

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G03H 1/02

(45) 공고일자 1994년08월31일
(11) 공고번호 특1994-0007967

(21) 출원번호	특1990-0009206	(65) 공개번호	특1991-0003466
(22) 출원일자	1990년06월21일	(43) 공개일자	1991년02월27일
(30) 우선권주장	89-380933 1989년07월14일 미국(US)		
(71) 출원인	이 아이 듀우판 디 네모아 앤드 캄파니 도널드 에이 호우즈 미합중국 데라웨이주 19898 월밍턴시 제10앤드 마켓트 스트리츠		
(72) 발명자	윌리엄 카알 스머더스 미합중국 데라웨이주 19707 하키신시 올드 퍼블릭 로오드 871 크리쉬나 찬드란 도래이스웨이미 미합중국 데라웨이주 19808 월밍턴시 그렌우드 드라이브 410 마이크 리만 암스트롱 미합중국 데라웨이주 19803 월밍턴시 콩코드 아바뉴 405 토렌스 존 트라우트 미합중국 데라웨이주 19736 요클린시 사서함 305		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 정종욱 (책자공보 제3728호)

(54) 변조된 파장응답으로 체적위상 홀로그래를 형성하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

변조된 파장응답으로 체적위상 홀로그래를 형성하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 반사 홀로그래를 형성하는 오프-액시스 방법을 도시.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 굴절을 상형성, 및 특히 체적위상 홀로그래의 파장 응답을 변경하는 방법에 관한 것이다.

굴절을 상형성에 있어서, 주로 위상 홀로그래로서 지칭되는 굴절을 변화 패턴은 상을 기록하는데 사용되는 물질내에서 발생한다. 간섭광의 참조 비임과 물체 비임을 반대면들로부터 기록매체에 주입 되도록 배향시켜 그 비임들이 거의 반대 방향에서 기록매체를 통해 주행함으로써 형성된 홀로그래는 "반사 홀로그래"으로 알려져 있다. 기록매체중의 물체 비임과 참조 비임의 교점부에서 변화하는 굴절을 지니는 물질의 간섭 무늬가 형성된다. 간섭 무늬는 기록매체면에 거의 평행한 평면에 위치하고 간섭 무늬를 산출하는데 사용된 거의 동일 파장을 지니는 빛을 반사한다.

체적 홀로그래를 기록하기 위해서 여러 물질이 사용될 수 있다. 이중 중요한 물질은 할로겐화 은 유탁액, 경화된 중크롬산염 젤라틴, 포토리프랙티브(photorefractives ; 광굴절제), 강유전성 결정체, 광중합체, 포토크로믹스(photocromic) 및 포토디크로믹스(photodichroics)등이다. 이러한 물질들의 특성은 L.Solymar 및 D.J.Cook의 Volume Holography 및 Volume Gratings (Academic Press, New York, 1981, 제10장, pp 254-304)에 기술되어 있다.

중크롬산염 젤라틴이 높은 해상력 및 높은 굴절을 변조값(즉, 높은 회전 효율 및 넓은 밴드폭)을 지니므로 반사 홀로그래를 만드는데 가장 빈번히 거론되는 물질이다. 그러나, 중크롬산염 젤라틴은 열등한 저장수명을 지니며 반사 홀로그래를 함유하도록 물질이 상형성된 후 습식 처리를 필요로 한다. 이러한 열등한 저장 수명 때문에 상기 물질은 상형성 직전에 새로 제조되어야 하거나 혹은 예비경화된 젤라틴이 사용되어야만 하는데 그 결과 상 효율이 감소한다. 습식처리는 홀로그래 제조에 부가의 단계를 필요로 하며 처리동안에 팽창 및 계속되는 수축때문에 물질의 크기 변화를 유발한다. 이러한

크기변화는 간섭 무늬의 공간에 영향을 준다. 따라서, 중크롬산염 젤라틴으로 고질의 반사 홀로그래를 재현적으로 만들기는 매우 어려우며 또한 시간 소비가 크다.

홀로그래를 만드는데 지금까지 실질적으로 고품인 광중합체 필름의 사용이 제시되어 오고 있다. 예를들면, 미합중국 특허 제3,658,526(Haugh)는, 영구 굴절을 상이 홀로그래픽 정보를 품는 간섭 광원에 1회 노출됨으로써 산출되는 단일 단계 방법에 의해 고품의 광중합성 필름으로부터 안정하고 해상력의 투과 홀로그래를 제조하는 방법에 대해 기술하고 있다. 따라서 형성된 홀로그래픽 상은 계속되는 균일 노출에 의해 파괴되는 것이 아니라 고착 또는 강화된다.

최근에는, 이후 기술되는 바와 같이 반사 홀로그래를 기록하기 위한 우수한 광중합체 시스템들이 개발되고 있다. 반사 홀로그래를 기록하기 위한 모든 시스템들에 있어서, 실질적으로 고품인 종합체 시스템은 홀로그래를 기록하는데 사용된 것과 거의 동일한 파장을 지니는 빛을 반사한다.

홀로그래를 기록하는데 가장 편리한 간섭광원은 고정된 파장에서 좁은 파폭의 빛을 방출하는 레이저이다. 예를들면, 크립톤 레이저는 647nm 파장을 지니는 (적색)광을 방출하며, 헬륨/네온 레이저는 633nm 파장의 (적색)광을 방출하며, 아르곤 레이저는 488 또는 514nm 파장의 (청색-초록색)광을 방출한다. 홀로그래에 의해 반사된 광의 파장을 다른 파장으로 시프트하는 것이 바람직하다. 이러한 시프트는, 매트릭스에 흡수되는 액체 용매로 필름 표면을 침수시키거나 혹은 덮고 홀로그래를 팽창시켜 반사된 파장에 시프트(즉, 증가)를 유발함으로써 중크롬산염 젤라틴, 할로겐화 은 또는 광중합체 필름에 상형성된 중래 기술의 반사 홀로그래로 달성된다. 상기와 같은 반사 파장을 시프트하는 방법은 액체 처리를 요구하는 바, 이러한 처리는 대규모 제조 작동을 조절하기에는 번거롭고 어려운 방법이다. 따라서, 일반적으로 반사 홀로그래의 반사 파장을 시프트하는 개선된 방법, 특히 본 명세서에서 기술된 바의 실질적으로 고품인 광중합체 홀로그래픽 기록 시스템이 요구되고 있다.

그러므로 본 발명은 하기 (a) 및 (b) 단계에 의해 실질적으로 고품인 투명한 광중합성 필름 소자에 반사 홀로그래를 형성하는 방법에 관한 것이다.

(a) 간섭광에 필름 소자를 홀로그래픽적으로 노출시켜 필름 소자내에 홀로그래를 기록하고, 이어서 (b) 홀로그래에 의해 광응답 파장을 개질시키기에 충분한 시간 동안 확산 소자와 필름 소자를 접촉시킨다.

일반적으로 감광성 필름은 결합제, 단량체, 광개시제 시스템, 및 가소제, 열 안정제 등과 같은 임의의 성분을 함유한다. 간섭광에 노출시, 광개시제 시스템은 단량체를 중합화하여 간섭 무늬를 기록한다. 그후, 비-노출 부위의 단량체는 빛 또는 가열에 의해 중합화될 때까지 중합된 부위로 확산되어 상이한 굴절을 물질 패턴을 고착시켜 반사 홀로그래를 형성한다.

본 발명을 실시하기 위해 선택되는 바람직한 광중합성 조성물은 하기 (a),(b),(c) 및 (d)를 함유한다 : (a) 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 포르말, 이것들의 주요 부분을 함유한 광중합체 및 이것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 중합성 결합제 약 25 내지 90% ; (b) 카르바졸 함유 단량체들 및 하나 또는 그 이상의 페닐, 비페닐, 페녹시, 나프틸, 나프틸옥시, 3개까지의 방향족 링을 함유한 헤테로 방향족 기, 염소 및 브롬을 함유한 액체 단량체로 구성되는 군으로부터 선택된 에틸렌성 불포화 단량체 약 5 내지 60% ; (c) 가소제 약 0 내지 25% ; 및 (d) 화학 방사선에 의해 활성화될 수 있는 광개시제 시스템 약 0.1 내지 10%(상기 퍼센트는 총 필름 중량을 기준으로 했을 때의 중량 퍼센트이다)

상기 바람직한 조성물에 의해 형성된 광소자는 간섭광으로 상형성되어 체적 홀로그래를 함유할때 적어도 0.001, 바람직하게는 0.0050 또는 그 이상의 굴절을 변조를 갖는다.

한 구체예에 있어서, 확산 소자는, 필름이 반사 홀로그래를 함유하도록 상형성된 후 필름속으로 확산되어 결합제를 팽창시킴으로서 간섭 무늬들 사이의 공간을 증가시켜 반사광의 파장을 증가시킬 수 있는 단량체 및/또는 가소제를 함유한다. 만일 단량체가 확산제로서 선택되는 경우라면, 바라는 바의 결과와 산출되는 그때 단량체를 중합함으로써 시프트를 쉽게 "고착"시킬 수 있다. 단량체 또는 가소제는 감광성 필름에 함유되는 성분이거나 유사한 굴절률을 갖는다. 만일 확산 소자가 감광성 필름에서 결합제로서 작용하는 중합체이거나 투명한 부합성 물질이라면, 이것은 필름에 영구적으로 적층되어 보호성 상부 피복으로 작용할 수 있다. 그렇지 않은 경우, 확산 소자는 그 본래의 기능을 수행한 후 제거된다.

또 다른 구체예에 있어서, 확산 소자는 감광성 필름에 함유된 가소제 또는 기타 확산성 성분을 흡수하는 물질로 구성될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 감광성 필름은 가소제가 확산 소자속으로 확산될때 수축되어 간섭 무늬들 사이의 공간을 감소시킴으로써 더욱 짧은 파장을 지닌 광을 반사하게 한다.

본 발명은 하기에 반사 홀로그래를 함유하며, 우수한 홀로그래픽 특성을 지니며, 특히 그래픽 아트, 노치필터, 헤드업 디스플레이 및 광회로 성분과 같은 각종의 용도에 유용한 바람직한 광소자에 관해 상세히 기술한다.

[광소자]

상형성 전의 광소자는, 처리시 조성물에 구조적 완전성을 제공하는 투명 지지체에 캐스트되거나 적층되는 실질적으로 고품의 투명한 감광성 필름(이후 필름으로서 지칭됨)이다. 일반적으로 감광성 필름은 단지 1 내지 100마이크로미터의 두께를 가지므로, 지지체는 처리동안 홀로그래픽 상을 형성하는 필름에 산출된 간섭 무늬의 공간에 영향을 주는 필름 파단 또는 연신을 방지하는 역할을 해야만 한다.

또한, 투명한 지지체는 홀로그래 형성동안 통과하는 간섭광을 흡수 또는 산란하지 않는 광학적 특성을 충분히 지녀야만 한다. 또한, 이러한 지지체는 곡선화 기재(예, 바람막이 또는 헬멧의 창)과 같은 영구 마운팅 표면과 필름이 접촉할때 필름으로부터 분리되지 않도록 충분히 큰 가요성을 지녀야

만 한다. 경우에 따라 영구 마운팅 표면이 유리시이트와 같은 평면인 경우 가요성은 상기보다 적어도 된다. 유리하게 선택되는 투명 지지체의 보기로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카르보네이트 및 셀룰로오스 트리아세테이트를 들 수 있다.

필름의 성분은 결합제, 에틸렌성 불포화 단량체, 임의적 가소제 및 광개시제 시스템이다. 후술되는 바와 같이 간섭광에 노출되자 마자, 단량체는 중합화되어 필름의 비노출 부위에 비해 상이한 굴절률 및 유동학적 특성을 지니는 고분자량의 중합체를 형성한다. 비록 필름이 실질적으로 거의 고정이라 할지라도, 간섭광에 노출되기 전에, 노출되는 동안에 그리고 노출된 후, 성분들이 화학 방사선에 의한 최종 균일 노출에 의해, 혹은 승온에서의 열처리에 의해 고착될 때까지 그 성분들은 상호 확산된다. 일반적으로, 필름은 약 1 내지 100마이크로미터의 두께를 지닌다. 일반적으로 상기보다 더욱 얇은 피복은 유용한 반사 효율을 얻지 못한다. 필름은 필름의 두께 및 굴절률 변조에 의해 측정된 스펙트럼 밴드폭 및 각 밴드폭을 지닌 빛을 반사한다. 따라서, 필름 두께는 홀로그램(즉, 디스플레이)에 사용된 바라는 바의 광학 조건 및 광 시스템에 잘 부합된다. 일반적으로, 비교적 두꺼운 필름은 좁은 밴드폭에 사용되도록 선택되며, 비교적 얇은 필름은 넓은 밴드폭에 사용되도록 선택된다.

[결합제]

결합제는 실질적으로 고정인 광중합성 필름의 물리적 성질에 영향을 주는 가장 중요한 성분이다. 또한 결합제는 노출전의 단량체 및 광개시제 시스템에 대한 매트릭스로서 작용하며, 기존 굴절률을 제공하며, 노출후에는 반사 홀로그램을 형성하는데 필요한 물리적 특성 및 굴절률 특성에 영향을 준다. 굴절률 이외에 응집력, 점착성, 가요성, 혼화성 및 인장 강도등이 특수 사용 목적을 위해 결합제를 선택하는데 고려되어야 하는 특성들이다. 유리하게 선택되는 결합제는 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 포르말, 이러한 중합체들의 주요부분을 함유한 공중합체(interpolymer) 및 이것들의 혼합물이다. 종래의 방식으로 결합제의 화학적 및 기계적 특성을 변화시키기 위해 중합체 제조시 에틸 비닐 에테르와 같은 공단량체들을 포함할 수도 있다.

비닐 에스테르와 플루오르화 단량체와의 공중합체와 같이 플루오르 함유 결합제들이 고 굴절률 변조를 달성하는데 바람직하다면 유리하게 선택되는 결합제 범주에 내포될 수 있다. 예를들면, 0.04 이상의 굴절률 변조값(예, 0.06 내지 0.075)은 약 5 내지 25중량%의 플루오르를 함유한 결합제를 선택함으로써 쉽게 달성할 수 있다. 이러한 종류의 특히 유용한 결합제들은 테트라플루오르 에틸렌 및/또는 헥사플루오르프로필렌과 같은 퍼플루오르화 단량체와 비닐 아세테이트와의 공중합체이다. 비닐 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 같은 기타 플루오르화 단량체들이 또한 선택될 수 있다.

[단량체]

필름은 자유 라디칼 개시화 중합반응이 일어날 수 있으며, 약 100°C 이상의 비점을 지니며, 피복 용매와 부합될 수 있는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 함유한다. 단량체는 일반적으로 말단 위치에 불포화기를 함유한다. 일반적으로 액체 단량체가 선택되지만, 고정 단량체들이 실질적으로 고정인 필름 조성물에서 상호확산될 수 있다면 고정 단량체들도 또한 하나 또는 그 이상의 액체 단량체들과 조합되어 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물에 유용한 바람직한 부류의 단량체들은 치환 또는 비치환 페닐, 비페닐페녹시, 나프틸, 나프틸 옥시 및 3개까지의 방향족 링을 함유한 헤테로 방향족기; 염소; 및 브롬으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 부분을 함유하고 100°C 이상의 비점을 지니며 부가 중합반응이 가능한 액체의 에틸렌성 불포화 화합물이다.

이러한 단량체는 적어도 하나의 상기 부분을 함유하며 단량체가 액체로 존재한다면 둘 또는 그 이상의 동일 또는 상이한 부분을 함유할 수 있다. 단량체가 액체로 존재하는 광중합성 층에 확산될 수 있다면 저급알킬, 알킬옥시, 히드록시, 페닐, 페녹시, 카르복시, 카르보닐, 아미노, 아미도,

이미도, 시아노 또는 이것들의 조합물과 같은 치환기들이 존재할 수 있다. 대표적인 액체 단량체들은 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 페놀 에톡실레이트, 모노아크릴레이트, 2-(p-클로로페녹시)에틸아크릴레이트, (p-클로로페닐 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 2-(1-나프틸옥시)에틸 아크릴레이트, o-비페닐 메타크릴레이트, o-비페닐 아크릴레이트 및 이것들의 혼합물이다.

본 발명에 사용되는 대부분의 단량체들이 액체일 때, 이러한 단량체들은 H.Kamogawa 등의 저널 오브 폴리머 사이언스 : 폴리머 케미스트리 에디션(Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition) 제18권(1979), pp 9-18에 기술된 바의 에틸렌성 불포화 카르바졸 단량체 : 2-나프틸 아크릴레이트 ; 펜타 클로로페닐 아크릴레이트 ; 2,4,6-트리브로모페닐 아크릴레이트 ; 비스페놀 A 디아크릴레이트 ; 2-(2-나프틸옥시)에틸 아크릴레이트 ; N-페닐 말레이미드 ; p-비페닐메타크릴레이트 ; 2-비닐나프탈렌 ; 2-나프틸 메타크릴레이트 ; N-페닐 메타크릴아미드 ; 및 t-부틸페닐 메타크릴레이트와 같은 하나 또는 그 이상의 에틸렌성 불포화 고정단량체와 혼합되어 사용될 수도 있다.

일반적으로 카르바졸 부분의 질소 원자에 결합된 비닐 기를 함유한 에틸렌성 불포화 카르바졸 단량체들은 고정이다. 이러한 타입의 적합한 단량체는 N-비닐 카르바졸 및 3,6-디브로모-9-비닐 카르바졸이다. 특히, 바람직한 에틸렌성 불포화 단량체들의 혼합물은, 하나 또는 그 이상의 상술된 액체 단량체, 특히 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 페놀 에톡실레이트 모노아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 또는 이것들의 혼합물과 조합된 N-비닐 카르바졸이다.

광중합체의 가교를 필요로 한다면, 둘 또는 그 이상의 말단 에틸렌성 불포화 기를 함유한 적어도 하나의 다가 단량체 약 5중량% 까지를 본 조성물에 결합시킬 수 있다. 다가의 단량체는 조성물의 다른 성분과 잘 부합되어야 하며 액체가 바람직하다. 적합한 다가의 단량체는 비스페놀 A의 디-(2-아크릴옥시에틸)에테르, 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸올 프로판 트리아 크릴레이트 등이다. 바람직한 가교제는 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트이다.

[광 개시제 시스템]

광 개시제 시스템은 화학방사선에 노출될때 직접 자유 라디칼들을 제공하는 하나 또는 그 이상의 화합물들을 포함한다. "화학 방사선"은 단량체 물질의 중합을 개시하는데 필요한 자유 라디칼을 산출하도록 활성인 방사선을 의미한다. 이것은 여러 화합물들, 즉 방사선에 의해 활성화된 감광제 또는 다른 화합물에 의해 자유-라디칼을 산출하도록 유발한 후 자유 라디칼을 산출하는 화합물들을 포함한다. 일반적으로 유용한 광개시제 시스템은 자외선 부근, 가시선, 및/또는 적외선 스펙트럼 영역 부근에서 스펙트럼 응답을 보여주는 감광제와 광 개시제를 함유한다.

다수의 자유-라디칼 발생 화합물들이 사용될 수 있다. 산화-환원 시스템, 특히 염료(예, Rose Bengal/2-디부틸아미노에탄올)와 관련된 시스템이 사용될 수 있다. 광환원성 염료 및 환원제 뿐만 아니라, 페나진, 옥사진 및 퀴논부류의 염료 ; 케톤류 ; 퀴논류 ; 미합중국 특허 제4,743,531호에 기술된 바의 아조늄 염 ; 미합중국 특허 제4,772,541호에 기술된 염료-보레이트 착화물 ; 및 미합중국 특허 제4,772,543호 및 제4,774,163호에 기술된 바의 트리클로로메틸 트리아진류등이 광중합을 개시하는데 사용될 수 있다. 염료 감응화 광중합 반응은 D.F Eaton의 Adv. in Photochemistry(제13권, D.H.Volman, G.S.Hammond 및 K.Gollinick 출판, Wiley-Interscience, New York, 1986, pp 427-487)에 기술되어 있다.

바람직한 개시제 시스템은 가시선 감광제에 의해 감광화된 쇠 전달제 또는 수소도너 및 이의 혼합물과의 2,4,5-트리페닐 이미다졸일 이량체이다. 바람직한 2,4,5-트리페닐이미다졸일 이량체는 CDM-HABI, 즉 2-(o-클로로페닐)-4,5-비스(m-메톡시페닐)-이미다졸 이량체 ; o-Cl-HABI, 즉 1,1'-비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐- ; 및 TCTM-HABI, 즉 1H-이미다졸, 2,5-비스(o-클로로페닐)-4-[3,4-디메톡시페닐]-, 이량체 인바, 이러한 이량체 각각은 일반적으로 수소 도너와 함께 사용된다.

바람직한 그룹의 감광제는 미합중국 특허 제3,652,215호(Baum 및 Henry)에 기술된 비스(p-디알킬아미노 벤질리딘) 케톤류 및 미합중국 특허 제4,162,162호(Dueber)에 기술된 아릴리덴 아릴 케톤류이다. 특히 바람직한 감광제는 DEAM(즉, 시클로펜타논, 2,5-비스[4-디에틸아미노]페닐)메틸렌- ;) 및 JAW(즉, 시클로펜타논, 2,5-비스[(2,3,6,7-테트라하이드로-1H, 5H-벤조[i,j]퀴놀리진-1-일)메틸렌]-)이다. 기타 특히 유용한 감광제는 시클로펜타논, 2,5-비스[2-(1,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸]-2H-인돌-2-일리덴)에틸리덴], CAS 27713-85-5 ; 및 시클로펜타논, 2,5-비스-[2-에틸나프토[1,2-d]티아졸-2(1H)-일리덴)에틸리덴], CAS 27714-25-6이다.

적합한 수소 도너는 2-메르캅토벤조사졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올 등이다. N-비닐 카르바졸 단량체를 함유한 조성물에 대해 바람직한 기타 적합한 수소 도너는 5-클로로-2-메르캅토벤조티아졸 ; 2-메르캅토벤조티아졸 ; 1H-1,2,4-트리아졸-3-티올 ; 6-메톡시-2-메르캅토벤조티아졸 ; 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올 ; 1-도데칸티올 ; 및 이의 혼합물이다.

[기타 성분들]

필름의 물리적 특성을 변화시키기 위해 광중합체 조성물에 일반적으로 기타 성분들이 첨가된다. 이러한 성분들의 보기로서 가소제, 열안정제, 광택제, 자외선 흡수물질, 접착개질제, 피복조제 및 박리제등을 들 수 있다.

가소제는 종래 방식으로 필름의 접착력, 가요성, 경도 및 기타 기계적 특성을 개질시키기 위해 사용된다. 이러한 가소제의 보기로서 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 테트라에틸렌 글리콜 디헥사노에이트, 디에틸세바케이트, 디부틸 수베레이트, 트리스(2-에틸헥실)포스페이트, Brij[®] 30[C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₄ OH] 및 Brij[®] 35[C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₂₀ OH]등을 들 수 있다. 동일한 결과를 산출하는 기타 가소제들도 또한 사용될 수 있음을 당분야의 전문가들은 명백히 알 수 있다.

고체 및 액체 단량체의 혼합물이 존재하는 경우, 가소제 및 단량체의 혼합물이 액성을 띠는 한 액체 단량체의 일부 또는 모두 대신에 가소제를 사용할 수 있다. 가소제 및 고체 단량체의 혼합물이 액성을 띠는 한 가소제 및 고체 단량체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

조성물의 저장 안정성을 향상시키기 위해 일반적으로 열중합 저해제가 사용될 수 있다. 유용한 열안정제의 보기로서 하이드로퀴논, 페니돈, p-메톡시페놀, 알킬 및 아릴-치환 하이드로퀴논류 및 퀴논류, t-부틸 카테콜, 피로갈롤, 베타-나프톨, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 페노티아진 및 클로라닐 등을 들 수 있다. Pazos에 의해 미합중국 특허 제4,168,982호에 기술된 바의 디니트로소 이량체도 또한 유용하다. 제조업자에 의해 첨가된 열중합 반응 저해제를 단량체들이 일반적으로 함유하고 있으므로 부가의 저해제를 첨가할 필요는 없다.

비이온성 계면활성제는 광중합성 조성물에 피복조제로서 첨가된다. 바람직한 피복조제는 플루오르화 비이온성 계면활성제, 예를들면 Fluorad[®] FC-430 및 Fluorad[®] FC-431이다.

유용한 광택제는 HeI의 미합중국 특허 제3,584,950호에 기술되어 있다. 대표적인 광택제는 7-(4'-클로로-6'-디에틸아미노-1',3',5'-트리아진-4-일)아미노-3-페닐 코우마린이다. HeI의 미합중국 특허 제3,854,950호는 기타 유용한 자외선 흡수 물질이 기술되어 있다.

[광중합성 필름]

조성물의 총 중량을 기준으로 했을 때 광소자의 각 성분들의 백분율은 다음과 같다 :

결합제 25 내지 90%, 바람직하게 45 내지 75% ; 단량체 5 내지 60%, 바람직하게 15 내지 50% ; 가소제 0 내지 25%, 바람직하게 0 내지 15% ; 광개시제 시스템 0.1 내지 10%, 바람직하게 1 내지 7% ; 임의 성분들 0 내지 5%, 일반적으로 1 내지 4%.

결합체의 함량이 약 25% 이하이거나, 혹은 단량체의 함량이 약 60%를 초과하면, 조성물은 불충분한 정도를 지녀 실질적으로 고형의 필름을 형성한다. 결합체는 약 90% 이내로 유지되는데, 이는 상기 보다 높은 부가 준위에서는 수행력이 상실되어 결과의 필름에서 굴절을 변조 값이 감소되기 때문이다. 이와 마찬가지로 단량체의 사용량은 적어도 약 5%이어야 하는데, 이는 상기보다 낮은 사용 준위에서는 굴절을 변조의 실시가능성을 지닌 필름을 산출하지 못하기 때문이다.

조성물은 전술된 바의 투명 지지체상에 직접 피복되거나 혹은 필름으로서 캐스트된 후, 종래의 방법에 의해 투명 지지체에 적층될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 투명 지지체는 일반적으로 영구 기재상에 마운트되기 전에 광중합체 필름에 대해 일시적인 디멘전 안정성만을 제공하므로 지지체는 필름으로부터 탈리될 수 있다. 그러나, 어떤 특수 경우에 있어서 광중합체 필름에 대한 영구 상부 피복 또는 보호층으로서 지지체를 유지시킬 필요가 있는바, 이 경우 지지체 및 광중합체 필름은 영구적으로 결합된다. 지지된 광중합체 필름의 또 다른 면은 탈리 및 접착이 가능하도록 일시적인 보호 커버 시이트(예, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌필름)을 가질 수 있다. 종래의 중간층 또는 피복물이 사용되어 특수 용도로서 바라는 바의 접착 및 탈리 특성을 제공하기도 한다.

[광소자의 산출을 위한 노출]

제 1 도에 있어서, "오프-엑시스" 기술에 의해, 레이저 비임을 전파하는 두 카운터의 교점부에 필름을 노출시킴으로써 반사 홀로그래피 형성된다. 레이저(10)는 서터(14)에 의해 제어되는 레이저 비임(12)을 산출한다. 레이저 비임(12)은 거울(16)에 의해 비임 분리기(18)로 향하고, 여기서 비임은 두 비임들(20)으로 분할된다. 각 비임 세그먼트(20)은 현미경의 대물렌즈(22), 핀홀(공간필터)(24), 및 평행 렌즈(26)를 통과하여 연장된 평행 비임(28)을 산출한다. 각 연장된 평행 비임(28)은 거울(36)에 의해 반사되어 광중합성 층(32)에 모아진다. 그래픽 아트에 있어서, 홀로그래피에서 재산출되는 물체가 거울을 대신하여 종래 방식으로 비임의 한 통로에 위치하게 된다. 일반적으로 광중합성 층(32)은 유리판(34)상에 마운트되고 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 지지체(30)에 의해 보호된다.

층에서 두 비임이 교차함으로써 광중합성 층내에 간섭 무늬가 발생한다. 제 1 도에 도시된 구체예에 있어서, 유리판은 두 비임 축과 직각을 이루는 라인으로부터 5 내지 70°의 각도로 경사져 놓일 수 있다. 따라서 광중합체에서 산출된 간섭 무늬도 경사지게 된다(즉, 간섭 무늬가 필름면에 대해 어떤 각도를 지니게 된다). 간섭 무늬는, 간섭 무늬를 형성하기 위해 사용된 각도와 동일 각도에서 필름에 빛을 가할 때 간섭 무늬를 형성하기 위해 사용된 파장과 유사한 파장을 지닌 광에 대해 거울로서 작용한다.

또 다른 방법에 있어서, 필름을 상형성하기 위해 "온-엑시스" 기술을 사용할 수 있다. 이 경우에 있어서, 평행한 488nm의 아르곤-이온 레이저 비임과 같이 빛의 간섭 비임은 필름의 한 표면에, 일반적으로 필름의 법선 방향으로부터 70°까지의 각도로 투사된다. 평행 비임은 그 일부가 "참조 비임"으로서 작용하며, 또 다른 일부는 층을 투과하여 필름 위에 마운트된 거울 또는 물체에 의해 다시 반사함으로써 "물체의 비임"으로서 작용한다. 필름에서 참조 비임과 물체의 비임의 교차에 의해 필름면에 대해 거의 평행으로 배향된 간섭 무늬가 형성된다. 필름의 정면에 투사된 빛으로 고찰해 볼 때, 상기의 무늬들이 거울로서 작용하는 반사 홀로그래피를 형성하는 것이다. "온-엑시스" 작동 방식에서의 어려움은 필름 및 그 지지체가 필름을 상형성하기 위해 사용된 비임의 일부를 흡수할 때 발생하는데, 이 경우 반사된 물체의 비임이 너무 약하여 만족할만한 홀로그래피를 형성하지 못한다. 그러나 상기와 같은 경우가 발생한다면 문제를 최소화하기 위해 필름 제제를 조절할 수 있다.

필름을 예비 가열하여 승온 상태로 있을 때 필름을 상형성하는 것이 유리하다는 것을 알게 되었다. 구체적으로 서술하자면, 필름을 중간 온도, 예를들면 약 30° 내지 50°C의 온도로 가열한 후 필름이 아직 따뜻한 상태일 때 간섭광원에 노출시키는 것이다. 즉, 예비 가열에 의해 상형성 필름의 반사효율이 향상되고 광속도가 증가한다는 것을 알게 되었다. 따라서, 예비 가열에 의해 낮은 에너지를 지닌 레이저의 사용이 가능해졌으며, 또한 상형성 단계가 더욱 빠르게 완결될 수 있게 되었다.

홀로그래피 거울이 상기 두 기술중의 어느 하나에 의해 형성된 후, 상은 필름에 화학 방사선을 쬐임으로써 고착된다. 이것은 필름을 정상의 실내 광에 노출시킴으로써 달성될 수 있지만, 필름의 단량체 성분의 중합화를 완결시키기 위해 더 높은 세기의 빛, 자외선 또는 이것의 조합물로 필름 표면을 쬐이는 것이 더욱 바람직하다.

[상 강화]

상술된 바의 필름을 사용하여 형성된 반사 홀로그래피는 열적 처리에 의해 약 100%까지 반사 효율을 향상시킬 수 있다. 이러한 구체예에 있어서, 반사 홀로그래피 거울을 전술된 바와 같이 필름에 먼저 형성시킨다. 다음, 최대한도로 향상시키기 위해 적절한 시간동안 필름을 50°C 이상의 온도, 바람직하게는 80 내지 160°C의 온도로 가열하면 2 내지 3배의 굴절을 변조의 향상이 쉽게 달성된다. 이러한 열 강화처리는, 전술된 바와 같이 필름에 화학 방사선을 쬐임으로써 상이 고착된 후 혹은 그 전에 실시될 수도 있지만 일반적으로 고착 단계 후에 실시된다. 동시에 이러한 열처리에 의해서 홀로그래피중의 광중합성 물질의 열적 강화 또는 중합화가 일어나 향상된 홀로그래피가 고착될 수 있다. 열 강화의 속도 및 열 강화의 속도는 온도 증가에 따라 증가하며, 이러한 잇점의 대부분은 초기 단계동안에 달성된다. 예를들면, 100°C의 열 강화 온도를 사용하는 경우, 대부분 5 내지 10분동안 상기와 같은 향상을 볼 수 있으며, 한 시간후에는 거의 별다른 향상을 볼 수 없다.

이러한 구체예의 실시예에 있어서, 반사 홀로그래피는 종래 방법에 의해 가열된다. 예를들면, 필름은 간단한 환류 오븐에 의해 가열되거나, 적외선 또는 마이크로파 방선으로의 조사에 의해 가열되거나, 혹은 뜨거운 수(shoe) 또는 적층 프레스 상과 접촉시킴으로써 가열시킬 수 있다. 어느 수단을 사용하든지 간에 반사 홀로그래피를 함유한 광중합체 층에 어떠한 변형 또는 손상이 일어나지 않도록 주의할 기술여야 한다.

[확산 소자]

감광성 필름이 상형성되어 반사 홀로그램을 함유하고 그 홀로그램이 임의적으로 전술된 바에 따라 강화된 후, 결과의 광소자는 확산 소자와 접촉하여 홀로그램에 의해 반사된 빛의 파장을 개질시킨다.

바람직한 구체예에 있어서, 확산 소자는 광소자를 확산시키고 팽창시키는, 액체 단량체 및/또는 가소제를 함유한다. 광소자의 표면을 균일하게 확산시키기 위해 밀착접촉이 요구된다. 따라서, 확산소자는 광소자에 쉽게 적층될 수 있는, 확산제를 함유한 필름이거나 혹은 건조시 확산 소자에 접촉될 수 있는 피복조성물이다. 많은 용도에 있어서 홀로그램을 처리하기 위해 확산 소자를 제공한 후 그 위치에 확산 소자를 잔류시키는 것이 바람직하다. 따라서, 확산 소자는 빛이 확산 소자를 통하여야만 하는 곳에서 광소자의 사용을 부당하게 방해하지 않도록 충분한 투명도를 갖어야만 한다.

확산 소자의 주 성분은 광소자에 사용되는 결합제 혹은 유사 굴절률을 지니는 부합성 물질인 것이 편리하며, 확산제는 광소자에 사용되는 단량체 혹은 가소제, 혹은 유사 굴절률을 지니는 부합성 물질이 편리하다. 이러한 물질을 선택함으로써 광소자의 특성에 나쁜 영향을 끼치지 않고, 혹은 이러한 목적을 달성한 후 확산 소자를 제거하는 후속 단계를 필요로 하지 않고 본 발명의 목적을 쉽게 달성할 수 있게 된다.

확산 소자에 함유된 확산제의 함량은 반사된 파장에서 바라는 바의 시프트(shift)가 달성될 수 있도록 충분해야 한다. 확산의 준위는 바라는 바의 파장을 지니는 입사광에 광소자를 노출시킴으로써 쉽게 모니터된다. 바라는 바의 시프트가 달성되면 또 다른 그 이상의 확산은 정지된다. 만일, 확산제가 단량체라면 부가의 확산이 정지되고 반사된 파장에서 시프트는 단량체의 중합반응에 의해 "고착"된다. 중합 반응은 적절한 파장을 지니는 빛, 예를들면 자외선에 광소자 및 확산 소자를 쬐이거나 상기 소자들을 적절한 온도로 가열함으로써 쉽게 달성된다. 또 다른 방법에 있어서, 확산 소자는 바라는 바의 시프트가 달성되었을 때 광소자로부터 제거될 수 있으며, 혹은 확산 소자가 평형에서 바라는 바의 시프트가 달성되도록 정확한 양의 확산제를 함유할 수 있다.

또 다른 구체예에 있어서, 확산 소자는 광소자에 함유된 가소제 또는 다른 확산 물질을 흡수함으로써 홀로그램에 의해 반사된 빛의 파장을 수축 및 감소시킨다. 이러한 구체예의 경우에 있어서, 확산 소자는 편리하게 광소자에 사용된 결합제 혹은 유사 물질로 주로 구성됨으로써 광소자 및 확산 소자 사이에서 밀착 접촉을 향상(광소자에 확산 소자를 적층 또는 피복시킴으로써 달성됨)시키고 물질이 확산된 재료를 제공한다. 확산의 정도가 모니터 되어, 바라는 바의 시프트가 달성되었을 때 확산 소자는 제거된다. 또 다른 방법에 있어서, 평형에서 바라는 바의 시프트를 달성하는데 필요한 정확한 준위의 가소제를 흡수하는 확산 소자를 선택하기도 한다.

확산 속도는 광소자 및 확산 소자의 온도에 영향을 받는다. 따라서 소자들의 분해를 유발하는 극단적 온도를 피하는 조건하에서 접촉되거나 혹은 단량체의 확산 및 시기 보다 빠른 중합반응의 경우에 있어서 소자들을 가열한다면 본 발명은 더욱 쉽게 달성될 수 있을 것이다.

팽창도 또는 수축도는 광소자의 두께에 따라 다르며, 가장 뚜렷한 효과는 확산 소자 및 광소자의 계면 근처에 달성된다. 따라서, 확산 구배가 산출되면 홀로그램에 의해 반사된 빛의 밴드폭 증가와 비균일의 간섭 무늬 공간을 유발한다. 일반적으로 간섭 무늬를 많이 함유하면 할수록 넓은 밴드폭 응답을 위해 더욱 두꺼운 광소자가 선택되며, 반대로 간섭 무늬를 적게 함유하면 할수록 더욱 좁은 밴드폭 응답을 위해 더욱 얇은 광소자가 선택될 것이다.

또한, 실온에서 밀착 접촉된 광소자 및 확산 소자를 오랜시간(예를들면 수시간)동안 어두운 곳에 보관한 후 100°C 정도의 승온으로 가열하면 광소자는 서로 상이한 파장의 빛을 반사하는 다중 홀로그램을 함유한다는 것을 알게 되었다. 따라서, 본 발명의 방법을 사용함으로써 "멀티플렉스" 홀로그램이 가능해진다.

[기타 구체예]

지금까지 반사 홀로그램이 특히 바람직한 광중합성 필름 조성물에서 상형성되어 예외적인 굴절률 변조를 지닌 광소자를 산출하는 바람직한 구체예에 대해 기술했다. 본 발명을 더욱 넓은 면으로 고찰할 때, 본 발명은 또한 종래 기술에 의해 형성된 투과 홀로그램(또한 체적위상 홀로그램)을 처리하는데 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 미합중국 특허 제3,658,526호(Haugh)에 기술된 바의 광중합체 필름 ; 중크롬산염 젤라틴 ; 할로겐화 은 필름 ; 및 당 기술분야에 공지된 기타 고형 필름과 같이 기타 감광성 물질에 함유된 부피 홀로그램 처리(예를들면 체적 홀로그램의 파장 응답을 시프트)하는 데 유리하게 사용할 수 있다.

[필름의 평가]

본 발명에 사용되는 필름을 평가하기 위해 홀로그래픽 거울을 준비하고 최대 반사 파장에서 반사 효율값을 측정한다. 다음, 반사 효율 및 필름 두께로부터 굴절률 변조(M)를 계산한다.

필름 소자는 0.05mm의 투명한 폴리메틸렌 테레프탈레이트 필름 지지체 ; 5 내지 20마이크로미터의 두께를 지니는 광중합성 조성물의 우수층 ; 및 0.023mm의 폴리메틸렌 테레프탈레이트 커버 시이트를 포함한다. 제조된 필름 소자를 일정한 단편으로 절단하고, 커퍼 시이트를 제거한 후, 상기 단편을 유리판상에 정착성 광중합성 조성물을 접촉시켜 적층시킨다. 필름 지지체는 노출 및 취급 작동 동안 광중합성 조성물을 보호하기 위해 그 자리에 남겨둔다.

전술된 바와 같이 "온-액시스" 기술을 사용하여 필름면에 대해 수직으로 배향된 TEM₀ 방식의 평행한 514nm 아르곤-이온 레이저 비임에 노출시키고 다시 반사시킴으로써 크실렌 개재자의 얇은 층을 지닌 거울의 정면에 마운트된 필름 조성물에 홀로그래픽 거울이 형성된다. 노출 후 홀로그래픽 거울을 기록한 후 필름 소자를 자외선 및 가시광에 전반적으로 노출시킨다. 노출된 필름 재료를 100°C의 상용의 환류식 오븐에 30 내지 60분동안 위치시켜 열처리시킨다. 각 홀로그래픽 거울의 투과 스펙트럼은 상용의 스펙트로 포토미터기를 사용하여 400-700nm로부터 기록한다. 홀로그래픽 상이 없는 부위에서 필름을 통해 투과된 빛의 세기(I₀)뿐만 아니라 최대 반사 파장에서 필름을 투과한 빛의 세기(I_{투과})를

측정한다. 최대 반사 효율(n)은 하기식으로부터 계산된다 :

$$n = [1 - (I_{\text{투과}}/I_0)]$$

하기식으로 표시되는, 조사선이 거울의 평면에 대해 수직하는 비경사 홀로그래픽 거울에 대한 Kogelnik의 커플웨이브 이론을 사용하여 최대 반사 효율(n)으로부터 홀로그래픽 거울의 굴절을 변조를 계산한다.

$$\eta = \tanh^2\left[\frac{\pi M d}{\lambda}\right]$$

상기식에서, V=최대 반사 효율이고,

M=굴절을 변조이며,

λ =자유 공간에서의 프로브 방사선 파장이며,

d=거울(즉 필름)두께이다.

상기식을 M에 대해 풀면 굴절을 변조는 다음과 같이 계산된다 :

$$M = \left[\frac{\lambda \tanh^{-1} \sqrt{\eta}}{\pi d} \right]$$

굴절을 변조는, 반사 홀로그램을 함유하도록 영상화한후 필름내에서의 굴절을 차이정도를 표시하는 것이다. 그 변조가 두께에 대해서는 무관하지만 굴절을 변화, 즉 반사 홀로그램을 기록하는 필름 조성물의 고유능력에 대해서는 무관하지 않다. 즉, 더 큰 굴절을 변조를 지닌 필름일수록 동일두께에서 더 큰 반사 효율 및 밴드폭을 지닌다.

[산업에의 적용]

본 발명의 방법은 홀로그램을 발생하도록 사용된 물질로부터 시프트된 파장 응답을 지닌 반사 홀로그램의 제조 및 더 넓은 응답 밴드폭을 지닌 홀로그램의 제조에 일반적으로 사용된다. 또한, 본 발명의 방법은 습식 처리방법의 대안적 방법이며, 바라는 바의 결과를 효과적으로 조절하는 장점을 제공한다. 상형성 전에 본 명세서에서 기술된 조성물을 지닌 바람직한 광소자는 70 내지 99%의 반사 효율 및 10 내지 100마이크로미터의 두께를 지닌다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 홀로그래픽 광소자는 각종 용도에 사용될 수 있다.

예를들면, 반사 홀로그램은 선전 또는 포장용으로서의 디스플레이에 신용카드, 은행어음, 복권 등의 위조방지용에 ; 정보저장용에 ; 그리고 홀로그래픽과 같은 홀로그래픽 장치에 제조등에 사용된다.

홀로그래픽 거울은 종래의 거울에 비해 다음과 같은 장점을 제공한다.

- (1) 홀로그래픽 거울은 사진 기술에 의해 낮은 비용으로 대량 생산이 가능하다.
- (2) 광학구조가 기재의 구조와 무관하다.
- (3) 스펙트럼적으로 감응하므로 좁은 밴드의 제파 필터로서 사용될 수 있다.
- (4) 물리적 충량이 종래의 광학 재료에 비해 덜 중요하다.

홀로그래픽 거울의 중요 용도에는 홀로그래픽 노치 필터 및 헤드-업 디스플레이가 또한 포함된다.

노치 필터는 선택된 좁은 밴드의 방사선을 걸러내어 선택된 밴드의 외부에 최대 투과를 제공한다. 홀로그래픽 노치 필터는 군사적 용도로서 사용될때 레이저 방사선에 대한 보호 기구 및 보호 눈을 제공한다.

헤드-업 디스플레이는 광 결함기 형태, 즉 종래의 거울 또는 렌즈의 아날로그로서 그리고 광 윈도우(비변형 투과상을 투과하는)로서 동시에 사용하는 이 기능 광소자이다. 헤드-업 디스플레이는 관찰자의 정면에 마운트된 홀로그래픽 거울(주로 광 결함기라 불리움)에 사용된다. 걸러내어진 홀로그래픽 거울의 파장에서 거울에 정보가 투사되는 경우 관찰자는 거울에 투사된 정보를 볼 수 있게 된다. 그러나, 이와 동시에 관찰자는 홀로그래픽 거울이 단지 좁은 밴드의 방사선만을 걸러내기 때문에 거울을 통해 외부세계를 볼 수 있다. 헤드-업 디스플레이는 항공기에 사용되며 자동차에도 그 사용이 제시되고 있다.

[실시예들]

본 발명은 하기 실시예들에 의해 예시되며, 공중합체 조성물들은 하기와 같다.

BHT : 부틸화 히드록시톨루엔 ; 2,6-디-3차-부틸-4-메틸 페놀 ; CAS 128-37-0

Butacite® 필름 : 폴리(비닐)부티랄, 4G7로 가소화됨

DEAW : 시클로펜타논, 2,5-비스[[4-(디에틸아미노)-2-메틸페닐]메틸렌]-

FC-430 : Fluorad®FC-430, 불소화 비이온성 계면활성제 ; CAS 11114-17-3 ; 3M컴패니

FC-431 : Fluorad® FC-431, 액체의 비이온성 계면활성제 ; 에틸아세테이트층의 플루오로 지방족 중합성 에스테르의 50% 용액 ; 3M 컴패니

4G7 : 테트라에틸렌 글리콜 디헥사노에이트

2-HPA : 2-히드록시프로필 아크릴레이트 ; 프로필렌 글리콜 모노 아크릴레이트

JAW : 시클로펜타논, 2,5-비스[2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H-벤조[i,j]퀴놀리진-1-일)메틸렌]-

MMT : 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올 ; CAS 24854-43-1

NVC : N-비닐 카르바졸 ; 9-비닐카르바졸 ; CAS 1484-13-5

o-CI-HABI : 1,1'-비이미다졸, 2,2'-비스[o-클로로페닐]-4,4',5'5'-테트라페닐- ; CAS 1707-68-2

Photomer® 4039 : 페놀 에톡실레이트 모노아크릴레이트 ; CAS 56641-05-05 ; Henkel Process Chemical Company

POEA : 2-페녹시에틸 아크릴레이트 ; CAS 48145-04-6

PVB : 폴리(비닐 부티랄), 분자량 36,000 ; CAS 63148-65-2

Sartomer 349 : 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 ; CAS 24447-78-7 ; Sartomer Company, West Chester, PA

TDA : 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 ; CAS 1680-21-3

TDC : 트리에틸렌 글리콜 디카프릴레이트 ; CAS 106-10-5

TMPTA : 트리에틸올프로판 트리아크릴레이트 ; 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올 트리아크릴레이트 ; CAS 15625-89-5

Vinac®B-15 : 폴리(비닐아세테이트) ; 분자량 90,000 ; CAS 9003-207 Air Products

Vinac®B-100 : 폴리(비닐아세테이트) ; 분자량 500,000 ; CAS 9003-20-7 Air Products

[일반절차]

[필름제조]

황색광 또는 적색광하의 호박색 병에서 용매들을 피복 용액의 성분들에 첨가하고 완전한 용해가 일어난때까지 기계적 교반기로 혼합하여 감응성 염료가 없는 피복 용액을 제조한다. 모든 성분들은 더 이상의 정제없이 공급자로부터 공급받은 그대로 사용할 수 있다. 감응성 염료인 DEAW 또는 JAW를 적색광하에서 첨가하고, 용액과 산출된 필름상에서의 모든 후속작동을 단지 적색광하에서 실시한다.

10-밀의 닥터 나이프, 12ft의 40-50°C 드라이어기 및 적층기부를 구비한 Talboy 피복기를 사용하여 상기 용액을 4-밀 두께의 투명한 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 필름 지지체(Mylar® 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)상에 피복시킨다. 0.92-밀의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버시트를 피복물이 드 라이어기를 통과할때 피복물에 적층시킨다. 피복물 샘플을, 사용할때까지 실온의 검은색 폴리에틸렌 백에 저장한다.

[샘플 평가]

필름 지지체 및 깨끗한 커버 시트를 모두 지닌 피복된 필름을 4×5-인치(10×13cm)의 단편으로 잘 단하여 투명한 유리판과 알루미늄 거울의 정면 사이에 끼운다. 크실렌 박층을 사용하여 필름에 유리 와 거울을 광학적으로 결합시킨다. 필름 표면에 대해 수직으로 배향된 평행한 488nm의 아르곤-이온 레이저 비임이 유리판, 크실렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버 사이트, 피복물, 크실렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체 및 크실렌을 통과한 후 거울에 의해 크실렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체, 크실렌, 피복물, 크실렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버사이트, 크실렌 및 유리판을 통해 다시 반사되도록 상기 488nm의 아르곤-이온 레이저 비임으로 노출시킴으로써 홀로그래픽 거울을 필름에 기록한다. 모든 경우에 있어서 레이저 비임의 세기는 10mW/cm² 이고, 그 직경은 2-3cm이다. 레이저 노출후 유리 및 거울을 제거하고, Douthitt DCOP-X (Douthitt Corp. Detroit, MI) 노출 단위기에 마운트된 Theimer-Strahler #5027 수은-아아크 광중합체 램프(Exposure Systems Corp., Bridgeport, CT)의 출력을 사용하여 필름을 자외선 및 가시광에 노출시킨다. 특별한 언급이 없는 한, 노출 후 피복물을 100°C의 환류식 오븐에서 열적으로 처리된다.

각 홀로그래픽 상의 투과 스펙트럼을 Perkin Elmer 모델 램다-9 스펙트로포미터기를 사용하여 400-700nm로부터 기록한다. 이투과 스펙트럼으로부터 최대 반사 효율(RE), 최대 반사의 과장(I_{max}) 및 1/2 최대 밴드폭(fwhm)을 측정한다.

[실시에 1]

본 실시예는 반사 홀로그래를 기록하기 위한 저분자량의 폴리(비닐아세테이트)를 주성분으로 하는 조성물 및 (헤드-업 디스플레이에 사용되는 바와 같이) 내적으로 마운트된 반사 홀로그래를 지닌 자동차의 바람막이 안전유리를 산출하는데 사용되는 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

하기 조성을 지닌 조성물을 제조한다.

28.48g의 Vinac B-15(57%), 2.50g의 TMP TA(5.0%), 10.00g의 POEA(20.0%), 6.00g의 NVC(12.0%), 2.0g의 o-CI HABI(4.0%), 1.0g의 MMT(2.0%), 0.015g의 DEAW(0.03%), 0.005g의 BHT(0.01%), 7.5의 메탄올 및 142.5g의 디클로로메탄.

상기 조성물을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 피복시키고 유리 판상에 마운트시킨후 일반 절차에 따라 노출시켜 24.2 마이크론 두께를 지니는 필름을 제조한다.

투과된 스펙트럼을 기록 및 분석함으로써 필름 지지체가 제거된 유리상의 비처리 홀로그래픽거울을 분석한다. 거울은 65%의 반사효율, 4nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 477nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0070이다.

30-밀(0.76cm)의 Butacite® 필름을 거울상에 놓은 후 유리를 상기 Butacite® 필름의 반대면에 놓아 하기구조를 지니는 합성체를 형성한다 : 유리, 홀로그래픽 거울, Butacite® 필름, 유리.

이 합성 구조물을 단단히 진후 진공 오븐에서 60분동안 진공하에서 150℃로 가열한다. 그후, 합성 구조물을 진공 오븐으로부터 꺼낸후 실온으로 냉각시키고 투과 스펙트럼을 기록 및 측정함으로써 분석한다.

안정 유리 합성체의 부품인 처리된 거울은 85%의 반사효율, 50nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 498nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0130이다.

[실시에 2]

하기 조성물을 사용하여 실시예 1의 절차를 반복한다.

28.48g의 Vinac B-15(57%), 4.50g의 TMPTA(9.0%), 8.00g의 POEA(16.0%), 6.00g의 NVC(12.0%), 2.0g의 o-클로로 HABI(4.0%), 1.0g의 MMT(2.0%), 0.015g의 DEAW(0.03%), 0.005g의 BHT(0.01%), 7.5g의 메탄올 및 142.5g의 디클로로메탄.

피복은 23.2 마이크론의 두께를 갖는다. 비처리된 거울은 57%의 반사 효율, 4nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 476nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0064이다. 안정 유리 합성체 부품인 처리된 거울은 80%의 반사효율, 33nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 503nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0100이다.

[실시에 3]

하기 조성물을 사용하여 실시예 1의 절차를 반복한다.

14.24g의 Vinac B-15(57%), 1.25g의 TMPTA(5.0%), 3.75g의 POEA(15.0%), 3.00g의 NVC(12.0%), 1.25g의 2-HPA(5.0%), 1.0g의 o-클로로 HABI(4.0%), 0.5g의 MMT(2.0%), 0.0075g의 DEAW(0.03%), 0.0025g의 BHT(0.01%), 3.75g의 메탄올 및 71.25g의 디클로로메탄.

피복은 21.5마이크론의 두께를 지닌다. 비처리된 거울은 50%의 반사효율, 4nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 477nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0062이다. 안정 유리 합성체 부품인 처리된 거울은 85%의 반사 효율, 55nm의 1/2 최대 밴드폭(fwhm) 및 510nm의 최대 반사 파장을 갖는다. 굴절률 변조는 0.0121이다.

[실시에 4]

하기 조성의 조성물을 제조한다 :

66.0g의 Vinac B-100, 17.0%의 Photomer® 4039, 7.9%의 NVC, 3.0%의 Sartomer 349, 3.7%의 o-클로로 HABI, 2.1%의 MMT, 0.2%의 FC-431 및 0.08%의 JAW.

상기 조성물을 97%의 디클로로메탄 및 3%의 2-프로판올(총 용질의 약 22중량%)에 용해한 후 상기의 일반절차에 기술된 바에 따라 23마이크론의 폴리프로필렌 테레프탈레이트 커버 시이트를 지닌 50마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체상에 피복시킨다. 피복은 약 25마이크론의 두께를 갖는다.

지지체 및 커버 시이트가 있는 그곳에서 상기 일반절차에 기술된바에 따라 514nm의 아르곤-이온 레이저 비임(80-90nW/cm²)을 사용하여 필름에 비-경사화 홀로그래픽 거울을 기록한다. 노출은 약 60mJ/cm²이다. 거울을 함유한 필름을 일반 절차에 기술된 바에 따라 1분동안 자외선 및 가시선에 노출시키고 1시간동안 100g의 오븐에서 가열시킨다.

23마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버 시이트를 노출 및 처리된 거울을 함유한 필름 및 동일 조성물 및 디멘전을 지니는 비노출 필름으로부터 제거한다. 비노출된 필름을 노출 및 처리된 필름에 압축 적층시켜 하기 구조를 지니는 적층체를 형성한다 : 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체, 노출 및 처리된 필름, 비노출 필름 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체, 적층체를 100℃의 오븐에서 가열시킨다. 반사 효율(RE), 최대 반사 파장(λ_{max}) 및 밴드폭(fwhm)은 하기 표 1에 기술되어 있다.

[표 1]

가열시간(분)	RE(%)	λ_{max} (nm)	fwhm(nm)
0	99.8	513	12
10	99.6	588	16
20	99.4	586	18
30	99.1	586	24
60	99.1	575	24
240	99.0	580	24
660	99.7	578	24

[실시에 5]

상기 실시예 4의 절차를 진행시킨 후, 비-경사 홀로그래픽 거울을 함유한 필름을 제조하고 자외선 및 가시선에 노출시키고 100℃의 오븐에서 1시간 동안 가열한다. 23마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버 시이트를 노출 및 처리된 거울을 함유한 필름 및 동일 조성물 및 동일 디메전을 지니는 비노출 필름으로부터 제거한다.

비노출된 필름을 노출 및 처리된 필름의 압축-적층시켜 하기 구조식의 적층체를 형성한다 : 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체, 노출 및 처리된 필름, 비노출 필름 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체, 적층체를 밝은 용기속에 위치시킨 후 실온에서 방치시킨다. 1시간 동안의 처리후, 두 피이크를 지닌 흡광 프로필을 볼 수 있다. 반사 효율(RE), 최대 반사 파장(λ_{max}) 및 두 피이크의 밴드폭(fwhm ; RE1 및 RE2로 두 피이크가 표시됨)이 하기 표 2에 기록되어 있다. 19시간 후 그 필름 샘플을 1시간 동안 100℃의 오븐에서 가열시킨다 :

[표 2]

시간	RE1	RE2	λ_{max1}	λ_{max2}	fwhm1	fwhm2
(hr)	(%)	(%)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
0	99.8	--	513	--	12	--
1	99.0	18.7	513	600	19	12
4	98.1	33.9	513	606	34	12
19	93.2	52.1	512	605	52	12
20 ^a	99.5	--	579	--	24	--

a) 19시간 후 100℃의 오븐에서 필름을 가열시킨다.

[실시에 6-9]

하기 조성의 조성물을 제조한다 :

66.0%의 Vinac B-100, 17.0%의 Photomer[®] 4039, 7.9%의 NVC, 3.0%의 Sartomer 349, 3.7%의 o-클로로 HABI, 2.1% MMT, 0.2%의 FC-430 및 0.08%의 JAW.

상기 조성물을 97%의 디클로로메탄 및 3%의 2-프로판올(총 첨가제의 약 17.5중량%)에 용해시키고 상기 일반절차에 기술된 바에 따라 23마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버시이트를 지닌 50 마이크로니의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체 상에 피복한다. 피복 두께는 약 25마이크론이다.

지지체 및 커버시이트를 지닌 그곳에서 상기 일반 절차에 기술된 바에 따라 514nm의 아르곤-이온 레이저 비임(80-90mW/cm²)을 사용하여 홀로그래픽 거울을 필름에 기록한다. 노출은 약 60mJ/cm²이다.

거울을 함유한 필름을 1분동안 자외선 및 가시광에 노출시키고 30분 동안 100℃의 오븐에서 가열시킨다. 표 3에 기술된 바의 필름들을 제조한다. 상기 일반 절차에 기술된바에 따라 23 마이크로니의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 커버시이트를 지닌 50마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체상에 10- 밀의 닥터 나이프를 사용하여 97%의 디클로로메탄 및 3%의 2-프로판올에 용해된 17.5%의 고흥 용액으로부터 고체 필름을 피복시킨다.

[표 3]

성분	고형분의 중량%			
	필름 A	필름 B	필름 C	필름 D
Vinac [®] B-100	40	50	60	70
407	10	10	10	10
Photomer [®] 4039	50	40	30	20

커버 시이트를 표 3에 기술된 필름중의 하나와 홀로그래픽 거울을 함유한 필름으로부터 제거한 후 피복물이 서로 접촉되도록 두 필름을 서로 적층시키고 결과의 적층체를 45분 동안 100℃의 오븐에서 가열시킨다. 반사 효율(RE), 최대 반사 반사 파장(λ_{max}) 및 1/2 초대 밴드폭(fwhm)의 가열시간에 따른 변화가 하기 표 4에 기록되어 있다.

[표 4]

필름	λ_{max} (nm)		RE(%)		fwhm(nm)	
	가열전	가열후	가열전	가열후	가열전	가열후
A	512	720	83	35	8	24
B	512	578	77	63	8	11
C	512	666	90	64	9	17
D	512	622	91	83	9	16

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 간섭광에, 실질적으로 고형의 투명한 감광성 필름 소자를 홀로그래피적으로 노출시키는 단계, (b) 상기 간섭광에의 노출에 의해 상기 필름 소자를 중합시키는 단계, (c) 상기 필름 소자내에 체적 홀로그램을 기록하는 단계 및 (d) 홀로그램에 의해 광응답의 파장을 조절시키기에 충분한 시간동안 확산 소자와 상기 필름 소자를 접촉시키는 단계로 구성되는, 실질적으로 고형의 투명한 감광성 필름 소자에 체적 위상 홀로그램을 형성하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 감광성 필름 소자는 광중합체인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 확산 소자는 반사 홀로그램에 의해 반사된 빛의 파장을 증가시키기 위해 상기 필름 소자로 확산되는 단량체, 가소제 또는 이것들의 혼합물을 함유하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 필름 소자로 확산되는 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 확산된 단량체는 필름을 가열함으로써 중합되는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 확산된 단량체는 자외선에 노출됨으로써 중합되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 감광성 필름 소자내의 비휘발성 성분이 상기 감광성 필름으로부터 상기 확산소자속으로 확산되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 확산 소자는 상기 감광성 필름에 적층되는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 적층은 영구한 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 확산 소자는, 파장 반사에서 바라는 바의 시프트가 달성된 후 상기 감광성

필름으로부터 제거되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 감광성 필름의 확산 소자는 접촉상태에서 가열되어 확산속도를 증가시키는 방법.

청구항 12

(a)(1)폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 프로말, 이것들의 주요부분을 함유한 공중합체(interpolymer) 및 이것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 중합성 결합제 약 25 내지 90%, (2) 카르바졸 함유 단량체들 및 하나 또는 그 이상의 페닐, 비페닐, 페녹시, 나프틸, 나프틸옥시, 3개까지의 방향족링을 함유한 헤테로방향족기, 염소 및 브롬을 함유한 액체 단량체로 구성되는 군으로부터 선택된 에틸렌성 불포화 단량체 약 5 내지 60%, (3) 가소제 약 0 내지 25% 및 (4) 화학 방사선에 의해 활성화될 수 있는 광개시제 시스템 약 0.1 내지 10% (상기 퍼센트는 총 필름 중량을 기준으로 했을때의 중량퍼센트이다)로 필수적으로 구성되는 실질적으로 고품의 투명한 광중합성 필름 소자를 간섭광에 홀로그래피적으로 노출시키는 단계, (b) 간섭광에의 노출에 의해 상기 필름 소자의 단량체를 중합시키는 단계, (c) 상기 필름 소자내에 체적 홀로그램을 기록하는 단계, 및 (d) 반사 홀로그램에 의해 반사된 광의 파장을 개질시키기에 충분한 시간동안 광소자를 확산 소자와 접촉시키는 단계로 구성되는, 실질적으로 고품의 투명한 광중합성 필름 소자에 체적 홀로그램을 형성하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 확산 소자는 홀로그램에 의해 반사된 광의 파장을 증가시키기 위해 상기 필름 소자 내로 확산되는 단량체, 가소제 또는 이것의 혼합물을 함유하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 광 소자 내로 확산되는 물질은 필름 소자의 성분과 유사한 굴절률을 지니는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 광 소자 내로 확산되는 물질은 필름 소자의 단량체 또는 가소제 성분인 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 필름 소자내로 확산되는 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 확산된 단량체는 필름 소자를 가열시킴으로써 중합되는 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 확산된 단량체는 자외선에 노출시킴으로써 중합되는 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 광소자와 필름 소자는 접촉상태로 가열되어 확산 속도를 증가시키는 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 필름 소자 내의 비휘발성 가소제가 상기 필름 소자로부터 확산 소자속으로 확산되는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 필름 소자와 확산 소자는 접촉상태로 가열되어 확산속도를 증가시키는 방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 상기 확산 소자는 상기 필름 소자상에 피복되는 방법.

청구항 23

제12항에 있어서, 상기 확산 소자는 필름이며, 상기 필름소자상에 적층되는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 적층은 영구한 필름.

청구항 25

제22항 또는 제24항에 있어서, 확산 소자의 1차적 성분은 필름 소자의 결합제 성분인 방법.

청구항 26

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 확산 소자는, 파장반사에서 바라는 바의 시프트가 달성된 후 필름 소자로부터 제거되는 방법.

도면

도면1

