



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

(11) 공개번호 10-2010-0015466  
 (43) 공개일자 2010년02월12일

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/63* (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)  
*C08G 18/78* (2006.01) *G03H 1/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7021119  
 (22) 출원일자 2008년03월28일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2009년10월09일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/002465  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/125200  
 국제공개일자 2008년10월23일  
 (30) 우선권주장  
 60/922,883 2007년04월11일 미국(US)

(71) 출원인  
**바이엘 머티리얼사이언스 아게**  
 독일 데-51368 레버쿠젠  
 (72) 발명자  
**스토켈, 니콜라스**  
 독일 50733 쾰른 플로라스트라쎄 105  
**브루더, 프리드리히-칼**  
 독일 47802 크레펠트 엔 데 지프 34  
**블룸, 하랄트**  
 독일 97840 하펜로르 베르크스트라쎄 11  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 17 항

**(54) 이소시아네이트-반응성 블록 공중합체를 기재로 하는 방사선-가교 및 열 가교 PU 시스템**

**(57) 요약**

본 발명은 방사선 및 열 작용에 의한 가교에 의해 경화되는 폴리우레탄 시스템, 및 홀로그래픽 매체의 제조를 위한 그의 용도를 제공한다. 본 발명의 폴리우레탄 조성물은 A) 폴리이소시아네이트, B) 이소시아네이트-반응성 블록 공중합체, C) 화학 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 화합물과 중합에 의해 반응하는 기를 갖는 화합물, D) 임의로 자유 라디칼 안정화제 및 E) 광개시제를 포함한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

A) 1종 이상의 폴리이소시아네이트,  
 B) 1종 이상의 이소시아네이트-반응성 블록 공중합체,  
 C) 화학 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 화합물과 중합에 의해 반응하는 기를 갖는 1종 이상의 화합물,  
 D) 임의로 1종 이상의 자유 라디칼 안정화제, 및  
 E) 1종 이상의 광개시제  
 를 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 성분 A)의 폴리이소시아네이트의 60 중량% 이상이 지방족 및/또는 지환족 디- 및/또는 트리아이소시아네이트를 기재로 하는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 성분 A)의 폴리이소시아네이트가 지방족 및/또는 지환족 디- 또는 트리아이소시아네이트의 올리고머인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, B)에서 사용된 블록 공중합체가 블록식으로 배열된 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 세그먼트를 갖는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, B)에서 사용된 블록 공중합체가 내부 블록으로서의 폴리카르보네이트-, 폴리에테르- 또는 폴리에스테르-기계의 디히드록시-관능성 화합물을 기재로 하고, 여기서 이들의 히드록실기가 락톤과 블록식 부가 반응하여 3블록 또는 다중블록 공중합체를 제공하는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 내부 블록으로서의 디히드록시-관능성 화합물이 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및/또는 테트라히드로푸란 기재의 폴리에테르 디올을 기재로 하는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤, 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -페닐- $\epsilon$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -데카노락톤 또는 이들의 혼합물이 락톤으로서 사용되는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 내부 폴리에테르 블록이 250 g/mol 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 락톤 블록이  $\epsilon$ -카프로락톤을 기재로 하고, 각각이 114 g/mol 내지 700 g/mol의 수평균 물질량을 갖는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 말단 히드록실기 및 500 g/mol 내지 5000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는 선형 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)-블록-폴리(테트라히드로푸란)-블록-폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)폴리올이 블록 공중합체로서 B)에 존재하며, 여기서 수평균 블록 공중합체를 기준으로 폴리(테트라히드로푸란) 블록의 평균 질량 분율이 0.2 내지 0.9이고, 수평

균 블록 공중합체를 기준으로 2개의 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 블록의 평균 질량 분율이 0.1 내지 0.8인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, OH기에 대한 NCO기의 몰비가 0.90 내지 1.25인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 9-비닐카르바졸, 비닐나프탈렌, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 1,4-비스(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 나프틸 아크릴레이트 및 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트로 구성된 균의 1종 이상의 화합물이 C)에서 사용되는 것인 폴리우레탄 조성물.

**청구항 13**

제1항에 따른 폴리우레탄 조성물로부터 제조된 중합체 플라스틱.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 층 또는 성형물인 중합체 플라스틱.

**청구항 15**

제13항에 있어서, -40℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 플라스틱.

**청구항 16**

제1항의 폴리우레탄 조성물로부터 제조된 홀로그래픽 매체.

**청구항 17**

제13항에 따른 1종 이상의 중합체 플라스틱을 포함하는 홀로그래픽 매체.

**명세서**

[0001] <관련 출원에 대한 상호 참조>

[0002] 본원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2007년 4월 11일자로 출원된 가출원 제60/922,883호에 대해 우선권을 주장한다.

**기술분야**

[0003] 본 발명은 방사선 및 열 작용에 의한 가교에 의해 경화되는 폴리우레탄 시스템, 및 홀로그래픽 매체의 제조를 위한 그의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0004] 홀로그래픽 매체의 제조에서, 제US 6,743,552호에 기재된 바와 같이, 정보는 실질적으로 매트릭스 중합체 및 여기에 균일하게 분포된 매우 특별한 중합가능한 단량체로 구성된 중합체 층에 저장된다. 이 매트릭스 중합체는 폴리우레탄을 기재로 할 수 있다. 일반적으로, 이는 폴리올, 예컨대 폴리에테르 또는 폴리에스테르와 가교된 NCO-관능성 예비중합체로부터 출발하여 우레탄 형성에 의해 제조된다.

[0005] 그러나, 문제는, 이러한 우레탄 매트릭스와 방사선-경화성 단량체간의 비상용성으로 인해 저장 층의 불투명 현상과 같은 광학적 손상이 종종 일어난다는 것이다.

[0006] 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 방사선-경화성 화합물, 예컨대 광화학적 가교 반응성 희석제를 포함하는 시스템은 각 경우에 코팅 기술 분야로부터 공지되어 있다 (제US 4,247,578호, 제DE 197 09 560호). 언급된 폴리올 성분은 실질적으로 폴리에테르 또는 폴리에스테르 기재의 성분 또는 폴리아크릴레이트폴리올이다. 마찬가지로 존재하는 올레핀계 불포화 화합물, 예컨대 아크릴레이트 기재의 반응성 희석제와의 이들의 상용성에 대해서는 어떠한 구체적인 언급도 없다.

- [0007] <발명의 요약>
- [0008] 본 발명의 목적은, 홀로그래픽 저장 매체를 위한 저장 층의 제조에 적합하고, 폴리우레탄 매트릭스 중합체와 여기에 존재하는 올레핀계 불포화 방사선-경화성 단량체와의 광학적으로 만족스러운 상용성을 갖는 폴리우레탄 시스템을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명에 이르러, 매트릭스 중합체와 불포화 단량체와의 우수한 상용성이, 이소시아네이트-반응성 블록 공중합체를 매트릭스 중합체를 위한 빌딩 블록으로서 사용하는 경우 정확하게 얻어진다는 것이 밝혀졌다.
- [0010] 본 발명은
- [0011] A) 폴리이소시아네이트,
- [0012] B) 이소시아네이트-반응성 블록 공중합체,
- [0013] C) 화학 방사선에 노출시 에틸렌계 불포화 화합물과 중합에 의해 반응하는 기 (방사선-경화성 기)를 갖는 화합물,
- [0014] D) 임의로 자유 라디칼 안정화제, 및
- [0015] E) 광개시제
- [0016] 를 포함하는 폴리우레탄 시스템에 관한 것이다.

**발명의 상세한 설명**

- [0017] 달리 명확하게 한정되지 않는 한, 실시예에서 사용된 것을 포함하여 본원 명세서 및 청구항에서 사용되는 모든 숫자는 용어 "약"이 명확하게 언급되지 않더라도 그 숫자 앞에 "약"이 존재하는 것처럼 이해될 수 있다. 또한, 본원에서 언급된 임의의 수치 범위는 여기에 포함되는 모든 하위범위를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0018] 본 발명의 문맥에서, 블록 공중합체는 각 경우에 단량체에 관하여 균일하고 서로 화학적으로, 바람직하게는 선형으로 결합된 중합체 사슬을 갖는 2개 이상의 블록으로 구성된 중합체 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0019] 사용될 수 있는 성분 A)의 폴리이소시아네이트는 분자 당 평균 2개 이상의 NCO 관능기를 갖는, 그 자체가 당업자에게 널리 공지된 모든 화합물 또는 이들의 혼합물이다. 이들은 방향족, 방향지방족, 지방족 또는 지환족 기재를 가질 수 있다. 불포화기를 함유하는 모노이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 또한 동시에 미량으로 사용될 수 있다.
- [0020] 예를 들어, 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)-메탄 및 이들의 혼합물 (임의의 요망되는 이성질체 함량을 가짐), 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및/또는 트리페닐메탄 4,4',4'-트리이소시아네이트가 적합하다.
- [0021] 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 비우레트, 옥사디아진트리온, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 구조를 갖는 단량체 디- 또는 트리이소시아네이트의 유도체의 사용이 또한 가능하다.
- [0022] 지방족 및/또는 지환족 디- 또는 트리이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트의 사용이 바람직하다.
- [0023] 성분 A)의 폴리이소시아네이트는 특히 바람직하게는 이량체화된 또는 올리고머화된 지방족 및/또는 지환족 디- 또는 트리이소시아네이트이다.
- [0024] HDI, 1,8-디이소시아네이트-4-(이소시아네이트메틸)옥탄을 기재로 하는 이소시아누레이드, 우레트디온 및/또는 이미노옥사디아진디온 또는 이들의 혼합물이 매우 특히 바람직하다.
- [0025] 성분 A)는 바람직하게는 지방족 및/또는 지환족 디- 및/또는 트리이소시아네이트를 기재로 하는 폴리이소시아네이트 60 중량% 이상을 갖는다.
- [0026] 성분 A)의 폴리이소시아네이트의 NCO기는 또한 산업상 그 자체가 통상적인 블록킹제에 의해 완전히 또는 부분적

으로 블록킹될 수 있다. 이들은 예를 들어, 알콜, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 트리 아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어 부타논 옥심, 디소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸, 엡실론-카프로락탐, N-tert-부틸벤질아민, 시클로펜타논 카르복시에틸 에스테르 또는 이들 블록킹제의 임의의 요망 되는 혼합물이다.

- [0027] 모든 히드록실-관능성 블록 공중합체가 성분 B)에 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어, 블록식으로 배열된 2개 이상의 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 세그먼트를 함유할 수 있다.
- [0028] 폴리에스테르 세그먼트는 예를 들어, 2 이상의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜과 지방족, 지환족 또는 방향족 디- 또는 폴리카르복실산 또는 이들의 무수물로부터 공지된 방법으로 수득되는, 선형 폴리에스테르 디올 또는 분지형 폴리에스테르 폴리올로부터 유도될 수 있다.
- [0029] 이러한 디- 또는 폴리카르복실산 또는 무수물의 예는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 트리멜리트산 및 산 무수물, 예컨대 o-프탈산, 트리멜리트산 또는 숙신산 무수물, 또는 이들의 서로와의 임의의 요망되는 혼합물이다.
- [0030] 이러한 적합한 알콜의 예는 에탄디올, 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 디-, 트리- 또는 테트라프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-디히드록시시클로헥산, 1,4-디메틸올시클로헥산, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 이들의 서로와의 임의의 요망되는 혼합물이다.
- [0031] 폴리에스테르 세그먼트는 또한 천연 원료, 예컨대 피마자유를 기재로 할 수 있다. 또한, 폴리에스테르 세그먼트는 락톤의 단독중합체 또는 공중합체를 기재로 할 수 있으며, 이는 바람직하게는 히드록실-관능성 화합물, 예컨대 2 이상의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜 (예를 들어, 상기 언급된 유형), 또는 중합체의 히드록실-관능성 세그먼트와 락톤 또는 락톤 혼합물, 예컨대 부티로락톤, ε-카프로락톤 및/또는 메틸-ε-카프로락톤의 부가 반응에 의해 수득가능하다.
- [0032] 폴리에스테르 세그먼트의 기재가 되는 폴리올은 바람직하게는 400 내지 4000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는다. 이들의 OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 3.5, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.0이다.
- [0033] 폴리카르보네이트 세그먼트는 통상적으로 폴리올을 기재로 하며, 이는 자체 공지된 방법으로 유기 카르보네이트 또는 포스겐을 디올 또는 디올 혼합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다.
- [0034] 적합한 유기 카르보네이트는 디메틸, 디에틸 및 디페닐 카르보네이트이다.
- [0035] 적합한 디올 또는 디올 혼합물은 폴리에스테르 세그먼트에 대하여 자체 언급되고 2 이상의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 3-메틸-1,5-헵탄디올을 포함한다.
- [0036] 폴리카르보네이트 세그먼트의 기재가 되는 폴리올은 바람직하게는 400 내지 4000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는다. 이들 폴리올의 OH 관능가는 바람직하게는 1.8 내지 3.2, 특히 바람직하게는 1.9 내지 3.0이다.
- [0037] 폴리에테르 세그먼트는 통상적으로 OH- 또는 NH-관능성 개시제 분자와 시클릭 에테르의 중부가생성물 (polyadduct)을 기재로 하며, 상기 중부가생성물은 임의로 블록 구조를 갖는다.
- [0038] 적합한 시클릭 에테르는 예를 들어, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 부틸렌 옥시드, 에피클로로히드린 및 이들의 임의의 요망되는 혼합물이다.
- [0039] 사용될 수 있는 개시제는 폴리에스테르 세그먼트에 대하여 자체 언급되고 2 이상의 OH 관능가를 갖는 다가 알콜, 및 1급 또는 2급 아민 및 아미노알콜이다. 또한, 중합체의 히드록실-관능성 세그먼트는 폴리에테르 블록을 위한 개시제로서 작용할 수 있다.
- [0040] 폴리에테르 세그먼트의 기재가 되는 폴리올은 바람직하게는 250 내지 10000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 4000 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 600 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는다. OH 관능가는 바람직하게는 1.5 내지 4.0, 특히 바람직하게는 1.8 내지 3.0이다.

- [0041] 블록 공중합체는 통상적으로 세그먼트에 대하여 기재된 유형의 디- 또는 폴리히드록시-관능성 화합물로부터 출발하여 합성되며, 이에 의해 추가의 블록이 후속하여 중부가 또는 축중합된다. 후속되는 블록식 부가 또는 축합 단계의 수 및 OH 관능가에 따라, 2블록, 3블록, 4블록 또는 다중블록 공중합체가 수득된다.
- [0042] 합성은 바람직하게는 세그먼트에 대하여 상기 기재된 유형의 폴리카르보네이트-, 폴리에테르- 또는 폴리에스테르-기재의 디히드록시-관능성 화합물로부터 출발하여 수행되며, 이에 의해 락톤, 예컨대 부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤, 메틸- $\epsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -페닐- $\epsilon$ -카프로락톤 또는  $\epsilon$ -데카노락톤이 블록식 부가 반응된다. 이러한 방식으로, 선형 3블록 또는 다중블록 공중합체 (예를 들어, 말단 히드록실기를 갖는 폴리(락톤)-블록-폴리(카르보네이트)-블록-폴리(락톤) 또는 폴리(락톤)-블록-폴리(에테르)-블록-폴리(락톤) 또는 폴리(락톤)-블록-폴리(에스테르)-블록-폴리(락톤)의 조성을 가짐)가 형성된다.
- [0043] 특히 바람직하게는, 본 발명의 블록 공중합체의 기재는 이관능성 폴리에테르이며, 이에 의해 락톤이 블록식 부가 반응되어, 말단 히드록실기를 갖는 선형 폴리(락톤)-블록-폴리(에테르)-블록-폴리(락톤)-폴리올이 얻어진다.
- [0044] 내부 폴리에테르 세그먼트는 바람직하게는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 테트라히드로푸란, 특히 바람직하게는 테트라히드로푸란을 기재로 한다. 이는 바람직하게는 250 g/mol 내지 2000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 1500 g/mol, 특히 바람직하게는 600 내지 1100 g/mol의 수평균 물질량을 갖는다.
- [0045] 바람직하게는, 락톤 블록은  $\epsilon$ -카프로락톤을 기재로 하고, 이는 각 경우에 바람직하게는 114 g/mol 내지 1500 g/mol, 특히 바람직하게는 114 g/mol 내지 1000 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 114 g/mol 내지 700 g/mol의 수평균 물질량을 갖는다.
- [0046] 매우 특히 바람직한 블록 공중합체는 말단 히드록실기 및 500 g/mol 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 600 g/mol 내지 4000 g/mol, 특히 바람직하게는 700 g/mol 내지 3000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는 선형 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)-블록-폴리(테트라히드로푸란)-블록-폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)폴리올이며, 수평균 블록 공중합체를 기준으로 폴리(테트라히드로푸란) 블록의 평균 질량 분율은 0.2 내지 0.9, 바람직하게는 0.4 내지 0.8, 특히 바람직하게는 0.5 내지 0.7이고, 수평균 블록 공중합체를 기준으로 2개의 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 블록의 평균 질량 분율은 0.1 내지 0.8, 바람직하게는 0.2 내지 0.5, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.4이다.
- [0047] 본 발명에 따른 블록 공중합체는, 예를 들어 다음의 블록을 상기 언급된 방법으로 바람직하게는 디히드록시-관능성 폴리올 블록과 부가 또는 축합 반응시킴으로써 수득된다. 락톤 블록의 경우, 적합한 락톤을 첨가하고, 중합을 위한 적합한 촉매를 첨가한다. 적합한 촉매는, 예를 들어 주석 옥타노에이트, 주석 클로라이드 및 p-톨루엔술폰산과 같은 에스테르화에 적합한 모든 촉매이다. 여기서, 촉매는 50 내지 1000 ppm, 바람직하게는 100 내지 800 ppm, 특히 바람직하게는 150 내지 500 ppm의 농도로 사용된다.
- [0048] 중부가는 90 내지 260°C, 바람직하게는 100 내지 180°C의 온도에서 수행된다. 시스템에 따라, 반응 지속시간은 1 내지 15시간, 바람직하게는 2 내지 10시간이다. 반응 진행은 규칙적 간격으로 고체 함량, 즉 비휘발성 분획을 측정함으로써 관찰되고, 중합은 실온으로의 냉각에 의해 95 중량%, 바람직하게는 99.5 중량%의 고체 함량에 도달시 종료된다.
- [0049] 본 발명에 필수적인 블록 공중합체 및 이들의 혼합물 이외에, 추가의 폴리올이 또한 본 발명에 따른 PU 시스템에 존재할 수 있다. 이는 바람직하게는 2 내지 4의 OH 관능가, 및 250 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 3000 g/mol, 특히 바람직하게는 500 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는, 폴리(프로필렌 옥시드), 폴리에틸렌 옥시드-폴리프로필렌 옥시드 및/또는 폴리(테트라히드로푸란)이다.
- [0050] 사용되는 경우, 블록 공중합체의 비율은 성분 B) 및 추가의 폴리올의 양의 합을 기준으로 1 내지 100 중량%, 바람직하게는 20 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 100 중량%이다.
- [0051] 성분 C)에는,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레에이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드 및 또한 비닐 에테르, 프로필렌 에테르, 알릴 에테르, 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하는 화합물, 및 올레핀계 불포화 화합물, 예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐 카르바졸, 올레핀, 예를 들어 1-옥텐 및/또는 1-데센, 비닐 에스테르, 예를 들어 <sup>®</sup>베오바(VeoVa) 9 및/또는 <sup>®</sup>베오바 10 (셸(Shell)로부터), (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메타크릴산, 아크릴산 및 이들의 임의의 요망되는 혼합물이 사용될 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 바람직하고, 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0052] 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르는 일반적으로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트라고 지칭된다. 사용될

수 있는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, p-클로로페닐 아크릴레이트, p-클로로페닐 메타크릴레이트, p-브로모페닐 아크릴레이트, p-브로모페닐 메타크릴레이트, 트리클로로페닐 아크릴레이트, 트리클로로페닐 메타크릴레이트, 트리브로모페닐 아크릴레이트, 트리브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 메타크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모벤질 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 1,4-비스-(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 1,4-비스-(2-티오나프틸)-2-부틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트 및/또는 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트이다.

[0053] 성분 C)로서 또한 적합한 에폭시 아크릴레이트는, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 및 카르복실산과 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 반응 생성물로서 수득될 수 있으며, 여기서는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르가 먼저 루이스 산에 의한 촉매작용에 의해 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 반응하고, 이어서 이 히드록실-관능성 반응 생성물이 당업자에게 공지된 방법에 의해 카르복실산에 의해 에스테르화된다. 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 그 자체 및 브롬화된 변형물, 예를 들어 테트라브로모비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (다우 케미칼(Dow Chemical)로부터, D.E.R. 542)가 디에폭시드로서 유리하게 사용될 수 있다. 상기 기재된 모든 히드록실-관능성 아크릴레이트가 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로서 사용될 수 있다 (특히, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 글리콜) 모노(메트)아크릴레이트). 원칙적으로 모든 일관능성 카르복실산이 카르복실산으로서 적합하다 (특히, 방향족 치환체를 갖는 것들). 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트는 이 부류의 에폭시 아크릴레이트의 바람직한 화합물인 것으로 증명되었다.

[0054] 성분 C)에 적합한 비닐방향족은 스티렌, 스티렌의 할로겐화된 유도체, 예를 들어 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, p-(클로로메틸)스티렌, p-(브로모메틸)스티렌 또는 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 2-비닐안트라센, N-비닐피롤리돈, 9-비닐안트라센, 9-비닐카르바졸 또는 이관능성 화합물, 예컨대 디비닐벤젠이다. 비닐 에테르, 예를 들어 부틸 비닐 에테르가 또한 적합하다.

[0055] 성분 C)의 바람직한 화합물은 9-비닐카르바졸, 비닐나프탈렌, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트, 1,4-비스-(2-티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 나프틸 아크릴레이트 및 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트이다.

[0056] 1종 이상의 자유 라디칼 안정화제가 성분 D)로서 사용된다. 문헌 ["Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), 4th edition, volume XIV/1, page 433 et seq., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961]에 기재된 억제제 및 산화방지제가 적합하다. 적합한 부류의 물질은, 예를 들어, 페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 크레솔, 히드로퀴논, 벤질 알콜, 예컨대 벤즈히드롤, 임의로 또한 퀴논, 예를 들어 2,5-디-tert-부틸퀴논, 임의로 또한 방향족 아민, 예컨대 디이소프로필아민 또는 페노티아진이다. 바람직한 자유 라디칼 안정화제는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 페노티아진 및 벤즈히드롤이다.

[0057] 1종 이상의 광개시제가 성분 E)로서 사용된다. 이들은 통상적으로 화학 방사선에 의해 활성화될 수 있고, 상용하는 중합가능한 기의 자유 라디칼 중합을 개시하는 개시제이다. 광개시제는 자체 공지된 시판되는 화합물이고, 단분자 (유형 I) 및 이분자 (유형 II) 개시제로 나뉜다. (유형 I) 시스템은 예를 들어, 방향족 케톤 화합물, 예를 들어 벤조페논 (3급 아민과 조합됨), 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미클러 (Michler) 케톤), 안트라론 및 할로겐화된 벤조페논 또는 상기 유형들의 혼합물이다. (유형 II) 개시제, 예컨대

벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥시드, 예를 들어 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스아실로포스핀 옥시드, 페닐글리옥실산 에스테르, 캄포르퀴논, α-아미노알킬페논, α, α-디알콕시아세토페논, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(0-벤조일옥심) 및 α-히드록시알킬페논이 또한 적합하다. 제EP-A 0223587호에 기재된, 암모늄 아틸보레이트 및 1종 이상의 염료의 혼합물로 구성된 광개시제 시스템이 광개시제로서 사용될 수도 있다. 예를 들어, 테트라부틸암모늄 트리페닐헥실보레이트, 테트라부틸암모늄 트리스-(3-플루오로페닐)헥실보레이트 및 테트라메틸암모늄 트리스-(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트가 암모늄 아틸보레이트로서 적합하다. 적합한 염료는 예를 들어, 뉴 메틸렌 블루, 티오닌, 베이직 옐로우(Basic Yellow), 피나시아놀 클로라이드, 로다민 6G, 갈로시아닌, 에틸 바이올렛, 빅토리아 블루(Victoria Blue) R, 셀레스틴 블루(Celestine Blue), 퀴날딘 레드, 크리스탈 바이올렛, 브릴리언트 그린, 아스트라존 오렌지(Astrazon Orange) G, 다로우 레드(Darrow Red), 피로닌 Y, 베이직 레드(Basic Red) 29, 피틸륨 I, 시아닌, 메틸렌 블루 및 아주레 A이다.

[0058] 이들 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다. 경화를 위해 사용되는 방사선 공급원에 따라, 유형 및 농도는 당업자에게 공지된 방법으로 광개시제에 대해 적합화되어야 한다. 추가의 세부사항은 예를 들어 문헌 [P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pages 61-328]에 기재되어 있다.

[0059] 바람직한 광개시제는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(0-벤조일옥심), 및 염료, 예를 들어 메틸렌 블루, 뉴 메틸렌 블루, 아주레 A, 피틸륨 I, 시아닌, 갈로시아닌, 브릴리언트 그린, 크리스탈 바이올렛 및 티오닌과 테트라부틸암모늄 트리스(3-플루오로페닐)헥실보레이트, 테트라메틸암모늄 트리스(3-클로로-4-메틸페닐)헥실보레이트의 혼합물이다.

[0060] 또한, 1종 이상의 촉매가 본 발명에 따른 PU 시스템에서 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 우레탄 형성을 촉매한다. 바람직하게는 이 목적에 금속 주석, 아연, 철, 비스무트, 몰리브덴, 코발트, 칼슘, 마그네슘 및 지르코늄의 금속 화합물 및 아민이 적합하다. 주석 옥타노에이트, 아연 옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디카르복실레이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 철(II) 클로라이드, 아연 클로라이드, 테트라알킬암모늄 히드록시드, 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 알콜레이트, 10 내지 20개의 탄소 원자 및 임의로 OH 측기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염, 납 옥타노에이트 또는 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, 디시클로헥실메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, N-메틸- 또는 N-에틸모르폴린, N,N'-디모르폴리노디에틸 에테르 (DMDEE), N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸피페라진, N-디메틸아미노에틸피페리딘, 1,2-디메틸이미다졸, N-히드록시프로필이미다졸, 1-아자바이시클로[2.2.0]옥탄, 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (답코(Dabco)), 또는 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올, 또는 N-트리스(디알킬아미노알킬)헥사히드로트리아진, 예를 들어 N,N',N-트리스(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 디아자바이시클로노난, 디아자바이시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이 특히 바람직하다.

[0061] 특히 바람직한 촉매는 디부틸주석 디라우레이트, 디메틸주석 디카르복실레이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄, 디아자바이시클로노난, 디아자바이시클로운데칸, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 및 1,3,4,6,7,8-헥사히드로-1-메틸-2H-피리미도(1,2-a)피리미딘이다.

[0062] 또한, 추가의 보조제 및 첨가제가 또한 본 발명에 따른 PU 시스템에 존재할 수 있다. 이들은 예를 들어, 용매, 가소제, 평탄화제, 소포제 또는 접착 촉진제, 또한 폴리우레탄, 열가소성 중합체, 올리고머, 및 예를 들어 아세탈, 에폭시드, 옥세탄, 옥사졸린, 디옥솔란 및/또는 친수성기와 같은 관능기를 갖는 추가의 화합물, 예를 들어 염 및/또는 폴리에틸렌 옥시드이다.

[0063] 바람직하게 사용되는 용매는 본 발명에 따른 2-성분 배합물과 양호한 상용성을 갖는 쉽게 휘발하는 용매, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 또는 아세톤이다.

[0064] 양호한 용해 특성, 저휘발성 및 고비점을 갖는 액체가 바람직하게 가소제로서 사용되고; 이들은 예를 들어 디이소부틸 아디페이트, 디-n-부틸 아디페이트, 디부틸 프탈레이트, 비-히드록시-관능성 폴리에테르, 예를 들어 250 g/mol 내지 2000 g/mol의 수평균 물질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 또는 폴리프로필렌 글리콜 및 상기 화합물들의 혼합물일 수 있다.



- [0065] 동시에 하나의 유형의 다수의 첨가제를 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다. 물론, 다수의 유형의 다수의 첨가제를 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다.
- [0066] 성분 B) 내지 E) 및 임의로 촉매 및 보조제 및 첨가제의 혼합물은 통상적으로,
- [0067] 24.999 내지 99.899 중량%의 성분 B)
- [0068] 0.1 내지 75 중량%의 성분 C)
- [0069] 0 내지 3 중량%의 성분 D)
- [0070] 0.001 내지 5 중량%의 성분 E)
- [0071] 0 내지 4 중량%의 촉매
- [0072] 0 내지 50 중량%의 보조제 및 첨가제
- [0073] 로 구성된다.
- [0074] 혼합물은 바람직하게는,
- [0075] 86.998 내지 97.998 중량%의 성분 B)
- [0076] 2 내지 13 중량%의 성분 C)
- [0077] 0.001 내지 1 중량%의 성분 D)
- [0078] 0.001 내지 1 중량%의 성분 E)
- [0079] 0 내지 2 중량%의 촉매
- [0080] 0 내지 15 중량%의 보조제 및 첨가제
- [0081] 로 구성된다.
- [0082] 혼합물은 또한 바람직하게는,
- [0083] 44.8 내지 87.8 중량%의 성분 B)
- [0084] 12.5 내지 55 중량%의 성분 C)
- [0085] 0.1 내지 3 중량%의 성분 D)
- [0086] 0.1 내지 3 중량%의 성분 E)
- [0087] 0 내지 3 중량%의 촉매
- [0088] 0 내지 50 중량%의 보조제 및 첨가제
- [0089] 로 구성된다.
- [0090] OH에 대한 NCO의 몰비는 전형적으로 0.5 내지 2.0, 바람직하게는 0.90 내지 1.25이다.
- [0091] 본 발명에 따른 PU 시스템은 통상적으로, 폴리이소시아네이트 A)를 제외한 모든 성분을 먼저 서로 혼합하는 절차에 의해 획득된다. 이는 당업자에게 자체 공지된 모든 방법 및 장치에 의해 혼합 기술, 예를 들어 교반 용기 또는 동적 및 정적 혼합기 둘 모두로부터 달성될 수 있다. 이 절차 동안 온도는 0 내지 100℃, 바람직하게는 10 내지 80℃, 특히 바람직하게는 20 내지 60℃이다. 이 혼합물은 즉시 추가로 가공될 수 있거나, 또는 임의로 수개월 동안 저장-안정성 중간체로서 저장될 수 있다.
- [0092] 필요에 따라, 탈기가 진공 하에, 예를 들어 1 mbar 하에 수행될 수도 있다.
- [0093] 그 후, 폴리이소시아네이트 성분 A)와의 혼합이 도포 직전에 수행되며, 마찬가지로 통상적인 혼합 기술을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 어떠한 무용 공간도 갖지 않거나 무용 공간이 거의 없는 장치가 바람직하다. 또한, 매우 짧은 시간에 2종의 혼합된 성분의 매우 격렬한 혼합으로 혼합을 수행하는 방법이 바람직하다. 동적 혼합기, 특히 성분 A) 및 B) 내지 E)를 먼저 혼합기에서 서로 접촉시키는 혼합기가 이 목적을 위해 특히 적합하다. 이 혼합은 0 내지 80℃, 바람직하게는 5 내지 50℃, 특히 바람직하게는 10 내지 40℃의 온도에서 수행될 수 있다. 2종의 성분 A 및 B의 혼합물을 임의로 혼합 후 진공 하에, 예를 들어 1 mbar 하에 탈기시켜 잔류 기

체를 제거하고 중합체 층에서 기포의 형성을 방지할 수도 있다. 혼합은 조성에 따라 수초 내지 수시간 내에 실온에서 경화되는 투명한 액체 배합물을 제공한다.

- [0094] 본 발명에 따른 PU 시스템은 바람직하게는 실온에서의 경화가 수분 내지 1시간 내에 시작되도록 조절된다. 바람직한 실시양태에서, 경화는 혼합 후 배합물을 30 내지 180℃, 바람직하게는 40 내지 120℃, 특히 바람직하게는 50 내지 100℃의 온도로 가열함으로써 가속화된다.
- [0095] 모든 성분의 혼합 직후, 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템은 전형적으로 10 내지 100000 mPa·s, 바람직하게는 100 내지 20000 mPa·s, 특히 바람직하게는 500 내지 10000 mPa·s의 실온에서의 점도를 갖고, 따라서 용매-비합유 형태에서도 매우 양호한 가공 특성을 갖는다. 적합한 용매와의 용액에서, 10000 mPa·s 미만, 바람직하게는 2000 mPa·s 미만, 특히 바람직하게는 500 mPa·s 미만의 실온에서의 점도가 확립될 수 있다.
- [0096] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 PU 시스템으로부터 수득가능한 중합체에 관한 것이다.
- [0097] 이들은 바람직하게는 -10℃ 미만, 바람직하게는 -25℃ 미만, 특히 바람직하게는 -40℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0098] 바람직한 방법에 따라, 본 발명에 따른 배합물은 혼합 직후 기판에 도포되고, 코팅 기술 분야의 숙련자에게 공지된 모든 통상적인 방법을 사용하는 것이 가능하고; 특히, 코팅물은 나이프 코팅, 캐스팅, 프린팅, 스크린 프린팅, 분무 또는 잉크젯 프린팅에 의해 도포될 수 있다.
- [0099] 기판은 플라스틱, 금속, 목재, 종이, 유리, 세라믹, 및 다수의 이들 재료를 포함하는 복합 재료일 수 있고, 바람직한 실시양태에서, 기판은 시트 형태를 갖는다.
- [0100] 바람직한 실시양태에서, 배합물로의 기판의 코팅은 연속식 방법으로 수행된다. 일반적으로, 본 발명에 따른 배합물은 5 mm 내지 1 μm, 바람직하게는 500 μm 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 50 μm 내지 8 μm, 매우 특히 바람직하게는 25 μm 내지 10 μm의 두께를 갖는 필름으로서 기판에 도포된다.
- [0101] 기판이 시트인 경우, 이렇게 하여 가요성 코팅 시트가 수득되며, 연속식 방법의 경우, 상기 시트는 경화 후 권취되고, 따라서 수개월에 걸쳐 저장될 수 있다.
- [0102] 추가의 바람직한 실시양태에서, 배합물은 투명한 기판, 특히 플라스틱 또는 유리에 의해 양면 상에 커버링되도록 도포되며, 이 목적을 위해 1 내지 2 mm, 바람직하게는 1.2 내지 1.8 mm, 특히 바람직하게는 1.4 내지 1.6 mm, 특히 1.5 mm의 정확한 간격으로 유지되는 기판 사이에 배합물을 붓고, 배합물이 완전히 고화되고 더이상 유동할 수 없을 때까지 기판을 정확한 간격으로 유지한다.
- [0103] 기판으로서 사용되는 재료는 물론 다수의 층을 가질 수 있다. 기판은 다수의 상이한 재료의 층으로 구성될 수 있고, 또한 기판은 추가로, 예를 들어 개선된 접착성, 향상된 소수성 또는 친수성 특성, 개선된 내굴힘성, 특정 파장 범위에서의 반사방지 특성, 개선된 표면 평탄성 등과 같은 추가의 특성을 갖는 코팅물을 가질 수 있다.
- [0104] 그 후, 기재된 방법 중 하나에 의해 수득된 재료는 홀로그램의 기록을 위해 사용될 수 있다. 이 목적을 위해, 2개의 광 빔이 홀로그램이 형성되도록 홀로그래피 분야의 숙련자에게 공지된 방법 (문헌 [P. Hariharan, Optical Holography 2nd Edition, Cambridge University Press, 1996])에 의해 재료에서 간섭되도록 한다. 홀로그램의 노출은 연속적인 방사선조사 및 펄스화된 방사선조사 둘 모두에 의해 수행될 수 있다. 임의로 또한 동일한 재료에서 동일한 점에서 노출에 의해 하나 초과 홀로그램을 생성할 수 있으며, 예를 들어 홀로그래피 분야의 숙련자에게 공지된 각도 다중화 방법을 사용할 수 있다. 홀로그램의 노출 후, 재료는 임의로 또한 강한 광대역 광원에 노출되고, 이어서 홀로그램이 추가의 필수적인 가공 단계 없이 사용될 수 있다. 홀로그램은 임의로 또한 추가의 가공 단계에 의해 추가로 가공될 수 있으며, 예를 들어 다른 기판으로 이동되고, 변형되고, 삽입-성형되고, 다른 표면에 접착적으로 결합하거나, 또는 내굴힘성 코팅물로 커버링될 수 있다.
- [0105] 기재된 방법 중 하나에 의해 생성된 홀로그램은, 데이터 저장을 위해, 예를 들어 사람 또는 사물의 삼차원 표시 및 사람 또는 물품의 인증을 위해 작용하는 영상의 표시를 위해, 렌즈, 거울, 필터, 확산 스크린, 회절 소자, 광 도파관 및/또는 마스크의 기능을 갖는 광학 소자의 제조를 위해 작용할 수 있다.
- [0106] 그러므로, 본 발명은 또한, 홀로그래픽 매체의 제조에서의 본 발명에 따른 PU 시스템의 용도, 및 이러한 홀로그래픽 매체에 관한 것이다.

**실시예**

- [0107] 각 경우에 하기 방법에 의해 고체 함량을 측정하였다:
- [0108] 미리 정확하게 중량 측정된 알루미늄 접시 상에서 물질 약 1 g을 정확하게 칭량하였다. 그 후, 샘플이 일정한 질량을 갖는 것으로 나타날 때까지 140℃에서 건조 저울 상에서 건조를 수행하였다. 그 후, 알루미늄 접시를 칭량하고, 건조 후 물질의 질량을 건조 전 물질의 중량으로 나눈 몫으로서 고체 함량을 계산하였다.
- [0109] 블록 공중합체 A:
- [0110] 주석 옥타노에이트 0.10 g,  $\epsilon$ -카프로락톤 64.56 g 및 삼관능성 폴리프로필렌 옥시드 폴리에테르폴리올 135.34 g (OH 1 mol 당 239 g의 당량)을 250 mL 플라스크에 초기에 도입하고, 150℃로 가열하고, 고체 함량 (비휘발성 구성요소의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하였고, 생성물을 점성 액체로서 수득하였다.
- [0111] 블록 공중합체 B:
- [0112] 주석 옥타노에이트 0.25 g,  $\epsilon$ -카프로락톤 172.29 g 및 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르폴리올 327.46 g (OH 1 mol 당 325 g의 당량)을 1 L 플라스크에 초기에 도입하고, 120℃로 가열하고, 고체 함량 (비휘발성 구성요소의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하였고, 생성물을 점성 액체로서 수득하였다.
- [0113] 블록 공중합체 C:
- [0114] 주석 옥타노에이트 0.18 g,  $\epsilon$ -카프로락톤 374.81 g 및 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르폴리올 374.81 g (OH 1 mol 당 500 g의 당량)을 1 L 플라스크에 초기에 도입하고, 120℃로 가열하고, 고체 함량 (비휘발성 구성요소의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하였고, 생성물을 왁스성 고체로서 수득하였다.
- [0115] 블록 공중합체 D:
- [0116] 주석 옥타노에이트 0.37 g,  $\epsilon$ -카프로락톤 428.14 g 및 이관능성 폴리에스테르폴리올 321.48 g (아디프산, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 네오펜틸 글리콜로 구성됨, OH 1 mol 당 214 g의 당량)을 1 L 플라스크에 초기에 도입하고, 150℃로 가열하고, 고체 함량 (비휘발성 구성요소의 비율)이 99.5 중량% 이상이 될 때까지 이 온도에서 유지하였다. 그 후, 냉각을 수행하였고, 생성물을 점성 액체로서 수득하였다.
- [0117] 블록 공중합체 E:
- [0118] 주석 옥타노에이트 0.249 g, 이관능성 폴리테트라히드로푸란 폴리에테르폴리올 325 g (OH 1 mol 당 325 g의 당량) 및  $\gamma$ -부티로락톤 172.2 g을 1 L 3-목 플라스크에 초기에 도입하고, 160℃로 가열하고, 상기 온도에서 대략 60시간 동안 교반하였다. 남은  $\gamma$ -부티로락톤을 90℃, 0.1 mbar에서 증류시켰다. 얻어진 블록-공중합체는 단량체  $\gamma$ -부티로락톤을 함유하지 않았고, 162.5의 OH#를 가졌다.
- [0119] PU 배합물 A:
- [0120] 블록 공중합체 A 6.159 g, 벤질 메타크릴레이트 0.500 g, 다로큐어(Darocure) TPO (시바 스페셜티 케미칼스 (Ciba Specialty Chemicals)로부터의 제품) 0.015 g 및 벤즈히드롤 0.050 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 우레티디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 수득된 폴리이소시아네이트 (데스모두르 (Desmodur) N3400, 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터의 시판품, NCO 함량: 21.6%)였다.
- [0121] PU 배합물 B:
- [0122] 블록 공중합체 A 7.446 g, 1,4-비스(티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트 0.493 g, 이르가큐어(Irgacure) OXE 01 (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.037 g 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.025 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 수득된 폴리이소시아네이트 (데스모두르 VP LS 2294, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.2%)였다.
- [0123] PU 배합물 C:

- [0124]           블록                           공중합체                           B                           9.049                           g,  
 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트 0.660 g, 다로큐어 TPO (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.026 g, 벤즈히드롤 0.079 g 및 디부틸 프탈레이트 0.396 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 취득된 폴리이소시아네이트 (테스모두르 XP 2410, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.5%)였다.
- [0125]           PU 배합물 D:
- [0126]           블록                           공중합체                           C                           8.015                           g,  
 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트 0.800 g, 다로큐어 TPO (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.015 g 및 벤즈히드롤 0.050 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 취득된 폴리이소시아네이트 (테스모두르 XP 2410, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.5%)였다.
- [0127]           PU 배합물 E:
- [0128]           블록                           공중합체                           D                           6.650                           g,  
 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일] 디아크릴레이트 0.800 g, 다로큐어 TPO (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.015 g 및 벤즈히드롤 0.050 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 취득된 폴리이소시아네이트 (테스모두르 XP 2410, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.5%)였다.
- [0129]           PU 배합물 F:
- [0130]           블록           공중합체 E           6.201 g, 프로판-2,2-디일비스[(2,6-디브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-{[3,3,3-트리스(4-클로로-페닐)프로파노일]옥시}프로판-3,1-디일)옥시에탄-2,1-디일]-디아크릴레이트 0.500 g, 다로큐어 TPO (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.020 g 및 벤즈히드롤 0.060 g으로부터, 상기 혼합물을 60℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 그 후, 디부틸프탈레이트 0.300 g을 첨가하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 취득된 폴리이소시아네이트 (테스모두르 XP 2410, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.5%)였다.
- [0131]           비교예: PU 배합물 G:
- [0132]           선형 이관능성 폴리(테트라히드로푸란) (테라탄(Terathane) 650, 인비스타(Invista)의 제품, OH 1 mol 당 325 g) 13.955 g, 1,4-비스(티오나프틸)-2-부틸 아크릴레이트 0.929 g, 이르가큐어 OXE 01 (시바 스페셜티 케미칼스로부터의 제품) 0.070 g 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.046 g으로부터, 상기 혼합물을 투명한 용액이 존재할 때까지 50℃에서 교반함으로써 이소시아네이트-반응성 성분을 제조하였다. 사용된 이소시아네이트 성분은 높은 옥사디아진디온 함량을 갖는 헥산 디이소시아네이트로부터 취득된 폴리이소시아네이트 (테스모두르 XP 2410, 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터의 실험 생성물, NCO 함량: 23.5%)였다.
- [0133]           언급된 양의 디메틸주석 디카복실레이트 (폼레즈(Fomrez) UL 28, 지이 실리콘스(GE Silicones)의 제품)를 우레탄화 촉매로서 첨가하고 이소시아네이트 성분 및 이소시아네이트-반응성 성분을 언급된 비율로 혼합함으로써 하기 표에 언급된 PU 배합물로부터 시험편을 제조하였다.

PU 시스템	이소시아네이트	이소시아네이트- 반응성 성분	우레탄화 촉매
A	3.276 g	6.734 g	0.004 g
B	3.504 g	6.493 g	0.003 g
C	2.988 g	10.212 g	0.005 g
D	1.294 g	8.705 g	0.004 g
E	2.484 g	7.515 g	0.004 g
F	7.081 g	2.918 g	0.004 g
G	5.305 g	9.691 g	0.005 g

[0134]

[0135] 그 후, 각 배합물을 유리관에 도포하고, 제2 유리관으로 커버링하였고, 스페이서를 2개의 유리관을 적합한 거리 (예를 들어 250 μm)만큼 떨어져 있게 유지하였고, 혼합물로 유리관의 2개의 내부 표면을 완전히 적셨다. 경화를 위해, 이렇게 제조된 샘플을 먼저 실온에서 30분 동안 저장한 다음, 50℃ 또는 60℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 실온에서의 경화 개시시, 30분의 실온 경화 종료 후, 및 2시간의 50도 강제 경화 종료 후에 광학적 투명도를 평가하였다. 평가는 하기 분류를 기초로 하였다:

[0136]

1 = 투명함

[0137]

2 = 약간 탁함

[0138]

3 = 완전히 불투명함

[0139]

기재된 실시예 배합물에 대해 하기 값을 얻었다:

PU 배합물	개시	30분 동안 RT에서 경화시킨 후	2시간 동안 강제 경화시킨 후
A	2	2	1
B	2	2	1
C	2	1	1
D	2	1	1
E	2	2	1
F	1	1	1
G	3	3	1

[0140]

[0141] 이어서, 광학 특성의 추가의 시험을 위해, 배합물 A, B, E 및 F의 시험편을 2개의 레이저 빔 ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ )이 시험편에서 간섭되도록 함으로써 점 노출시켰다. 그 후, 하기 분류에 따라 샘플의 외관을 등급매겼다:

[0142]

1 = 육안으로 노출된 영역을 검출할 수 있으나, 특정 관찰 시간 후에는 매우 많이 어려움.

[0143]

2 = 육안으로 즉시 용이하게 노출된 영역을 볼 수 있음.

[0144]

3 = 노출된 영역은 강한 탁한 후광을 나타냄.

[0145]

배합물	노출된 영역의 등급
A	1
B	1
E	1
F	1
G	2 내지 3

[0146] 이에 따라, 본 발명에 따른 2-성분 배합물 A 내지 F가 평가된 모든 기준에서 비교예 G보다 실질적으로 더 높은 투명성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.