

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7005100号

(P7005100)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月7日(2022.1.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 2/44 (2006.01)

C 0 8 F 2/44

B

C 0 8 F 283/00 (2006.01)

C 0 8 F 2/44

C

C 0 8 G 18/62 (2006.01)

C 0 8 F 283/00

G 0 3 H 1/02 (2006.01)

C 0 8 G 18/62

0 1 6

G 0 3 H 1/02

請求項の数 15 (全20頁)

(21)出願番号 特願2020-541633(P2020-541633)

(86)(22)出願日 平成30年10月16日(2018.10.16)

(65)公表番号 特表2020-536963(P2020-536963
A)

(43)公表日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/012194

(87)国際公開番号 WO2019/078585

(87)国際公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

審査請求日 令和2年4月15日(2020.4.15)

(31)優先権主張番号 10-2017-0134212

(32)優先日 平成29年10月16日(2017.10.16)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0122648

(32)優先日 平成30年10月15日(2018.10.15)

最終頁に続く

(73)特許権者 500239823

エルジー・ケム・リミテッド

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ

ンポグ, ヨイーデロ 1 2 8

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100122161

弁理士 渡部 崇

(72)発明者 ソク・フン・ジャン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

ング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ホン・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

ング・ムンジーロ・1 8 8・エルジー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非反応性フッ素系化合物およびそれを含む光重合性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

A)

i) OH当量が1 0 0 0 g / m o l 以上であり、重量平均分子量が5 0 0 , 0 0 0 以上であるアクリレート系ポリオール；およびi i) イソシアネート化合物；の反応生成物を含む；高分子マトリックスまたはその前駆体；B) 下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物；C) 光反応性単量体；およびD) 光開始剤を含む、光重合性組成物；

〔化学式1〕

$$R^1 - A - (C R^3 R^4 - O - C R^5 R^6)_{n_1} - B - R^2$$

〔化学式2〕

$$R^1 - (C R^3 R^4 - O - C R^5 R^6)_{n_2} - X - (C R^3 R^4 - O - C R^5 R^6)_{n_3} - R^2$$

前記化学式1または2において、

R¹およびR²は、末端封鎖基であり、それぞれ独立して同一または異なり、ハロゲン原子で置換または非置換された炭素数1～10のアルキルエステル基またはアルコキシ基及びアルキレンオキシド繰返し単位を含んでもよい炭素数1～10のアルキルエーテル基であり、

A および B は、単結合、または炭素数 1～5 のアルキレン基であり、
 R³～R⁶ は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 のアルキル基であり、R³～R⁶ のうち少なくとも一つはフッ素原子であり、
 n₁～n₃ は、繰り返し単位の繰り返し数で、それぞれ 1～5 の整数であり、
 X は、炭素数 1～10 のアルキレン基、あるいは炭素数 1～10 のアルキルエーテル基である。

【請求項 2】

前記化学式 1 または 2 で表される非反応性フッ素系化合物の屈折率は 1.45 未満である、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 3】

前記化学式 1 または 2 で表される非反応性フッ素系化合物の分子量が 300 以上である、請求項 1 または 2 に記載の光重合性組成物。

【請求項 4】

R³～R⁶ は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 のアルキル基であり、
 そのうち半分以上がフッ素原子である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の光重合性組成物。

【請求項 5】

前記化学式 1 または 2 で表される非反応性フッ素系化合物は、下記化学式 3 で表される繰り返し単位を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の光重合性組成物：

【化学式 3】

— (CF₂—O—CF₂) —

【請求項 6】

前記アクリレート系ポリオールは、アルキル基の炭素数が 1～5 であるアルキルアクリレート；および
 アルキル基の炭素数が 1～5 であるヒドロキシアルキルアクリレートに由来した繰り返し単位を含む化合物である、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 7】

前記アクリレート系ポリオールは、
 OH 当量が 1000～2000 g/mol であり、重量平均分子量が 600,000～800,000 である、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 8】

前記光反応性単量体は、多官能（メタ）アクリレート単量体または単官能（メタ）アクリレート単量体を含む、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 9】

前記イソシアネート化合物は、脂肪族、脂環式、芳香族もしくは芳香脂肪族のモノイソシアネート、ジイソシアネート、トリイソシアネートもしくはポリイソシアネート；または
 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、ビウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオンもしくはイミノオキサジアジンジオン構造を有するジイソシアネートもしくはトリイソシアネートのオリゴイソシアネートもしくはポリイソシアネート；を含む、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 10】

ポリオール成分として、前記アクリレート系ポリオールの他に、
 炭素数 2～20 を有する脂肪族芳香族ジオール、トリオールまたはポリオール；
 炭素数 4～30 を有する脂環式ジオール、トリオールまたはポリオール；および
 炭素数 6～30 を有する芳香族ジオール、トリオールまたはポリオール；からなる群より選ばれた 1 種以上をさらに含む、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 11】

A) 前記高分子マトリックスまたはその前駆体 20～80 重量%

- B) 前記非反応性フッ素系化合物 5 ～ 40 重量% ;
C) 前記光反応性単量体 10 ～ 70 重量% ; および
D) 前記光開始剤 0.1 ～ 10 重量% を含む、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 12】

可塑剤をさらに含む、請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の光重合性組成物によって形成されるホログラム記録層を含む、ホログラム記録媒体。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のホログラム記録媒体を含む、光学素子。

10

【請求項 15】

請求項 13 に記載のホログラム記録媒体に活性放射線を照射し、光反応性単量体を選択的に重合する段階を含む、ホログラムの記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【関連出願との相互引用】

本出願は、2017 年 10 月 16 日付韓国特許出願第 10-2017-0134212 号および 2018 年 10 月 15 日付韓国特許出願第 10-2018-0122648 号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれている。

20

【0002】

本発明は、特定の化学構造を有する非反応性フッ素系化合物、それを含む光重合性組成物、ホログラム記録媒体、光学素子、およびホログラムの記録方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ホログラム記録媒体 (holographic recording media, medium) は、露光過程によりホログラム記録層内の回折格子を生成し、記録された媒体内の屈折率の変化を読み込んで情報を判読する。

【0004】

30

光重合性樹脂 (photopolymer) は、低分子単量体の光重合によって光干渉パターンをホログラムとして容易に保存することができるので、光学レンズ、鏡、偏向鏡、フィルタ、拡散スクリーン、回折部材、導光体、導波管、映写スクリーンおよび／またはマスクの機能を有するホログラフィック光学素子、光メモリスシステムの媒質と光拡散板、光波長分割器、反射型、透過型カラーフィルタなど多様な分野に用いられる。

【0005】

通常ホログラム製造用光重合性組成物は、高分子バインダ、単量体および光開始剤を含み、このような組成物から製造されたホログラム記録層を含む感光性フィルムにレーザ干渉光を照射して選択的な単量体の光重合を誘導する。

【0006】

40

光重合過程で単量体が重合された部分は非重合部に比べて屈折率が高くなり、そのために、屈折率の変調が生じ、このような屈折率の変調によって回折格子が生成される。屈折率変調値 n は光重合性層の厚さと回折効率 (DE) に影響を受け、角度選択性は厚さが薄いほど広がる。

【0007】

最近では高い回折効率と安定的にホログラムを維持できる材料の開発に対する要求とともに、薄い厚さを有しながらも屈折率の変調値が大きい光重合性層の製造のための多様な試みがなされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

本発明は、特定の化学構造を有する非反応性フッ素系化合物を提供する。

【0009】

また、前記非反応性フッ素系化合物を含み、薄い厚さを有しながらも屈折率変動値が大きい光重合性層をより容易に提供できる光重合性組成物を提供する。

【0010】

また、本発明は、薄い厚さを有しながらも屈折率変動値が大きい光重合性層を含むホログラム記録媒体を提供する。

【0011】

また、本発明は、ホログラム記録媒体を含む光学素子を提供する。

10

【0012】

また、本発明は、電磁放射線によって前記光重合性組成物に含まれた光反応性単量体を選択的に重合させる段階を含むホログラフィック記録方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

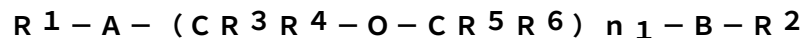
【0013】

本明細書は、下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物を提供する。

【0014】

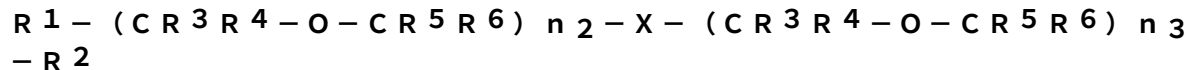
下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物：

〔化学式1〕



20

〔化学式2〕



前記化学式1または2において、

R^1 および R^2 は、末端封鎖基であり、それぞれ独立して同一または異なり、ハロゲン原子で置換または非置換された炭素数1～10のアルキルエステル基または炭素数1～10のアルキルエーテル基であり；

AおよびBは、単結合、または炭素数1～5のアルキレン基であり、

$R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ のうち少なくとも一つはフッ素原子であり、

30

$n_1 \sim n_3$ は、繰り返し単位の繰り返し数で、それぞれ1～5の整数であり、

Xは、炭素数1～10のアルキレン基、あるいは炭素数1～10のアルキルエーテル基である。

【0015】

また、本明細書は、

A)

i) OH当量が1000 g/mol以上であり、重量平均分子量が500,000以上であるアクリレート系ポリオール；および

ii) イソシアネート化合物；の反応生成物を含む；

高分子マトリックスまたはその前駆体；

40

B) 上述した非反応性フッ素系化合物；

C) 光反応性単量体；および

D) 光開始剤を含む光重合性組成物を提供する。

【0016】

また、本明細書は、

前記光重合性組成物によって形成されるホログラム記録層を含む

ホログラム記録媒体を提供する。

【0017】

また、本明細書は、上述したホログラム記録媒体を含む光学素子を提供する。

【0018】

50

また、本明細書は、上述したホログラム記録媒体に活性放射線を照射し、光反応性単量体を選択的に重合する段階を含むホログラムの記録方法を提供する。

【0019】

本明細書において、(メタ)アクリレートはメタクリレートまたはアクリレートをいずれも含む概念で使われる。

【0020】

また、本明細書において、ホログラム(hologram)とは、露光過程により全体可視範囲および近紫外線範囲(300~800nm)で光学的情報が記録された記録媒体を意味し、例えばインーライン(ガボール(Gabor))ホログラム、オフアクシス(off-axis)ホログラム、全開口(full-aperture)トランスファーホログラム、白色光透過ホログラム(「虹ホログラム」)、デニシュク(Denisyuk)ホログラム、オフアクシス反射ホログラム、エッジリテラチュア(edge-literture)ホログラムまたはホログラフィーステレオグラム(stereogram)などの視覚的ホログラム(visual hologram)をいずれも含む概念で使われる。

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

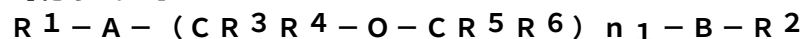
【0022】

先に、本発明の一側面によれば、下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物が提供される。

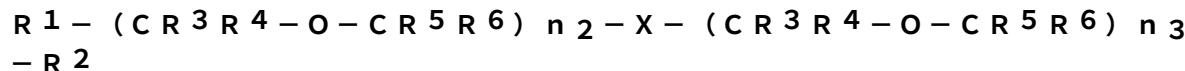
【0023】

下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物：

〔化学式1〕



〔化学式2〕



前記化学式1または2において、

R^1 および R^2 は、末端封鎖基であり、それぞれ独立して同一または異なり、ハロゲン原子で置換または非置換された炭素数1~10のアルキルエステル基または炭素数1~10のアルキルエーテル基であり、

AおよびBは、単結合、または炭素数1~5のアルキレン基であり、

R^3 ~ R^6 は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数1~5のアルキル基であり、 R^3 ~ R^6 のうち少なくとも一つはフッ素原子であり、 n_1 ~ n_3 は、繰り返し単位の繰り返し数で、それぞれ1~5の整数であり、

Xは、炭素数1~10のアルキレン基、あるいは炭素数1~10のアルキルエーテル基である。

【0024】

本明細書において、前記のような化合物が非反応性とは、後述するアクリレート系ポリオール、イソシアネート、および光反応性単量体などと反応しない意味で使われる。

【0025】

そして、本明細書において、炭素数1~10のアルキルエーテル基とは、アルコキシ基(Alkyl-O-)やアルキレンオキシド繰り返し単位(-Alkylene-O-)を含んでいてもよい。

【0026】

前記のような化合物は、その特有の化学構造によって屈折率が約1.45未満、好ましくは約1.30~約1.45であり得、さらに好ましくは約1.30~約1.40、または約1.35~約1.40であり得る。

【0027】

そして、前記化合物は、分子量が約300以上のものであり得、さらに好ましくは約30

10

20

30

40

50

0～約1, 000、または約550～約800であり得る。

【0028】

前記化学式において、R³～R⁶は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数1～5のアルキル基であり、そのうち半分以上が必ずフッ素原子で構成されたものであり得る。

【0029】

そして、前記非反応性フッ素系化合物は、好ましくは下記化学式3で表される繰り返し単位を含むものであり得る。

【0030】

〔化学式3〕

—(CF₂—O—CF₂)—

【0031】

前記非反応性フッ素系化合物は、エチレングリコール繰り返し単位と、末端に封鎖基を含む形態で、エチレングリコール繰り返し単位を構成する炭素に必ずフッ素置換基を有する。このような化合物は、フッ素を含むエチレングリコール繰り返し単位を1～5個で含むモノー、ジー、トリー、テトラー、またはペンターエチレングリコール(fluorinated ethylene glycol)を前駆体とし、該当前駆体化合物のヒドロキシ基に末端封鎖基を導入する触媒反応により作られる。

【0032】

この時、エステル基あるいはエーテル基を封鎖基として導入するための温度、および触媒などは本発明が属する技術分野で一般的に使われるものを特に制限なしに採用することができる。具体的には、エステル基を末端封鎖基として導入する場合、アシルクロリド化合物とトリメチルアミンを塩基として用いて結合させることができ、エーテル基を末端封鎖基として導入する場合、アルコキシクロリド化合物とNaHなどを用いてフッ素を含むエチレングリコール前駆体に封鎖基で結合させることができる。

【0033】

また、発明の一実施形態によれば、

A)

i) OH当量が1000 g/mol以上であり、重量平均分子量が500, 000以上であるアクリレート系ポリオール；および

ii) イソシアネート化合物；の反応生成物を含む；

高分子マトリックスまたはその前駆体；

B) 上述した非反応性フッ素系化合物；

C) 光反応性単量体；および

D) 光開始剤を含む光重合性組成物が提供されることができる。

【0034】

本発明者らは、前記のような特定のアクリレート系ポリオールとイソシアネート化合物から形成される高分子マトリックスを含む光重合性組成物から形成されるホログラムがより薄い厚さの範囲でも従来に知られているホログラムに比べて大きく向上した屈折率変調値および回折効率を実現することができることを実験により確認し、また、このようなマトリックス成分に加えて上述した非反応性フッ素系化合物を使用する場合、露光部分と非露光部分の屈折率差を極大化させることによって、記録光に対する感度を高めて、これにより記録効率を顕著に上昇させることができることを実験により確認して本発明を完成した。

【0035】

前記高分子マトリックスは、前記光重合性組成物およびそれから製造されたフィルムなどの最終製品の支持体の役割をすることができ、前記光重合性組成物から形成されたホログラムでは屈折率が相異なる部分であって屈折率変調を高める役割をすることができ。

【0036】

前述したように、前記高分子マトリックスはアクリレート系ポリオールおよび1以上のイソシアネート基を含む化合物間の反応生成物を含み得る。これにより、前記高分子マトリ

10

20

30

40

50

ックスの前駆体は前記高分子マトリックスを形成する単量体またはオリゴマーを含み、具体的には前記アクリレート系ポリオールおよび1以上のイソシアネート基を含む化合物を含み得る。

【0037】

イソシアネート反応性成分として使用されるポリオールは、前述したように、OH当量が1000g/mol以上であり、重量平均分子量が500,000以上であるアクリレート系ポリオールを使用することが好ましい。

【0038】

その中でも、前記アクリレート系ポリオールは、アルキル基の炭素数が1～5であるアルキルアクリレート；およびアルキル基の炭素数が1～5であるヒドロキシアルキルアクリレートに由来した繰り返し単位を含む化合物であることがさらに好ましく、OH当量が約1000～約2000g/molであり、重量平均分子量が約600,000～約800,000であることが最も好ましい。

10

【0039】

上述したアクリレート系繰り返し単位を構成するための単量体として、アルキル基の炭素数が1～5であるアルキルアクリレート成分としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、およびペンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0040】

また、前記アルキル基の炭素数が1～5であるヒドロキシアルキルアクリレート単量体としては、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、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

20

【0041】

この時、前記ヒドロキシアルキルアクリレートは、前記アルキルアクリレート100重量部に対し、約1～約15重量部で使用することが、ポリオールOH当量調整の側面から好ましく、約5～約10重量部で使用することが最も好ましい。

【0042】

前記1以上のイソシアネート基を含む化合物は、分子当たり平均1個以上のNCO官能基を有する公知の化合物またはその混合物であり得、前記1以上のイソシアネート基を含む化合物であり得る。

30

【0043】

より具体的には、前記イソシアネート化合物は脂肪族、脂環式、芳香族もしくは芳香脂肪族のモノイソシアネート、ジイソシアネート、トリイソシアネートもしくはポリイソシアネート；またはウレタン、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、ビウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオンもしくはイミノオキサジアジンジオン構造を有するジイソシアネートもしくはトリイソシアネートのオリゴイソシアネートもしくはポリイソシアネート；を含み得る。

【0044】

前記1以上のイソシアネート基を含む化合物の具体的な例としては、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、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、2,2,4-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、異性体ビス（4,4'-イソシアナトシクロヘキシル）メタンおよび任意の要望される異性体含有量を有するその混合物、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、異性体シクロヘキサンジメチレンジイソシアネート、1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-および／または2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフレンジイソシアネート、2,4'-または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび／またはトリフェニルメタン4,4',4"-トリイソシアネートなどが挙げられる。

40

【0045】

50

一方、前記 1 以上のイソシアネート基を含む化合物と反応して高分子マトリックスを形成するポリオールは上述したアクリレート系ポリオール以外に他の種類のジオール、トリオールまたはポリオールをさらに含み得る。より具体的には、前記 1 以上のイソシアネート基を含む化合物と反応して高分子マトリックスを形成するポリオールは、炭素数 2 ～ 20 を有する脂肪族芳香族ジオール、トリオールまたはポリオール；炭素数 4 ～ 30 を有する脂環式ジオール、トリオールまたはポリオール；および炭素数 6 ～ 30 を有する芳香族ジオール、トリオールまたはポリオール；からなる群より選ばれた 1 種以上をさらに含み得る。

【0046】

本発明の一実施例によれば、ポリオール成分とイソシアネート成分のマトリックス架橋性調整の側面から、前記アクリレート系ポリオール 100 重量部に対し、前記イソシアネート化合物は、約 5 ～ 約 50 重量部で使用され得、好ましくは約 10 ～ 約 30 重量部で使用され得る。

【0047】

上述した光重合性組成物は、アクリレート系ポリオール以外のポリオールを追加でさらに含んでホログラムの高分子マトリックス内での架橋度をより容易に調整することができ、前記高分子マトリックスの架橋度をより高められるが、このような場合にも前記実施形態の光重合性組成物から製造されたホログラムは薄い厚さの範囲でも高い屈折率変調値および回折効率を有することができる。

【0048】

前記ジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、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、ジエチルオクタンジオール位置異性体、1, 3-ブチレングリコール、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)、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートがある。

【0049】

また、前記トリオールの例として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がある。適した高度-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。

【0050】

また、前記ポリオールとしては比較的大きな分子量の脂肪族および脂環式ポリオール、例えば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、ヒドロキシ-官能性アクリル樹脂、ヒドロキシ-官能性ポリウレタン、ヒドロキシ-官能性エポキシ樹脂などを使用することができる。

【0051】

前記ポリエステルポリオールは、例えば、エタンジオール、ジー、トリ-またはテトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ジー、トリ-またはテトラブロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールまたはこれらの混合物のような多価アルコールを使用し、任意にトリメチロールプロパンまたはグリセロールのようにさらに高い官能性のポリオールを同時に使用し、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、o-フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸ま

10

20

30

40

50

たはトリメリット酸、および酸無水物、例えば α -フタル酸無水物、トリメリット酸無水物またはコハク酸無水物、またはこれらの混合物などの脂肪族、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から公知の方式で製造できる線状ポリエステルジオールである。もちろん、脂環式および／または芳香族のジ-およびポリヒドロキシ化合物もポリエステルポリオールの製造のための多価アルコールとして適する。遊離ポリカルボン酸の代わりに、低級アルコールの相応するポリカルボン酸無水物または相応するポリカルボキシレート、またはこれらの混合物をポリエステル製造に使用することも可能である。

【0052】

また、前記高分子マトリックスの合成に使用されるポリエステルポリオールとしてはラクTONの単一-または共重合体があり、これは好ましくはブチロラクTON、 ϵ -カプロラクTONおよび／またはメチル- ϵ -カプロラクTONのようなラクTONまたはラクTON混合物の、例えばポリエステルポリオール用合成成分として前記言及された小さい分子量の多価アルコールなどの適した2官能性および／またはさらに高い官能性の開始剤分子との添加反応によって収得される。

10

【0053】

また、ヒドロキシを基を有するポリカーボネートも予備重合体合成のためのポリヒドロキシ成分として適するが、例えばジオール、例えば1,4-ブタンジオールおよび／または1,6-ヘキサジオールおよび／または3-メチルペンタンジオールのジアリールカーボネート、例えばジフェニールカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲンとの反応によって製造されるものである。

20

【0054】

また、前記高分子マトリックスの合成に用いられるポリエーテルポリオールは、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の多重付加生成物とこれらの混合付加生成物およびグラフト生成物、そして多価アルコールまたはこれらの混合物の縮合によって収得されるポリエーテルポリオールおよび多価アルコール、アミンおよびアミノアルコールのアルコキシ化によって収得されるものである。

【0055】

前記ポリエーテルポリオールの具体的な例としては1,5~6のOH官能度および200~18000g/molの間の数平均分子量、好ましくは1,8~4,0のOH官能度および600~8000g/molの間の数平均分子量、特に好ましくは1,9~3,1のOH官能度および650~4500g/molの間の数平均分子量を有するランダムまたはブロック共重合体形態のポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エチレンオキシド)およびこれらの組み合わせ、またはポリ(テトラヒドロフラン)およびこれらの混合物である。

30

【0056】

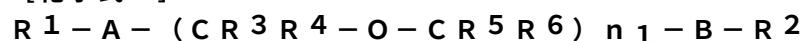
一方、前記光重合性組成物は、下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物を含む。

【0057】

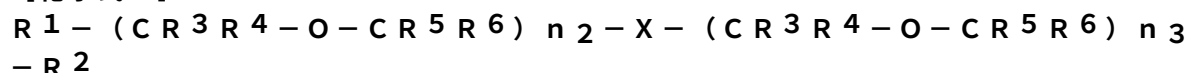
下記化学式1または2で表される非反応性フッ素系化合物：

40

【化学式1】



【化学式2】



前記化学式1または2において、

R^1 および R^2 は、末端封鎖基であり、それぞれ独立して同一または異なり、ハロゲン原子で置換または非置換された炭素数1~10のアルキルエステル基または炭素数1~10のアルキルエーテル基であり、

AおよびBは、単結合、または炭素数1~5のアルキレン基であり、

50

R³～R⁶は、それぞれ独立して互いに同一または異なり、水素、ハロゲン原子、または炭素数1～5のアルキル基であり、R³～R⁶のうち少なくとも一つはフッ素原子であり、n₁～n₃は、繰り返し単位の繰り返し数で、それぞれ1～5の整数であり、Xは、炭素数1～10のアルキレン基、あるいは炭素数1～10のアルキルエーテル基である。

【0058】

前記非反応性フッ素系化合物を使用する場合、露光部分と非露光部分の屈折率差を極大化させることによって記録光に対する感度を高め、これにより記録効率を顕著に上昇させることができる。

【0059】

前述したように前記非反応性フッ素系化合物は、屈折率が約1.45未満、好ましくは約1.30～約1.45であり得、さらに好ましくは約1.30～1.40であり得るが、この場合光反応性単量体、すなわち、露光によって情報を記録する記録単量体との屈折率差を極大化し得、これにより露光感度を顕著に上昇させることができる。

【0060】

また、前記非反応性フッ素系化合物は、上述したアクリレート系ポリオールとイソシアネート基盤の高分子マトリックスの分散性および柔軟性を向上させる役割をすることができる。すなわち、前記非反応性フッ素系化合物は、アクリレート系ポリオール、イソシアネート、その他光反応性単量体に対する反応性がないので、マトリックス内でその固有の性質を維持したまま存在することができ、このような特性で各高分子と高分子との間の相互作用を適宜に調整し、露光時、光重合効率を向上させる役割をすることができる。

【0061】

一方、前記光反応性単量体は、多官能（メタ）アクリレート単量体または単官能（メタ）アクリレート単量体を含み得る。

【0062】

前述したように、前記光重合性組成物の光重合過程で単量体が重合されてポリマーが相対的に多く存在する部分では屈折率が高くなり、高分子バインダが相対的に多く存在する部分では屈折率が相対的に低くなり屈折率変調が生じ、このような屈折率変調によって回折格子が生成される。

【0063】

具体的には、前記光反応性単量体の一例としては（メタ）アクリレート系 α ， β -不飽和カルボン酸誘導体、例えば（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルまたは（メタ）アクリル酸などや、またはビニル基（vinyl）またはチオール基（thiol）を含む化合物が挙げられる。

【0064】

前記光反応性単量体の一例として屈折率が1.5以上である多官能（メタ）アクリレート単量体が挙げられ、このような屈折率が1.5以上である多官能（メタ）アクリレート単量体はハロゲン原子（臭素、ヨウ素など）、硫黄（S）、リン（P）、または芳香族環（aromatic ring）を含み得る。

【0065】

前記屈折率が1.5以上である多官能（メタ）アクリレート単量体のより具体的な例としてはビスフェノールA変性ジアクリレート（bisphenol A modified diacrylate）系、フルオレンアクリレート（fluorene acrylate）系、ビスフェノールフルオレンエポキシアクリレート（bisphenol fluorene epoxy acrylate）系（HR6100，HR6060，HR6042等—Miwon社）、ハロゲン化エポキシアクリレート（Halogenated epoxy acrylate）系（HR1139，HR3362等—Miwon社）などが挙げられる。

【0066】

前記光反応性単量体の他の一例として単官能（メタ）アクリレート単量体が挙げられる。

前記単官能（メタ）アクリレート単量体は分子内部にエーテル結合およびフルオレン官能基を含み得、このような単官能（メタ）アクリレート単量体の具体的な例としてはフェノキシベンジル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノールエチレンオキシド（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-（フェニルチオ）エチル（メタ）アクリレート、またはビフェニルメチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0067】

一方、前記光反応性単量体としては50～1000、または200～600の重量平均分子量を有することができる。前記重量平均分子量はGPC法によって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0068】

一方、前記実施形態の光重合性組成物は光開始剤を含む。前記光開始剤は光または化学放射線によって活性化する化合物であり、前記光反応性単量体など光反応性官能基を含有した化合物の重合を開始する。

【0069】

前記光開始剤としては通常知られている光開始剤を大きな制限なしに使用することができるが、その具体的な例としては光ラジカル重合開始剤および光カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0070】

前記光ラジカル重合開始剤の具体的な例としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリアルグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン、アルミネート錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体などが挙げられる。より具体的には、前記光ラジカル重合開始剤としては1,3-ジ（*t*-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン（1,3-di(*t*-butyldioxy carbonyl) benzophenone)、3,3',4,4'-テトラキス（*t*-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン（3,3',4,4'-tetrakis(*t*-butyldioxy carbonyl) benzophenone)、3-フェニル-5-イソキサゾロン（3-phenyl-5-isoxazolone）、2-メルカプトベンズイミダゾール（2-mercapto benzimidazole）、ビス（2,4,5-トリフェニル）イミダゾール（bis(2,4,5-triphenyl) imidazole）、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one）（製品名：Irgacure 651 / 製造メーカー：BASF）、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン（1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone）（製品名：Irgacure 184 / 製造メーカー：BASF）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1（2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1）（製品名：Irgacure 369 / 製造メーカー：BASF）、およびビス（ η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2,6-ジフルオロ-3-（1*H*-ピロール-1-イル）-フェニル）チタン（bis(η^5 -2,4-cyclopentadiene-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1*H*-pyrrole-1-yl)-phenyl) titanium）（製品名：Irgacure 784 製造メーカー：BASF）などが挙げられる。

【0071】

前記光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩（diazonium salt）、スルホニウム塩（sulfonium salt）、またはヨードニウム塩（iodonium salt）が挙げられ、例えばスルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリアルスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、（ η^6 -ベンゼン）（ η^5 -シクロペンタジエニル）鉄（II）などが挙げられる。また、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシルフタル酸イミドなども挙げられる。前記光カチオン重合開

10

20

30

40

50

始剤のより具体的な例としては、Cyracure UVI-6970、Cyracure UVI-6974およびCyracure UVI-6990（製造メーカー：Dow Chemical Co. in USA）やIrgacure 264およびIrgacure 250（製造メーカー：BASF）またはCIT-1682（製造メーカー：Nippon Soda）等の市販製品が挙げられる。

【0072】

また、前記実施形態の光重合性組成物は、一分子（類型Ⅰ）または二分子（類型Ⅱ）開始剤を使用することもできる。前記フリーラジカル光重合のための（類型Ⅰ）システムは、例えば3次アミンと組み合わせられた芳香族ケトン化合物、例えばベンゾフェノン、アルキルベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミヒラー（Michler's）ケトン）、アントロンおよびハロゲン化ベンゾフェノンまたは前記タイプの混合物である。前記二分子（類型Ⅱ）開始剤としてはベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アシルホスフィンオキシド、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、フェニルグリオキシルエステル、カンファーキノン、 α -アミノアルキルフェノン、 α , α -ジアルコキシアセトフェノン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1,2-ジオン2-(O-ベンゾイルオキシム)および α -ヒドロキシアアルキルフェノンなどが挙げられる。

【0073】

前記光重合性組成物は、A) 前記高分子マトリックスまたはその前駆体約20～約80重量%、B) 非反応性フッ素系化合物約5～約40重量%；C) 前記光反応性単量体約10～約70重量%；およびD) 光開始剤約0.1～約10重量%を含み得、好ましくは前記高分子マトリックスまたはその前駆体約30～約70重量%；前記非反応性フッ素系化合物約5～約35重量%、前記光反応性単量体約20～約60重量%；および光開始剤約0.1～約10重量%；を含み得る。後述するように、前記光重合性組成物が有機溶媒をさらに含む場合、上述した成分の含有量はこれら成分の総和（有機溶媒を除いた成分の総和）を基準とする。

【0074】

そして、発明の一実施形態によれば、前記光重合性組成物は別途の可塑剤をさらに含む得る。

【0075】

可塑剤は、前記組成物に含まれた各成分の融点、可撓性、靱性、単量体の拡散度、および加工性を調整する役割をすることができる。このような可塑剤は、具体的に例えば、ジブチルフタレートなどを含むフタレート系可塑剤、ポリ（エチレンオキシド）メチルエーテルなどを含むポリアルキルエーテル系可塑剤、N,N-ジメチルホルムアミドなどを含むアルキルアミド系可塑剤、シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどを含むシクロヘキサンジカルボン酸系可塑剤、トリブチルホスフェートなどを含むリン系可塑剤、およびシトラート系可塑剤などが挙げられる。可塑剤はホログラフィー記録媒体中に残って各高分子成分の物性を調整する側面から溶媒と区別される。

【0076】

前記のような可塑剤は、特に上述した非反応性フッ素系化合物と共に使用される場合、その効果が極大化することができる。具体的には、上述した非反応性フッ素系化合物と可塑剤成分は、上述したアクリレート系ポリオールとイソシアネートの反応によって形成される特定構造のポリウレタン基盤の高分子マトリックスの柔軟性を向上させることができ、特に前記マトリックス内で光反応性単量体の分散性を極大化することができ、露光による光反応性単量体の重合には直接関与しないので、干渉パターンにおいて空いたところに拡散され、形成されるホログラムのコントラスト（contrast）を大きく向上させることができる。

【0077】

一方、前記光重合性組成物は光感応染料をさらに含む得る。前記光感応染料は前記光開始剤を増減させる増減色素の役割をするが、より具体的には前記光感応染料は光重合体組成

物に照射された光によって刺激されてモノマーおよび架橋モノマーの重合を開始する開始剤の役割も共にすることができる。前記光重合性組成物は光感応染料 0.01～30 重量%、または 0.05～20 重量% 含み得る。

【0078】

前記光感応染料の例が大きく限定されるものではなく、通常知られている多様な化合物を使用することができる。前記光感応染料の具体的な例としては、セラミドニンのスルホニウム誘導体 (sulfonium derivative)、ニューメチレンブルー (new methylene blue)、チオエリスロシントリエチルアンモニウム (thioerythrosine triethyl ammonium)、6-アセチルアミノ-2-メチルセラミドニン (6-acetyl amino-2-methyl ceramidonin)、エオシン (eosin)、エリスロシン (erythrosine)、ローズベンガル (rose bengal)、チオニン (thionine)、ベイシックイエロー (basic yellow)、ピナシアノールクロリド (Pinacyanol chloride)、ローダミン 6G (rhodamine 6G)、ガロシアニン (gallocyanine)、エチルバイオレット (ethyl violet)、ビクトリアブルー R (Victoria blue R)、セレスティンブルー (Celine blue)、キナルジンレッド (Quinaldine Red)、クリスタルバイオレット (crystal violet)、ブリリアントグリーン (Brilliant Green)、アストラゾンオレンジ G (Astrazon orange G)、ダローレッド (darrow red)、ピロニン Y (pyronin Y)、ベーシックレッド 29 (basic red 29)、ピリリウム I (pyrylium iodide)、サフラニン O (Safranin O)、シアニン、メチレンブルー、アズール A (Azure A)、またはこれらの 2 以上の組み合わせが挙げられる。

【0079】

前記光重合性組成物は有機溶媒をさらに含み得る。前記有機溶媒の非制限的な例としてはケトン類、アルコール類、アセテート類およびエーテル類、またはこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0080】

このような有機溶媒の具体的な例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンまたはイソブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、またはt-ブタノールなどのアルコール類；エチルアセテート、i-プロピルアセテート、またはポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類；テトラヒドロフランまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類；またはこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0081】

前記有機溶媒は前記光重合性組成物に含まれる各成分を混合する時期に添加されたり各成分が有機溶媒に分散または混合された状態で添加されて前記光重合性組成物に含まれ得る。前記光重合性組成物中の有機溶媒の含有量が過度に小さいと、前記光重合性組成物の流れ性が低下して最終的に製造されるフィルムに縞が生じるなど不良が発生し得る。また、前記有機溶媒の過量添加時固形分含有量が低くなり、コーティングおよび成膜が十分にならずフィルムの物性や表面特性が低下し得、乾燥および硬化過程で不良が発生し得る。これにより前記光重合性組成物は含まれる成分の全体固形分の濃度が 1 重量%～70 重量%、または 2～50 重量% になるように有機溶媒を含み得る。

【0082】

前記光重合性組成物はその他の添加剤、触媒などをさらに含み得る。例えば、前記光重合性組成物は前記高分子マトリックスや光反応性単量体の重合を促進するために通常知られている触媒を含み得る。前記触媒の例としては、スズオクタノエート、亜鉛オクタノエート、ジブチルスズジラウレート、ジメチルビス [(1-オキシネオデシル) オキシ] スタンナン、ジメチルスズジカルボキシレート、ジルコニウムビス (エチルヘキサノエート)

、ジルコニウムアセチルアセトネートまたは3次アミン、例えば1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデカン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1-メチル-2H-ピリミド(1,2-a)ピリミジンなどが挙げられる。

【0083】

一方、発明の他の実施形態によれば、光重合性組成物から製造されたホログラム記録層を含むホログラム記録媒体が提供されることができる。

【0084】

前述したように、前記一実施形態の光重合性組成物を使用すると、より薄い厚さを有しながらも従来に知られているホログラムに比べて大きく向上した屈折率変調値および高い回折効率を実現できるホログラムが提供されることができる。

【0085】

前記ホログラム記録媒体は5 μ m~30 μ mの厚さでも0.009以上または0.010以上の屈折率変調値(n)を実現することができる。

【0086】

前記一実施形態の光重合性組成物はこれに含まれるそれぞれの成分を均一に混合して20以上の温度で乾燥および硬化をしたその後に、所定の露光過程を経て全体可視範囲および近紫外線領域(300~800nm)での光学的適用のためのホログラムで製造されることができる。

【0087】

前記一実施形態の光重合性組成物のうち高分子マトリックスまたはその前駆体を形成する1以上のイソシアネート基を含む化合物を除いた残り成分をまず均質して混合し、1以上のイソシアネート基を含む化合物を後に触媒とともに混合してホログラムの形成過程を準備する。

【0088】

前記一実施形態の光重合性組成物はこれに含まれるそれぞれの成分の混合には通常知られている混合機、攪拌機またはミキサーなどを格別な制限なしに用い得、前記混合過程での温度は0~100℃、好ましくは10~80℃、特に好ましくは20~60℃であり得る。

【0089】

一方、前記一実施形態の光重合性組成物のうち高分子マトリックスまたはその前駆体を形成する1以上のイソシアネート基を含む化合物を除いた残りの成分をまず均質化して混合したその後、1以上のイソシアネート基を含む化合物を添加する時点で前記光重合性組成物は20以上の温度で硬化する液体配合物になる。

【0090】

前記硬化の温度は前記光重合性の組成により変わり、例えば30~180℃、好ましくは40~120℃、特に好ましくは50~100℃の温度で加熱することによって促進される。

【0091】

前記硬化時には前記光重合性が所定の基板やモールドに注入されたりコートした状態であり得る。

【0092】

一方、前記光重合性組成物から製造されたホログラム記録媒体に視覚的ホログラムを記録する方法は、通常知られている方法を大きな制限なしに用い得、後述する実施形態のホログラフィック記録方法で説明する方法を一つの例として採用することができる。

【0093】

一方、発明のまた他の実施形態によれば、前記ホログラム記録媒体に活性放射線を照射し、光反応性単量体を選択的に重合する段階を含むホログラムの記録方法が提供されることができる。

【0094】

前述したように、前記光重合性組成物を混合および硬化する過程により視覚的ホログラム

10

20

30

40

50

が記録されない状態の媒体を製造することができ、所定の露光過程により前記媒体上に視覚的ホログラムを記録することができる。

【0095】

前記光重合性組成物を混合および硬化する過程により提供される媒体に通常知られている条件下に公知の装置および方法を用いて視覚的ホログラムを記録することができる。

【0096】

一方、発明のまた他の実施形態によれば、ホログラム記録媒体を含む光学素子が提供されることができる。

【0097】

前記光学素子の具体的な例としては光学レンズ、鏡、偏向鏡、フィルタ、拡散スクリーン、回折部材、導光体、導波管、映写スクリーンおよび／またはマスクの機能を有するホログラフィック光学素子、光メモリスシステムの媒質と光拡散板、光波長分割器、反射型、透過型カラーフィルタなどが挙げられる。

【0098】

前記ホログラム記録媒体を含む光学素子の一例としてホログラムディスプレイ装置が挙げられる。

【0099】

前記ホログラムディスプレイ装置は、光源部、入力部、光学系および表示部を含む。前記光源部は入力部および表示部で物体の3次元映像情報を提供、記録および再生に用いられるレーザビームを照射する部分である。また、前記入力部は表示部に記録する物体の3次元映像情報をあらかじめ入力する部分であり、例えば、電気駆動液晶SLM(electrically addressed liquid crystal SLM)に空間別光の強度と位相のような物体の3次元情報を入力することができ、この時、入力ビームが用いられる。前記光学系はミラー、偏光器、ビームスプリッタ、ビームシャッタ、レンズなどで構成され、前記光学系は光源部から放出されるレーザビームを入力部に送る入力ビーム、表示部に送る記録ビーム、基準ビーム、消去ビーム、読み出しビームなどに分配することができる。

【0100】

前記表示部は入力部から物体の3次元映像情報の伝達を受け、光学駆動SLM(optically addressed SLM)からなるホログラムプレートに記録し、物体の3次元映像を再生することができる。この時、入力ビームと基準ビームの干渉により物体の3次元映像情報を記録することができる。前記ホログラムプレートに記録された物体の3次元映像情報は読み出しビームが生成する回折パターンによって3次元映像で再生することができ、消去ビームは形成された回折パターンを速やかに除去するために用いられる。一方、前記ホログラムプレートは3次元映像を入力する位置と再生する位置との間で移動することができる。

【発明の効果】

【0101】

本発明によれば、薄い厚さを有しながらも大きく向上した屈折率変調値および高い回折効率を有するホログラム記録層をより容易に提供できる光重合性組成物、前記組成物によって形成されたホログラム記録層を含むホログラム記録媒体、前記ホログラム記録媒体を含む光学素子、活性放射線によって前記組成物に含まれた光反応性単量体を選択的に重合させる段階を含むホログラム記録方法が提供されることができる。

【発明を実施するための形態】

【0102】

以下、発明の具体的な実施例により発明の作用および効果をより詳細に説明する。ただし、このような実施例は発明の例示として提示されたものに過ぎず、発明の権利範囲はこれによって定められない。

【0103】

<実施例>

10

20

30

40

50

非反応性フッ素系化合物 1 の製造

1000ml フラスコに 2, 2' - ((オキシビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-2, 1-ジイル)) ビス (オキシ)) ビス (2, 2-ジフルオロエタン-1-オール) (2, 2' - (oxybis (1, 1, 2, 2-tetrafluoroethane-2, 1-diyl)) bis (oxy)) bis (2, 2-difluoroethanol)) 20.51g を入れた後、テトラヒドロフラン 500g に溶かし、0℃で攪拌して水素化ナトリウム (sodium hydride) (鉱油中の 60% 分散体) 4.40g を数回にわたって注意深く添加した。

【0104】

0℃で 20 分間攪拌した後、2-メトキシエトキシメチルクロリド (2-methoxyethoxymethyl chloride) 12.50ml をゆっくり滴下した。¹H NMR で反応物がすべて消費したことを確認し、減圧して反応溶媒をすべて除去した。

10

【0105】

ジクロロメタン 300g で 3 回抽出して有機層を集めた後硫酸マグネシウム (magnesium sulfate) でフィルタし、減圧によってジクロロメタンをすべて除去して純度 95% 以上の液状生成物 29g を 98% の収率で収得した。

【0106】

アッペ屈折計を用いて前記液状生成物の 589nm 屈折率を測定した結果、1.37 と測定された。

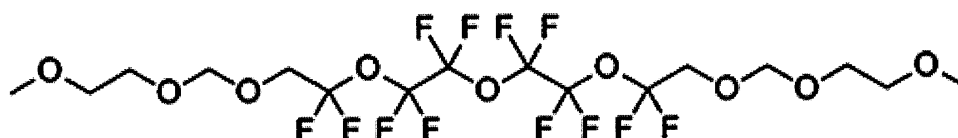
【0107】

20

生成物の化学式は次のとおりである。

【0108】

【化 1】



30

【0109】

非反応性フッ素系化合物 2 の製造

1, 000ml フラスコに 2, 2' - ((オキシビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-2, 1-ジイル)) ビス (オキシ)) ビス (2, 2-ジフルオロエタン-1-オール) (2, 2' - (oxybis (1, 1, 2, 2-tetrafluoroethane-2, 1-diyl)) bis (oxy)) bis (2, 2-difluoroethanol)) 12.30g を入れてテトラヒドロフラン 300ml に希薄にした後、0℃で攪拌しながら塩化ヘキサノイル (hexanoyl chloride) 16.77ml を滴下で注入する。

【0110】

40

20 分後、トリエチルアミン (triethylamine) 16.74ml を滴下で注入し、氷浴 (ice-bath) を除去して温度を常温に徐々に上げながら TLC で反応終結が確認される時まで反応を進行させる。

【0111】

反応が終わると、副産物として生成されたトリエチルアミン塩酸塩 (triethylamine hydrochloride salt) をフィルタリングで除去し、減圧して溶媒 THF を除去した後、ジクロロメタンと 1N NaOH 水溶液で 3 回抽出する。その後、エチルアセテート (Ethyl acetate) : n-ヘキサン (n-hexane) = 1 : 20 の展開液条件でカラムクロマトグラフィーを実施して純度 90% 以上の生成物を収得する。アッペ屈折計を用いて前記液状生成物の 589nm 屈折率を測定した

50

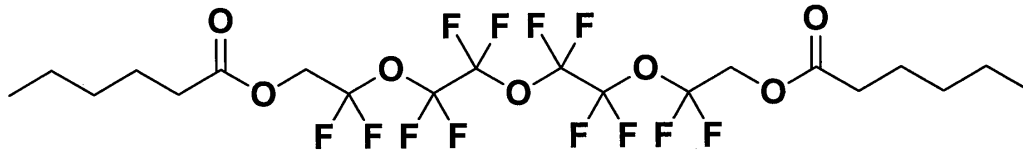
結果、1.38と測定された。

【0112】

生成物の化学式は次のとおりである。

【0113】

【化2】



10

【0114】

アクリレート系ポリオール成分の製造

2 Lジャケット反応器にメチルアクリレート34.5 g、ブチルアクリレート57.5 g、4-ヒドロキシブチルアクリレート8 gを入れ、エチルアセテート150 gで希釈した。60～70℃に反応温度を調整して1時間程度撹拌を行った。

【0115】

ここに、n-ドデシルメルカプタン0.035 gを追加で入れて30分程度さらに撹拌を行った。

20

【0116】

その後、重合開始剤として、アゾビス-イソブチロニトリル (AIBN) 0.04 gを入れ、前記反応温度で4時間以上重合を行って残留アクリレート含有量を1%未満になるまで維持し、重量平均分子量が約700,000, OH当量=1802 g/OH moleであるアクリレート系ポリオールを製造した。

【0117】

光反応性高分子組成物の製造

組成物の各成分は下記表1に整理されたとおりである。

【0118】

前記で製造したアクリレート系ポリオール、
光反応性単量体 (1～2官能性アクリレート、HR6042, 味元、屈折率1.600)
可塑剤 (トリブチルホスフェート、TBP、シグマアルドリッチ)、
前記で製造した非反応性フッ素系化合物、
染料 (safranin 0, シグマアルドリッチ)
光開始剤1 (Ebecryl P-115, SK entis)、
光開始剤2 (Borate V, Spectra group)
光開始剤3 (Irgacure 250, BASF)、および
溶媒 (メチルイソブチルケトン) を混合した後、
ペーストミキサーで10分ほど撹拌して透明なコート液を製造した。

30

【0119】

ここに、6官能イソシアネート成分 (MFA-75X, Asahi Kasei、キシレンに75重量%で希釈) を添加して5分間さらに撹拌を行った。

40

【0120】

触媒であるジブチルチンジラウレート (DBTDL) を0.011 g添加して1分程度撹拌しながら反応を進行させて光反応性高分子組成物を製造した。

【0121】

ホログラム記録媒体の製造

前記で製造された光反応性高分子組成物をメイヤーバー (meyer bar) を用いて80 μm厚さのトリアセチルセルロース (TAC) 基材に7 μmでコートして40℃で30分間硬化した。そして、約25℃および約50%の相対湿度の恒温恒湿条件の暗室でサ

50

ンプルを 24 時間以上放置した。

【0122】

〔実験例：ホログラム記録〕

(1) 前記実施におよび比較例それぞれで製造されたホログラム記録媒体のコーティング面をスライドガラスにラミネートし、記録時レーザがガラス面を先に通過するように固定した。

【0123】

(2) 二つの干渉光（参照光および物体光）の干渉によりホログラムを記録し、透過型記録は二つのビームをサンプルの同一面に入射した。二つのビームの入射角に応じて回折効率は変わり、二つのビームの入射角が同じ場合は *non-slanted* となる。*non-slanted* 記録は、二つのビームの入射角が法線基準で同じであるので、回折格子はフィルムに垂直に生成される。

10

【0124】

532nm波長のレーザを用いて透過型 *non-slanted* 方式で記録 ($2\theta = 45^\circ$) し、下記一般式 1 で回折効率 (η) を計算した。

【0125】

〔数 1〕

〔一般式 1〕

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

20

【0126】

前記一般式 1 において、 η は回折効率であり、 P_D は記録後サンプルの回折されたビームの出力量 (mW/cm^2) であり、 P_T は記録したサンプルの透過したビームの出力量 (mW/cm^2) である。

【0127】

透過型ホログラムのレーザ損失量 (I_{loss}) は、下記一般式 2 より計算することができる。

30

【0128】

〔数 2〕

〔一般式 2〕

$$I_{\text{loss}} = 1 - (P_D + P_T) / I_0$$

【0129】

前記一般式 2 において、 I_0 は記録光の強度 (mW/cm^2) であり、 P_D は記録後サンプルの回折されたビームの出力量 (mW/cm^2) であり、 P_T は記録したサンプルの透過したビームの出力量 (mW/cm^2) である。

40

【0130】

前記測定結果を下記表 1 に整理した。(単位 g)

【0131】

50

【表 1】

[表 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
ポリオール	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	27.4	23.2	48.8
イソシアネート	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2	1.7	3.6
光反応性単量体	40.3	40.3	40.3	40.3	40.3	45.3	40.3	75.0
染料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光開始剤 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0
光開始剤 2	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.4
光開始剤 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
可塑剤	10.0	15	20	—	20	25	30	—
非反応性フッ素 系化合物 1	20.0	15	10	30	—	—	—	—
非反応性フッ素 系化合物 2	—	—	—	—	10	5	—	—
メチルイソブチ ルケトン	210.8	210.8	210.8	210.8	210.8	210.8	210.8	178.0
屈折率変調値 n	0.026	0.03	0.025	0.024	0.02	0.017	0.013	0.008
I_{loss}	0.29	0.25	0.15	0.35	0.20	0.17	0.10	0.09
コート厚さ (μm)	7	7	7	7	7	7	7	7

【0132】

前記表 1 に示すように、本願実施例により製造された非反応性フッ素系化合物をポリオール、イソシアネートおよび光反応性単量体とともに使用したフォトポリマー組成物は、比較例に対して大きい屈折率変調値 (Δn) と共に高い回折効率を実現するホログラムを提供できることを確認することができた。

【0133】

特に、可塑剤成分と本願の非反応性フッ素系化合物を同時に使用する場合、高分子マトリックス内成分の流動性確保および非反応性低屈折材料（非反応性フッ素系化合物と可塑剤）の移動により、さらに高い屈折率変調値および回折効率を実現することができることを明確に確認することができた。

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ブ・キョン・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヨン・レ・チャン

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヨンジュン・ホ

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 セ・ヒョン・クォン

大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 伊佐地 公美

(56)参考文献

特開2002-042324 (JP, A)

特開平01-226844 (JP, A)

米国特許出願公開第2003/0013923 (US, A1)

特開2011-041938 (JP, A)

特表昭63-501367 (JP, A)

特公昭39-024872 (JP, B1)

特表2010-523774 (JP, A)

特開2004-191919 (JP, A)

特開2001-282082 (JP, A)

特開2010-237621 (JP, A)

国際公開第2018/108866 (WO, A1)

Journal of Fluorine Chemistry, 2005年, Vol.126, No.4

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C

G03H

C08F

C08G

C08K

C08L

G03C

CAplus/REGISTRY (STN)