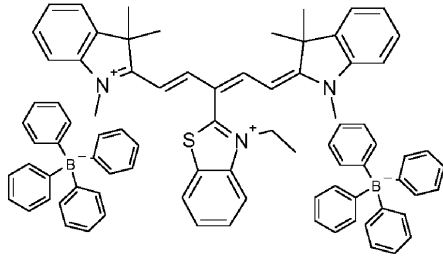
## 【化48】



## 【0177】

(Coll. Czech. Chem. Commun. 1972, 37, 2273 に従って調製) および 1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン 1.80 g を混合した。オキシ塩化リン 3.16 g を攪拌しながらシリンジを用いてスラリーにゆっくり滴下した。混合物はすぐに青色に変わった。混合物を 80 に加熱し、この温度で2時間保持した。冷却後、水浴中でメタノール 10 ml を慎重に加えて青色樹脂を溶解させた。この溶液に、攪拌しながらナトリウムテトラフェニルボレート 2.39 g のメタノール 10 ml 溶液を滴下した。混合物を濾過した。濾液に水 20 ml をゆっくりと攪拌しながら滴下し、その間に色素が樹脂として部分的に分離した。水 30 ml 中のナトリウムテトラフェニルボレート 4.5 g の溶液を滴下した後、沈殿が完了し、生成物が固化した。生成物を吸引濾過し、100 ml のメタノール/水 1:2 および 100 ml の水で洗浄した。50 で減圧乾燥後、粗生成物をアセトン 100 ml に溶解し、水 50 ml を滴下して沈殿させ、吸引濾過した。この操作を繰り返した。生成物を吸引濾過し、15 ml のアセトン/水 2:1 および 10 ml の水で洗浄した。減圧下で 50 で乾燥させると、下記式の酸化銅色の結晶粉末 1.68 g (理論値の 41.4%) が得られた。

## 【化 4 9】



## 【 0 1 7 8 】

10

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN中}) = 605, 566(\text{sh})\text{nm}$ 、 $\epsilon = 178480\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

## 【 0 1 7 9 】

本発明のさらなる色素は、以下の表に見出すことができる：

【表 1】

実施例	色素カチオン	An <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN 中の $\lambda_{\max}$
9		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	424nm
10		C、6;H、5;N、4 重量%。	523、498(sh)nm
11		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	521、497nm
12		ビス(2-エチルヘキシル)-スルホスクシネート	520、497nm
13		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BCN <sup>-</sup>	521、497nm
14		ビス(2-エチルヘキシル)-スルホスクシネート	529、503(sh)nm
15		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	527、500nm
16		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	501nm
17		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	488nm

20

30

40

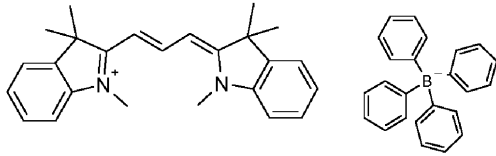
## 【 0 1 8 0 】

比較色素 (欧州特許出願公開第 2 6 3 8 5 4 4 号明細書から既知)：

比較色素 1：

50

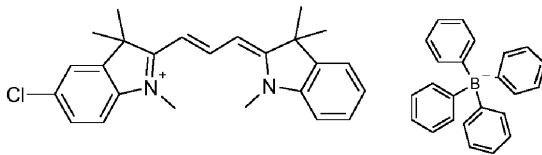
## 【化50】



## 【0181】

比較色素2：

## 【化51】

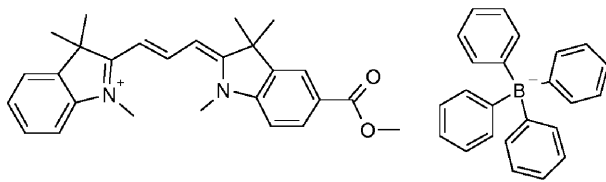


10

## 【0182】

比較色素3：

## 【化52】

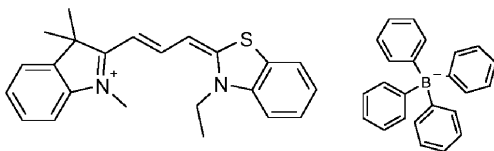


20

## 【0183】

比較色素4：

## 【化53】



30

## 【0184】

フォトポリマー組成物のためのさらなる成分の調製：

ポリオール1の調製：

1リットルのフラスコに、最初に、オクタン酸スズ0.18g、 $\epsilon$ -カプロラクトン374.8gおよび二官能性ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール(当量500g/モルOH)374.8gを入れ、これらを120℃に加熱し、この温度で固形分(不揮発成分の割合)が99.5重量%以上になるまで維持した。続いて、混合物を冷却し、生成物をワックス状固体として得た。

## 【0185】

ウレタンアクリレート1(書込みモノマー)：ホスホロチオイルトリス(オキシベンゼン-4,1-ジイルカルバモイルオキシエタン-2,1-ジイル)トリアクリレートの調製

500mlの丸底フラスコに、最初に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1g、ジブチルスズジラウレート0.05g、および酢酸エチル中のトリス(p-イソシアナトフェニル)チオホスフェートの27%溶液213.07g(Desmodur(登録商標)RFE、Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany製)を入れ、これらを60℃に加熱した。続いて、2-ヒドロキシエチルアクリレート42.37gを滴下し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで依然として60℃に維持した。これに続いて冷却し、酢酸エチル

40

50

を真空中で完全に除去した。生成物は、部分的に結晶性の固体として得られた。

【0186】

ウレタンアクリレート2（書込みモノマー）：2 - ( { [ 3 - (メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル}オキシ)エチルプロパ - 2 - エノエートの調製

100 mlの丸底フラスコに、最初に、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール0.02 g、Desmorapid Z 0.01 g、3 - (メチルチオ)フェニルイソシアネート [ 28479 - 1 - 8 ] 11.7 gを加え、混合物を60 に加熱した。続いて、2 - ヒドロキシエチルアクリレート8.2 gを滴下し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで混合物を依然として60 に保った。これに続いて冷却した。生成物を無色液体として得た。

10

【0187】

添加剤1ビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘブチル)(2, 2, 4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジイル)ビスカルバメートの調製

50 mlの丸底フラスコに、最初に、Desmorapid Z 0.02 gおよび2, 4, 4 - トリメチルヘキサン1, 6 - ジイソシアネート(TMDI)3.6 gに入れ、混合物を60 に加熱した。続いて、11.9 gの2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘブタン - 1 - オールを滴下し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで、混合物を60 で依然として維持した。これに続いて冷却した。生成物を無色油状物として得た。

20

【0188】

ボレート(光開始剤)：ベンジルヘキサデシルジメチルアンモニウムトリス - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル)ヘキシルボレートの調製

国際公開第2015/055576号パンフレットに従って調製。

【0189】

トリアジン1

2 - (3 - メトキシチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン

米国特許第3 987 037号明細書と同様に調製。

【0190】

トリアジン2

2 - (4 - (2 - エチルヘキシル)カルボニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン

欧州特許出願公開第0 332 042号明細書と同様にして調製。

30

【0191】

ホログラフィック特性を決定するための媒体の製造

フィルムコーティングシステムにおけるホログラフィック媒体の製造

以下は、本発明のフォトリマー組成物および本発明でないフォトリマー組成物のフィルムの形態のホログラフィック媒体の連続的な製造についての説明である。

【0192】

製造のために、図1に示すフィルムコーティングシステムを使用した。個々の構成要素に以下の参照番号を付す。図1は、使用されるコーティングシステムの概略構造を示す。図において、個々の構成要素は以下の参照番号を有する：

40

- 1, 1' 貯蔵容器
- 2, 2' 計量ユニット
- 3, 3' 真空脱揮発化ユニット
- 4, 4' フィルタ
- 5 スタティックミキサー
- 6 コーティングユニット
- 7 空気循環乾燥機
- 8 担体基材

50

## 9 被覆層

このフォトポリマー組成物を製造するために、30.0 gのウレタンアクリレート1および30.0 gのウレタンアクリレート2、22.5 gの添加剤1、0.15 gのトリアジン1または2、1.5 gのボレート、0.075 gのFomrez UL 28および1.35 gの界面活性添加剤BYK（登録商標）310および50 gの酢酸エチルを53.7 gのポリオール1（OH価59.7）に段階的に加え、混合した。続いて、本発明による色素0.3 gを暗所で混合物に加え、混合して透明な溶液を得た。必要であれば、組成物を60 で短時間加熱して、出発材料をより迅速に溶液中にもたす。この混合物を、コーティングリグの2つの貯蔵容器1のうちの1つに導入した。第2の貯蔵容器1'には、ポリイソシアネート成分（Desmodur（登録商標）N3900、Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germanyからの市販品、ヘキサンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イミノオキサジアジンジオンの割合が少なくとも30%、NCO含有量：23.5%）が充填された。次に、2つの成分をそれぞれ、18.2（成分混合物）対1.0（イソシアネート）の比で計量ユニット2によって真空脱揮発化ユニット3に搬送し、脱揮発化した。ここから、それらはそれぞれフィルタ4を通過してスタティックミキサー5に送られ、そこで成分が混合されてフォトポリマー組成物が得られた。得られた液体材料を次に暗所でコーティングユニット6に送った。

10

### 【0193】

この場合のコーティングユニット6は、当業者に知られているドクターブレードシステムであった。しかしながら、代わりに、スロットダイを使用することも可能である。コーティングユニット6を用いて、フォトポリマー組成物を処理温度20 で、厚さ36 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの形態の担体基材8上に適用し、空気循環乾燥機7で、架橋温度80 にて5.8分間乾燥させた。これにより、フィルムの形態の媒体が得られ、次いで、被覆層9として厚さ40 μmのポリエチレンフィルムが設けられ、巻き取られた。これらのすべての工程は暗闇の中で行われた。

20

### 【0194】

所望のフィルム層厚さは、好ましくは1~60 μm、好ましくは5~25 μm、より好ましくは10~15 μmであった。

### 【0195】

製造速度は、好ましくは0.2 m/分~300 m/分の範囲、より好ましくは1.0 m/分~50 m/分の範囲であった。

30

### 【0196】

フィルムの層厚さは12 μm ± 1 μmであった。

### 【0197】

比較媒体V

0.3 gの比較色素の1つを使用したことを除いて、上記の手順に従った。

### 【0198】

ホログラフィック試験：

記載されたように得られた媒体は、上記で記載の方法で図2のような測定配置を用いてホログラフィック特性を試験した（試験方法、パルス露光における回折効率の決定を参照）。DEについて100 mJ/cm<sup>2</sup>の固定線量で以下の測定値が得られた：

40

【表 2】

媒体	色素	色素 [%]	トリアジン 1 [%]	トリアジン 2 [%]	DE [%]
B-1	実施例 5	0.2	0.1		49
B-2	実施例 11	0.2	0.1		41
B-3	実施例 14	0.2	0.1		21
B-4	実施例 3	0.2	0.1		16
B-5	実施例 5	0.2		0.1	34
比較媒体	比較色素	比較色素 [%]	トリアジン 1 [%]	トリアジン 2 [%]	DE [%]
C-1	比較色素 1	0.2	0.1		8
C-2	比較色素 2	0.2	0.1		3
C-3	比較色素 2	0.2		0.1	2
C-4	比較色素 3	0.2	0.1		2
C-5	比較色素 4	0.2	0.1		0

10

表 2: 選択された媒体および比較媒体のホログラフィック評価

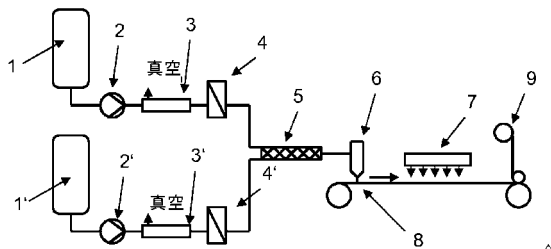
【 0 1 9 9 】

実施例媒体 B - 1 ~ B - 5 について見出された値は、フォトポリマー組成物に使用される式 ( I ) の本発明の鎖置換シアニン色素が、パルスレーザーで露光されるホログラフィック媒体に非常に有用であることを示す。本発明の鎖置換基を欠いている類似のカチオン性色素を使用する比較媒体 C - 1 および C - 5 は、パルスレーザーで露光されるホログラフィック媒体での使用には不向きである。

20

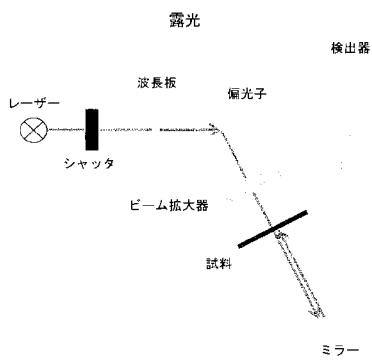
【 図 1 】

Fig. 1:



【 図 2 】

Fig. 2:



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/064302
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. G11B7/24044 G03F7/00 G03F7/028 G03H1/02 C09B23/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G11B G03F G03H C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 450 893 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9 May 2012 (2012-05-09)	1-6,8-13
Y	paragraphs [0063] - [0193] paragraphs [0233], [0238], [0246] - [0252] paragraph [0351] - paragraph [0359]; claims 1-17; figure 1; example 64 -----	7,14,15
X	GB 2 307 472 A (CIBA GEIGY AG [CH]) 28 May 1997 (1997-05-28)	1
Y	page 23, line 26 - page 26, line 15 page 34; claims 1-36 -----	7
Y	EP 1 696 266 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 30 August 2006 (2006-08-30) paragraph [0047]; claims 1-29 -----	14,15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
30 August 2016		07/09/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Mingam, Claudie

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/064302
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 923 507 A (OHLSCHLAGER HANS ET AL) 2 December 1975 (1975-12-02) column 4 - column 14 -----	16
A	DE 10 2004 058584 A1 (BASF AG [DE]) 8 June 2006 (2006-06-08) claim 1 -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064302

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2450893	A1	09-05-2012	CN 103222000 A	24-07-2013
			EP 2450893 A1	09-05-2012
			EP 2638544 A2	18-09-2013
			JP 2013543149 A	28-11-2013
			KR 20130126611 A	20-11-2013
			TW 201237119 A	16-09-2012
			US 2013224634 A1	29-08-2013
			US 2016054704 A1	25-02-2016
			US 2012062655 A2	18-05-2012
			WO 2012062655 A2	18-05-2012
GB 2307472	A	28-05-1997	AT 406777 B	25-09-2000
			AU 712075 B2	28-10-1999
			AU 7179296 A	29-05-1997
			BE 1010765 A5	05-01-1999
			BR 9605696 A	18-08-1998
			CA 2191056 A1	25-05-1997
			CN 1159450 A	17-09-1997
			DE 19648256 A1	28-05-1997
			ES 2126500 A1	16-03-1999
			FR 2741624 A1	30-05-1997
			GB 2307472 A	28-05-1997
			IT MI962437 A1	22-05-1998
			JP H09188710 A	22-07-1997
			NL 1004599 A1	27-05-1997
			NL 1004599 C2	12-01-1998
			SG 49990 A1	16-01-2001
			TW 467933 B	11-12-2001
			US 5932393 A	03-08-1999
			US 6045974 A	04-04-2000
			EP 1696266	A2
JP 2006235386 A	07-09-2006			
US 2006194122 A1	31-08-2006			
US 3923507	A	02-12-1975	BE 796791 A2	17-09-1973
			CA 995949 A	31-08-1976
			CH 571240 A5	31-12-1975
			DE 2214054 A1	27-09-1973
			FR 2177094 A1	02-11-1973
			GB 1387234 A	12-03-1975
			IT 980437 B	30-09-1974
			JP S498238 A	24-01-1974
			US B342886 I5	28-01-1975
			DE 102004058584	A1
DE 102004058584 A1	08-06-2006			
EP 1820064 A2	22-08-2007			
JP 4896886 B2	14-03-2012			
JP 2008521982 A	26-06-2008			
JP 2011149029 A	04-08-2011			
US 2010126386 A1	27-05-2010			
WO 2006058731 A2	08-06-2006			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064302

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G11B7/24044 G03F7/00 G03F7/028 G03H1/02 C09B23/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G11B G03F G03H C09B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 450 893 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9. Mai 2012 (2012-05-09)	1-6,8-13
Y	Absätze [0063] - [0193] Absätze [0233], [0238], [0246] - [0252] Absatz [0351] - Absatz [0359]; Ansprüche 1-17; Abbildung 1; Beispiel 64 -----	7,14,15
X	GB 2 307 472 A (CIBA GEIGY AG [CH]) 28. Mai 1997 (1997-05-28)	1
Y	Seite 23, Zeile 26 - Seite 26, Zeile 15 Seite 34; Ansprüche 1-36 -----	7
Y	EP 1 696 266 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 30. August 2006 (2006-08-30) Absatz [0047]; Ansprüche 1-29 -----	14,15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*B* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. August 2016		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07/09/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mingam, Claudie

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2016/064302
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 923 507 A (OHLISCHLAGER HANS ET AL) 2. Dezember 1975 (1975-12-02) Spalte 4 - Spalte 14 -----	16
A	DE 10 2004 058584 A1 (BASF AG [DE]) 8. Juni 2006 (2006-06-08) Anspruch 1 -----	1-16

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064302

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 2450893	A1	09-05-2012	CN 103222000 A	24-07-2013
			EP 2450893 A1	09-05-2012
			EP 2638544 A2	18-09-2013
			JP 2013543149 A	28-11-2013
			KR 20130126611 A	20-11-2013
			TW 201237119 A	16-09-2012
			US 2013224634 A1	29-08-2013
			US 2016054704 A1	25-02-2016
			WO 2012062655 A2	18-05-2012
			-----	
GB 2307472	A	28-05-1997	AT 406777 B	25-09-2000
			AU 712075 B2	28-10-1999
			AU 7179296 A	29-05-1997
			BE 1010765 A5	05-01-1999
			BR 9605696 A	18-08-1998
			CA 2191056 A1	25-05-1997
			CN 1159450 A	17-09-1997
			DE 19648256 A1	28-05-1997
			ES 2126500 A1	16-03-1999
			FR 2741624 A1	30-05-1997
			GB 2307472 A	28-05-1997
			IT MI962437 A1	22-05-1998
			JP H09188710 A	22-07-1997
			NL 1004599 A1	27-05-1997
			NL 1004599 C2	12-01-1998
			SG 49990 A1	16-01-2001
			TW 467933 B	11-12-2001
			US 5932393 A	03-08-1999
			US 6045974 A	04-04-2000
			-----	
EP 1696266	A2	30-08-2006	EP 1696266 A2	30-08-2006
			JP 2006235386 A	07-09-2006
			US 2006194122 A1	31-08-2006
-----				
US 3923507	A	02-12-1975	BE 796791 A2	17-09-1973
			CA 995949 A	31-08-1976
			CH 571240 A5	31-12-1975
			DE 2214054 A1	27-09-1973
			FR 2177094 A1	02-11-1973
			GB 1387234 A	12-03-1975
			IT 980437 B	30-09-1974
			JP S498238 A	24-01-1974
			US B342886 I5	28-01-1975
-----				
DE 102004058584	A1	08-06-2006	CN 101069129 A	07-11-2007
			DE 102004058584 A1	08-06-2006
			EP 1820064 A2	22-08-2007
			JP 4896886 B2	14-03-2012
			JP 2008521982 A	26-06-2008
			JP 2011149029 A	04-08-2011
			US 2010126386 A1	27-05-2010
WO 2006058731 A2	08-06-2006			
-----				

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 B 23/00	L
	C 0 9 B 23/00	M

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

- (74)代理人 100129713  
弁理士 重森 一輝
- (74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823  
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448  
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100196483  
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100203035  
弁理士 五味淵 琢也
- (74)代理人 100185959  
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100160749  
弁理士 飯野 陽一
- (74)代理人 100160255  
弁理士 市川 祐輔
- (74)代理人 100202267  
弁理士 森山 正浩
- (74)代理人 100146318  
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812  
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 バーナス, ホルスト  
ドイツ国、5 1 3 7 3・レーバークーゼン、エアフルター・シュトラッセ・1
- (72)発明者 フェッケ, トーマス  
ドイツ国、5 1 3 7 5・レーバークーゼン、テンペルホーフター・シュトラッセ・1 6
- (72)発明者 ロール, トーマス  
ドイツ国、5 1 3 8 1・レーバークーゼン、ノイエンカンブ・6 0
- (72)発明者 コストロミン, セルゲイ  
ドイツ国、5 3 9 1 3・スヴィスタール - ブッシュホーフター、アルメンデ・8
- (72)発明者 ブルーダー, フリードリッヒ - カール  
ドイツ国、4 7 8 0 2・クレーフェルト、アン・デ・ズィープ・3 4
- (72)発明者 ホーネル, デニス  
ドイツ国、5 3 9 0 9・ツュルピッヒ - ヴィヒテリッヒ、イン・デア・ホール・2 0

Fターム(参考) 2K008 AA13 BB04 BB05 DD13 FF17 GG01 HH01  
4J011 PA95 PC02 PC08 QA04 QA14 QA25 QA42 QB24 RA10 SA87  
SA88 UA02 VA01 WA10  
4J026 AB33 BA27 DB06 DB12 DB13 DB16 GA07 GA08 GA10