

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6700280号
(P6700280)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 271/48

(2006.01)

C07C 271/48

C S P

C07C 323/37

(2006.01)

C07C 323/37

C07C 271/56

(2006.01)

C07C 271/56

G03H 1/02

(2006.01)

G03H 1/02

請求項の数 21 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2017-530658 (P2017-530658)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月9日 (2015.12.9)
 (65) 公表番号 特表2018-501224 (P2018-501224A)
 (43) 公表日 平成30年1月18日 (2018.1.18)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/079152
 (87) 國際公開番号 WO2016/091965
 (87) 國際公開日 平成28年6月16日 (2016.6.16)
 審査請求日 平成30年12月5日 (2018.12.5)
 (31) 優先権主張番号 14197565.6
 (32) 優先日 平成26年12月12日 (2014.12.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
　　歐州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 15173157.7
 (32) 優先日 平成27年6月22日 (2015.6.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
　　歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 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
 COVE STRO DEUTSCH LAN
 D AG
 ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバーク
 ゼン、カイザービルヘルム アレー、6
 O
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

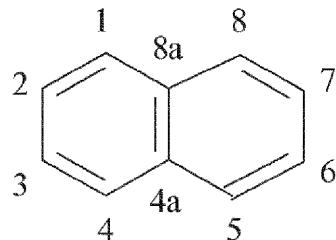
(54) 【発明の名称】 フォトポリマーのための書込モノマーとしてのナフチルアクリレート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(I) :

【化 1】

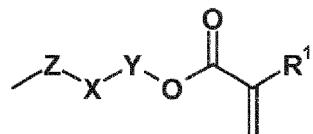


10

式(I)

[a] 式中、炭素原子1、2、3、4、5、6、7、8の少なくとも1つにおいて、式(I I) :

【化2】



式(II)

(式(II)において

10

R¹が、水素または(C₁ - C₆) - アルキル基であり、Xが、カルボキサミド(-C(O)N-)またはカルボン酸エステル(-C(O)O-)またはスルホンアミド(-SO₂N-)基であり、Yは、2~10個の炭素原子を有する飽和の直鎖状のもしくは飽和の分岐状の置換されていてもよい部分、2~10個の炭素原子を有する不飽和の直鎖状のもしくは不飽和の分岐状の置換されていてもよい部分、5個までの(-CH₂-CH₂-O-) - もしくは(-C(CH₃)H-CH₂-O-) - 基を有するポリエーテル、または、1~5個の窒素原子を有するポリアミンであり、および

Zは、酸素または硫黄である)

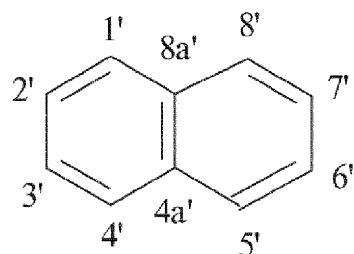
の部分R_{A_c_r_y_1}で置換されている]

20

の化合物であって、

b) 式(I)の前記化合物は、さらなる炭素原子1、2、3、4、5、6、7、8の1つ以上において、式(III)の部分：

【化3】



30

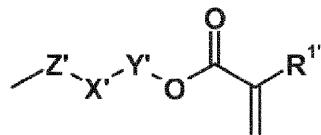
式(III)

[式(III)において、

式(III)の化合物の炭素原子は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、または置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールもしくはヘテロアリール基、または置換されていてもよいアルキルチオ基、またはいずれかの置換されたカルバモイル基(さらに式(I)の部分に架橋連結されてもよい)、またはトリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基、または式(IV)：

40

【化4】



式(IV)

10

(式(IV)において、

R'は、水素または(C1-C6)-アルキル基であり、

X'は、カルボキサミド(-C(O)N-)、またはカルボン酸エステル(-C(O)O-)、またはスルホンアミド(-SO2N-)基であり、

Y'は、2~10個の炭素原子を有する飽和の直鎖状のもしくは飽和の分岐状の置換されていてもよい部分、2~10個の炭素原子を有する不飽和の直鎖状のもしくは不飽和の分岐状の置換されていてもよい部分、または1~5個の(-CH2-CH2-O-)基を有するポリエーテル、または1~5個の窒素原子を有するポリアミンであり、

Zは、酸素または硫黄である)

20

の部分R_{Acryl}で置換されている]

で置換されており、

c)式(I)の前記化合物の残りの炭素原子は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、または置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールもしくはヘテロアリール基、または置換されていてもよいアルキルチオ基、またはトリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基で置換されている、化合物。

【請求項2】

式(I)の5位の炭素原子において、前記式(III)の部分で置換されている、請求項1に記載の化合物。

30

【請求項3】

前記式(III)の部分が、8'位の炭素原子を介して5位の炭素原子に結合することを特徴とする、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

式(I)の6位の炭素原子において、前記式(II)の部分R_{Acryl}で置換されていることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項5】

前記式(III)の部分が、7'位の炭素原子において、前記式(IV)の部分R_{Acryl}で置換されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の化合物。

40

【請求項6】

Xが部分R_{Acryl}においてカルボキサミドであり、および/または、X'が部分R_{Acryl}においてカルボキサミドであることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項7】

R₁が部分R_{Acryl}において水素またはCH₃部分であり、および/または、R₁'が部分R_{Acryl}において水素またはCH₃部分であることを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項8】

Yが部分R_{Acryl}において-CH₂-CH₂部分であり、および/または、Y'が

50

部分 $R_{A_c r y_1}$ において - $CH_2 - CH_2$ 部分であることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 9】

Z および / または Z' が酸素であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 10】

マトリックスポリマー、書込モノマーおよび光開始剤を含むフォトポリマー配合物であつて、

前記書込モノマーが請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の化合物を含む、フォトポリマー配合物。10

【請求項 11】

マトリックスポリマー、書込モノマーおよび光開始剤を含むホログラフィック媒体であつて、

前記書込モノマーが請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の化合物を含む、ホログラフィック媒体。

【請求項 12】

前記マトリックスポリマーが、架橋マトリックスポリマーであることを特徴とする、請求項 1 1 に記載のホログラフィック媒体。20

【請求項 13】

前記マトリックスポリマーが、三次元架橋マトリックスポリマーである、請求項 1 2 に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 14】

前記マトリックスポリマーが、三次元架橋ポリウレタンである、請求項 1 2 に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 15】

添加剤として少なくともフルオロウレタンを含むことを特徴とする、請求項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 16】

フィルムであることを特徴とする、請求項 1 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のホログラフィック媒体。30

【請求項 17】

0.5 μm ~ 200 μm のフィルム厚さを有するフィルムであることを特徴とする、請求項 1 6 に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 18】

0.8 μm ~ 50 μm のフィルム厚さを有するフィルムであることを特徴とする、請求項 1 6 に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 19】

1 μm ~ 25 μm のフィルム厚さを有するフィルムであることを特徴とする、請求項 1 6 に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 20】

少なくとも 1 つの露光されたホログラムを含むことを特徴とする、請求項 1 1 から 1 9 のいずれか一項に記載のホログラフィック媒体。

【請求項 21】

請求項 1 1 から 2 0 のいずれか一項に記載のホログラフィック媒体を含むディスプレイ。40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホログラフィック媒体のためのフォトポリマー配合物における書込モノマーとして特に有用なナフチルアクリレートに関する。さらに、本発明は、マトリックスポリマー配合物における書込モノマーとして特に有用なナフチルアクリレートに関する。50

マー、書込モノマーおよび光開始剤を含むフォトポリマー配合物であって、この書込モノマーが本発明に従うナフチルアクリレートを含む配合物、マトリックスポリマー、書込モノマーおよび光開始剤を含むホログラフィック媒体であって、この書込モノマーが、本発明に従うナフチルアクリレートを含むホログラフィック媒体、さらにまた本発明に従うホログラフィック媒体を含むディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

フォトポリマー配合物は、従来技術において既知である。例えば欧州特許第2154128号明細書は、ポリウレタン系マトリックスポリマー、アクリレート系書込モノマー、さらにまた光開始剤を含有するフォトポリマー配合物を記載している。硬化状態では、書込モノマーおよび光開始剤は、ポリウレタンマトリックスに埋め込まれた空間的等方性分布を形成する。10

【0003】

フォトポリマー配合物の使用に関して、ホログラフィック露光によってフォトポリマー中に生成される屈折率変調 n が重要な役割を果たす。ホログラフィック露光では、信号光ビームおよび参照光ビームの干渉場（最も単純な場合には2つの平面波の干渉場）は、例えば、干渉場において高強度の位置で高屈折率のアクリレートの局所的光重合によって屈折率格子にマッピングされる。フォトポリマーにおける屈折率格子がホログラムであり、信号光ビーム内のすべての情報を含む。参照光ビームのみでホログラムを照明することによって、この場合信号を再生することができる。このようにして入射された参照光の強度に対して再生された信号の強度は、回折効率（以下ではDE）と呼ばれる。20

【0004】

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、入射参照光と回折光との強度の総和に対する、再生時に回折される光の強度の比である。DEが高いほど、固定された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。

【0005】

高屈折率アクリレートは、低屈折率領域と高屈折率領域との間に高振幅の屈折率格子を生成することができ、フォトポリマー中のDEが高く、 n が高いホログラムを可能にする。ここで、DEは n とフォトポリマー層の厚さ d との積に依存することに留意すべきである。積が大きいほど、可能なDEが大きくなる（反射型ホログラムに関して）。ホログラムが例えば単色照明の下で目に見える（再生される）角度範囲の幅は、層の厚さ d にのみ依存する。30

【0006】

例えば、ホログラムを白色光で照明すると、ホログラムの再生に寄与し得るスペクトル範囲の幅も同様に、層の厚さ d にのみ依存する。 d が小さいほど、受け入れられるそれの幅が広がる。従って、明るく、容易に目に見えるホログラムを生成することが意図されている場合、DEを最大にするように、 n を高く、厚さ d を小さくすることが目標である。これは、 n が高いほど、DEを損なわない明るいホログラムのための層厚さ d の構成自由度を増やすことを意味する。従って、 n の最適化は、フォトポリマー配合物の最適化において重要である（P. Hariharan, Optical Holography, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1996）。40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許第2154128号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】P. Hariharan, Optical Holography, 250

nd Edition, Cambridge University Press, 19
96

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明によって解決される問題は、高屈折率コントラスト(n)のホログラフィック媒体の製造において、書きモノマーとして有用な化合物を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

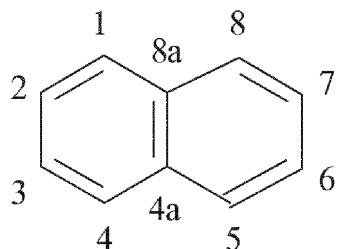
この問題は、下記式(I)の化合物によって解決される。

10

【0011】

式(I)：

【化1】



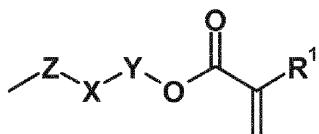
20

式(I)

【0012】

[a] 式中、炭素原子1、2、3、4、5、6、7、8の少なくとも1つにおいて、式(I I)：

【化2】



30

式(II)

【0013】

(式(I I)において

R^1 が、水素または $(C_1 - C_6)$ -アルキル基であり、

X が、カルボキサミド $(-C(O)N-)$ 、またはカルボン酸エステル $(-C(O)O-$)、またはスルホンアミド $(-SO_2N-)$ 基であり、

Y は、2~10個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和または直鎖状もしくは分岐状の置換されていてよい部分、1~5個の $(-CH_2 - CH_2 - O -)$ -もしくは $(-C(CH_3)H - CH_2 - O -)$ -基を有するポリエーテル、または、1~5個の窒素原子を有するポリアミンであり、および

Z は、酸素または硫黄である)

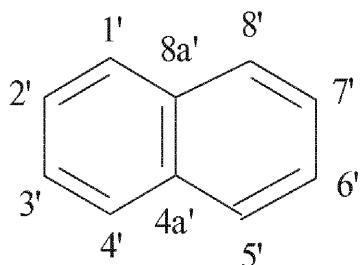
の部分 R_{acyl} で置換されている]

の化合物であって、

b) 式(I)の化合物が、さらなる炭素原子1、2、3、4、5、6、7、8の1つ以上において、式(I I I)の部分：

40

【化3】



式(III)

10

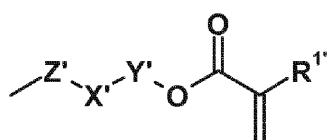
【0014】

〔式(IICI)において、

式(IICI)の化合物の炭素原子は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、または置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールもしくはヘテロアリール基、または置換されていてもよいアルコキシもしくはアルキルチオ基、またはいずれかの置換されたカルバモイル基(さらに式(I)の部分に架橋連結されていてもよい)、またはトリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基、または式(IVV)：

【化4】

20



式(IV)

【0015】

〔式(IVV)において、

R^{1'}は、水素または(C1-C6)-アルキル基であり、

X'は、カルボキサミド(-C(O)N-)、またはカルボン酸エステル(-C(O)O-)、またはスルホンアミド(-SO₂N-)基であり、

Y'は、2~10個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和または直鎖状もしくは分岐状の置換されていてもよい部分、または1~5個の(-CH₂-CH₂-O-)基もしくは(C(CH₃)H-CH₂-O-)基を有するポリエーテル、または1~5個の窒素原子を有するポリアミンであり、

Zは、酸素または硫黄である)

の部分R_{acyl}で置換されている]

で置換されており、

c) 式(I)の化合物の残りの炭素原子は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、または置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールもしくはヘテロアリール基、または置換されていてもよいアルコキシもしくはアルキルチオ基、またはトリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基で置換されている、化合物。

【0016】

40

従って、驚くべきことに、式(I)の化合物は、非常に高い屈折率コントラスト(n)および高い光学品質のホログラフィック媒体の製造において書込モノマーとして非常に有用であることが見出された。

【0017】

本発明に従う式(I)の化合物は、例えば、以下のようにして得ることができる：ナフトールの酸化カップリングを用いてビスナフトールを調製してもよく、これらは式(I)

50

および式(ⅠⅢ)に関して対称または非対称であり、準備として分離されていてもよく、次いで合成の次の工程において、HO-反応性化合物と反応させてアクリレートを形成させてもよい。商業的に入手可能なビスナフトールをHO-反応性化合物と反応させてアクリレートを形成することも同様に可能である。2官能以上のHO反応性シントンを架橋することにより、さらに2つのビスナフトールをカップリングさせて生成物を得てもよく、次いでこれをさらに式(Ⅰ)のアクリレートに転化させる。

【0018】

本発明に従う化合物の第1の好ましい実施形態では、式(Ⅰ)の5位の炭素原子において式(ⅠⅢ)の部分で置換されており、ここで式(ⅠⅢ)の部分は、好ましくは8'位の炭素原子を介して5位の炭素原子に結合してもよい。

10

【0019】

化合物が式(Ⅰ)の6位の炭素原子において式(Ⅱ)の部分R_{acyl}で置換されている場合も同様に好ましい。

【0020】

式(ⅠⅢ)の部分が7'位の炭素原子において式(IV)の部分R_{acyl}'で置換されている場合も有利である。

【0021】

本発明のさらに好ましい実施形態は、Xが部分R_{acyl}においてカルボキサミドであり、および/またはXが部分R_{acyl}'においてカルボキサミドであるものが提供される。

20

【0022】

さらなる有利な実施形態では、R¹は部分R_{acyl}において水素またはCH₃部分であり、および/またはR¹'は部分R_{acyl}'において水素またはCH₃部分である。

【0023】

さらに好ましい実施形態では、Yは、好ましくは、部分R_{acyl}において-CH₂-CH₂部分であってもよく、および/またはY'は、部分R_{acyl}'において-CH₂-CH₂部分であってもよい。

【0024】

また、Zおよび/またはZ'は、それぞれ酸素であることも好ましい。

30

【0025】

Zおよび/またはZ'がそれぞれ酸素であり、Xおよび/またはX'がカルボキサミド基であることが非常に特に好ましい。

【0026】

本発明に従う式(Ⅰ)の化合物は、以下の物質の群から選択されることが特に好ましい：
 : 2 - [({ [2' - ({ [2 - (アクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1' - ビナフチル - 2 - イル] オキシ } カルボニル) アミノ] エチルメタクリレート、ジメチル2,2'-ビス({ [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1' - ビナフチル - 3 , 3' - ジカルボキシレート、ジエチル2,2'-ビス({ [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1' - ビナフチル - 3 , 3' - ジカルボキシレート、1,1'-ビナフチル - 2 , 2' - ジイルビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビスアクリレート、1,1'-ビナフチル - 2 , 2' - ジイルビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6,6' - ジシアノ - 1 , 1' - ビナフチル - 2 , 2' - ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビスアクリレート、(6,6' - ジフルオロ - 1 , 1' - ビナフチル - 2 , 2' - ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビスアクリレート、(6,6' - ジクロロ - 1 , 1' - ビナフチル - 2 , 2' - ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビスアクリレート(6,6' - ジブロモ - 1 , 1' - ビナフチル - 2 , 2' - ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ジイル)ビスアクリレート

40

(8)

50

(カルバモイルオキシ-1,1'-ビナフチル-2',2-ジイルオキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)-ビスアクリレート、(2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル)ビス(カルバモイルオキシ-1,1'-ビナフチル-2',2-ジイルオキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)-ビス(2-メチルアクリレート)、2-({ [(2' - { [(3 - { [({ [2' - ({ [2 - (アクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1,1' - ビナフチル - 2 - イル] オキシ } カルボニル) アミノ] メチル } - 3,5,5 - トリメチルシクロヘキシル) カルバモイル] - オキシ } - 1,1' - ビナフチル - 2 - イル) オキシ] カルボニル } アミノ) エチルアクリレート、2-({ [(2' - { [(3 - { [({ [2' - ({ [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1,1' - ビナフチル - 2 - イル] オキシ } カルボニル) アミノ] メチル } - 3,5,5 - トリメチルシクロヘキシル) - カルバモイル] オキシ } - 1,1' - ビナフチル - 2 - イル) オキシ] カルボニル } アミノ) エチルメタクリレート)、(6-フルオロ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-フルオロ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-クロロ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-クロロ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-プロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-プロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-ヨード-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-ヨード-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-フルオロ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-クロロ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-プロモ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-プロモ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)、(6-ヨード-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート、(6-ヨード-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)。

【0027】

本発明はさらに、マトリックスポリマー、書込モノマーおよび光開始剤を含み、書込モノマーが本発明に従う式(I)の化合物を含むフォトポリマー配合物を提供する。

【0028】

本発明に従うフォトポリマー配合物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。

10

20

30

40

50

【0029】

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。

【0030】

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-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つてもよい。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有するかまたはそれからなってもよい。10

【0031】

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、当業者にそれ自体周知の任意の化合物、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。

【0032】

適切なモノマー性ジ-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(TM DI)、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/または任意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、この異性体ビス(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、H₆-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異性体または上述の化合物の任意の所望の混合物である。2030

【0033】

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、ビウレット、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-またはトリイソシアネートから得ることができる。

【0034】

より好ましくは、ポリイソシアネートはオリゴマー化脂肪族および/または脂環式ジ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。40

【0035】

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に基づくビウレットまたはそれらの混合物が特に好ましい。

【0036】

適切なプレポリマーは、ウレタンおよび/または尿素基、および上記で特定されたNCO基の修飾によって形成されたさらなる構造を含んでいてもよい。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50

はポリイソシアネート a 1) とイソシアネート反応性化合物 b 1)との反応によって得ることができる。

【 0 0 3 7 】

使用されるイソシアネート反応性化合物 b 1) は、アルコール、アミノまたはメルカブト化合物、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。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。

【 0 0 3 8 】

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OH官能価が2の多価アルコールとの反応によって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岐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、スペリン酸、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などの多塩基性カルボン酸、酸無水物、例えば無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水コハク酸、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に基づいてもよい。同様に、ポリエステルポリオールは、ラクトンのホモ-またはコポリマーに基づくことも可能であり、これは好ましくは、ラクトンまたはラクトン混合物、例えばブチロラクトン、-カプロラクトンおよび/またはメチル-カプロラクトンをヒドロキシ官能性化合物、例えばOH官能価が2の多価アルコール、例えば以下で記述されるタイプの化合物への付加によって得ることができる。

【 0 0 3 9 】

適切なアルコールの例は、すべての多価アルコール、例えばC₂-C₁₂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。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

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体が記述されたOH官能価が2の多価アルコール、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。

【 0 0 4 3 】

適切なポリエーテルポリオールは、OH-またはNH-官能性スタータ分子への環状エーテル(ロック様構造であってもよい)の重付加生成物である。

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

使用されるスタータは、ポリエステルポリオールの文脈においてそれ自体が言及されるOH官能価が2の多価アルコール、およびさらに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。

【 0 0 4 6 】

好みの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

10

20

30

40

50

もの、またはプロピレンオキシドとさらなる 1 - アルキレンオキシドとに基づくランダムまたはブロックコポリマーである。プロピレンオキシドホモポリマーならびにオキシエチレン、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 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、それぞれの直鎖状および分岐状の C₃ および C₄ 異性体のすべてを包含する。

【 0 0 4 7 】

さらに、ポリオール成分 b 1) の成分として、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 500 g / mol 以下の分子量を有する）、短鎖（すなわち炭素原子を 2 ~ 20 個を含む）、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。

【 0 0 4 8 】

これらは、例えば、上記化合物に加えて、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - プ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、シクロヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 2 - および 1 , 4 - シクロヘキサンジオール、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。好適な高級アルコールは、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。

【 0 0 4 9 】

ポリオール成分が、第 1 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マーである場合、特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

アミンをイソシアネート反応性化合物 b 1) として使用することも同様に可能である。好適なアミンの例は、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 (IPA) 、二官能性ポリアミン、例えば J e f f a m i n e s (登録商標) 、特に数平均モル質量 10000 g / mol を有するアミン末端処理ポリマーである。前述のアミンの混合物も同様に使用することができる。

【 0 0 5 1 】

イソシアネート反応性化合物 b 1) 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。

【 0 0 5 2 】

上述のイソシアネート反応性化合物 b 1) はすべて、所望により互いに混合することができる。

【 0 0 5 3 】

イソシアネート反応性化合物 b 1) が数平均モル質量 200 および 10000 g / mol 、さらに好ましくは 500 および 8000 g / mol 、最も好ましくは 800 および 5000 g / mol 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。

【 0 0 5 4 】

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 - 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。

10

20

30

40

50

【0055】

ポリイソシアネート成分a)は、そのNCO基がコーティング技術から既知の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、全体的または部分的に含むことも可能であってもよい。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。

【0056】

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、脂肪族結合NCO基は、第一級炭素原子に結合する基を意味すると理解されることが特に好みしい。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つ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。

10

【0057】

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。

【0058】

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b1)である。

20

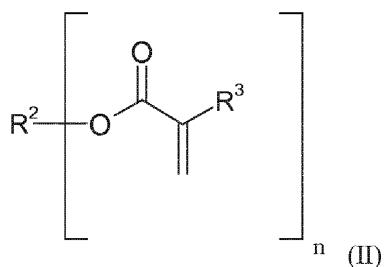
【0059】

さらなる好みしい実施形態は、書込モノマーが単官能性および/または多官能性(メタ)アクリレート書込モノマーを含むことを提供する。この書込モノマーは、少なくとも1つの一官能性および/または多官能性ウレタン(メタ)アクリレートをさらに含むことが非常に特に好みしい。

【0060】

適切なアクリレート書込モノマーは、特に一般式(I)の化合物である

【化5】



30

【0061】

式中、n=1およびn=4であり、R²は、非置換であるか、またはヘテロ原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐状、環状または複素環式有機部分であり、および/またはR³は、水素、または非置換であるか、またはヘテロ原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐状、環状または複素環式有機部分である。より好みしくは、R³は水素またはメチルであり、および/またはR²は置換されていないか、またはヘテロ原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐状、環状または複素環式有機部分である。

40

【0062】

アクリレートおよびメタクリレートは、それぞれ、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルを指す。使用するのが好みしい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-ジブチルアク

50

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

【0063】

ウレタンアクリレートは、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。

【0064】

この目的に使用可能な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)で記述される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。好適なモノイソシアネートの例は、フェニルイソシアネート、この異性体メチ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載されており、さらに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、イミノオキサジアジンジオン構造を有する誘導体およびこれらの混合物。芳香族ジ、トリまたはポリイソシアネートが好ましい。

【0065】

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には、例えば、以下のものなどの化合物：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(-カブロラクトン)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、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、エトキシリ化、プロポキシリ化またはアルコキシリ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など多価アルコールのヒドロキシ官能性モノ-、ジ-またはテトラアクリレートあるいはそれらの技術的混合物が含まれる。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(-カブロラクトン)モノ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0066】

同様に、20~300mg 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リ含有エポキシ(メタ)アクリレートまたは20~300mg KOH/gのOH含有量を有するヒドロキシリ含有ポリウレタン(メタ)アクリレートまたは20~300mg 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リ含有不飽和ポリエステルとの混合物およびポリエステル(メタ)アクリレートとの混合物またはヒドロキシリ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できる。

【0067】

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と、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)アクリレートなどのアルコール官能性アクリレートとの反応から得られるウレタンアクリレートが特に好ましい。

【0068】

書込モノマーが、-不飽和カルボン酸誘導体、例えばマレート、スマレート、マ

10

20

30

40

50

レイミド、アクリルアミドおよびビニルエーテル、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トジエニル単位を含有する化合物などのさらなる不飽和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、 α -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ことも同様に可能である。

【0069】

本発明の目的に適した光開始剤は、典型的には化学線により活性化可能な化合物であり、これは書込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、单分子(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ます。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

【0070】

フリーラジカル光重合のためのタイプI光開始剤(NorrishタイプI)は、单分子結合切断を介して照射時にフリーラジカルを形成する。タイプI光開始剤の例は、トリアジン、オキシム、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、ビスイミダゾール、アロイルホスフィンオキシド、スルホニウム塩およびヨードニウム塩である。

【0071】

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、増感剤としての染料と共に開始剤とからなり、染料に合わせた光の照射で二分子反応を起こす。まず、染料は光子を吸収し、励起状態から共開始剤にエネルギーを移動させる。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によって、重合誘発フリーラジカルを放出する。

20

【0072】

本発明の文脈において、タイプII光開始剤の使用が好ましい。

【0073】

タイプII光開始剤の染料および共開始剤は、フォトポリマーのさらなる成分と一緒に直接混合されるか、または別法として、個々の成分と単独で予備混合され得る。特に、フォトポリマーがポリウレタンマトリックスポリマーを含有する場合、染料はイソシアネート反応性成分および共開始剤とイソシアネート成分との予備混合が可能である。しかしながら、共開始剤をイソシアネート反応性成分と予備混合、および染料をイソシアネート成分と予備混合することも同様に可能である。

30

【0074】

この種の光開始剤系は原則として欧州特許出願第0223587A号明細書に記載されており、好ましくは1つ以上の染料と(1または複数の)アルキルアリールホウ酸アンモニウムとの混合物からなる。

【0075】

アルキルアリールホウ酸アンモニウムと共にII型光開始剤を形成する好適な染料は、国際公開第2012062655号に記載されているカチオン染料であり、同様にそこに記載されているアニオンと組み合わせたカチオン染料である。

【0076】

カチオン染料は好ましくは以下のクラスからの染料を意味すると理解される:アクリジン染料、キサンテン染料、チオキサンテン染料、フェナジン染料、フェノキサジン染料、フェノチアジン染料、トリ(ヘテロ)アリールメタン染料、特にジアミノ-およびトリアミノ(ヘテロ)アリールメタン染料、モノ-、ジ-、トリ-およびペンタメチルシアニン染料、ヘミシアニン染料、外部カチオン性メロシアニン染料、外部カチオン性ニュートロシアニン染料、ゼロメチン染料-特にナフトラクタム染料、ストレプトシアニン染料。この種の染料は、例えば、H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008、H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH

40

50

Verlag, 2008, T. Gessner, U. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triaryl methane and Diaryl methane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000に記載されている。

【0077】

フェナジン染料、フェノキサジン染料、フェノチアジン染料、トリ(ヘテロ)アリールメタン染料、特にジアミノおよびトリアミノ(ヘテロ)アリールメタン染料、モノ-、ジ-、トリ- およびペントメチニシアニン染料、ヘミシアニン染料、ゼロメチニン染料 - 特にナフトラクタム染料、ストレプトシアニン染料が特に好ましい。

【0078】

カチオン染料の例は、アストラゾンオレンジG、ベーシックブルー3、ベーシックオレンジ22、ベーシックレッド13、ベーシックバイオレット7、メチレンブルー、ニューメチレンブルー、アズールA、2,4-ジフェニル-6-(4-メトキシフェニル)ピリリウム、サフラニンO、Astraphloxin、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、エチルバイオレットおよびチオニンが挙げられる。

【0079】

好ましいアニオンは、C₈-~C₂₅-アルカンスルホネート、好ましくはC₁₃-~C₂₅-アルカンスルホネート、C₃-~C₁₈-パーカルオロアルカンスルホネート、少なくとも3個の水素原子をアルキル鎖内に持つC₄-~C₁₈-パーカルオロアルカンスルホネート、C₉-~C₂₅-アルカノエート、C₉-~C₂₅-アルケノエート、C₈-~C₂₅-アルキルスルフェート、好ましくはC₁₃-~C₂₅-アルキルスルフェート、C₈-~C₂₅-アルケニルスルフェート、好ましくはC₁₃-~C₂₅-アルケニルスルファート、C₃-~C₁₈-パーカルオロアルキルスルファート、少なくとも3個の水素原子をアルキル鎖内に持つC₄-~C₁₈-パーカルオロアルキルスルファート、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ァート、ビス(C₄-~C₂₅-アルキル、C₅-~C₇-シクロアルキル、C₃-~C₈-アルケニルまたはC₇-~C₁₁-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-C₂-~C₁₀-アルキルスルホスクシネート、C₈-~C₂₅-アルキルスルホアセテート、ハロゲン、C₄-~C₂₅-アルキル、パーカルオロ-C₁-~C₈-アルキルおよび/またはC₁-~C₁₂-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、C₁-~C₂₅-アルキル、C₁-~C₁₂-アルコキシ、アミノ、C₁-~C₁₂-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-またはビフェニルスルホネート、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、C₁-~C₂₅-アルキル、C₁-~C₁₂-アルコキシ、C₁-~C₁₂-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、C₆-~C₂₅-アルキル、C₄-~C₁₂-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で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C₁-C₈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された、少なくともモノ不飽和でもあってもよいC₈-C₂₅脂肪酸エステル、ビス(スルホ-C₂-~C₆-アルキル)C₃-~C₁₂-アルカンジカルボキシレート、ビス(スルホ-C₂-~C₆-アルキル)イタコネート(スルホ-C₂-~C₆-アルキル)C₆-~C₁₈-アルカンカルボキシレート、(スルホ-C₂-~C₆-アルキル)アクリレートまたはメタクリレート、最大12個のハロゲンラジカルで置換されていてもよいトリスカテコールホスフェートであり、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、C₄-~C₁₂-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が、ハロゲン、C₁-~C₄-アルキルおよび/またはC₁-~C₄-アルコキシで置換されていてもよい)、C₄-~C₁₂-アルキルトリナフチルボレート、テトラ-C₁-~C₂₀-アルコキシボレート、7,8-または7,9-ジカルバ-ニド

10

20

30

40

50

- ウンデカボレート(1-)または(2-)（これは、ホウ素原子および/または炭素原子上で1個または2個のC₁-～C₁₂-アルキル基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-)あるいはB-C₁-～C₁₂-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、ナフタレンジスルホネートなどの多価アニオンの場合、A⁻は1当量のこのアニオンを表し、ここでアルカン基およびアルキル基は、分岐していてもよく、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もしくはエトキシカルボニルで置換されてもよい）の群からのアニオンである。

【0080】

染料のアニオン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を有する場合にも好ましい。AClogPはJ. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>.に倣って計算された。10

【0081】

適切なアルキルアリールホウ酸アンモニウムは、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ボレート、テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート、テトラブチルアンモニウムトリナフチルヘキシルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス(4-tert-ブチル)フェニルブチルボレート、テトラブチルアンモニウムトリス(3-フルオロフェニル)ヘキシルボレートヘキシルボレート([191726-69-9]、CGI7460、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フェニルジフェニルボ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)ヘキシルボレート([1147315-11-4]、CGI909、BASF SE, Basle, Switzerlandからの製品)である。20

【0082】

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応じて、光開始剤のタイプおよび濃度は、当業者に既知の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

【0083】

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染料と、染料に合った少なくとも1つの共開始剤との組み合わせを光開始剤が含む場合が最も好ましい。

【0084】

青色、緑色および赤色から選択されるレーザ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配合物中に存在する場合に好ましい。40

【0085】

また、フォトポリマー配合物が、青色、緑色および赤色から選択される少なくとも2つのレーザ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、さらに好ましい。

【0086】

最後に、フォトポリマー配合物が、青色、緑色および赤色の各レーザ光の色に対して1つの適切な光開始剤を含有する場合が最も好ましい。

【0087】

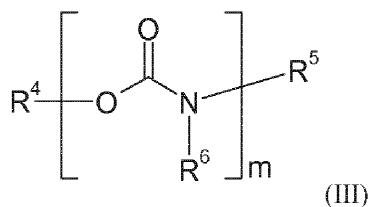
さらに好ましい実施形態では、フォトポリマー配合物は、モノマー性ウレタンを添加剤50

としてさらに含有し、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。

【0088】

好ましくは、ウレタンは一般式(III)を有していてもよい：

【化6】



10

【0089】

式中、 $m = 1$ および $m = 8$ 、 R^4 および R^5 は、それぞれ直鎖状、分岐状、環状または複素環式有機部分であり、これは非置換であるかまたはヘテロ原子で置換されてもよく、および / または R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して水素であり、この場合好ましくは、 R^4 、 R^5 、 R^6 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^4 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^5 は、非置換であるかまたはヘテロ原子、例えばフッ素で置換されてもよい直鎖状、分岐状、環状または複素環式有機部分である。

【0090】

20

本発明は、同様に、マトリックスポリマー、書込モノマーおよび光開始剤を含むホログラフィック媒体を提供し、ここで、書込モノマーは、本発明の式(I)の化合物を含む。

【0091】

本発明のフォトポリマー配合物について上述したさらに好ましい実施形態はまた、本発明によるホログラフィック媒体の好ましい実施形態を構成する。

【0092】

ホログラフィック媒体の好ましい実施形態は、マトリックスポリマーが架橋マトリックスポリマー、好ましくは三次元架橋マトリックスポリマーであり、最も好ましくは三次元架橋ポリウレタンであることを提供する。

【0093】

30

ホログラフィック媒体が添加剤として少なくともフルオロウレタンを含むことも好ましい。

【0094】

ホログラフィック媒体は、特に、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルム厚さ、より好ましくは $0.8 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ のフィルム厚さ、さらにより好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ のフィルム厚さを有するフィルムであり得る。

【0095】

ホログラフィック媒体は、少なくとも1つの露光されたホログラムも含有していてよい。

【0096】

40

本発明のホログラフィック媒体は、可視領域全体および近UV範囲($300 \sim 800 \text{ nm}$)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することができる。ビジュアルホログラムは、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。これらは、インライン(ガボール)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ホログラム、白色光透過型ホログラム(「レインボーホログラム」)、デニシュークホログラム、オフアクシス反射型ホログラム、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を含む。反射型ホログラム、デニシュークホログラム、透過型ホログラムが好ましい。

【0097】

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、拡散レンズ

50

、指向性拡散素子、回折素子、ライトガイド、導波管、映写レンズおよび／またはマスクなどの光学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。

【0098】

加えて、本発明の媒体を用いて、例えば個人肖像、機密文書の生体認証表示のためのホログラフィー像またはホログラフィック表示、あるいは、一般的に、広告用の画像または画像構造、セキュリティーラベル、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、画像など、ならびに上で詳しく述べた製品との組み合わせを含めた、デジタルデータを表すことができる画像のホログラフィー像またはホログラフィック表示を生成することもできる。ホログラフィー像は、三次元画像の印象を有することができるが、それらはまたそれらからの角度およびそれらが照射される光源（移動光源を含む）からの角度などに従って、動画像、短編映画またはいくつかの様々な対象物を表現してもよい。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。

10

【0099】

従って、本発明は、特に光学素子、画像または画像の描出のための、インライン、オフアクシス、全開口トランスファ、白色光透過型、デニシューグ、オフアクシス反射型またはエッジリットホログラムおよびさらに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を提供する。

20

【0100】

本発明は同様に、本発明のフォトポリマー配合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。

【0101】

フォトポリマー配合物は、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、キャリア基材としての可視スペクトル範囲内の光に対して透明な材料または材料複合体のプライ（400～780nmの波長範囲内で85%より大きい透過率）が片面または両面にコーティングされ、カバー層は（1または複数の）フォトポリマープライに適用されてもよい。

30

【0102】

キャリア基材の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、ポリブロピレン、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、セルローストリニアセテート（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である。それらは、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物であってもよい。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。

40

【0103】

キャリア基材の材料または材料複合体は、片面または両面に抗粘着性、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。上述の改質は、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破壊することなくキャリア基材から取り外し可能にする目的を果たす。キャリア基材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ー、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。

【0104】

本発明はさらに、本発明のホログラフィック媒体を含むディスプレイを提供する。

50

【0105】

そのようなディスプレイの例は、例えば、米国特許出願公開第2009/174919 A1号明細書、国際公開第2012/035058号および未公開出願の欧州特許出願第14155599.5号に記載されている。

【0106】

ここで、本発明は、実施例によってより詳細に記載される。

【0107】

測定方法：

O H 値：報告された O H 値は D I N 5 3 2 4 0 - 2 により決定された。

【0108】

N C O 値：報告された N C O 値（イソシアネート含有量）は D I N E N I S O 1 1 9 0 9 により定量化された。

【0109】

固体分含有量：報告された固体分含有量は D I N E N I S O 3 2 5 1 により決定された。

【0110】

反射配置におけるツインビーム干渉によるホログラフィック媒体のホログラフィック特性 D E および n の測定

「ホログラフィック特性の決定のための媒体の調製」に記載されているようにして得られた媒体を、図 1 による測定装置を使用して以下のようにそれらのホログラフィック特性について試験した：He - Ne レーザ（発光波長 633 nm）のビームは、空間フィルタ（S F）およびコリメーションレンズ（C L）を活用して平行均一ビームに変換した。信号ビームおよび参照ビームの最終断面は虹彩絞り（I）によって固定される。虹彩絞り開口部の直径は 0.4 cm である。偏光依存ビームスプリッタ（P B S）は、レーザビームを同一偏光の 2 つのコヒーレントなビームに分割する。 / 2 プレートを用いて、参照ビームの出力を 0.5 mW に設定し、信号ビームの出力を 0.65 mW に設定した。出力は、サンプルを除いた半導体検出器（D）を用いて決定した。参照ビームの入射角（θ）は -21.8° であり、信号ビームの入射角（θ）は 41.8° である。角度は、ビーム方向に垂直なサンプルから進んで測定される。従って、図 1 によれば、θ は負の符号を有し、θ は正の符号を有する。サンプル（媒体）の位置では、2 つの重なり合うビームの干渉場が、サンプル（反射型ホログラム）に入射する 2 つのビームの角度二等分線に垂直な明暗の縞のパターンを生成した。媒体中の格子周期とも呼ばれる縞間隔 は約 22.5 nm（媒質の屈折率は約 1.504 と仮定）である。

【0111】

図 1 は、λ = 633 nm（He - Ne レーザ）のホログラフィックメディアスター（H M T）の幾何学的形状を示す：M = ミラー、S = シャッタ、S F = 空間フィルタ、C L = コリメーターレンズ、/ 2 = / 2 プレート、P B S = 偏光感受性ビームスプリッタ、D = 検出器、I = 虹彩絞り、θ = -21.8°、θ = 41.8° は、サンプルの外側（媒体の外側）で測定されたコヒーレントビームの入射角である。R D = ターンテーブルの参照方向。図 1 に示すホログラフィックテストセットアップを使用して、媒体の回折効率（D E）を測定した。

【0112】

ホログラムは、以下の方法で媒体中に記録した：

両方のシャッタ（S）を露光時間 t の間、開く。

【0113】

その後、シャッタ（S）を閉じた状態で、媒体をまだ未重合の書き込みモノマーを 5 分間拡散させる。

【0114】

書き込まれたホログラムは、次のようにして読み取られた：信号ビームのシャッタは閉じたままであった。参照ビームのシャッタを開けた。参照ビームの虹彩絞りは、< 1 mm

10

20

30

40

50

の直径に閉じた。これにより、媒体のすべての回転角()に対して、ビームが常に完全に予め記録されたホログラム内にあることを確実にした。ターンテーブルは、コンピュータ制御下で、 0.05° の角度ステップ幅で、 \min から \max までの角度範囲にわたって掃引した。 θ_0 は、ターンテーブルの参照方向に対して垂直なサンプルから測定される。ターンテーブルの参照方向は、ホログラムの記録時に参照ビームおよび信号ビームの入射角が同じ絶対値である場合、すなわち $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 、 $\beta_0 = 31.8^\circ$ となる場合に得られる。その場合、 $\text{recording} = 0^\circ$ 。 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 、 $\beta_0 = 41.8^\circ$ のとき、 recording は 10° となる。一般的に、ホログラムの記録過程における干渉場については：

【数1】

10

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{recording}.$$

【0115】

θ_0 は、媒体の外側の実験室系における半角であり、ホログラムの記録の過程で：

【数2】

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}.$$

【0116】

従って、この場合、 $\theta_0 = -31.8^\circ$ となる。回転角 θ の各設定において、0次で透過されたビームの出力は、対応する検出器 D によって測定され、1次の回折ビームの出力は、検出器 D によって測定された。回折効率は、以下の商として角度 θ の各設定にて計算された：

20

【数3】

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

【0117】

P_D は回折ビームの検出器の出力であり、 P_T は透過ビームの検出器の出力である。

【0118】

上述のプロセスによって、記録されたホログラムの回転角 θ の関数としての回折効率を表すブレーリング曲線を測定し、コンピュータに保存した。さらに、0次で透過された強度も回転角 θ に対して記録され、コンピュータに保存された。

30

【0119】

ホログラムの最大回折効率 ($DE = \max$)、すなわちそのピーク値は、 recognition で決定された。場合によっては、この最大値を決定するために、回折ビームの検出器の位置を変更する必要があった。

【0120】

ここで屈折率コントラスト n およびフォトポリマー層の厚さ d は、結合波理論 (H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9 page 2909 - page 2947 参照) により、測定されたブレーリング曲線および透過強度の角度プロファイルから決定された。これに関連して、光重合の結果として生じる厚さの収縮のために、ホログラムの縞間隔 Δ および縞の向き (傾斜) は、干渉パターンの縞間隔およびその向きとは異なることに留意すべきである。従って、最大回折効率が達成される角度 θ_0' および対応するターンテーブル角 reconstruction も、 θ_0 および対応する recording とは異なる。これにより、ブレーリング条件が変更される。この変更は、評価プロセスにおいて考慮される。評価プロセスを以下に説明する。

40

【0121】

記録されたホログラムに関連し、干渉パターンに関係しないすべての幾何学的パラメータは、プライムを用いたパラメータとして示される。

50

【0122】

Kogelnikによる反射型ホログラムのプラグ曲線 ()について：

【数4】

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{(\xi/v)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, & v^2 - \xi^2 < 0 \text{ の場合} \\ \frac{1}{1 + \frac{(\xi/v)^2}{\sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, & v^2 - \xi^2 \geq 0 \text{ の場合} \end{cases}$$

10

【0123】

ここで：

【数5】

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}}$$

$$\xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP$$

【数6】

20

$$c_s = \cos(\vartheta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'}$$

$$c_r = \cos(\vartheta')$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left(2 \cdot \cos(\psi' - \vartheta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right)$$

【数7】

$$\psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2}$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')}$$

30

【0124】

上記の説明と同様に、ホログラムの読み取り（「再生（reconstruction）」）は、以下を保持する：

【数8】

$$\begin{aligned} \vartheta'_0 &= \theta_0 + \Omega \\ \sin(\vartheta'_0) &= n \cdot \sin(\vartheta') \end{aligned}$$

【0125】

40

プラグ条件の下では、「位相緩和（dephasing）」 $DP = 0$ である。これに対応して、

【数9】

$$\begin{aligned} \alpha'_0 &= \theta_0 + \Omega_{reconstruction} \\ \sin(\alpha'_0) &= n \cdot \sin(\alpha') \end{aligned}$$

【0126】

まだ未知の角度'は、厚さの収縮のみが生じると仮定して、ホログラムの記録過程における干渉場のプラグ条件とホログラムの再生過程におけるプラグ条件との比較から決定することができる。この場合次のようになる：

50

【数10】

$$\sin(\beta') = \frac{1}{n} \cdot [\sin(\alpha_0) + \sin(\beta_0) - \sin(\theta_0 + \Omega_{reconstruction})]$$

【0127】

は格子強度であり、 は離調パラメータであり、 は屈折率格子の向き（傾斜）である。 および は、ホログラムの記録中の干渉場の角度 θ_0 および Ω_0 に対応するが、媒体で測定され、ホログラムの格子（厚さの収縮）に対して有効である。nはフォトポリマーの平均屈折率であり、1.504に等しく設定した。 は真空中のレーザ光の波長である。

【0128】

$\lambda = 0$ のときの最大回折効率 ($D_E = m_{max}$) は、次のように計算される：

【数11】

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

【0129】

図2は、角度離調 に対して実線でプロットされた測定された透過出力 P_T （右側のy軸）を示す。測定された回折効率 m （左側のy軸）は角度離調 Ω （検出器の有限のサイズによって許容される範囲）に対して黒塗り円として描かれ、Kogelnik理論へのフィッティングは破線である（左側のy軸）。

【0130】

回折効率、理論上のプラッグ曲線および透過強度の測定データは、図2に示すように、中心回転角度に対してプロットされる（角度離調とも呼ばれる）：

【数12】

$$\Delta\Omega \equiv \Omega_{reconstruction} - \Omega = \alpha'_0 - \Omega'_0$$

【0131】

D_E が既知であるので、Kogelnikによれば、理論上のプラッグ曲線の形状は、フォトポリマー層の厚さ d' によってのみ決定される。 n は、 D_E の測定値および理論値が常に一致するように、所定の厚さ d' に対して D_E を介して補正される。 d' は、理論上のプラッグ曲線の最初の2次最小値の角度位置が透過強度の最初の2次最大値の角度位置に対応するまで調整され、さらに、理論上のプラッグ曲線および透過強度についての半値全幅 (FWHM) と一致する。

【0132】

スキャンで再生した場合でも反射型ホログラムの回転方向は回転するが、回折光の検出器は有限の角度範囲しかカバーできないため、広いホログラム（小 d' ）のプラッグ曲線はスキャンでは完全にはカバーされないが、中央領域のみで、適切な検出器の配置が与えられている。従って、層厚さ d' の調整には、プラッグ曲線および相補的な透過強度の形状を追加して用いる。

【0133】

図2は、結合波理論（破線）、測定された回折効率（黒塗りの円）および角度離調に対する透過出力（黒い実線）によるプラッグ曲線 のプロットを示す。

【0134】

配合物では、 D_E が飽和値に達するホログラムの記録過程で入射レーザビームの平均エネルギー照射量を見出すために、異なる媒体での異なる露光時間 t に対して、この手順を可能性として数回繰り返した。平均エネルギー照射量 E は、角度 θ_0 および Ω_0 （参照ビーム： $P_r = 0.50 \text{ mW}$ 、信号ビーム： $P_s = 0.63 \text{ mW}$ ）に対応する2つの成分ビームの出力と、露光時間 t と、虹彩絞り直径（0.4 cm）から次のように計算される：

10

20

30

40

【数13】

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

【0135】

使用された角度 θ_0 および ϕ_0 における媒体において同じ出力密度が達成されるように、成分ビームの出力が調整された。

【0136】

物質：

使用した溶媒および試薬は商業的に入手した。

10

【0137】

BINOL (+/-)-1,1'-ビ(2-ナフトール) [602-09-5] は、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能である。

【0138】

6,6'-ジプロモ-1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジオール [806-55-8] は、ABC R GmbH & Co. KG, Germany から入手可能である。

【0139】

7-メトキシ-2-ナフトール [5060-82-2] は、Aldrich Chemie, Steinheim, Germany から入手可能である。

20

【0140】

メチル3-ヒドロキシ-2-ナフトエート [883-99-8] は、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能である。

【0141】

6-ブロモ-2-ナフトール [15231-91-1] は、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能である。

【0142】

6-シアノ-2-ナフトール [52927-22-7] は、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能である。

30

【0143】

2-(フェニルチオ)フェニルイソシアネート-[13739-55-4] は、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能である。

【0144】

CGI-909 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)(ヘキシリ)ボレート [1147315-11-4] は、CIBA Inc., Basle, Switzerland によって製造された製品である。

【0145】

Desmodur(登録商標)N 3900 Bayer Materials science AG, Leverkusen, DE からの製品、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 含有量が 23.5%、23.5% である。

40

【0146】

Desmodur(登録商標)H Bayer Materials science AG, Leverkusen, DE からの製品、モノマー性脂肪族ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1,6-ジイソシアネート(HDI)または 1,6-ジイソシアナトヘキサン、NCO 含有量：49.7% を有する。

【0147】

Vestanat TMDI Evonik Industries AG, E

50

s s e n , D E からの製品、モノマー性の置換脂肪族ジイソシアネート、2 , 2 , 4 - および2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの約1 : 1 混合物である。この混合物は、明確にするために、特定の2 , 2 , 4 - 異性体のみが記載されているという点で、製造された実施例の指定には反映されない。同様に形成される2 , 4 , 4 - 異性体も同様に意図され、包含される。

【0148】

Desmopavid 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。

【0149】

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

【0150】

Borchi(登録商標)Kat 22 ウレタン化触媒、OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Germanyからの製品。

【0151】

KarenzAOI(登録商標) 2 - イソシアナトエチルアクリレート[1364-1-96-8]、SHOWA DENKO K.K., Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Chemicals Divisionからの製品。

【0152】

KarenzMOI(登録商標) 2 - イソシアナトエチルメタクリレート[30674-80-7]、SHOWA DENKO K.K., Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Chemicals Divisionからの製品。

【0153】

染料1 C.I. Basic Blue 3(ビス(2 - エチルヘキシル)スルホスクシネートとして)は、国際公開第2012062655号、実施例9から既知の方法によって調製した。

【0154】

他に指示がない限り、百分率はすべて重量による。

【0155】

実施例1 : 2 - [({ [2 ' - ({ [2 - (アクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル] オキシ } カルボニル) アミノ] エチルメタクリレート

100mLの丸底フラスコに、25mLのジクロロメタン中、18.4gのBINOL、0.08gのDesmopavid Zおよび0.03gの2 , 6 -ジ-tert - ブチル - 4 - メチルフェノールを最初に入れた。次に、10.0gのKarenzMOI(登録商標)と9.1gのKarenzAOI(登録商標)との1 : 1 混合物を滴下し、混合物をイソシアネート含有量が0 . 1 %未満に低下するまで室温で攪拌した。次いで、生成物から、ロータリーエバポレータでジクロロメタンを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0156】

実施例2 : ジメチル2 , 2 ' - ビス({ [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1 ' - ビナフチル - 3 , 3 ' - ジカルボキシレート

25mLの丸底フラスコに、10mLの酢酸エチル中、3 . 0 g のジメチル2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 3 , 3 ' - ジカルボキシレート([47644-69-9]、Tetrahedron Letters(1994), 35(43), 7983-4に記載されるように調製)、0 . 01 g のBorchi(登録商標)Kat 22および0 . 01 g の2 , 6 -ジ-tert - ブチル - 4 - メチルフェノールを最初に

10

20

30

40

50

入れた。次いで、2.3 g の Karenz MOI (登録商標) 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80で攪拌した。次いで生成物から、ロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0157】

実施例3：1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート

250 mLの丸底フラスコに、80 mLのジクロロメタン中、40.0 g のBINOL、0.18 g のDesmoredapid Z および0.06 g の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、39.4 g のKarenz AOI (登録商標) 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、混合物を室温で攪拌した。次いで、生成物から、ロータリーエバボレータでジクロロメタンを除去した。生成物を無色固体として得た。
10

【0158】

実施例4：1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)

100 mLの丸底フラスコに、25 mLのジクロロメタン中、12.0 g のBINOL、0.05 g のDesmoredapid Z および0.02 g の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、13.0 g のKarenz MOI (登録商標) 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、混合物を室温で攪拌した。次いで、生成物から、ロータリーエバボレータでジクロロメタンを除去した。生成物を無色固体として得た。
20

【0159】

実施例5：(6,6'-ジシアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート

25 mLの丸底フラスコに、10 mLの酢酸エチル中、3.0 g の2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-6,6'-ジカルボニトリル([164171-19-1]、Tetrahedron Letters (1994), 35 (43), 7983-4に記載されるように6-シアノ-2-ナフトールから調製)、0.01 g のBorchi (登録商標) Kat 22 および0.01 g の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、2.5 g のKarenz AOI (登録商標) 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80で攪拌した。次いで生成物から、ロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
30

【0160】

実施例6：(6,6'-ジプロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート

25 mLの丸底フラスコに、10 mLの酢酸エチル中、2.5 g の6,6'-ジプロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジオール([80655-81-8]、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能)、0.01 g のBorchi (登録商標) Kat 22 および0.01 g の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、1.6 g のKarenz AOI (登録商標) 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80で攪拌した。次いで生成物から、ロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
40

【0161】

実施例7：(6,6'-ジプロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)

25 mLの丸底フラスコに、10 mLの酢酸エチル中、2.5 g の6,6'-ジプロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジオール([80655-81-8]、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany から入手可能)、0.01
50

g の B o r c h i (登録商標) Kat 22 および 0.01 g の 2,6 -ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、1.7 g の K a r e n z M O I (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物から、ロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0162】

実施例 8 : (7,7' -ジメトキシ-1,1' -ビナフチル-2,2' -ジイル) ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1 -ジイル) ビスアクリレート

25 mL の丸底フラスコに、10 mL の酢酸エチル中、3.0 g の 7,7' -ジメトキシ-1,1' -ビナフチル-2,2' -ジオール ([128702-28-3]、Tetrahedron Letters (1994), 35 (43), 7983-4 に記載されるように 7 -メトキシ-2 -ナフトールから調製)、0.01 g の B o r c h i (登録商標) Kat 22 および 0.01 g の 2,6 -ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、2.5 g の K a r e n z A O I (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物から、ロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0163】

実施例 9 : 2 - { [({ 2' - [(ヘキシルカルバモイル) オキシ] - 1,1' -ビナフチル-2 -イル} オキシ) カルボニル] アミノ } エチルアクリレート

250 mL の丸底フラスコに、50 mL の酢酸エチル中、34.6 g の B I N O L および 0.09 g の B o r c h i (登録商標) Kat 22 を最初に入れた。次いで、15.4 g のヘキシルイソシアネートを滴下し、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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。これにより、49.3 g の 2' -ヒドロキシ-1,1' -ビナフチル-2 -イルヘキシルカルバメートを無色固体として得た。

【0164】

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、18.6 g の 2' -ヒドロキシ-1,1' -ビナフチル-2 -イル -ヘキシルカルバメート、0.03 g の B o r c h i (登録商標) Kat 22 および 0.01 g の 2,6 -ジ-tert-ブチル-4 -メチルフェノールを最初に入れた。次いで、6.35 g の K a r e n z A O I (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0165】

実施例 10 : 2 - { [({ 2' - [(ヘキシルカルバモイル) オキシ] - 1,1' -ビナフチル-2 -イル} オキシ) カルボニル] アミノ } エチルメタクリレート

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、18.1 g の 2' -ヒドロキシ-1,1' -ビナフチル-2 -イル -ヘキシルカルバメート (実施例 9 参照)、0.03 g の B o r c h i (登録商標) Kat 22、および 0.01 g の 2,6 -ジ-tert-ブチル-4 -メチルフェノールを最初に入れた。次に、6.81 g の K a r e n z M O I (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0166】

実施例 11 : 2 - { [({ 2' - [(ヘキシルカルバモイル) オキシ] - 1,1' -ビナフチル-2 -イル} オキシ) カルボニル] アミノ } エチルアクリレート

250 mL の丸底フラスコに、50 mL の酢酸エチル中の 35.3 g の B I N O L および 0.09 g の B o r c h i (登録商標) Kat 22 を最初に入れた。次いで、14.7 g のフェニルイソシアネートを滴下し、イソシアネート含有量が 0.1% 未満に低下す

るまで 80 で混合物を攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。これにより、49.2 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イルフェニルカルバメートを無色固体として得た。

【0167】

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、18.5 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル-フェニルカルバメート、0.03 g の Borchi (登録商標) Kat 22 および 0.01 g の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、6.44 g の Karenz AOI (登録商標) 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 80 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
10

【0168】

実施例 12 : 2 - { [({ 2' - [(ヘキシリカルバモイル) オキシ] - 1 , 1' - ビナフチル-2-イル } オキシ) カルボニル] アミノ } エチルアクリレート

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、18.0 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル-フェニルカルバメート (実施例 11 参照)、0.03 g の Borchi (登録商標) Kat 22、0.01 g の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、6.90 g の Karenz MOI (登録商標) 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 80 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
20

【0169】

実施例 13 : 2 - [({ 2' - ({ [3 - (メチルスルファニル) フェニル] カルバモイル } オキシ) - 1 , 1' - ビナフチル-2-イル] オキシ) カルボニル] アミノ] エチルアクリレート

250 mL の丸底フラスコに、50 mL の酢酸エチル中、31.7 g の BINOL および 0.08 g の Borchi (登録商標) Kat 22 を最初に入れた。次いで、18.3 g の 3-メチルチオフェニルイソシアネートを滴下し、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 80 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。これにより 49.5 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル [3 - (メチルスルファニル) フェニル] カルバメートを無色固体として得た。
30

【0170】

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、19.0 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル [3 - (メチルスルファニル) フェニル] カルバメート、0.03 g の Borchi (登録商標) Kat 22 および 0.02 g の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、5.94 g の Karenz AOI (登録商標) 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 80 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
40

【0171】

実施例 14 : 2 - { [({ 2' - [(ヘキシリカルバモイル) オキシ] - 1 , 1' - ビナフチル-2-イル } オキシ) カルボニル] アミノ } エチルメタクリレート

100 mL の丸底フラスコに、25 mL の酢酸エチル中、18.6 g の 2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル [3 - (メチルスルファニル) フェニル] カルバメート (実施例 13 参照)、0.03 g の Borchi (登録商標) Kat 22 および 0.01 g の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、6.38 g の Karenz MOI (登録商標) 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 80 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。
50

【0172】

実施例15：2-[({2'}-[{3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ}カルボニル)アミノ]エチルアクリレート

250mLの丸底フラスコに、50mLの酢酸エチル中、27.8gのBINOLおよび0.07gのBorchi(登録商標)Kat 22を最初に入れた。次いで、22.1gの2-イソシアナトフェニルフェニルスルフィド([13739-55-4])を滴下し、混合物をイソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。これにより48.9gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル[2-(フェニルスルファニル)フェニル]カルバメートを無色固体として得た。

【0173】

100mLの丸底フラスコに、25mLの酢酸エチル中、19.6gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル[2-(フェニルスルファニル)フェニル]カルバメート、0.03gのBorchi(登録商標)Kat 22および0.02gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、5.38gのKarenzAOI(登録商標)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80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0174】

実施例16：2-[({2'}-[({ヘキシリカルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル}オキシ}カルボニル)アミノ]エチルメタクリレート

100mLの丸底フラスコに、25mLの酢酸エチル中、19.2gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル[2-(フェニルスルファニル)フェニル]カルバメート(実施例15参照)、0.03gのBorchi(登録商標)Kat 22および0.01gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、5.79gのKarenzMOI(登録商標)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80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0175】

実施例17：2-[({2'}-[({1-ナフチルカルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル}オキシ}カルボニル)アミノ]エチルアクリレート

250mLの丸底フラスコに、50mLの酢酸エチル中の31.4gのBINOLおよび0.08gのBorchi(登録商標)Kat 22を最初に入れた。次いで、18.5gの1-ナフチルイソシアネートを滴下し、イソシアネート含有量が0.1%以下に低下するまで混合物を80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。これにより49.1gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル1-ナフチルカルバメートを無色固体として得た。

【0176】

100mLの丸底フラスコに、25mLの酢酸エチル中、19.0gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル[2-(フェニルスルファニル)フェニル]カルバメート、0.03gのBorchi(登録商標)Kat 22および0.02gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。次いで、5.90gのKarenzAOI(登録商標)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80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0177】

実施例18：2-[({2'}-[({1-ナフチルカルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル}オキシ}カルボニル)アミノ]エチルメタクリレート

100mLの丸底フラスコに、25mLの酢酸エチル中、18.6gの2'-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル 1 - ナフチルカルバメート(実施例 17 参照)、0 . 0 3 g の Borochi (登録商標) Kat 22 および 0 . 0 1 g の 2 , 6 -ジ - ter t - ブチル - 4 - メチルフェノールを最初に入れた。次いで、6 . 3 4 g の Karen z M O I (登録商標) 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 8 0 で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0178】

実施例 19 : ヘキサン - 1 , 6 - ディルビス(カルバモイルオキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 ' , 2 - ディルオキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビスアクリレート

250 mL の丸底フラスコに、8 0 、150 g の酢酸エチル中、37 . 2 g の BINOL を最初に入れ、次いで 0 . 0 0 5 g の Desm o r a p i d Z を入れた。10 . 7 g の量のヘキサメチレンジイソシアネート(Desmodur H、Bayer Materials Science AG からの製品、NCO 含有量 > 49 . 7 %) を激しく攪拌しながら混合し、この温度で、イソシアネート含有量が 0 . 1 % 未満に低下するまで攪拌を続けた。このようにして得られたビス(2 ' - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル) ヘキサン - 1 , 6 - ディルビスカルバメートは、酢酸エチル中 24 . 2 % の固形分含有量を有していた。

【0179】

酢酸エチル中のビス(2 ' - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル) ヘキサン - 1 , 6 - ディルビスカルバメートの上記溶液 61 . 2 g を、空気流下、8 0 で滴下された 5 . 6 g の Karen z A O I (登録商標) と混合し、イソシアネート含有量が 0 . 1 % 未満に低下するまでこの温度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。

【0180】

実施例 20 : ヘキサン - 1 , 6 - ディルビス(カルバモイルオキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 ' , 2 - ディルオキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビス(2 - メチルアクリレート)

酢酸エチル中、61 . 2 g のビス(2 ' - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル) ヘキサン - 1 , 6 - ディルビスカルバメート(実施例 19 参照) 溶液を、空気流下、8 0 で滴下した 6 . 2 g の Karen z M O I (登録商標) と混合し、イソシアネート含有量が 0 . 1 % 未満に低下するまでこの温度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。

【0181】

実施例 21 : (2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン - 1 , 6 - ディル) ビス(カルバモイルオキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 ' , 2 - ディルオキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビスアクリレート

250 mL の丸底フラスコに、8 0 で 150 g の酢酸エチル中、40 . 1 g の BINOL を最初に入れ、次いで 0 . 0 0 5 g の Desm o r a p i d Z を入れた。14 . 5 g の量のトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(Vestanat TMDI、Evonik Industries からの製品、NCO 含有量 = 40 . 0 %) を激しく攪拌しながら混合し、この温度で、イソシアネート含有量が 0 . 1 % 未満に低下するまで攪拌を続けた。このようにして得られたビス(2 ' - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル) (2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン - 1 , 6 - ディル) ビスカルバメートは、酢酸エチル中 26 . 7 % の固形分含有量を有していた。

【0182】

酢酸エチル中のビス(2 ' - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 - イル) (2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン - 1 , 6 - ディル) ビスカルバメートの 58 . 7 g の量の上記溶液を、空気流下で 8 0 で滴下し 5 . 6 g の Karen z A O I (登録商標) と混合し、イソシアネート含有量が 0 . 1 % 未満に低下するまでこの温度で攪拌した。次いで生成

10

20

30

40

50

物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。

【0183】

実施例22：(2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル)ビス(カルバモイルオキシ-1,1'-ビナフチル-2',2-ジイルオキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)

酢酸エチル中、58.7gのビス(2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル)(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溶液(実施例21参照)を、空気流下、80で滴下した6.2gのKarenz MOI(登録商標)と混合し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまでこの温度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。
10

【0184】

実施例23：2-[{[(2'-{[(3-{[(2'-{(2-(アクリロイルオキシ)エチル]カルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ}カルボニル)アミノ]メチル}-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]カルバモイル]-オキシ}-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ]カルボニル}アミノ)エチルアクリレート

250mLの丸底フラスコに、80、150gの酢酸エチル中、40.1gのBINOLを最初に入れ、次に0.005gのDesmora pid Zを入れた。15.2gの量の3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(Desmodur I、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、Bayer Material Science AGの製品、NCO含有量>37.5%)を激しく攪拌しながら混合し、この温度でイソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで攪拌を続けた。このようにして得られた2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル{3-[{[(2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ]カルボニル}アミノ]メチル}3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]カルバメートは酢酸エチル中26.9%の固形分含有量を有していた。
20

【0185】

酢酸エチル中、59.1gの2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル{3-[{[(2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ]カルボニル}アミノ]メチル}3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]カルバメートの上記溶液を、空気流下、80で滴下された5.6gのKarenz AOI(登録商標)と混合し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまでこの温度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。
30

【0186】

実施例24：2-[{[(2'-{[(3-{[(2'-{(2-(メタクリロイルオキシ)エチル]カルバモイル}オキシ)-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ}カルボニル)アミノ]メチル}-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]カルバモイル]-オキシ}-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ]カルボニル}アミノ)エチルメタクリレート)
40

酢酸エチル中、59.1gの量の2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル{3-[{[(2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-2-イル]オキシ]カルボニル}アミノ]メチル}3,5,5-トリメチルシクロヘキシル]カルバメートの溶液(実施例23参照)を、空気流下、80で滴下した6.2gのKarenz MOI(登録商標)と混合し、この温度でイソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色油状物として得た。

【0187】

実施例25：(6-ブロモ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシ)
50

カルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビスアクリレート

ガラスピーカー中で、16.0 g の 2 - ナフトール、22.5 g の 6 - プロモ - 2 - ナフトールおよび 1.5 g の CuCl(OH) * TMEDA (Tetrahedron Letters 1994 (35), 7983 - 7984 に記載されているように調製) を激しく混合し、次いで 100 度で 120 分間加熱した。得られた混合物を 200 mL の 10 % アンモニア溶液で洗浄し、200 mL の水で 2 回洗浄し、乾燥させ、クロマトグラフィーで精製した。これにより、21.2 g の 6 - プロモ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオールを得た。

【 0188 】

4.41 g の 6 - プロモ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオールを 0.015 g の Desmora pid Z および 0.01 g の 2 , 6 - デ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールと一緒に 25 mL の酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.41 g の Karenz AOI (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレーターで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【 0189 】

実施例 26 : (6 - プロモ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディル) ビス (オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビス (2 - メチルアクリレート)

4.23 g の 6 - プロモ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオール (実施例 25 に記載のように調製) を 0.015 g の Desmora pid Z および 0.01 g の 2 , 6 - デ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールと共に、25 mL の酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.59 g の Karenz MOI (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレーターで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【 0190 】

実施例 27 : (6 - シアノ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディル) ビス (オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビスアクリレート

ガラスピーカー中で、20.8 g の 2 - ナフトール、22.2 g の 6 - シアノ - 2 - ナフトールおよび 1.5 g の CuCl(OH) * TMEDA (Tetrahedron Letters 1994 (35), 7983 - 7984 に記載されているように調製) を激しく混合し、次いで 100 度で 120 分間加熱した。得られた混合物を 200 mL の 10 % アンモニア溶液で洗浄し、200 mL の水で 2 回洗浄し、乾燥させ、クロマトグラフィーで精製した。これにより、4.80 g の 6 - シアノ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオールを得た。

【 0191 】

4.10 g の 6 - シアノ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオールを、0.015 g の Desmora pid Z および 0.01 g の 2 , 6 - デ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールと共に 25 mL の酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.72 g の Karenz AOI (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバポレーターで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【 0192 】

実施例 28 : (6 - シアノ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディル) ビス (オキシカルボニルイミノエタン - 2 , 1 - ディル) ビス (2 - メチルアクリレート)

0.015 g の Desmora pid Z および 0.01 g の 2 , 6 - デ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールと共に、3.92 g の 6 - シアノ - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ディオール (実施例 27 に記載のように調製) を 25 mL の酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.90 g の Karenz MOI (登録商標) 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 80 度で攪拌した。次いで

10

20

30

40

50

生成物からロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0193】

実施例29：(6-ブロモ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビスアクリレート

ガラスピーカー中で、22.8gの6-ブロモ-2-ナフトール、15.8gの6-シアノ-2-ナフトールおよび1.4gのCuCl(OH)*TMEDA(Tetrahydrodron Letters 1994(35), 7983-7984に記載されているように調製)を激しく混合し、次いで100で120分間加熱した。得られた混合物を200mLの10%アンモニア溶液で洗浄し、200mLの水で2回洗浄し、乾燥させ、クロマトグラフィーで精製した。これにより、4.70gの6'-ブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-6-カルボニトリルを得た。

【0194】

4.54gの6'-ブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-6-カルボニトリルを、0.015gのDesmora pid Zおよび0.01gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールと共に25mLの酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.28gのKarenzAOI(登録商標)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80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0195】

実施例30：(6-ブロモ-6'-シアノ-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル)ビス(オキシカルボニルイミノエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)

4.36gの6-ブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル-6-カルボニトリル(実施例29に記載したように調製)を0.015gのDesmora pid Zおよび0.01gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールと共に、25mLの酢酸エチルの初期充填物に添加した。次いで、3.46gのKarenzMOI(登録商標)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80で攪拌した。次いで生成物からロータリーエバボレータで酢酸エチルを除去した。生成物を無色固体として得た。

【0196】

フォトポリマー配合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、0.18gのオクタン酸スズ、374.8gの-カプロラクトンおよび374.8gの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/molOH)を最初に入れ、これを120に加熱し、これを固形分含有量(不揮発成分の割合)が99.5重量%以上になるまでこの温度に維持した。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。

【0197】

ウレタンアクリレート(書込モノマー)の調製1:2-({ [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

100mLの丸底フラスコに、0.02gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、0.01gのDesmora pid Z、11.7gの3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート[28479-1-8]を最初に入れ、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8.2g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、混合物をなおも60に維持した。これに続いて冷却を行った。生成物を無色の液体として得た。

【0198】

添加剤1ビス(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル)(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

10

20

30

40

50

50 mLの丸底フラスコに、0.02 gのDesmopapid Zおよび3.6 gのVestanat TMDIを最初に入れ、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-ドデカフルオロヘプタン-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なおも60℃に維持した。これに続けて冷却を行った。生成物を無色油状物として得た。

【0199】

比較例1（書込モノマー）の調製：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）トリスアクリレート

500 mLの丸底フラスコに、酢酸エチル（Desmodur（登録商標）RFE、Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germanyからの製品）中、0.1 gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、0.05 gのジブチルズズジラウレートおよび213.07 g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%溶液を最初に入れ、これらを60℃に加熱した。続いて42.37 gの2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、イソシアネート含有量が0.1%未満に低下するまで、混合物をなおも60℃に維持した。これに続けて冷却を行い、酢酸エチルを真空中で完全に除去した。生成物を、部分的に結晶性の固体として得た。

【0200】

比較例2（書込モノマー）の調製：（4-メチルベンゼン-1,3-ジイル）ビス[カルバモイルオキシ-3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロパン-2,1-ジイル]ビスアクリレートおよび（4-メチルベンゼン-1,3-ジイル）ビス[カルバモイルオキシ-3-(ビフェニル-2-イルオキシ)プロパン-1,2-ジイル]ビスアクリレートおよび類似の異性体の混合物）：

還流冷却器および攪拌機を備えた三つ口フラスコに、430.2 gのDenacol EX 142（Nagase-Chemtex, Japan）、129.7 gのアクリル酸、1.18 gのトリフェニルホスフィン、および0.006 gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを最初に入れた。さらに、系を60℃に温度調節し、ゆっくりした空気流を流した。次いで、反応混合物を90℃で24時間攪拌する。これにより、OH価=157.8 mg KOH/gの透明な液体が得られた。21.3 gのこの中間体および5.2 gの2,4-および2,6-トルイデンジイソシアネートの混合物（Desmodur T80、Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany）を、還流冷却器および攪拌機を備えた三つ口フラスコに入れた。さらに、系を60℃に温度調節し、ゆっくりした空気流を流した。最初の発熱反応の後、生成物を60℃で24時間攪拌した。これにより、NCO=0%の透明で無色のガラス状生成物を得た。

【0201】

ホログラフィック特性を決定するための媒体の製造

実施例媒体 I

3.38 gのポリオール成分1を、2.00 gの式(I)による実施例1、2.00 gのウレタンアクリレート2、1.50 gの添加剤1、0.10 gのCGI909、0.026 gの染料1および0.35 gのN-エチルピロリドンと60℃で混合し、透明な溶液を得た。その後、30℃に冷却し、0.65 gのDesmodur（登録商標）N3900を混ぜ合わせ混合を再開した。この後最終的に、0.01 gのFormrez UL 28を混ぜ合わせ、短時間混合を再開した。次いで、得られた液体塊をガラス板上に注ぎ、その上に第2のガラス板を被せた。この試験片を室温で12時間放置して硬化させた。

【0202】

実施例媒体II～IXを、実施例媒体Iに記載のように調製した。表1に列挙したように、実施例1を、特定の列に付した実施例の同じ重量分率で置き換えた。

【0203】

比較媒体V-I

10

20

30

40

50

3.38 g のポリオール成分 1 を、 2.00 g の比較例 1 、 2.00 g のウレタンアクリレート 1 、 1.50 g の添加剤 1 、 0.10 g の C G I 909 、 0.010 g の染料 1 および 0.35 g の N - エチルピロリドンと 60 で混合し、透明な溶液を得た。その後、 30 に冷却し、 0.65 g の Desmodur (登録商標) N 3900 を混ぜ合わせ混合を再開した。この後最終的に、 0.01 g の Fomrez UL 28 を混ぜ合わせ、短時間混合を再開した。次いで、得られた液体塊をガラス板上に注ぎ、その上に第 2 のガラス板を被せた。この試験片を室温で 12 時間放置して硬化させた。

【 0204 】

比較媒体 V - II

3.38 g のポリオール成分 1 を、 2.00 g の比較例 2 、 2.00 g のウレタンアクリレート 1 、 1.50 g の添加剤 1 、 0.10 g の C G I 909 、 0.010 g の染料 1 および 0.35 g の N - エチルピロリドンと 60 で混合し、透明な溶液を得た。その後、 30 に冷却し、 0.65 g の Desmodur (登録商標) N 3900 を混ぜ合わせ混合を再開した。この後最終的に、 0.01 g の Fomrez UL 28 を混ぜ合わせ、短時間混合を再開した。次いで、得られた液体塊をガラス板上に注ぎ、その上に第 2 のガラス板を被せた。この試験片を室温で 12 時間放置して硬化させた。

【 0205 】

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

上記で記載された方法により、ホログラフィック露光されたフォトポリマーにおける屈折率変調 n の最も正確な決定を達成するために、回折効率は完全には飽和しないが 100 % に近い。回折効率 D_E は、 n とフォトポリマーの層厚さ d との積に依存する。従って、非常に高い屈折率コントラスト n を有する、ここで得られる非常に明るいホログラムは、非常に薄い層の厚さ d を有する試験片の調製を必要とする。この目的のために、選択された実施例（実施例 3 ）を連続コーティングシステムでフォトポリマーに加工した。

【 0206 】

図 3 は、使用されたコーティングシステムの概略的なセットアップを示しており、以下のコンポーネント部品を特徴とする。

【 0207 】

- 1 a, b ストック貯蔵容器
- 2 a, b 計量ユニット
- 3 a, b 真空脱気装置
- 4 a, b フィルタ
- 5 斯テイックミキサー
- 6 コーティングユニット
- 7 循環式空気乾燥機
- 8 キャリア基材
- 9 被覆層

フォトポリマー配合物を調製するために、攪拌容器中の 45.7 g のポリオール 1 を、 290.0 g の酢酸エチル、 20.0 g の実施例 1 、 60.0 g のウレタンアクリレート 1 、 60.0 g の添加剤 1 、 0.10 g の Fomrez UL 28 、 1.80 g の BY K (登録商標) 310 および 0.52 g の染料 1 と徐々に混合して、透明な溶液を得た。この混合物を、コーティングシステムのストック貯蔵容器 1 a に導入した。第 2 ストック貯蔵容器 1 b には、 3.0 g の C G I 909 、 8.87 g の Desmodur N 3900 および 2.22 g の酢酸ブチルの別々に調製した透明な混合物を充填した。次いで、 2 つの成分を、計量ユニット 2 a および 2 b によって、 16.3 : 1 (ストック貯蔵容器 1 a : 1 b) の比でそれぞれ脱気用の真空脱気装置 3 a および 3 b に供給した。ここから、それらはそれぞれフィルタ 4 a および 4 b を通過してステイックミキサー 5 に送られ、そこで成分が混合されてフォトポリマー配合物が得られた。次いで、得られた液体材料を暗所でコーティングユニット 6 に送った。

【 0208 】

10

20

30

40

50

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スロットダイであった。しかし、これに代えて、ドクターブレードシステムまたはローラー塗布システムを使用することもできる。コーティングユニット6を用いて、フォトポリマー配合物を、処理温度20度で、厚さ36μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの形態のキャリア基材8上に塗布し、空気循環乾燥機7にて、架橋温度80度にて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、カバー層9として厚さ40μmのポリエチレンフィルムが設けられ、巻き取られた。

【0209】

フィルムで達成された層の厚さは6μm～8μmであった。

【0210】

ホログラフィックテスト：

記載されたようにして得られた媒体は、上記の方法で図1による測定装置を使用することによってホログラフィック特性について試験された。36mJ/cm²の固定照射量でのnについて、以下の測定値が得られた：

【表1】

実施例媒体	式(I)による実施例	Δn
I	1	0.043
II	3	0.050
III	4	0.051
IV	6	0.050
V	7	0.040
VI	8	0.040
VII	19	0.038
VIII	20	0.037
IX	22	0.038
X	3	0.060

10

20

30

表1:選択例のホログラフィック評価

【表2】

比較媒体	Δn
V-I	0.035
V-II	0.035

40

表2:選択された比較媒体のホログラフィック評価

【0211】

実施例媒体I～IXに見出された値は、フォトポリマー配合物に使用される本発明の式(I)の化合物が、非常に高い屈折率変調nを有するホログラフィック媒体において非常に有用であることを示す。比較媒体V-1およびV-2は、本発明に従う式(I)のいずれの化合物も含まず、ホログラフィック媒体においてより低いn値を有する。実施例媒体Xは、本発明に従って使用された式(I)の化合物が非常に高い屈折率変調nを有することを示している。

50

【図面の簡単な説明】

【0212】

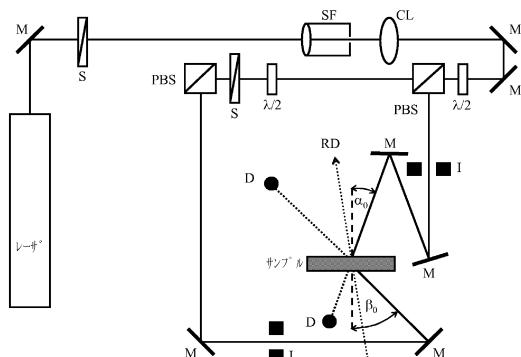
【図1】図1は、 $\lambda = 633\text{ nm}$ (He-Neレーザ)のホログラフィックメディアスター(HMT)の幾何学的形状を示す：M=ミラー、S=シャッタ、SF=空間フィルタ、CL=コリメータレンズ、 $\lambda/2$ = $\lambda/2$ プレート、PBS=偏光感受性ビームスプリッタ、D=検出器、I=虹彩絞り、 $\beta_0 = -21.8^\circ$ 、 $\beta_0 = 41.8^\circ$ はサンプルの外側(媒体の外側)で測定されたコヒーレントビームの入射角である。RD=ターンテーブルの参照方向。

【図2】図2は、角度離調 $\Delta\Omega$ に対して実線でプロットされた測定された透過出力 P_T (右側のy軸)を示す。測定された回折効率 η (左側のy軸)は角度離調 $\Delta\Omega$ (検出器の有限のサイズによって許容される範囲)に対して黒塗り円として描かれ、Kogelnik理論へのフィッティングは破線である(左側のy軸)。

【図3】図3は、使用されたコーティングシステムの概略的なセットアップを示しており、以下のコンポーネント部品を特徴とする。1a、b:ストック貯蔵容器、2a、b:計量ユニット、3a、b:真空脱気装置、4a、b: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:循環式空気乾燥機、8:キャリア基材、9:被覆層。

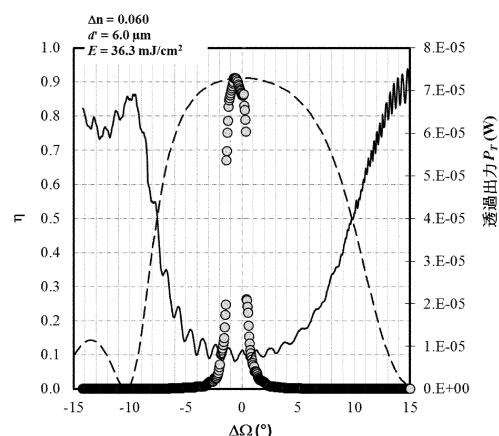
【図1】

Figure 1:



【図2】

Figure 2:



【図3】

Figure 3:

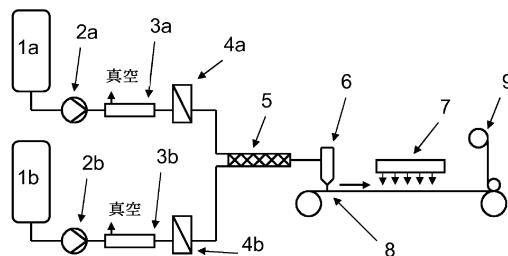


Figure 3: 使用された連続フィルムコーティングシステム(ロール・ツー・ロール法として)の概略的構成

フロントページの続き

(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 100183519
弁理士 櫻田 芳恵
(74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐
(74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 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 ロール, トーマス
 ドイツ国、5 1 3 8 1 · レーバークーゼン、ノイエンカンプ・ 6 0
(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・シュトラーセ・ 1
(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
(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 - ブッシュホーフェン、アルメンデ・ 8
(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、テンペルホーファー・シュトラーセ・ 1 6

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開2 0 1 3 - 0 1 4 5 3 3 (J P , A)
 欧州特許出願公開第0 2 3 5 4 8 4 5 (E P , A 1)
 国際公開第2 0 1 0 / 0 9 5 4 7 5 (WO , A 1)
 Lee, Yong-Kyung; Onimura, Kenjiro; Tsutsumi, Hiromori; Oishi, Tsutomu, Synthesis of novel chiral polymethacrylate bearing urethane and 1,1'-binaphthalene moieties and its chiral recognition ability, Polymer Journal (Tokyo, Japan), 2 0 0 1 年, 33(5), 411-418

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 07C 271/48
C 07C 271/56
C 07C 271/58
C 07C 323/37
G 03H 1/02
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)