



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118742960 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380022999.7

(22) 申请日 2023.02.15

(30) 优先权数据

22157769.5 2022.02.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/053806 2023.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/156484 DE 2023.08.24

(71) 申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 L·诺尔特 T·罗勒 C·马内克

R·梅森海默 F-K·布鲁德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

G11B 7/24044 (2006.01)

G11B 7/245 (2006.01)

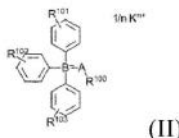
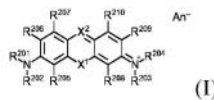
权利要求书4页 说明书31页 附图2页

(54) 发明名称

可见光谱范围内的热稳定光聚合物的光聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及光聚合物组合物,其包含a) 基质聚合物,b) 书写单体,c) 至少一种光引发剂体系,d) 任选地,至少一种非光聚合组分,e) 任选地,催化剂、自由基稳定剂、溶剂、添加剂和其它助剂和/或添加剂,其中所述至少一种光引发剂体系c) 由至少一种染料和至少一种共引发剂组成,其中所述染料的至少一种具有根据式(II)的结构(I),并且其中所述至少一种共引发剂具有在乙腈中相对于饱和甘汞电极(SCE)的1.16V至1.37V的计算氧化电位(E),该计算氧化电位根据以下公式(1)通过在溶剂乙腈中根据PCM方法进行溶剂场校正的情况下在进行几何优化之后对共引发剂,特别是三芳基烷基硼酸盐的基态和氧化态在298K下的吉布斯能量进行量子力学计算确定,该几何优化由通过AMI力场的构象异构体能量最小化和然后基于先前确定的分子几何坐标进行从头构象异构体能量计算构成



$$E_{\text{氧化}}^{\text{计算}} \quad \text{E)}$$

$$E_{\text{氧化}}^{\text{计算}} = -\frac{(G_{298} - G_{298}(\text{氧化}))}{23.061 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{V}}} + 4.14 \text{ V} \quad (1)$$

1. 光聚合物组合物,其包含

a) 基质聚合物,

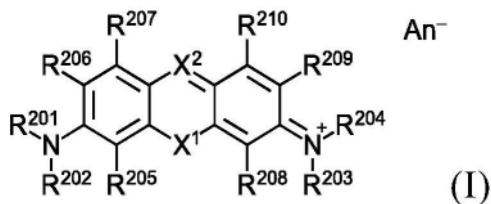
b) 书写单体,

c) 至少一种光引发剂体系,

d) 任选地,至少一种非光聚合组分,

e) 任选地,催化剂、自由基稳定剂、溶剂、添加剂和其它助剂和/或添加剂,

其中所述至少一种光引发剂体系c)由至少一种染料和至少一种共引发剂组成,其中所述染料的至少一种具有根据式(I)的结构



其中

X^1 代表O、S、N- R^{211} 或 $CR^{211a}R^{211b}$,优选O、S或 $CR^{211a}R^{211b}$,非常特别优选O或S,

R^{211} 代表氢、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_4 至 C_7 环烷基、 C_7 至 C_{16} 芳烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基或杂环基,

R^{211a} 和 R^{211b} 相同,并代表甲基、乙基或一起代表 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

X^2 代表N或 $C-R^{212}$,

R^{212} 代表氢、氰基、 C_1 至 C_4 烷基、 C_4 至 C_7 环烷基、任选地被 C_1 至 C_4 烷氧基羰基或 $NR^{213}R^{214}$ 取代的 C_6 至 C_{10} 芳基、或杂环基,

R^{201} 至 R^{204} 、 R^{213} 和 R^{214} 彼此独立地代表氢、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_4 至 C_7 环烷基、 C_7 至 C_{16} 芳烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基或杂环基,或

$NR^{201}R^{202}$ 、 $NR^{203}R^{204}$ 和 $NR^{213}R^{214}$ 彼此独立地代表通过N连接的五元或六元饱和环,其可以另外含有N或O和/或可以被非离子基团取代,或

R^{201} 至 R^{204} 、 R^{213} 和 R^{214} 彼此独立地和与N原子相邻的苯环中的C原子形成二元或三元桥,其可以含有O或N和/或可以被非离子基团取代,

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地代表氢、卤素或 C_1 至 C_4 烷基,并且

An^- 代表选自卤素离子、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、六氟锑酸根、四芳基硼酸根、三芳基烷基硼酸根、硝酸根、氰根、甲苯磺酸根、三氟甲基磺酸根、双(三氟甲基)磺酰亚氨根、叠氮根、甲基磺酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、硫酸根、硫酸氢根、任意取代的羧酸根、任意取代的有机单磺酸根或二磺酸根、或任意取代的有机单羧酸根或二羧酸根的阴离子,

并且所述至少一种共引发剂具有在乙腈中相对于饱和甘汞电极(SCE)的1.16V至1.37V的计算氧化电位 $E_{氧化}^{计算}$,该计算氧化电位根据以下公式(1)通过在溶剂乙腈中根据PCM方法进行溶剂场校正的情况下在进行几何优化之后对共引发剂,特别是三芳基烷基硼酸盐的基态和氧化态在298K下的吉布斯能量进行量子力学计算确定,该几何优化由通过AM1力场的构象异构体能量最小化和然后基于先前确定的分子几何坐标进行从头构象异构体能量计算构成

$$E_{\text{氧化}}^{\text{计算}} = -\frac{(G_{298} - G_{298}^{\text{(氧化)}})}{23.061 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}\cdot\text{V}}} + 4.14 \text{ V} \quad (1)$$

2. 根据权利要求1所述的光聚合物组合物,其中所述至少一种根据式(I)结构的染料具有下列基团:

X^1 代表O、S或 NR^{211} ,优选O或S,

X^2 代表N,

R^{211} 代表氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

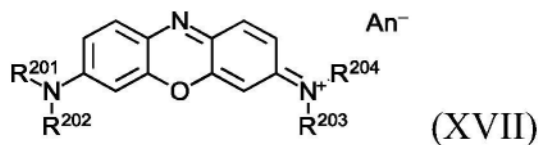
R^{201} 至 R^{204} 彼此独立地代表氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰甲基、氰乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,或

$\text{NR}^{201}\text{R}^{202}$ 、 $\text{NR}^{203}\text{R}^{204}$ 和 $\text{NR}^{213}\text{R}^{214}$ 彼此独立地代表吡咯烷基、哌啶基、吗啉基或N-甲基哌嗪基,

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 代表氢,或在每种情况下基团 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 之一和/或基团 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 之一代表甲基,或

R^{201} ; R^{205} 、 R^{202} ; R^{206} 、 R^{203} ; R^{208} 和 R^{204} ; R^{209} 彼此独立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$ 桥,其可携带最多三个甲基。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物,其中所述至少一种染料具有式(XVII)的结构,

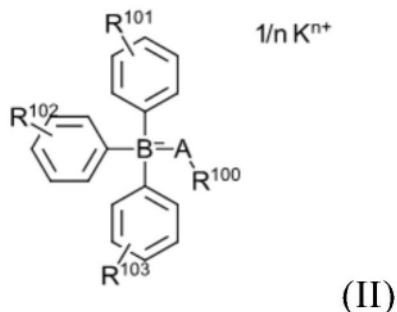


其中 R^{201} 至 R^{204} 彼此独立地代表氢、甲基、乙基、丙基或丁基。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物,其中所述至少一种存在的根据式(I)或式(XVII)的染料具有有机取代的磺酸根作为阴离子(An^-)。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物,其中所述至少一种共引发剂是三芳基烷基硼酸盐。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物,其中所述至少一种共引发剂包含式(II)的三芳基烷基硼酸盐,



其中

A代表亚甲基或任选与 R^{100} 形成最多10元环的任意取代的次甲基,

R^{100} 代表任选被羟基和/或烷氧基和/或酰氧基和/或卤素取代的 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 烯基、 C_3 至 C_{20} 炔基、 C_5 至 C_7 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基,

R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地各自代表最多五个彼此独立选自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_3 至 C_5 烯基、 C_3 至 C_5 炔基、 C_5 至 C_7 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基、卤素、氰基、三氟甲基、三氯甲基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲硫基、三氯甲硫基、 C_1 至 C_4 烷氧基、三氟甲氧基、三氯甲氧基、 C_1 至 C_4 烷硫基、硫基、二氟甲氧基、二氟甲硫基、羧基、羰基、2-、3-或4-吡啶基或任意取代的芳基或氢的基团， K^+ 代表基于氮、磷、氧、硫和/或碘的任意取代的价数为 n 的有机阳离子，并且 n 代表1、2或3。

7. 根据权利要求6所述的光聚合物组合物，其中所述至少一种式(II)的共引发剂具有下列基团：

R^{100} 代表 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{12} 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基，且

R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地各自代表一至两个选自 C_1 至 C_4 烷基、卤素、氰基、三氟甲基、 C_1 至 C_4 烷氧基或任意取代的芳基和氢的基团。

8. 根据权利要求6或7所述的光聚合物组合物，其中

R^{100} 代表 C_3 至 C_{12} 烷基，且

R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地各自代表一至两个在间位或对位中选自 C_1 至 C_4 烷基和卤素取代基的基团。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物，其中三芳基烷基硼酸盐的有机阳离子 K^+ 为基于氮或磷的一价或二价阳离子，优选基于氮的一价或二价阳离子，特别优选一价铵阳离子。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物，其中所述至少一种共引发剂具有在乙腈中1.20V vs. SCE至1.36V vs. SCE的氧化电位，优选在乙腈中1.25V vs. SCE至1.35V vs. SCE的氧化电位，更优选在乙腈中1.28V vs. SCE至1.34V vs. SCE的氧化电位。

11. 层结构，其至少包括以下层：

A. 基底层A，其任选是另一层结构的一部分，

B. 由前述权利要求中任一项所述的光聚合物组合物形成的光聚合物层B，以及

C. 覆盖层C，其任选是另一层结构的一部分。

12. 层结构，其至少包括以下层：

A. 基底层A，其任选是另一层结构的一部分，

B'. 固化的光聚合物层B'，其由根据权利要求1至10中任一项所述的光聚合物组合物通过光固化制成，以及

C. 覆盖层C，其任选是另一层结构的一部分。

13. 全息介质，其包含根据权利要求1-10中任一项所述的光聚合物组合物。

14. 根据权利要求13所述的全息介质，其通过曝光转换成全息图，其中所述全息图选自反射、透射、同轴、离轴、全孔径、传输、白光透射、Denisyuk、离轴反射或侧光全息图和全息立体图，优选反射、透射或侧光全息图或其中至少两种的组合，同样可以将这些全息图类型的组合或多个相同类型的全息图的组合彼此独立地联合在全息介质的同一体积中(多路复用)。

15. 光学显示器，其包括根据权利要求13或14所述的全息介质。

16. 根据权利要求13或14所述的全息介质用于生产芯片卡、身份证件、3D图像、产品保护标签、标签、钞票或全息光学元件，特别是用于光学显示器的全息光学元件，或在用于实

现选自眼动追踪、传感、激光雷达、增强现实、头戴式显示器和虚拟现实应用,特别是在近红外范围内的虚拟现实应用以及其中至少两种的组合的方法的介质中的用途。

17. 根据权利要求1至10中任一项所述的光聚合物组合物用于生产全息介质的用途。

可见光谱范围内的热稳定光聚合物的光聚合物组合物

[0001] 本发明涉及使用所选的共引发剂,特别是三芳基烷基硼酸盐作为具有所选的氧化电位的共引发剂的光聚合物组合物,以及由其制成的全息介质和全息图。本发明还涉及生产特定共引发剂的方法以及通过该方法可获得的共引发剂,此外还涉及通过使用包含特定共引发剂的特定光聚合物组合物来生产全息介质的方法,以及可通过使用根据本发明的光聚合物组合物获得的全息介质。此外,本发明涉及层结构,其包含根据本发明的全息介质以及同样特定的适合作为共引发剂的三芳基烷基硼酸盐。另外,还介绍了用于计算特定共引发剂的在乙腈中相对于饱和甘汞电极的氧化电位的方法。

[0002] 包含三芳基烷基硼酸盐的一般形式的光聚合物组合物在现有技术中是已知的。例如,在WO 2008/125229中描述了光聚合物组合物和可由此获得的光聚合物,其包含聚氨酯基质聚合物、一种或多种基于丙烯酸酯的书写单体以及包含共引发剂和染料的光引发剂。在光聚合物的应用中,全息曝光产生的折射率调制 Δn 起着决定性的作用。在全息曝光中,信号光束和参考光束的干涉场(在最简单的情况下是两个平面波)通过干涉场中高强度位置处的书写单体(例如高折射率丙烯酸酯)的局部光聚合映射到折射率光栅中。光聚合物(全息图)中的折射率光栅包含信号光束的所有信息。通过仅用参考光束照射全息图,此时可以再次重建信号。这样重建的信号相对于照射的参考光的强度称为衍射效率,以下简称DE,如Diffraction Efficiency。

[0003] 在由两个平面波叠加而成的全息图的最简单的情况下,DE由重建时衍射的光的强度与非衍射光和衍射光的强度总和的商得出。DE越高,全息图在参考光的光量(其对于使具有预定亮度的信号可视而言必要)方面的效率就越高。

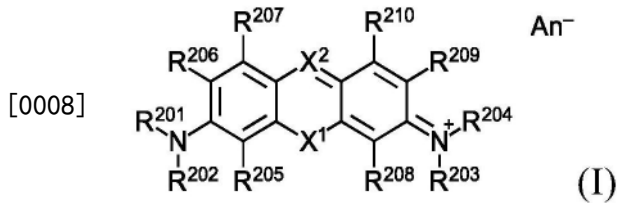
[0004] 为了可以实现全息图的尽可能高的 Δn 和尽可能高的DE,原则上应选择光聚合物组合物的基质聚合物和书写单体,以使得它们的折射率存在尽可能大的差异。实现这一点的一种可能性是使用折射率尽可能低的基质聚合物和折射率尽可能高的书写单体。合适的低折射率基质聚合物例如是可通过多元醇组分与多异氰酸酯组分反应获得的聚氨酯。

[0005] 然而,除了高DE和 Δn 值之外,对于由光聚合物组合物制成的全息介质而言,成品介质中的基质聚合物高度交联也非常重要。当交联度太低时,介质没有足够的稳定性。这会导致写入介质的全息图质量显著下降,并随着时间而发生变化,这是不希望的。在最坏的情况下,全息图甚至可能随后被破坏。

[0006] 此外,特别是对于大规模使用由光聚合物组合物制成的全息介质而言非常重要是,含有光聚合物组合物的光聚合物膜具有大的加工窗口,并且可以在不损失折射率调制的情况下进行曝光。在此特别地,选择合适的光引发剂对于光聚合物的性质具有决定性的重要性。

[0007] 非常适用于本文开头所述类型的光聚合物膜的光引发剂可以由II型光引发剂组成。在这些II型光引发剂中,作为共引发剂的三芳基烷基硼酸盐可以与例如合适的敏化剂(例如阳离子、阴离子或中性染料)组合作为光引发体系(PIS),从而可以通过UV、可见光或近红外光触发合适单体的自由基光聚合。现有技术中广泛描述了此类PIS的生产,并且作为共引发剂的所选的四烷基铵三芳基烷基硼酸盐和染料是市售的。此外,此类PIS已用于光聚

合物和全息介质中,并且已描述了它们的优点。例如,EP 2638544描述了阳离子染料,例如式(I)的染料



[0009] 其可以与三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸根阴离子一起可用作光固化材料的PIS。此外,EP 3058423描述了多种三芳基烷基硼酸盐的选项,其与式(I)的染料组合时适用于光聚合物。选择范围从具有富电子芳基的阴离子,例如三(4-叔丁基苯基)己基硼酸根阴离子,到具有非常缺电子芳基的阴离子,例如三(4-三氟甲基苯基)己基硼酸根阴离子。然而,在所有这些PIS,例如在EP 3058423中描述的那些染料-共引发剂组合和包含染料和三芳基烷基硼酸盐的光聚合物组合物中,没有注意到配方在未曝光状态下的热稳定性。事实上,EP 3058423中公开的许多光聚合物组合物在未曝光状态下都没有足够的热稳定性。这意味着在特定热负荷下,例如在140°C下储存30分钟(这对于全息光学产品的生成可能是必要的)时,光聚合物膜中会发生不希望的副反应,其显著降低或甚至完全阻止曝光期间发生的光反应的实现,因此显著降低了要写入的全息图的品质或使得无法形成全息图。因此,迄今的光聚合物膜在曝光前无法进行必要程度的热处理。然而,这对需要在高温下处理未曝光的光聚合物膜的特定应用是有害的。

[0010] 因此,本发明的目的是提供光聚合物组合物,其使得能够在增加的热负荷下处理未曝光的光聚合物膜并满足尽可能的,或更好是所有上述要求。此外,本发明的目的是提供光聚合物组合物,其提高未曝光状态下光聚合物膜的热稳定性。优选地,曝光过程中的其它性质(例如漂白性或灵敏度)不应受到不利影响。该技术问题已由权利要求1及其从属权利要求的主题解决。

[0011] 本发明的第一主题是光聚合物组合物,其包含:

[0012] a) 基质聚合物,

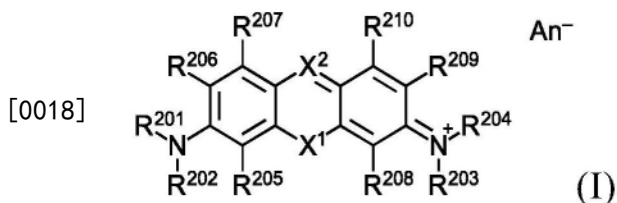
[0013] b) 书写单体,

[0014] c) 至少一种光引发剂体系,

[0015] d) 任选地,至少一种非光聚合组分,

[0016] e) 任选地,催化剂、自由基稳定剂、溶剂、添加剂和其它助剂和/或添加剂,

[0017] 其中所述至少一种光引发剂体系c)由至少一种染料和至少一种共引发剂组成,其中所述染料的至少一种具有根据式(I)的结构



[0019] 其中

[0020] X¹代表O、S、N-R²¹¹或CR^{211a}R^{211b},优选O、S或CR^{211a}R^{211b},非常特别优选O或S,

[0021] R²¹¹代表氢、C₁至C₁₆烷基、C₄至C₇环烷基、C₇至C₁₆芳烷基、C₆至C₁₀芳基或杂环基,

[0022] R^{211a} 和 R^{211b} 相同,并代表甲基、乙基或一起代表 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

[0023] X^2 代表N或C- R^{212} ,

[0024] R^{212} 代表氢、氰基、 C_1 至 C_4 烷基、 C_4 至 C_7 环烷基、任选地被 C_1 至 C_4 烷氧基羰基或 $NR^{213}R^{214}$ 取代的 C_6 至 C_{10} 芳基、或杂环基,

[0025] R^{201} 至 R^{204} 、 R^{213} 和 R^{214} 彼此独立地代表氢、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_4 至 C_7 环烷基、 C_7 至 C_{16} 芳烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基或杂环基,或

[0026] $NR^{201}R^{202}$ 、 $NR^{203}R^{204}$ 和 $NR^{213}R^{214}$ 彼此独立地代表通过N连接的五元或六元饱和环,其可以另外含有N或O和/或可以被非离子基团取代,或

[0027] R^{201} 至 R^{204} 、 R^{213} 和 R^{214} 彼此独立地和与N原子相邻的苯环中的C原子形成二元或三元桥,其可以含有O或N和/或可以被非离子基团取代,

[0028] R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地代表氢、卤素或 C_1 至 C_4 烷基,

[0029] An^- 代表选自卤素离子、氰根、硝酸根、叠氮根、高氯酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、任意取代的磷酸根、任意取代的膦酸根、任意取代的磺酰亚氨根例如双(三氟甲基)磺酰亚氨根、任意取代的有机硼酸根例如四氟硼酸根、四芳基硼酸根、三芳基烷基硼酸根或氰基三芳基硼酸根、任意取代的烷基或烯基硫酸根、任意取代的单或二磺酸根例如甲基磺酸根、对甲苯磺酸根、三氟甲基磺酸根或磺基琥珀酸根、或任意取代的有机单或二羧酸根的阴离子,

[0030] 并且所述至少一种共引发剂具有在乙腈中相对于饱和甘汞电极(SCE)的1.16V至1.37V的计算氧化电位 $E_{氧化}^{计算}$,该计算氧化电位根据以下公式(1)通过在溶剂乙腈中根据PCM方法进行溶剂场校正的情况下在进行几何优化之后对共引发剂,特别是三芳基烷基硼酸盐的基态和氧化态在298K下的吉布斯能量进行量子力学计算确定,该几何优化由通过AM1力场的构象异构体能量最小化和然后基于先前确定的分子几何坐标进行从头构象异构体能量计算构成

$$[0031] \quad E_{氧化}^{计算} = -\frac{(G_{298} - G_{298}(\text{氧化}))}{23.061 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}\cdot\text{V}}} + 4.14 \text{ V} \quad (1).$$

[0032] 基质聚合物a)可以是本领域技术人员为根据本发明的光聚合物组合物选择的各种基质聚合物a)。光聚合物组合物的合适基质聚合物a)可以特别地交联,并且特别优选地是三维交联的。

[0033] 优选地,基质聚合物a)为聚氨酯,其中聚氨酯尤其可以通过使至少一种多异氰酸酯组分aI)与至少一种异氰酸酯反应性组分aII)反应而获得。

[0034] 多异氰酸酯组分aI)优选包含至少一种具有至少两个NCO基团的有机化合物。这些有机化合物尤其可以是单体二异氰酸酯和三异氰酸酯、多异氰酸酯和/或NCO官能预聚物。多异氰酸酯组分aI)还可以包含或由单体二异氰酸酯和三异氰酸酯、多异氰酸酯和/或NCO官能预聚物的混合物组成。

[0035] 可用的单体二异氰酸酯和三异氰酸酯包括本领域技术人员本身熟知的所有化合物或其混合物。这些化合物可具有芳族、芳脂族、脂族或脂环族结构。所述单体二异氰酸酯

和三异氰酸酯还可包含少量的单异氰酸酯,即具有一个NCO基团的有机化合物。

[0036] 合适的单体二异氰酸酯和三异氰酸酯的实例是丁烷1,4-二异氰酸酯、戊烷1,5-二异氰酸酯、己烷1,6-二异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯,HDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷和/或双(2',4'-异氰酸根合环己基)甲烷和/或其具有任意异构体含量的混合物、环己烷1,4-二异氰酸酯、异构双(异氰酸根合甲基)环己烷、2,4-和/或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷(六氢甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯,H₆-TDI)、苯基-1,4-二异氰酸酯、甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、二苯基甲烷-2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)和/或类似的1,4-异构体或上述化合物的任意混合物。

[0037] 合适的多异氰酸酯为具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、酰胺、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪二酮结构的化合物,其可由前述二异氰酸酯或三异氰酸酯获得。更优选地,所述多异氰酸酯为低聚的脂族和/或脂环族二异氰酸酯或三异氰酸酯,其中尤其可以使用上述脂族和/或脂环族二异氰酸酯或三异氰酸酯。

[0038] 非常特别优选具有异氰脲酸酯、脲二酮和/或亚氨基噁二嗪二酮结构的多异氰酸酯和基于HDI的缩二脲或其混合物。

[0039] 合适的预聚物含有氨基甲酸酯基团和/或脲基团,以及任选地如上所述通过NCO基团改性形成的其它结构。这种预聚物例如可通过上述单体二异氰酸酯和三异氰酸酯和/或多异氰酸酯aII1)与异氰酸酯反应性化合物aIII1)的反应获得。

[0040] 醇、氨基或巯基化合物,优选醇可用作异氰酸酯反应性化合物aIII1)。这些尤其可以是多元醇。非常优选地,所用的异氰酸酯反应性化合物aIII1)可以是聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚(甲基)丙烯酸酯多元醇和/或聚氨酯多元醇。

[0041] 合适的聚酯多元醇例如是线性聚酯二醇或支化聚酯多元醇,它们可以通过已知方式使脂族、脂环族或芳族二元或多元羧酸或其酸酐与OH官能度 ≥ 2 的多元醇反应而获得。合适的二元或多元羧酸的实例是多元羧酸,例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或偏苯三酸,以及酸酐,例如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐或琥珀酸酐,或它们彼此的任意混合物。聚酯多元醇也可以基于天然原料,例如蓖麻油。同样,聚酯多元醇可以基于内酯的均聚物或共聚物,其优选通过将内酯或内酯混合物(例如丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯)加成到例如如下所述类型的羟基官能化合物(例如OH官能度 ≥ 2 的多元醇)上而获得。

[0042] 合适的醇的实例是所有多元醇,例如C₂-C₁₂二醇、异构环己二醇、甘油或它们彼此的任意混合物。

[0043] 合适的聚碳酸酯多元醇可以以本身已知的方式通过有机碳酸酯或光气与二醇或二醇混合物的反应获得。

[0044] 合适的有机碳酸酯是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二苯酯。

[0045] 合适的二醇或混合物包括在聚酯链段中本身提到的OH官能度 ≥ 2 的多元醇,优选丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和/或3-甲基戊二醇。聚酯多元醇也可以转化为聚碳酸酯多元醇。

[0046] 合适的聚醚多元醇是环状醚与OH或NH官能起始剂分子的任选嵌段式结构的加聚产物。

[0047] 合适的环状醚例如为氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇及其任意混合物。

[0048] 所用的起始剂可以是聚酯多元醇中本身提到的OH官能度 ≥ 2 的多元醇,以及伯胺或仲胺和氨基醇。

[0049] 优选的聚醚多元醇是上述类型的仅基于环氧丙烷的那些、或基于环氧丙烷与其它1-环氧烷的无规或嵌段共聚物。特别优选的是环氧丙烷均聚物以及具有氧亚乙基、氧亚丙基和/或氧亚丁基单元的统计或嵌段共聚物,其中氧亚丙基单元相对于所有氧亚乙基、氧亚丙基和氧亚丁基单元总量的比例为至少20重量%,优选至少45重量%。氧亚丙基和氧亚丁基在此包括所有各自的线性和支化C₃和C₄异构体。

[0050] 此外,作为多官能异氰酸酯反应性化合物的多元醇组分aII1)的合适成分还有低分子量(即分子量 $\leq 500\text{g/mol}$)的短链(即含有2至20个碳原子)的脂族、芳脂族或脂环族二官能、三官能或多官能醇。

[0051] 除了上述化合物外,这些化合物还可以是例如新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置异构的二乙基辛二醇、环己二醇、环己烷-1,4-二甲醇、己烷-1,6-二醇、环己烷-1,2-和-1,4-二醇、氢化双酚A、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或2,2-二甲基-3-羟基丙酸、2,2-二甲基-3-羟基丙基酯。合适的三醇的实例是三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷或甘油。合适的更高官能醇是二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇或山梨醇。

[0052] 特别优选的是,多元醇组分是双官能聚醚、聚酯或聚醚-聚酯嵌段共聚酯或具有伯OH官能团的聚醚-聚酯嵌段共聚物。

[0053] 同样可以使用胺作为异氰酸酯反应性化合物aIII1)。合适的胺的实例是乙二胺、丙二胺、二氨基环己烷、4,4'-二环己基甲烷二胺、异佛尔酮二胺(IPDA)、双官能多胺,例如Jeffamines[®]、胺封端的聚合物,特别是数均摩尔质量 $\leq 10000\text{g/mol}$ 的聚合物。也可以使用上述胺的混合物。

[0054] 同样可以使用氨基醇作为异氰酸酯反应性化合物aIII1)。合适的氨基醇的实例是异构氨基乙醇、异构氨基丙醇、异构氨基丁醇和异构氨基己醇或其任意混合物。

[0055] 所有上述异氰酸酯反应性化合物aIII1)可以彼此任意混合。

[0056] 还优选的是,异氰酸酯反应性化合物aIII1)的数均摩尔质量为 ≥ 200 且 $\leq 10000\text{g/mol}$,更优选 ≥ 500 且 $\leq 8000\text{g/mol}$,非常特别优选 ≥ 800 且 $\leq 5000\text{g/mol}$ 。多元醇的OH官能度优选为1.5至6.0,特别优选1.8至4.0。

[0057] 多异氰酸酯组分aI)的预聚物的游离单体二异氰酸酯和三异氰酸酯的残留含量可以特别是 < 1 重量%,特别优选 < 0.5 重量%,非常特别优选 < 0.3 重量%。

[0058] 任选地,多异氰酸酯组分aI)也可以全部或部分地含有有机化合物,其NCO基团已全部或部分地与涂料技术中已知的封闭剂反应。封闭剂的实例是醇、内酰胺、脲、丙二酸酯、吡唑和胺,例如丁酮脲、二异丙胺、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺或其混合物。

[0059] 特别优选的是,多异氰酸酯组分aI)包含具有脂族键合NCO基团的化合物,其中脂族键合NCO基团应理解为与伯C原子键合的那些基团。异氰酸酯反应性组分aII)优选包含至

少一种有机化合物,该有机化合物平均具有至少1.5,优选2至3个异氰酸酯反应性基团。在本发明的上下文中,异氰酸酯反应性基团优选被认为是羟基、氨基或巯基。

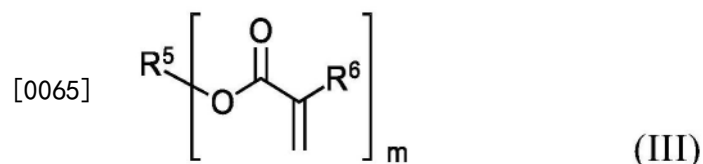
[0060] 异氰酸酯反应性组分可以特别地包含数均具有至少1.5个,优选2至3个异氰酸酯反应性基团的化合物。

[0061] 组分aII)的合适的多官能、异氰酸酯反应性化合物为例如上述化合物aIII)。

[0062] 在另一优选实施方案中规定,催化聚氨酯形成的物质选自锡基有机化合物,或是基于铁(II)、铁(III)、镓(III)、铋(III)、钒(III)、钒(IV)、铀(III)、锡(II)、锌(II)、锆(IV)且具有合适单齿或双齿配体的配合物。

[0063] 书写单体b)可以是本领域技术人员为根据本发明的光聚合物组合物选择的各种书写单体。优选地,书写单体b)包含或由至少一种单官能和/或多官能书写单体组成。进一步优选地,书写单体b)可以包含或由至少一种单官能和/或多官能(甲基)丙烯酸酯书写单体组成。非常特别优选地,书写单体可以包含或由至少一种单官能和/或多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯组成。

[0064] 合适的丙烯酸酯书写单体特别是通式(III)的化合物



[0066] 其中 $m \geq 1$ 且 $m \leq 4$,且 R^5 为未取代或任选被杂原子取代的线性、支化、环状或杂环有机基团和/或 R^6 为氢、未取代或任选被杂原子取代的线性、支化、环状或杂环有机基团。更优选地, R^6 为氢或甲基和/或 R^5 为未取代或任选被杂原子取代的线性、支化、环状或杂环有机基团。

[0067] 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯在本文中分别指丙烯酸和甲基丙烯酸的酯。可优选使用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例是丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸苯硫基乙酯、甲基丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸2-萘酯、甲基丙烯酸2-萘酯、1,4-双(2-硫萘基)-2-丁基丙烯酸酯、1,4-双(2-硫萘基)-2-丁基甲基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯及其乙氧基化类似物或N-唑基丙烯酸酯。

[0068] 在本文中,氨基甲酸酯丙烯酸酯理解为是指具有至少一个丙烯酸酯基团和至少一个氨基甲酸酯键的化合物。此类化合物可以通过例如羟基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与异氰酸酯官能化合物反应而获得。

[0069] 可用于此的异氰酸酯官能化合物的实例是单异氰酸酯以及在aI)中所述的单体二异氰酸酯、三异氰酸酯和/或多异氰酸酯。合适的单异氰酸酯的实例是苯基异氰酸酯、异构的甲硫基苯基异氰酸酯。上面提到了二异氰酸酯、三异氰酸酯或多异氰酸酯,以及三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯和三(对异氰酸根合苯基)硫代磷酸酯或其具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮结构的衍生物及其混合物。这里优选芳族二异氰酸酯、三异氰酸酯或多异氰酸酯。

[0070] 用于制备氨基甲酸酯丙烯酸酯的羟基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯例如为以下化合物:2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)

丙烯酸酯、聚环氧烷单(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯,例如 Tone[®] M100(Dow, Schwalbach, DE)、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羟基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯、多元醇的羟基官能单丙烯酸酯、二丙烯酸酯或四丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇或其工业混合物。优选丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸-4-羟丁酯和聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯。

[0071] 同样可以使用本身已知的含羟基的环氧(甲基)丙烯酸酯(OH含量为20至300mgKOH/g)或含羟基的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(OH含量为20至300mgKOH/g)或丙烯酸化聚丙烯酸酯(OH含量为20至300mgKOH/g)以及它们彼此的混合物、与含羟基的不饱和聚酯的混合物、以及与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物、或含羟基的不饱和聚酯与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0072] 优选地,氨基甲酸酯丙烯酸酯尤其可通过三(对异氰酸根合苯基)硫代磷酸酯和/或间甲硫基苯基异氰酸酯与醇官能丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯和/或(甲基)丙烯酸羟丁基酯)或丙烯酸2-异氰酸根合乙酯和/或甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯和/或1,1-(双丙烯酰氧甲基)乙基异氰酸酯与任选任意取代的萘酚的反应产物的反应获得。

[0073] 书写单体还可以包含或由其它不饱和化合物,例如 α , β -不饱和羧酸衍生物,例如马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺,此外还有乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚和含有二环戊二烯基单元的化合物,以及烯属不饱和化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和/或烯烃组成。

[0074] 所述至少一种光引发剂体系c)可以是本领域技术人员为根据本发明的光聚合物组合物选择的各种光引发剂体系。组分c)的光引发剂通常是可通过光化辐射活化的化合物,其可引发书写单体的聚合。光引发剂可分为单分子(I型)和双分子(II型)引发剂。此外,它们根据其化学性质可分为用于自由基、阴离子、阳离子或混合聚合模式的光引发剂。

[0075] 用于自由基光聚合的I型光引发剂(Norrish I型)在辐射下通过单分子键断裂形成自由基。I型光引发剂的实例是三嗪、脞、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、双咪唑、芳酰基氧化膦、铊盐和碘盐。

[0076] 用于自由基聚合的II型光引发剂(Norrish II型)由作为敏化剂的染料以及共引发剂组成,当用与染料适配的光照射时会发生双分子反应。首先,染料吸收光子并将能量从激发态转移到共引发剂。后者通过电子或质子转移或直接氢提取释放聚合引发自由基。

[0077] 在本发明的范围内,优选使用II型光引发剂。

[0078] 此类光引发剂体系原则上在EP 0223587 A中描述并且优选由一种或多种染料的混合物组成。

[0079] 与式(II)的化合物一起形成II型光引发剂的合适的组分c I)的染料是W0 2012062655中描述的与其中描述的阴离子组合的阳离子染料。

[0080] 阳离子染料优选被理解是指以下类别的染料:吡啶染料、氧杂蒽染料、噻吨染料、吩嗪染料、吩噻嗪染料、吩噻啉染料、三(杂)芳基甲烷染料——特别是二氨基-和三氨基(杂)芳基甲烷染料、单、二、三和五次甲基菁染料、半菁染料、外部阳离子部菁染料、外部阳

离子中性菁染料、零次甲基染料——特别是萘内酰胺染料、链菁 (Streptocyanin) 染料。这种染料例如在 H. Berneth, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008, H. Berneth, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008, T. Gessner, U. Mayer, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000 中描述。

[0081] 特别优选的是吩嗪染料、吩噁嗪染料、吩噻嗪染料、三(杂)芳基甲烷染料——特别是二氨基-和三氨基(杂)芳基甲烷染料、单、二、三和五次甲基菁染料、半菁染料、零次甲基染料——特别是萘内酰胺染料、链菁染料。

[0082] 阳离子染料的实例是 Astrazon 橙 G、碱性蓝 3、碱性橙 22、碱性红 13、碱性紫 7、亚甲基蓝、新亚甲基蓝、天青 A、2,4-二苯基-6-(4-甲氧基苯基)吡喃噻、番红花红 O、碱性红 12 (Astraphloxin)、亮绿、结晶紫、乙基紫和硫堇。

[0083] 阴离子染料的优选阴离子 (An^-) 特别是 C_8 -至 C_{25} -烷基磺酸根, 优选 C_{13} -至 C_{25} -烷基磺酸根、 C_3 -至 C_{18} -全氟烷基磺酸根、烷基链中带有至少 3 个氢原子的 C_4 -至 C_{18} -全氟烷基磺酸根、 C_9 -至 C_{25} -烷基酸根、 C_9 -至 C_{25} -烯基酸根、 C_8 -至 C_{25} -烷基硫酸根, 优选 C_{13} -至 C_{25} -烷基硫酸根、 C_8 -至 C_{25} -烯基硫酸根, 优选 C_{13} -至 C_{25} -烯基硫酸根、 C_3 -至 C_{18} -全氟烷基硫酸根、烷基链中带有至少 3 个氢原子的 C_4 -至 C_{18} -全氟烷基硫酸根、基于至少 4 当量的环氧乙烷和/或 4 当量的环氧丙烷的聚醚硫酸根、双- C_4 -至 C_{25} -烷基-、 C_5 -至 C_7 -环烷基-、 C_3 -至 C_8 -烯基-或 C_7 -至 C_{11} -芳烷基-磺基琥珀酸根、被至少 8 个氟原子取代的双- C_2 -至 C_{10} -烷基-磺基琥珀酸根、 C_8 -至 C_{25} -烷基-磺基乙酸根、被至少一个选自卤素、 C_4 -至 C_{25} -烷基、全氟- C_1 -至 C_8 -烷基和/或 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基取代的苯磺酸根的基团、任选被硝基、氰基、羟基、 C_1 -至 C_{25} -烷基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基、氨基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基或氯取代的萘-或联苯磺酸根、任选被硝基、氰基、羟基、 C_1 -至 C_{25} -烷基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基或氯取代的苯-、萘-或联苯二磺酸根、被二硝基、 C_6 -至 C_{25} -烷基、 C_4 -至 C_{12} -烷氧羰基、苯甲酰基、氯苯甲酰基或甲苯酰基取代的苯甲酸根、萘二羧酸、二苯醚二磺酸盐、脂族 C_1 -至 C_8 -醇或甘油的磺化或硫酸化、任选至少单不饱和的 C_8 -至 C_{25} -脂肪酸酯、双-(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)- C_3 -至 C_{12} -烷二羧酸酯、双-(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)-衣康酸酯、(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)- C_6 -至 C_{18} -烷羧酸酯、(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)-丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯、任选被最多 12 个卤素基团取代的三儿茶酚磷酸酯的阴离子, 选自四苯基硼酸根、氰基三苯基硼酸根、四苯氧基硼酸根、 C_4 -至 C_{12} -烷基-三苯基硼酸根(其中苯基或苯氧基基团可被卤素、 C_1 -至 C_4 -烷基和/或 C_1 -至 C_4 -烷氧基取代)、 C_4 -至 C_{12} -烷基-三萘基硼酸根、四- C_1 -至 C_{20} -烷氧基硼酸根、7,8-或 7,9-二碳十一硼酸根(1-)或(2-) (其中任选在 B 和/或 C 原子上被一个或两个 C_1 -至 C_{12} -烷基或苯基取代)、十二氢二碳十二硼酸根(2-)或 B- C_1 -至 C_{12} -烷基-C-苯基-十二氢二碳十二硼酸根(1-)的阴离子, 其中在诸如萘二磺酸根之类的多价阴离子的情况下, An^- 代表一当量的这种阴离子, 并且其中烷基基团和烷基可为支化的和/或被卤素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧羰基或乙氧羰基取代。

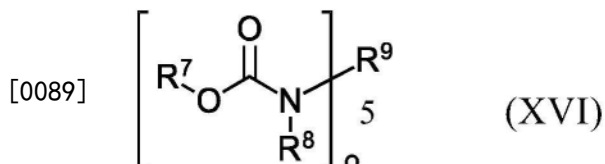
[0084] 在本发明的范围内, 优选地使用 WO 2012062655 中描述的阴离子作为 An^- 。

[0085] 也优选的是, 染料的阴离子 An^- 具有 1 至 30, 更优选 1 至 12, 特别优选 1 至 6.5 的 AClogP。AClogP 是根据 J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org> 计算的。

[0086] 适用于II型光引发剂体系的组分cII)的共引发剂是硼酸盐,尤其是三芳基烷基硼酸盐,其在WO 2015/055576中有描述。其它共引发剂可以是五配位硅酸盐或叔芳胺。

[0087] 所述至少一种非光聚合组分d)可以是本领域技术人员为本发明的光聚合物组合物选择的各种组分d)。优选规定,光聚合物组合物还包含氨基甲酸酯作为组分d)的添加剂,其中氨基甲酸酯尤其可以被至少一个氟原子取代。

[0088] 优选地,氨基甲酸酯可以具有通式(XVI)



[0090] 其中 $o \geq 1$ 且 $o \leq 8$,且 R^7 、 R^8 和 R^9 为线性、支化、环状或杂环的未取代或任选被杂原子取代的有机基团和/或 R^8 、 R^9 彼此独立地为氢,其中优选基团 R^7 、 R^8 、 R^9 中的至少一个被至少一个氟原子取代,特别优选 R^7 为具有至少一个氟原子的有机基团。特别优选地, R^9 为线性、支化、环状或杂环的未取代或任选被杂原子例如氟取代的有机基团。

[0091] 在光聚合物组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种根据式(I)结构的染料具有下列基团:

[0092] X^1 代表O、S或 NR^{211} ,优选O或S,

[0093] X^2 代表N,

[0094] R^{211} 代表氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

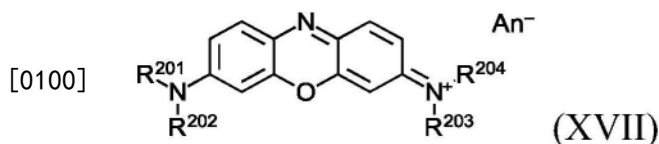
[0095] R^{201} 至 R^{204} 彼此独立地代表氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰甲基、氰乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,或

[0096] $NR^{201}R^{202}$ 、 $NR^{203}R^{204}$ 和 $NR^{213}R^{214}$ 彼此独立地代表吡咯烷基、哌啶基、吗啉基或N-甲基哌嗪基,

[0097] R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 代表氢,或在每种情况下基团 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 之一和/或基团 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 之一代表甲基,或

[0098] R^{201} ; R^{205} 、 R^{202} ; R^{206} 、 R^{203} ; R^{208} 和 R^{204} ; R^{209} 彼此独立地形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O$ 桥,其可携带最多三个甲基。

[0099] 在光聚合物组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种染料具有下式(XVII)的结构:



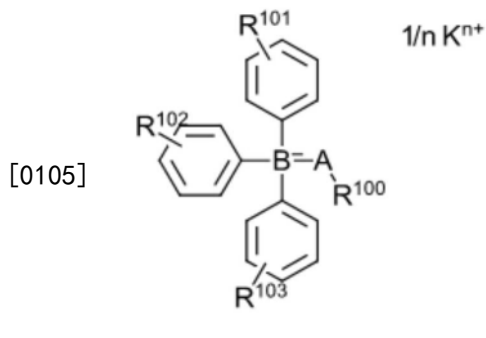
[0101] 其中 R^{201} 和 R^{204} 彼此独立地代表氢、甲基、乙基、丙基或丁基。

[0102] 在光聚合物组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种存在的根据式(I)或式(XVII)的染料具有有机取代的磺酸根作为阴离子(An^-)。

[0103] 在光聚合物组合物的一个优选实施方案中,所述至少一种共引发剂是三芳基烷基硼酸盐。

[0104] 在光聚合物组合物的一个优选实施方案中,共引发剂包含根据式(II)的三芳基烷基硼酸盐,其中所述三芳基烷基硼酸盐优选具有乙腈中1.16V vs.SCE至1.37V vs.SCE的计

算氧化电位,并且



[0106] 其中

[0107] A代表亚甲基或可任选与 R^{100} 形成最多10元环的任意取代的次甲基,

[0108] R^{100} 代表任选被羟基和/或烷氧基和/或酰氧基和/或卤素取代的 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 烯基、 C_3 至 C_{20} 炔基、 C_5 至 C_7 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基,

[0109] R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 各自代表最多五个彼此独立选自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_3 至 C_5 烯基、 C_3 至 C_5 炔基、 C_5 至 C_7 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基、卤素、氰基、三氟甲基、三氯甲基、二氟甲基、二氯甲基、三氟甲硫基、三氯甲硫基、 C_1 至 C_4 烷氧基、三氟甲氧基、三氯甲氧基、 C_1 至 C_4 烷硫基、巯基(Thioyl)、二氟甲氧基、二氟甲硫基、羧基、羰基、2-、3-或4-吡啶基或任意取代的芳基或氢的基团,其中选择基团,以使得三芳基烷基硼酸盐(II)的基团相关的计算氧化电位为乙腈中1.16V vs.SCE至1.37V vs.SCE,

[0110] K^+ 代表基于氮、磷、氧、硫和/或碘的任意取代的价数为n的有机阳离子,并且

[0111] n代表1、2或3。

[0112] 在光聚合物组物的一个实施方案中,A优选为亚甲基。

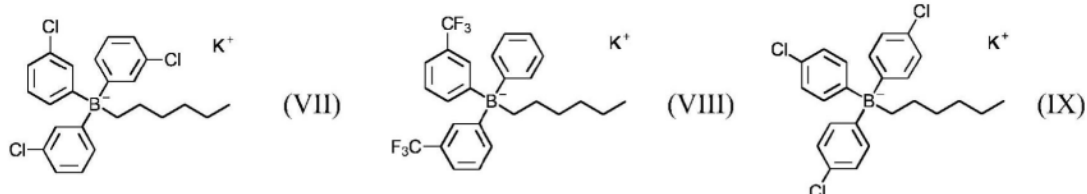
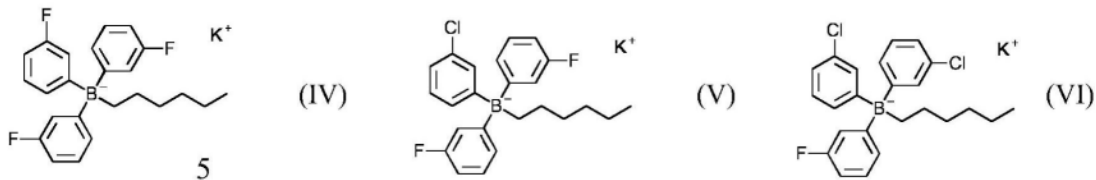
[0113] 在光聚合物组物的一个优选实施方案中,对于结构(II)的三芳基烷基硼酸盐, R^{100} 代表 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{12} 烯基、 C_5 至 C_7 环烷基或 C_7 至 C_{13} 芳烷基,并且 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 分别代表一至两个彼此独立地选自 C_1 至 C_4 烷基、卤素、氰基、三氟甲基、 C_1 至 C_4 环烷基或任选取代的芳基或氢的基团。优选地,选自基团 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 的至少一个基团不是氢。优选地,所述至少分别两个基团 R^{101} 、两个基团 R^{102} 和两个基团 R^{103} 中的至少一个基团位于B原子的间位或对位,特别优选对位。优选地,在两个基团 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 的情况下,这两个基团分别位于B原子的间位和对位。在光聚合物组物的该实施方案中,A优选代表亚甲基。

[0114] 此外,对于结构(II)的三芳基烷基硼酸盐, R^{100} 优选代表 C_3 至 C_5 烷基,其中A优选为亚甲基,并且基团 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 中的至少一个分别代表一至两个在间位和/或对位中彼此独立地选自 C_1 至 C_4 烷基和卤素取代基的基团,优选至少 R^{102} 和/或 R^{103} 彼此独立地代表所选的卤素取代基,其中卤素取代基不仅包括卤素基团如Cl基团或F基团,还包括三卤烷基,特别是三卤甲基和三卤乙基,特别是三氟甲基和三氯甲基。

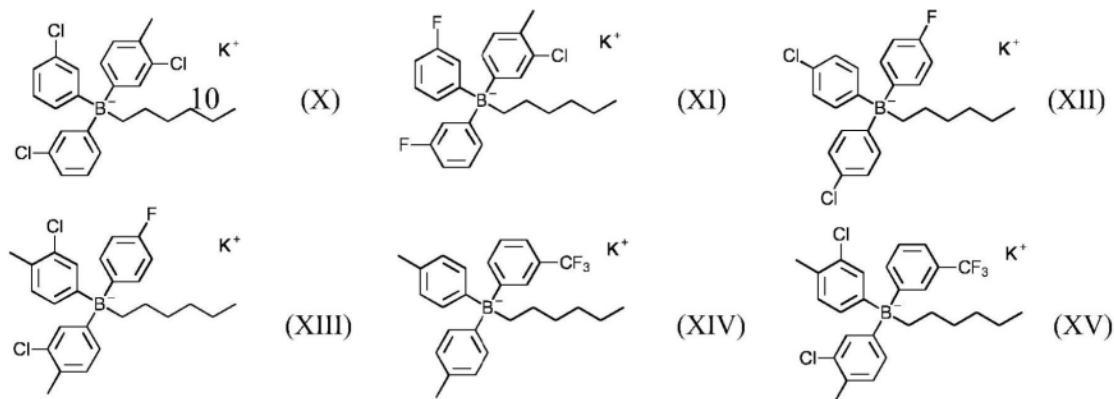
[0115] 在光聚合物组物的另一优选实施方案中,对于结构(II)的三芳基烷基硼酸盐, R^{100} 代表 C_3 至 C_{12} 烯基,并且 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 彼此独立地分别代表一至两个在间位或对位中的选自 C_1 至 C_4 烷基和卤素取代基的基团,优选至少 R^{102} 和/或 R^{103} 代表卤素取代基。在分别两个基团 R^{101} 、两个 R^{102} 和两个 R^{103} 的情况下,这两个基团优选分别位于B原子的间位和对位。优选地,至少 R^{102} 和/或 R^{103} 是卤素取代基。优选地,在该实施方案中,A代表亚甲基。

[0116] 此外,优选地,对于结构(II)的三芳基烷基硼酸盐, R^{100} 代表 C_3 至 C_5 烷基,其中A优选为亚甲基,并且 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 分别代表一至两个在间位和/或对位中的彼此独立地选自 C_1 至 C_4 烷基和卤素取代基的基团,优选至少 R^{102} 和/或 R^{103} 代表卤素取代基。

[0117] 非常特别优选的是下列三芳基烷基硼酸盐,其中 K^+ 分别是基于氮、磷、氧、硫或碘的任意有机阳离子:



[0118]



[0119] 在光聚合物组物的一个优选实施方案中,三芳基烷基硼酸盐的有机阳离子 K^+ 为基于氮或磷的一价或二价阳离子,优选基于氮的一价或二价阳离子,特别优选一价铵阳离子。

[0120] 在光聚合物组物的一个优选实施方案中,所述至少一种共引发剂具有在乙腈中1.20V vs.SCE至1.36V vs.SCE,优选1.25V vs.SCE至1.35V vs.SCE,特别优选1.28V vs.SCE至1.34V vs.SCE的氧化电位。

[0121] 此外, K^+ 可以是基于氮的价数为n的有机阳离子,例如铵离子、吡啶离子、哒嗪离子、嘧啶离子、吡嗪离子、咪唑离子、吡咯烷离子,其任选地在一个或多个侧链中携带其它官能团,例如醚、酯、酰胺和/或氨基甲酸酯,并且其还可以低聚物或聚合物或桥接形式存在。

[0122] 此外, K^+ 可以是基于磷的价数为n的有机阳离子,例如任意取代的四烷基磷、三烷基芳基磷、二烷基二芳基磷、烷基三芳基磷或四芳基磷阳离子,其任选地在一个或多个侧链中携带其它官能团,例如羰基、酰胺和/或氨基甲酸酯,并且其还可以低聚物、聚合物或桥接形式存在。

[0123] 此外, K^+ 可以是基于氧的价数为n的有机阳离子,例如任意取代的吡喃阳离子,其也可以以稠合形式存在,例如苯并吡喃阳离子、苯基苯并吡喃阳离子、萘并氧杂蒽阳离子,或具有所述取代模式的聚合阳离子。

[0124] 此外, K^+ 可以是基于硫的价数为 n 的有机阳离子, 例如硫的鎇化合物, 其可以携带相同或不同的任选取代的 C_4 至 C_{14} 烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_7 至 C_{12} 芳烷基或 C_5 至 C_6 环烷基基团和/或建立低聚或聚合重复连接单元以产生 $1 \leq n \leq 3$ 的鎇盐, 或者例如具有所述取代模式的硫代吡喃阳离子或聚合阳离子。

[0125] 此外, K^+ 可以是基于碘的价数为 n 的有机阳离子, 例如碘的鎇化合物, 其可以携带相同或不同的任选取代的 C_1 至 C_{22} 烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基、 C_7 至 C_{15} 芳烷基或 C_5 至 C_7 环烷基基团和/或建立低聚或聚合重复连接单元以产生 $1 \leq n \leq 3$ 的碘鎇盐, 或者例如具有所述取代模式的其它聚合阳离子。

[0126] 光引发剂体系 c) 还可含有另外的共引发剂 c(III), 例如三氯甲基引发剂、碘鎇盐、鎇盐、芳基氧化物引发剂、双咪唑引发剂、二茂铁引发剂、脞引发剂、硫醇引发剂或过氧化物引发剂。

[0127] 可能有利的是使用这些共引发剂和各种染料的混合物。根据所用的辐射源, PIS 的类型和浓度必须以本领域技术人员已知的方式进行调整。有关更多信息, 请参见例如 P.K.T.Oldring (编辑), *Chemistry & Technology of UV&EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, 第3卷, 1991, SITA Technology, London, 第61-328页。非常特别优选的是 PIS 包含染料 (其吸收光谱至少部分覆盖 400 至 1200nm 的光谱范围) 和至少一种与染料适配的共引发剂的组合。也优选的是, 光聚合物组合物中包含至少一种适用于激光颜色的光引发剂。也优选的是, 光聚合物组合物含有适用于选自 400-1200nm 波长范围的至少两种激光颜色的各一种光引发剂。最后非常特别优选的是, 光聚合物组合物含有适用于每种激光颜色的各一种光引发剂。

[0128] 本发明的另一主题是含有光聚合物组合物的光聚合物, 该光聚合物组合物特别是包含基质聚合物、书写单体和光引发剂体系, 该光聚合物还含有式 (XVI) 的化合物。

[0129] 上面关于根据本发明的光聚合物组合物以及进一步优选的实施方案的说明也类似地适用于上述光聚合物。

[0130] 本发明的另一主题涉及层结构, 其至少包括以下层:

[0131] A. 基层 A, 其任选是另一层结构的一部分,

[0132] B. 由根据本发明的聚合物组合物形成的光聚合物层 B, 以及

[0133] C. 覆盖层 C, 其任选是另一层结构的一部分。

[0134] 本发明的另一主题涉及层结构, 其至少包括以下层:

[0135] A. 基层 A, 其任选是另一层结构的一部分,

[0136] B'. 固化的光聚合物层 B', 其由根据本发明的光聚合物组合物通过光固化制成, 以及

[0137] C. 覆盖层 C, 其任选是另一层结构的一部分。

[0138] 本发明还公开了通过使用所公开的光聚合物组合物来生产全息介质的方法。所述光聚合物组合物尤其可用于生产膜形式的全息介质。在此情况下, 作为载体 A, 由对于可见和 NIR 光谱范围内的光而言 (在 400 至 1200nm 的波长范围内透射率大于 85%) 透明的材料或材料复合体制成的层在黑暗中在一侧或两侧施加有光聚合物组合物 B, 以及任选地将覆盖层 C 施加在所述一个或多个光聚合物层 B 上。载体的优选材料或材料复合体基于聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、乙酸钠纤维素、

纤维素水合物、硝酸纤维素、环烯烃聚合物、聚苯乙烯、聚环氧物、聚砜、三乙酸纤维素(CTA)、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛或聚二环戊二烯或其混合物。它们更优选基于PC、PET和CTA。材料复合体可以是膜层压体或共挤出物。优选的材料复合体是根据方案A/B、A/B/A或A/B/C之一构造的双层和三层膜。特别优选PC/PET、PET/PC/PET和PC/TPU(TPU=热塑性聚氨酯)。载体的材料或材料复合体可以在一侧或两侧配备有不粘、抗静电、疏水或亲水处理。所述面向光聚合物层B的一侧的改性的目的是使光聚合物层B可以无损坏地从载体A上分离。载体的背对光聚合物层B的一侧的改性用于使得根据本发明的介质满足特定的机械要求,这些要求例如对于在辊式层压机中加工,特别是在卷对卷工艺中是必需的。

[0139] 此外,还公开了另一种通过使用本发明的光聚合物组合物来生产全息介质的方法,该方法也提供膜形式的全息介质。在这种情况下,作为载体A,由对于可见和NIR光谱范围内的光而言(在400至1200nm的波长范围内透射率大于85%)透明的材料或材料复合体制成的层在黑暗中通过2D打印在一侧施加光聚合物组合物B,以及任选地将覆盖层C施加在上述一个或多个光聚合物层B上。这里可以使用所有常见的喷墨技术。任选地,可以有针对性地仅在功能所需的区域上印刷光聚合物组合物B。载体的优选材料或材料复合体基于玻璃、硅(以半导体技术中已知的高抛光晶片的形式)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、乙酸纤维素、纤维素水合物、硝酸纤维素、环烯烃聚合物、聚苯乙烯、聚环氧化物、聚砜、三乙酸纤维素(CTA)、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛或聚二环戊二烯或其混合物。它们更优选基于PC、PET和CTA。材料复合体可以是膜层压体或共挤出物。优选的材料复合体是根据方案A/B、A/B/A或A/B/C之一构造的双层和三层膜。特别优选PC/PET、PET/PC/PET和PC/TPU(TPU=热塑性聚氨酯)。载体的材料或材料复合体可以在一侧或两侧配备有不粘、抗静电、疏水或亲水处理。所述面向光聚合物层B的一侧的改性的目的是使光聚合物层B可以无损坏地从载体A上分离。载体的背对光聚合物层B的一侧的改性用于使得根据本发明的介质满足特定的机械要求,这些要求例如对于在辊式层压机中加工,特别是在卷对卷工艺中是必需的。

[0140] 还公开了根据上述类型的材料复合体,其包括光固化的光聚合物层B',从而根据方案A/B'、A/B'/A或A/B'/C形成双层和三层膜。

[0141] 可以将全息信息曝光到这样的全息介质中。

[0142] 本发明的另一主题涉及包含根据本发明的光聚合物组合物的全息介质。全息介质可以通过用于NIR和整个可见和近UV范围(350-1500nm)的光学应用的相应曝光工艺加工成全息图。

[0143] 全息图包括所有可以通过本领域技术人员已知的方法记录的全息图。这些尤其包括同轴(Gabor)全息图、离轴全息图、全孔径传输全息图、白光透射全息图(“彩虹全息图”)、Denisyuk全息图、离轴反射全息图、侧光全息图和全息立体图。反射全息图、Denisyuk全息图、透射全息图是优选的。

[0144] 本发明的另一主题涉及已转换成全息图的全息介质,其中该全息图选自反射、透射、同轴、离轴、全孔径、传输、白光透射、Denisyuk、离轴反射或侧光全息图和全息立体图,优选反射、透射或侧光全息图或其中至少两种的组合,同样可以将这些全息图类型的组合或多个相同类型的全息图的组合彼此独立地联合在全息介质的同一体积中(多路复用)。

[0145] 可用根据本发明的光聚合物组合物制备的全息图的可能光学功能对应于光元件,例如透镜、反射镜、偏转镜、滤光片、漫射透镜、衍射元件、漫射器、光导体(波导)、光偏转器、投影透镜和/或掩模的光学功能。这些光学功能的组合也可以彼此独立地联合在全息图中。这些光学元件通常表现出频率选择性,这取决于全息图如何曝光以及全息图具有何种尺寸。

[0146] 本发明的另一主题涉及包含根据本发明的全息介质的光学显示器。

[0147] 此外,还可以通过全息介质制造全息图像或显示,例如用于个人肖像、安全文件中的生物特征图,或者一般用于广告、安全标签、品牌保护、品牌营销、标签、设计元素、装饰品、插图、收藏卡、图像等的图像或图像结构,以及可以表示数字数据的图像,尤其包括与上述产品组合使用。全息图像可以具有三维图像的印象,但它们也可以表示图像序列、短片或许多不同的物体,这取决于用何种角度、用何种(也包括移动的)光源等照射它们。由于这种多样的设计可能性,全息图,尤其是体积全息图构成了上述应用的有吸引力的技术解决方案。

[0148] 本发明的另一主题涉及根据本发明的全息介质用于生产芯片卡、身份证件、3D图像、产品保护标签、标签、钞票或全息光学元件,特别是用于光学显示器的全息光学元件,或在用于实现选自眼动追踪、传感、激光雷达、增强现实、头戴式显示器和虚拟现实应用,特别是在近红外范围内的虚拟现实应用以及其中至少两种的组合的方法的介质中的用途。

[0149] 该全息介质可用于记录同轴、离轴、全孔径传输、白光透射、Denisyuk、离轴反射或侧光全息图以及全息立体图,特别适用于制造光学元件、图像或图像显示。

[0150] 可通过相应的曝光由根据本发明的全息介质获得全息图。

[0151] 下列实施例用于示例性地说明本发明,但本发明并不局限于此。

[0152] 测量方法:

[0153] OH值:所示OH值根据DIN 53240-2确定。

[0154] NCO值:所示NCO值(异氰酸酯含量)根据DIN EN ISO 11909确定。

[0155] 通过反射装置中的双光束干涉来测量全息介质的全息性质DE和 Δn :

[0156] 使用空间滤波器(SF)和与准直透镜(CL)一起将He-Ne激光器的光束(发射波长 λ 为633nm)转换为平行均匀光束。信号和参考光束的最终截面由可变光圈(I)固定。可变光圈的直径为0.4cm。偏振相关的分束器(PBS)将激光束分成两个相干的等偏振光束。通过 $\lambda/2$ 板将参考光束的功率设置为0.5mW,将信号光束的功率设置为0.65mW。使用半导体探测器(D)在移除样品的情况下测定功率。参考光束的入射角(α_0)为 -21.8° ,信号光束的入射角(β_0)为 41.8° 。从样品法线方向开始相对于光束方向测量角度。因此,根据图1, α_0 具有负号, β_0 具有正号。在样品(介质)的位置,两个重叠光束的干涉场产生了与入射到样品上的两个光束的角平分线垂直的明暗条带光栅(反射全息图)。介质中的条带间距 Λ (也称为光栅周期)为约225nm(介质的折射率假定为约1.504)。

[0157] 图1显示了用于测量介质衍射效率(DE)的全息实验装置,其中图1显示了 $\lambda=633\text{nm}$ (He-Ne激光器)下的全息介质测试仪(HMT)的几何参数(M=反射镜,S=快门,SF=空间滤波器,CL=准直透镜, $\lambda/2=\lambda/2$ 板,PBS=偏振敏感分束器,D=探测器,I=可变光圈, $\alpha_0=-21.8^\circ$, $\beta_0=41.8^\circ$ 是在样品(介质)外部测得的相干光束的入射角,RD=转盘的参考方向)。

[0158] 全息图以下列方式写入介质:

[0159] • 两个快门(S)均打开曝光时间为 t 。

[0160] • 随后,在关闭快门(S)的情况下,让介质进行尚未聚合的书写单体的扩散5分钟时间。

[0161] 现在以下列方式读出写入的全息图。信号光束的快门保持关闭。参考光束的快门打开。参考光束的可变光圈关闭到直径 $<1\text{mm}$ 。这确保光束在介质的所有旋转角度(Ω)下始终完全位于先前写入的全息图内。现在,在电脑控制下,转盘以 0.05° 的角度步长扫描 $\Omega_{\text{最小}}$ 至 $\Omega_{\text{最大}}$ 的角度范围。 Ω 是从样品法线相对于转盘的参考方向测量的。当在写入全息图期间参考光束和信号光束的入射角具有相同的绝对值,即 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 和 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 时,得出转盘的参考方向。在这种情况下, $\Omega_{\text{记录}} = 0^\circ$ 。对于 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 和 $\beta_0 = 41.8^\circ$,因此 $\Omega_{\text{记录}}$ 为 10° 。一般而言,对于在写入(“记录”)全息图期间的干涉场而言适用的是:

$$[0162] \quad \alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{记录}} \quad (2)$$

[0163] θ_0 是介质外部的实验室系统中的半角并且在全息图写入期间适用的是:

$$[0164] \quad \theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2} \quad (3)$$

[0165] 在这种情况下, $\theta_0 = -31.8^\circ$ 。在每个经过的旋转角度 Ω 下,通过相应的探测器D测量零级透射的光束的功率,并通过探测器D测量第一级衍射的光束的功率。在每个经过的角度 Ω 下,衍射效率计算为以下商:

$$[0166] \quad \eta = \frac{P_D}{P_D + P_T} \quad (4)$$

[0167] P_D 是探测器中衍射光束的功率, P_T 是探测器中透射光束的功率。

[0168] 利用上述方法测量布拉格曲线并存储在电脑中,该曲线描述了写入的全息图的衍射效率 η 与旋转角度 Ω 的关系。此外,还记录了零级透射的强度与旋转角度 Ω 的关系并存储在电脑中。

[0169] 全息图的最大衍射效率($DE = \eta_{\text{最大}}$),即其峰值,是在 $\Omega_{\text{重建}}$ 下确定的。可能地,为此必须改变衍射光束的检测器的位置,以确定该最大值。

[0170] 现在使用耦合波理论(参见:H.Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 第48卷,1969年11月,第9期,第2909页-第2947页)根据测量的布拉格曲线和透射强度的角度变化来确定光聚合物层的折射率对比度 Δn 和厚度 d 。应该注意的是,由于光聚合引起的厚度收缩,全息图的条带间距 Λ' 和条带方向(倾斜)可能偏离干涉图案的条带间距 Λ 及其方向。因此,达到最大衍射效率时的角度 α_0' 或转盘的相应角度 $\Omega_{\text{重建}}$ 偏离 α_0 或相应 $\Omega_{\text{记录}}$ 。这会改变布拉格条件。会考虑评估方法中的这种改变。评估方法如下所述:

[0171] 所有与书面全息图有关而与干涉图案无关的几何量都表示为划线的量。

[0172] 对于反射全息图的布拉格曲线 $\eta(\Omega)$,根据Kogelnik适用的是:

$$[0173] \quad \eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{(\xi/v)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, & \text{对于 } v^2 - \xi^2 < 0 \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, & \text{对于 } v^2 - \xi^2 \geq 0 \end{cases} \quad (5)$$

[0174] 其中:

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}} \quad (6)$$

$$[0175] \quad \xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP \quad (7)$$

$$c_s = \cos(\vartheta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \quad (8)$$

$$[0176] \quad c_r = \cos(\vartheta') \quad (9)$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left(2 \cdot \cos(\psi' - \vartheta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right) \quad (10)$$

$$[0177] \quad \psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2} \quad (11)$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')} \quad (12)$$

[0178] 当读出全息图(“重建”)时,与上述类似适用的是:

$$[0179] \quad \vartheta'_0 = \theta_0 + \Omega \quad (13)$$

$$[0180] \quad \sin(\vartheta'_0) = n \cdot \sin(\vartheta') \quad (14)$$

[0181] 在布拉格条件下,“退相位”为 $DP=0$ 。相应地可得出:

$$[0182] \quad \alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{重建}} \quad (15)$$

$$[0183] \quad \sin(\alpha'_0) = n \cdot \sin(\alpha') \quad (16)$$

[0184] 仍未知的角度 β' 可以通过比较写入全息图时的干涉场的布拉格条件和读出全息图时的布拉格条件来确定,其中假设只发生厚度收缩。然后得出:

$$[0185] \quad \sin(\beta') = \frac{1}{n} \cdot [\sin(\alpha_0) + \sin(\beta_0) - \sin(\theta_0 + \Omega_{\text{重建}})] \quad (17)$$

[0186] v 是光栅强度, ξ 是失谐参数, ψ' 是写入的折射率光栅的方向(倾斜度)。 α' 和 β' 对应于写入全息图时的干涉场的角度 α_0 和 β_0 ,但在介质中测量并且对全息图光栅而言适用(厚度收缩后)。 n 是光聚合物的平均折射率,设置为1.504。 λ 是真空中激光的波长。

[0187] $\xi=0$ 时,最大衍射效率($DE=\eta_{\text{最大}}$)为:

$$[0188] \quad DE = \tanh^2(\nu) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi')}}\right) \quad (18)$$

[0189] 如图2所示,衍射效率的测量数据、理论布拉格曲线和透射强度相对于中心旋转角度 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{重建}} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ (也称为角度失谐) 来绘制。图2显示了测量到的透射功率 P_T (右侧y轴) (作为实线) (此处为实施例27b) 与角度失谐 $\Delta\Omega$ 的关系,测量到的衍射效率 η (左侧y轴) (作为实心圆) 与角度失谐 $\Delta\Omega$ 的关系 (只要探测器的有限尺寸允许), 以及与Kogelnik理论的拟合 (作为虚线) (左侧y轴)。

[0190] 因为DE是已知的,根据Kogelnik的理论布拉格曲线的形状仅还由光聚合物层的厚度 d' 决定。对于给定的厚度 d' , 通过DE后续校正 Δn , 以使DE的测量值和理论值始终一致。现在调整 d' 如此之久, 直至理论布拉格曲线的第一个次极小值的角度位置与透射强度的第一个次极大值的角度位置一致, 此外理论布拉格曲线和透射强度的半峰全宽 (FWHM) 一致。

[0191] 由于反射全息图的方向在通过 Ω 扫描重建时也一同旋转, 但衍射光的检测器只能获取有限的角度范围, 宽全息图 (小 d') 的布拉格曲线在 Ω 扫描中无法被完全获取, 而是在检测器定位合适的情况下仅覆盖中心区域。因此, 与布拉格曲线互补的透射强度形状还用于调整层厚度 d' 。

[0192] 图2显示了根据耦合波理论的布拉格曲线 η (虚线)、测量到的衍射效率 (实心圆) 和透射功率 (黑色实线) 与角度失谐 $\Delta\Omega$ 的关系。

[0193] 为了形成公式, 该方法可能在不同介质上重复多次, 其中曝光时间 t 不同, 以确定在写入全息图时在何种入射激光束的平均能量剂量下DE进入饱和值。平均能量剂量 E 如下由分配给角度 α_0 和 β_0 的两个部分光束的功率 (参考光束 $P_r = 0.50\text{mW}$, 信号光束 $P_s = 0.63\text{mW}$)、曝光时间 t 和可变光圈直径 (0.4cm) 得出:

$$[0194] \quad E (\text{mJ}/\text{cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2} \quad (19)$$

[0195] 部分光束的功率这样调整, 以使得在介质中在所用的角度 α_0 和 β_0 下达到相同的功率密度。

[0196] 三芳基烷基硼酸盐的还原电位的计算:

[0197] 绝对还原电位 ($E_{\text{还原}}^{\text{计算}}$) (相对于饱和甘汞电极进行参考) 可采用以下公式 (20) 计算:

$$[0198] \quad E_{\text{还原}}^{\text{计算}} = -\frac{(G_{298} - G_{298}(\text{氧化}))}{n_e F} - E_{1/2}^{0, \text{SHE}} + E_{1/2}^{0, \text{SCE}} \quad (20)$$

[0199] 这里, n_e 为转移电子数 (此处始终为 $n_e = 1$), F 为法拉第常数 ($F = 23.061 \text{kcal mol}^{-1} \text{V}^{-1}$), $E_{1/2}^{0, \text{SHE}}$ 为标准氢电极 (SHE) 的绝对电位值 ($E_{1/2}^{0, \text{SHE}} = -4.281 \text{V}$), $E_{1/2}^{0, \text{SCE}}$ 为乙腈中饱和甘汞电极 (SCE) 相对于 SHE 的电位 ($E_{1/2}^{0, \text{SCE}} = -0.141 \text{V}$), G_{298} 和 $G_{298}(\text{氧化})$ 分别为共引发剂, 特别是三芳基烷基硼酸盐的基态和氧化态在 298K 下计算的吉布斯能。

[0200] 代入上述常数后, 公式 (20) 也可表示为如下形式 (公式 (1)):

$$[0201] \quad E_{\text{氧化}}^{\text{计算}} = -\frac{(G_{298} - G_{298}(\text{氧化}))}{23.061 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}\cdot\text{V}}} + 4.14 \text{ V} \quad (1)$$

[0202] 根据以下步骤计算基态和氧化态在298K下的吉布斯能:首先,使用ChemDraw 3D生成共引发剂(三芳基烷基硼酸盐形式)的三维分子几何形状,并对该几何形状进行构象异构体分析。利用AM1力场对发现的构象异构体进行能量最小化,并使用获得的分子几何形状坐标(通常仅获得一种构象异构体)来计算电子能量。在合适的溶剂中(用于乙腈的PCM方法)对电子基态进行几何优化,确定优化结构的绝对电子能量,并校正溶剂场的影响(G_{298})。随后,将这样优化的分子几何形状减少一个电子,并再次确定氧化分子的绝对电子能量(也在乙腈中计算(PCM方法))($G_{298}(\text{氧化})$)。

[0203] 物质:

[0204] 所用的溶剂、试剂和所有溴代芳烃均从化学品供应商处购买。溴代芳烃任选是新鲜蒸馏的。无水溶剂的含水量<50ppm。

[0205] 多元醇1如W02015091427中所述制备,其OH值为56.8。

[0206] **Desmodur®** N 3900 Covestro AG, Leverkusen, DE的产品,基于己二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮含量为至少30%,NCO含量:23.5%。

[0207] 三氟乙酰丙酮铁(III) [14526-22-8]可从ABCR GmbH&Co. KG, Karlsruhe, 德国获得。

[0208] 氨基甲酸酯丙烯酸酯1(硫代磷酰三(氧基苯-4,1-二基氨基甲酰氧基乙烷-2,1-二基)三丙烯酸酯, [1072454-85-3]),根据W02015091427中的方法制备。

[0209] 氨基甲酸酯丙烯酸酯2丙-2-烯酸(2-([3-(甲基硫烷基)苯基]氨基甲酰基)氧基)-乙基酯, [1207339-61-4]),根据W02015091427中所述制备。

[0210] 添加剂1双(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)-(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)双氨基甲酸酯[1799437-41-4],根据W02015091427中的方法制备。

[0211] 染料1(3,7-双(二乙氨基)吩噁嗪-5-磺双(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐)根据W02012062655中所述制备。

[0212] 阳离子2(N_1, N_{22} -双十六烷基- $N_1, N_1, N_{22}, N_{22}, 10, 10, 13$ -七甲基-7,16-二氧代-3,6,17,20-四氧杂-8,15-二氮杂二十二烷-1,22-二胺二溴化物)根据W02018087064中的方法制备。

[0213] BYK-310含硅表面添加剂,BYK-Chemie GmbH,Wesel,德国的产品。

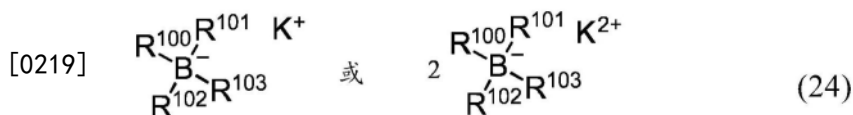
[0214] **Tinuvin®** 400UV吸收剂,BASF SE,Ludwigshafen,德国的产品。

[0215] 合成方案:

[0216] N,N-二甲基-N-(3-苯丙基)十六烷基氯化铵(阳离子1)的制备方案:

[0217] 在5L法兰容器中在30°C温度下将1.28mol二甲基十六胺溶解在2.4L叔丁基甲基醚(MTBE)中。将1.28mol 3-氯苯基丙烷逐滴加入此溶液中,以使得反应温度不超过40°C。计量加入结束后,将反应溶液在90°C下搅拌5小时,然后冷却至40°C 1小时时间,并转移到合适的容器中进行结晶。分离过夜形成的晶体,用500mL冷MTBE洗涤并干燥。

[0218] 得到无色固体(450g,理论值的83%),其熔点为59°C。



[0220] $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ 的四丁基铵三芳基烷基硼酸盐的制备方案:

[0221] 在配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和磁力搅拌器的四颈烧瓶中,将相应的二异丙基烷基硼酸盐(1.0当量)和镁屑(3当量)预先加入到由无水甲苯和无水THF(5.8:1,1.9M)组成的溶剂混合物中。在室温下搅拌该混合物30分钟。然后将相应的溴代芳烃(3当量)首先不稀释地逐滴加入混合物中,直至开始的放热信号表明反应开始,但为此使用未稀释溴代芳烃的最多10%。将剩余溴代芳烃在由无水甲苯和无水THF(1:1,总摩尔浓度稀释至0.4M)组成的溶剂混合物中逐滴加入到反应溶液中,以使得反应温度不超过45°C。添加结束后,将反应溶液回流加热至镁完全溶解或持续1小时。将反应溶液冷却至室温并倒入由冰水和四丁基溴化铵(1当量)组成的混合物中。搅拌混合物1小时,然后分离出有机相。用水洗涤有机相如此之久,直至卤化物试验(HNO_3 (10%水溶液)+ $AgNO_3$)为阴性。在旋转蒸发器上真空除去溶剂,并从甲醇中重结晶粗产物。

[0222] $R^{101}=R^{102} \neq R^{103}$ 的四丁基铵三芳基烷基硼酸盐的制备方案:

[0223] 在配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和磁力搅拌器的四颈烧瓶中,将相应的二异丙基烷基硼酸盐(1.0当量)和镁屑(3当量)加入到由无水甲苯和无水THF(4:1,1.9M)组成的溶剂混合物中。在室温下搅拌该混合物30分钟。然后将第一种溴代芳烃(1当量)首先不稀释地逐滴加入混合物中,直至开始的放热信号表明反应开始,但为此使用未稀释溴代芳烃的最多10%。将剩余溴代芳烃在由无水甲苯和无水THF(1.1:1,总摩尔浓度稀释至0.7M)组成的溶剂混合物中逐滴加入到反应溶液中,以使得反应温度不超过45°C。加入完成后,在室温下搅拌反应溶液1小时。然后将相应的第二种溴代芳烃首先不稀释地逐滴加入混合物中,直至开始的放热信号表明反应开始,但为此使用未稀释溴代芳烃的最多10%。将剩余溴代芳烃在由无水甲苯和无水THF(1.1:1,总摩尔浓度稀释至0.4M)组成的残留溶剂混合物中再次逐滴加入反应溶液中,以使得反应温度不超过45°C。加入结束后,将反应溶液回流加热至镁完全溶解或1小时。将反应溶液冷却至室温并倒入由冰水和四丁基溴化铵(1当量)组成的混合物中。将混合物搅拌1小时并分离出有机相。用水洗涤有机相如此之久,直至卤化物试验(HNO_3 (10%水溶液)+ $AgNO_3$)为阴性。在旋转蒸发器上真空除去溶剂,并用甲醇重结晶粗产物。

[0224] 具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的制备方案:

[0225] 将相应的四丁基铵三芳基烷基硼酸盐(1当量)溶解在乙酸丁酯(0.04M)中,并加入相应阳离子(卤化物盐,1.05当量,0.05M)和双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(0.05当量)的水溶液,在室温下搅拌混合物1小时。相分离后,用水反复洗涤有机相,直至卤化物试验(HNO_3 (10%水溶液)+ $AgNO_3$)为阴性。在旋转蒸发器上真空除去溶剂,并真空干燥产物。

[0226] 具有价数 $n=2$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的制备方案:

[0227] 将相应的四丁基铵三芳基烷基硼酸盐(1当量)溶解在乙酸丁酯(0.04M)中,并加入相应阳离子(卤化物盐,0.525当量,0.05M)和双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(0.05当量)的水溶液,在室温下搅拌混合物1小时。相分离后,用水反复洗涤有机相,直至卤化物试验(HNO_3 (10%水溶液)+ $AgNO_3$)为阴性。在旋转蒸发器上真空除去溶剂,并真空干燥产物。

[0228] 光聚合物膜/全息介质的制备方案:

[0229] 将12.4g上述多元醇组分1融化,并在黑暗中与6.6g氨基甲酸酯丙烯酸酯1、6.6g上述氨基甲酸酯丙烯酸酯2、9.2g上述氟化氨基甲酸酯(添加剂1)、0.86g各自上述硼酸盐、0.14g染料1、0.12g BYK 310、0.01g三氟乙酰丙酮铁(III)、2.4g添加剂Tinuvin[®]400和19.2g乙酸乙酯混合,以得到澄清溶液。然后加入2.3g Desmodur[®]N 3900并再次混合。将此溶液在黑暗中对卷涂覆设备中涂在60 μ m厚的TAC膜上,并用刮刀这样施加,以使得达到12-14 μ m的湿层厚度范围。在120 $^{\circ}$ C的干燥温度和4分钟的干燥时间下,将涂覆后的膜干燥,然后用40 μ m厚的聚乙烯膜进行保护。然后以避光方式包装该膜。

[0230] N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵3-氯苯基二(3-氟苯基)己基硼酸盐的制备:

[0231] 根据 $R^{101}=R^{102}\neq R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯(1当量)和3-氟溴苯(2当量)与二异丙基己基硼酸盐反应。随后,根据具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案,将所得四丁基铵三芳基烷基硼酸盐与N-苄基-N,N-二甲基十六烷基氯化铵水合物反应。得到无色油(3.8g,经两步,理论值的24%),其中¹¹B NMR波谱中的信号为 δ (ppm)(CDCl₃) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.29V \text{ vs. SCE}$ 。

[0232] 具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵-3-氯苯基二(3-氟苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例22)的制备:

[0233] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵-3-氯苯基二(3-氟苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0234] 四丁基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的制备:

[0235] 根据 $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯与二异丙基己基硼酸盐反应。得到无色晶体(56g,理论值的50%),其中¹¹B NMR波谱中的信号为 δ (ppm)(CDCl₃) = -9.9ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.32V \text{ vs. SCE}$ 。

[0236] 具有四丁基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例27a)的制备:

[0237] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有四丁基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0238] N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的制备:

[0239] 根据 $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯与二异丙基己基硼酸盐反应。随后,使用N-苄基-N,N-二甲基十六烷基氯化铵水合物进行具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。得到无色油(2.5g,经两步,理论值的50%),其中¹¹B NMR波谱中的信号为 δ (ppm)(CDCl₃) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.32V \text{ vs. SCE}$ 。

[0240] 具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例27b)的制备:

[0241] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0242] N-(3-苯基丙基)-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的制备:

[0243] 根据 $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯与二异丙基己基硼酸盐反应。随后,使用阳离子1进行具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。得到无色油(2.6g,经两步,理论值的50%),其中¹¹B NMR波谱中的

信号为 δ (ppm) (CDCl_3) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.32\text{V vs. SCE}$ 。

[0244] 具有N,N-二甲基-N-(3-苯基丙基)十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例27c)的制备:

[0245] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N,N-二甲基-N-(3-苯丙基)十六烷基铵三(3-氯苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0246] 三丁基十四烷基磷三(3-氯苯基)己基硼酸盐的制备:

[0247] 根据 $R^{101} = R^{102} = R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯与二异丙基己基硼酸盐反应。随后,使用三丁基十四烷基溴化磷进行具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。得到无色油(0.86g,经两步,理论值的33%),其中 ^{11}B NMR波谱中的信号为 δ (ppm) (CDCl_3) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.32\text{V vs. SCE}$ 。

[0248] 具有三丁基十四烷基磷三(3-氯苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例27d)的制备:

[0249] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有三丁基十四烷基磷三(3-氯苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0250] N_1, N_{22} -双十六烷基- $N_1, N_1, N_{22}, N_{22}, 10, 10, 13$ -七甲基-7,16-二氧化-3,6,17,20-四氧杂-8,15-二氮杂二十二烷-1,22-二铵双-三(3-氯苯基)己基硼酸盐的制备:

[0251] 根据 $R^{101} = R^{102} = R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯与二异丙基己基硼酸盐作为溴代芳烃进行反应。随后,使用阳离子2进行具有价数 $n=2$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。得到无色油(3.98g,经两步,理论值的48%),其中 ^{11}B NMR波谱中的信号为 δ (ppm) (CDCl_3) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.32\text{V vs. SCE}$ 。

[0252] 具有 N_1, N_{22} -双十六烷基- $N_1, N_1, N_{22}, N_{22}, 10, 10, 13$ -七甲基-7,16-二氧化-3,6,17,20-四氧杂-8,15-二氮杂二十二烷-1,22-二铵双-三(3-氯苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例27e)的制备:

[0253] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有 N_1, N_{22} -双十六烷基- $N_1, N_1, N_{22}, N_{22}, 10, 10, 13$ -七甲基-7,16-二氧化-3,6,17,20-四氧杂-8,15-二氮杂二十二烷-1,22-二铵双-三(3-氯苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0254] N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵二(3-氯苯基)-3-氟苯基己基硼酸盐的制备:

[0255] 根据 $R^{101} = R^{102} \neq R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-氯溴苯(2当量)和3-氟溴苯(1当量)与二异丙基己基硼酸盐反应。随后,使用N-苄基-N,N-二甲基十六烷基氯化铵水合物进行具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。得到无色油(3.0g,经两步,理论值的29%),其中 ^{11}B NMR波谱中的信号为 δ (ppm) (CDCl_3) = -10.1ppm。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.34\text{V vs. SCE}$ 。

[0256] 具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵二(3-氯苯基)-3-氟苯基己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例32)的制备:

[0257] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵二(3-氯苯基)-3-氟苯基己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0258] 非根据本发明的实施例(NEB):

[0259] N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸盐的制备:

[0260] 使用WO 2018/099698中公布的制备方案。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中的} 1.15\text{V vs. SCE}$ 。

[0261] 具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例NEB1)的制备:

[0262] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N-苄基-N,N-二甲基十六烷基铵三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

[0263] N,N-二甲基-N-(3-苯基丙基)十六烷基铵三(4-三氟甲基苯基)己基硼酸盐的制备:

[0264] 根据 $R^{101} = R^{102} = R^{103}$ 的四丁基铵三芳基己基硼酸盐的一般制备方案,将3-溴苯三氟化物与二异丙基丁基硼酸盐反应。随后,使用阳离子1进行具有价数 $n=1$ 的阳离子的三芳基烷基硼酸盐的一般制备方案。获得无色油状物(2.5g,经两步,理论值的22%),其中 ^{11}B NMR波谱信号为 $\delta(\text{ppm})(\text{CDCl}_3) = -10.0\text{ppm}$ 。计算还原电位为 $E_{\text{氧化}} = \text{乙腈中} 1.45\text{V vs. SCE}$ 。

[0265] 具有N,N-二甲基-N-(3-苯基丙基)十六烷基铵三(4-三氟甲基苯基)己基硼酸盐的光聚合物(表2中的实施例NEB2)的制备:

[0266] 根据光聚合物膜的一般制备方案,制备具有N,N-二甲基-N-(3-苯基丙基)十六烷基铵三(4-三氟甲基苯基)己基硼酸盐为共引发剂的光聚合物。

实施例

[0267] 根据本发明和非根据本发明的各种三烷基芳基硼酸盐的氧化电位是利用上述用于计算三芳基烷基硼酸盐氧化电位的方法通过软件包GAMESS(G.M.J.Barca,C.Bertoni,L.Carrington,D.Datta,N.De Silva,J.E.Deustua,D.G.Fedorov,J.R.Gour,A.O.Gunina,E.Guidez,T.Harville,S.Irle,J.Ivanic,K.Kowalski,S.S.Leang,H.Li,W.L.,J.J.Lutz,I.Magoulas,J.Mato,V.Mironov,H.Nakata,B.Q.Pham,P.Piecuch,D.Poole,S.R.Pruitt,A.P.Rendell,L.B.Roskop,K.Ruedenberg,T.Sattasathuchana,M.W.Schmidt,J.Shen,L.Slipchenko,M.Sosonkina,V.Sundriyal,A.Tiwari,J.L.Galvez Vallejo,B.Westheimer,M.Wloch,P.Xu,F.Zahariev,M.S.Gordon;J.Chem.Phys.152;154102(2020))计算的。这些计算的结果列于下表中。对于氧化电位的计算,相应的三烷基芳基硼酸盐的阳离子无关紧要,因此

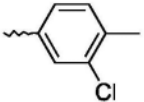
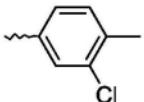
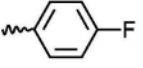
下面列出的值适用于以下通用结构的盐:

$$\begin{array}{c} R^{100}R^{101} \\ | \\ B \\ | \\ R^{102}R^{103} \end{array} K^+ \quad \text{或} \quad 2 \begin{array}{c} R^{100}R^{101} \\ | \\ B \\ | \\ R^{102}R^{103} \end{array} K^{2+} \quad (24),$$

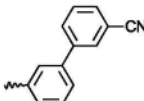
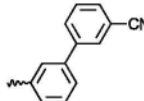
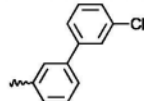
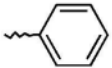
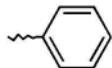
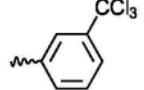
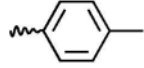

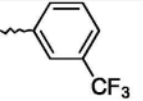
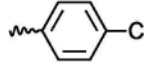
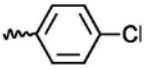
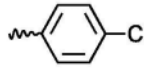

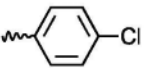
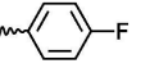
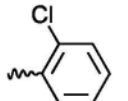
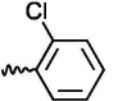
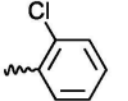
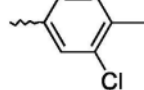
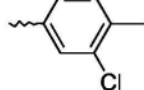
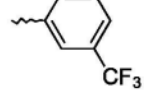
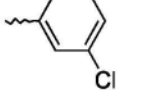
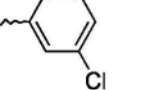
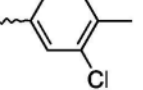
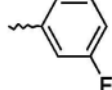
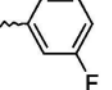
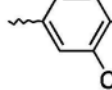

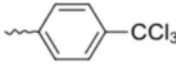
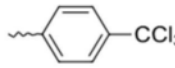
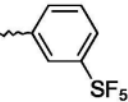
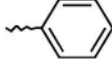
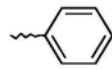

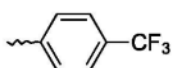
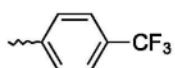
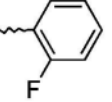
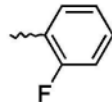
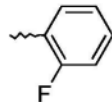

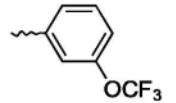
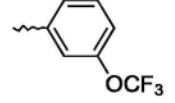
其中 K^+ 或 K^{2+} 代表任意的铵或磷阳离子。

[0268] 表1根据公式1计算的各种三芳基烷基硼酸根阴离子的氧化电位,其中所示的基团是指上述式(24)的通用结构,并且以V为单位的氧化电位在溶剂乙腈中相对于饱和甘汞电极示出。

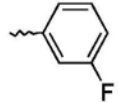
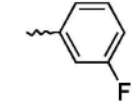
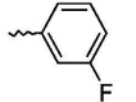
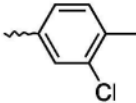
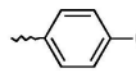
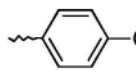
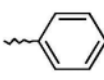
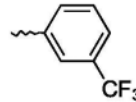
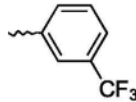
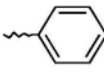
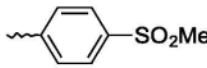
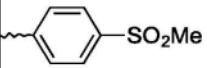
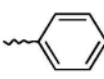
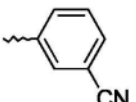
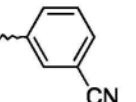
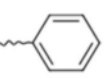
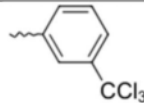
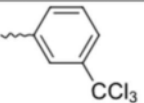
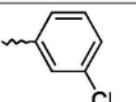
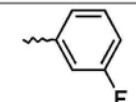
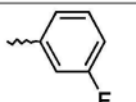
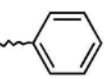
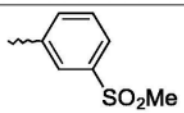
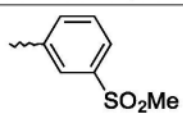
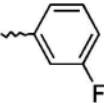
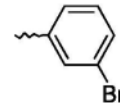
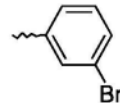
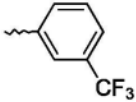
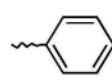
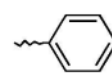
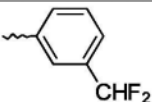
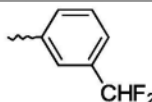
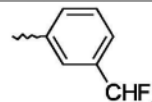
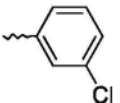
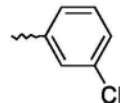
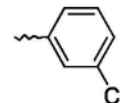
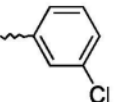
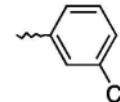
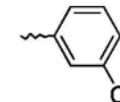
[0269]

实施例	R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³	E _{氧化} (计算)
1	正己基				1.16

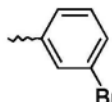
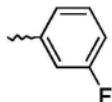
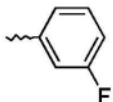
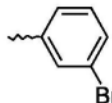
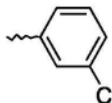
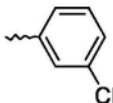
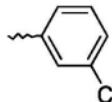
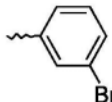
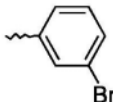
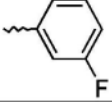
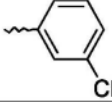
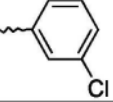
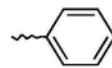
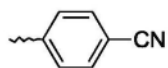
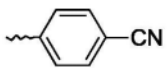
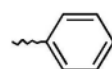
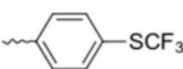
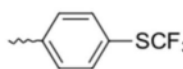
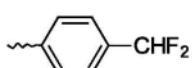
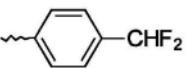
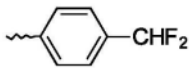
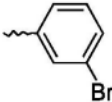
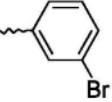
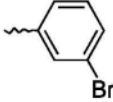
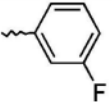
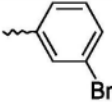
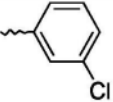
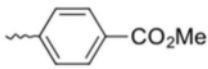
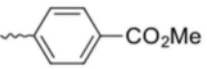
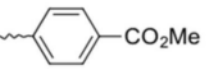
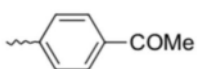
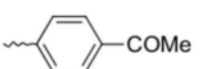
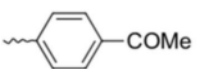
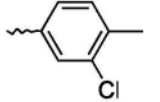
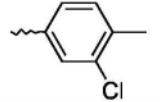
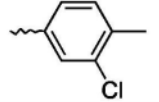
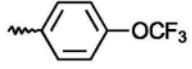
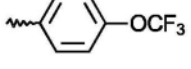
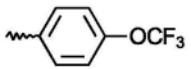
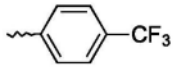
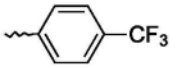
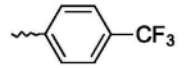
[0270]

2	正己基				1.16
3	正己基				1.16
4	正己基				1.17
5	正己基				1.17
6	正己基				1.18
7	正己基				1.18
8	正己基				1.20
9	正己基				1.20
10	正己基				1.21
11	正己基				1.24
12	正己基				1.24
13	正己基				1.25
14	正己基				1.26
15	正己基				1.26

[0271]

16	正己基				1.28
17	正己基				1.28
18	正己基				1.28
19	正己基				1.28
20	正己基				1.28
21	正己基				1.29
22	正己基				1.29
23	正己基				1.29
24	正己基				1.30
25	正己基				1.31
26	正己基				1.31
27	正己基				1.32
28	正丁基				1.32

[0272]

29	正己基				1.32
30	正己基				1.33
31	正己基				1.33
32	正己基				1.34
33	正己基				1.34
34	正己基				1.35
35	正己基				1.35
36	正己基				1.36
37	正己基				1.36
38	正己基				1.36
39	正己基				1.37
NEB-1	正己基				1.15
NEB-2	正十二烷基				1.38
NEB-3	正己基				1.45

[0273] 基于式(II),表1中的基团名称 R^{100} 对应于式(II)中的基团A- R^{100} ,表1中的芳基上的基团 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} 各自对应于式(II)的基团 R^{101} 、 R^{102} 和 R^{103} ,如下表1a所示。

[0274] 表1a.:根据式(II)计算的各种三芳基烷基硼酸根阴离子的氧化电位,其中所示的基团是指权利要求6中的式(II),并且以[V]为单位的氧化电位在溶剂乙腈中相对于饱和甘汞电极示出。

[0275]

实施例	A-R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³	E _{氧化} (计算)
1	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 甲基-, 间位: Cl-	对位: 甲基-, 间位: Cl-	对位: F-	1.16
2	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 3'-氟 基苯基	间位: 3'-氟基 苯基	间位: 3'-氟基 苯基	1.16
3	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	氢	间位: 三氟甲 基	1.16
4	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 甲基	对位: 甲基	间位: 三氟甲 基	1.17
5	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 氯	对位: 氯	对位: 氯	1.17
6	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 氯 -	对位: 氯-	对位: 氟-	1.18
7	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	邻位: 氯-	邻位: 氯-	邻位: 氯-	1.18

8	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氯 对位: 甲基	间位: 氯 对位: 甲基	间位: 三氟甲 基	1.20
9	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氯	间位: 氯	间位: 氯 对位: 甲基	1.20
10	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氯 对位: 甲基	间位: 氟	间位: 氟	1.21
11	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	对位: 三氟甲 基	对位: 三氟甲 基	1.24
12	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 五氟 硫烷基	氢	氢	1.24
13	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	对位: 三氟甲 基	对位: 三氟甲 基	1.25
14	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	邻位: 氟	邻位: 氟	邻位: 氟	1.26
15	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	间位: 三氟甲 氧基	间位: 三氟甲 氧基	1.26
16	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 氟	间位: 氟	1.28
17	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氯 对位: 甲基	对位: 三氟甲 基	对位: 三氟甲 基	1.28

[0276]

18	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	间位: 三氟甲 基	间位: 三氟甲 基	1.28
19	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	对位: 甲基磺 酰基	对位: 甲基磺 酰基	1.28
20	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	间位: 氰基	间位: 氰基	1.28
21	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	间位: 三氟甲 基	间位: 三氟甲 基	1.29
22	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 氟	间位: 氟	1.29
23	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	间位: 甲基磺 酰基	间位: 甲基磺 酰基	1.29
24	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 溴	间位: 溴	1.30
25	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 三氟 甲基	氢	氢	1.31
26	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 二氟 甲基	间位: 二氟甲 基	间位: 二氟甲 基	1.31
27	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 氟	间位: 氟	1.32

[0277]

[0278]

28	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : n-propyl = A-R ¹⁰⁰ : n-butyl	间位: 氯	间位: 氯	间位: 氯	1.32
29	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 溴	间位: 氟	间位: 氟	1.32
30	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 溴	间位: 氯	间位: 氯	1.33
31	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氯	间位: 溴	间位: 溴	1.33
32	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 氯	间位: 氯	1.34
33	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	对位: 氟基	对位: 氟基	1.34
34	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	氢	对位: 三氟甲 基硫醇	对位: 三氟甲 基硫醇	1.35
35	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 二氟 甲基	对位: 二氟甲 基	对位: 二氟甲 基	1.35
36	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 溴	间位: 溴	间位: 溴	1.36
37	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	间位: 氟	间位: 溴	间位: 氯	1.36

38	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 甲酯	对位: 甲酯	对位: 甲酯	1.36
39	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 乙酰 基	对位: 乙酰基	对位: 乙酰基	1.37
[0279] NEB-1	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 甲 基 间位: 氯	对位: 甲基 间位: 氯	对位: 甲基 间位: 氯	1.15
NEB-2	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正十一 烷基 = A- R ¹⁰⁰ : 正十 二烷基	对位: 三氟 甲氧基	对位: 三氟甲 氧基	对位: 三氟甲 氧基	1.38
NEB-3	A: 亚甲基, R ¹⁰⁰ : 正戊基 = A-R ¹⁰⁰ : 正己基	对位: 三氟 甲基	对位: 三氟甲 基	对位: 三氟甲 基	1.45

[0280] 评价具有根据本发明的共引发剂的光聚合物膜的热稳定性:

[0281] 对这里生产的光聚合物膜的要求既是在调温步骤后的光活性的性能损失低, 又是进行全息曝光后的光聚合物膜的完全漂白性。这如下检验:

[0282] 首先, 以相同的方式分别为每个实施例准备两个样品。准备工作包括首先去除光聚合物层结构的贴膜, 然后将所得的光聚合物的未受保护的一侧层压到玻璃板上, 以使得在每种情况下存在玻璃-光聚合物-基底膜层结构。从其中一个样品(稍后称为室温样品(RT))中, 在没有调温的情况下直接记录透射光谱($T_{1,RT}$)。第二个样品(稍后称为调温样品(Temp))在每种情况下在140°C的干燥炉中调温30分钟。在调温步骤之后, 也从样品中记录了透射光谱($T_{1,Temp}$)。因此, 使用如图1所示和前面所述的双光束干涉激光装置通过633nm激光将测试全息图写入两个样品的光聚合物层中。该全息图的品质通过样品的折射率调制 Δn 来评估, 该调制来自读出的衍射效率及其角度选择性。随后, 在UV光照射下将两个样品的整个表面漂白30分钟。同样, 再次从两个漂白样品中记录透射光谱($T_{2,RT}$ 和 $T_{2,Temp}$)。根据三个标准评估同时具有高漂白性的光聚合物的热稳定性, 这三个标准必须均同时满足。随后详细描述了这三个满足标准:

[0283] 1. 根据透射损失TS(T)评估热稳定性: 调温样品的调温步骤后所用染料的最大吸收值(此处655nm)的透射率 $T_{1,Temp,655}$ 与相同波长下RT样品的透射率 $T_{1,RT,655}$ 之比必须大于50%。此处的透射率值必须针对由浑浊度等引起的背景吸收进行校正(此处以730nm下的透射率作为参考值)($T_{2,Temp,730}$):

$$[0284] \quad TS(T) = \frac{T_{1,Temp,655} - T_{2,Temp,730}}{T_{1,RT,655} - T_{2,Temp,730}} > 45\% \quad (21)$$

[0285] 2. 根据 Δn 评价热稳定性: TS (Δn): 调温样品的折射率差 Δn 必须大于 0.007:

$$[0286] \quad TS(\Delta n) = \Delta n_{Temp} > 0.007 \quad (22)$$

[0287] 3. 根据残余吸收 B(T) 评估漂白性: 调温样品用 UV 光漂白后的透射率 ($T_{2,Temp,510}$) 与 RT 样品的原始透射率 ($T_{1,RT,510}$) 之比必须 $\leq 15\%$ 。透射率值必须再次针对由浑浊度等引起的背景吸收进行校正 ($T_{2,Temp,730}$):

$$[0288] \quad B(T) = \frac{T_{2,Temp,655} - T_{2,Temp,730}}{T_{1,RT,655} - T_{2,Temp,730}} \leq 5\% \quad (23)$$

[0289] 测定了根据本发明的和非根据本发明的一些实施例的下列透射率和 Δn 值:

[0290] 表 2. 根据本发明和非根据本发明的实施例的测量透射率和 Δn 值, 以及由此计算出的评估值。 $T_{1,RT,655}$: RT 样品在 655nm 下的透射率; $T_{1,Temp,655}$: 调温样品在 655nm 下的透射率; $T_{2,Temp,730}$: 在 730nm 下确定的背景透射率; TS(T): 根据透射损失评估热稳定性; TS (Δn): 根据 Δn 评估热稳定性; B(T): 根据残余透射率评估漂白性。

[0291]	实施例	E 氧化(V)*	$T_{1,RT,655}$ (%)	$T_{1,Temp,655}$ (%)	$T_{2,Temp,655}$ (%)	$T_{2,Temp,730}$ (%)	TS(T) (%)	TS(Δn)	B(T) (%)
	22	1.29	22	53	90	92	56	0.013	2
	27a	1.32	20	55	91	92	51	0.014	1
	27b	1.32	25	55	91	92	54	0.007	1
	27c	1.32	18	57	90	92	48	0.010	2
[0292]	27d	1.32	19	42	89	91	68	0.019	3
	27e	1.32	18	35	89	91	77	0.018	2
	32	1.34	15	29	90	92	81	0.017	2
	NEB1	1.15	19	89	91	92	3	0	1
	NEB2	1.45	18	20	85	91	97	0.016	8

[0293] *乙腈中 vs. SCE; 计算; 基于所用的三芳基烷基硼酸盐计。

[0294] 所得结果表明, 使用本发明的三芳基烷基硼酸盐实现光聚合物所需的性能——热稳定性和漂白性。因此, 只有当所用硼酸盐的计算氧化电位大于乙腈中的 1.15V 且小于 1.38V vs. SCE 时, 才可认为光聚合物具有足够的热稳定性和漂白性。因此, 使用表 1 中列出的所有硼酸盐作为光聚合物中的共引发剂可产生热稳定且可漂白的光聚合物。如实施例 27a 至 27e 的比较所示, 光聚合物的热稳定性和漂白性不取决于所用硼酸盐的阳离子。

[0295] 非根据本发明的实施例 NEB1 和 NEB2 在至少一项所需性能上不合格, 因此不适合提供所需性能。

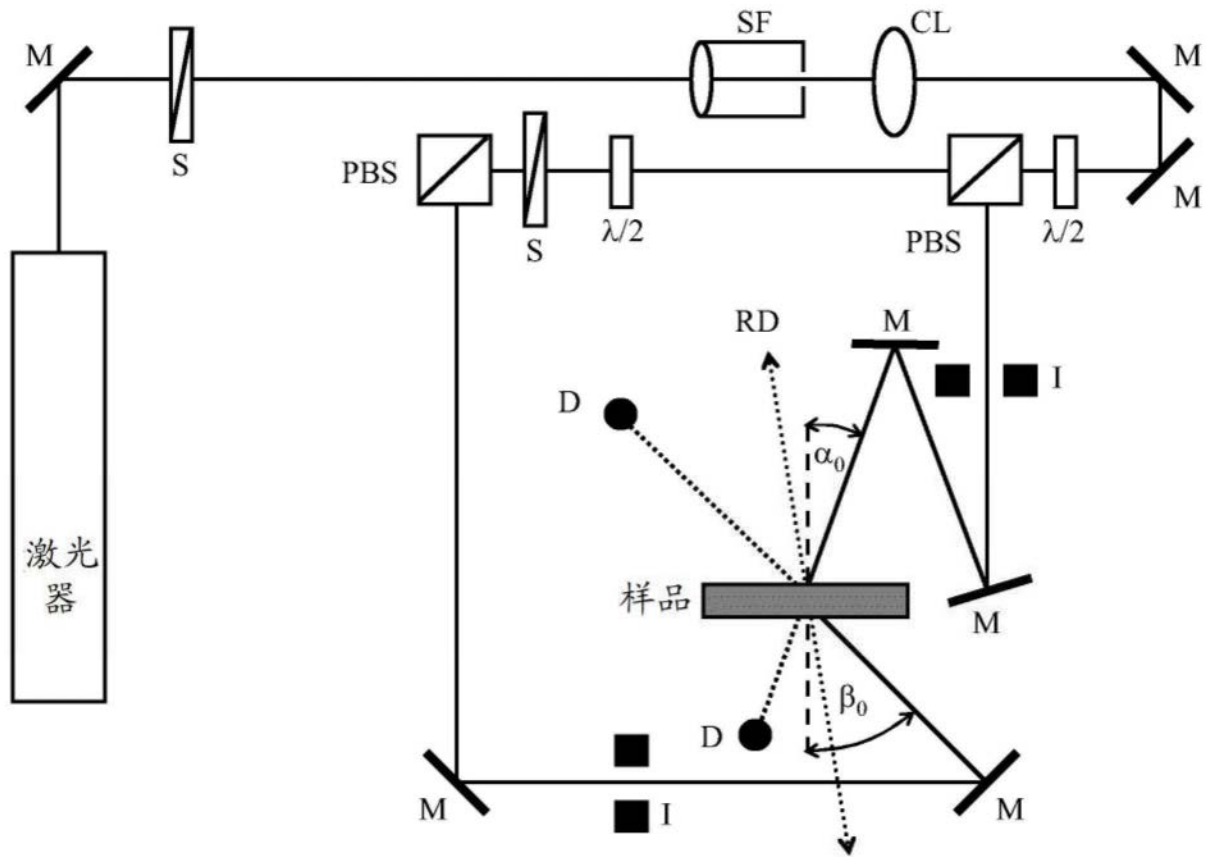


图1

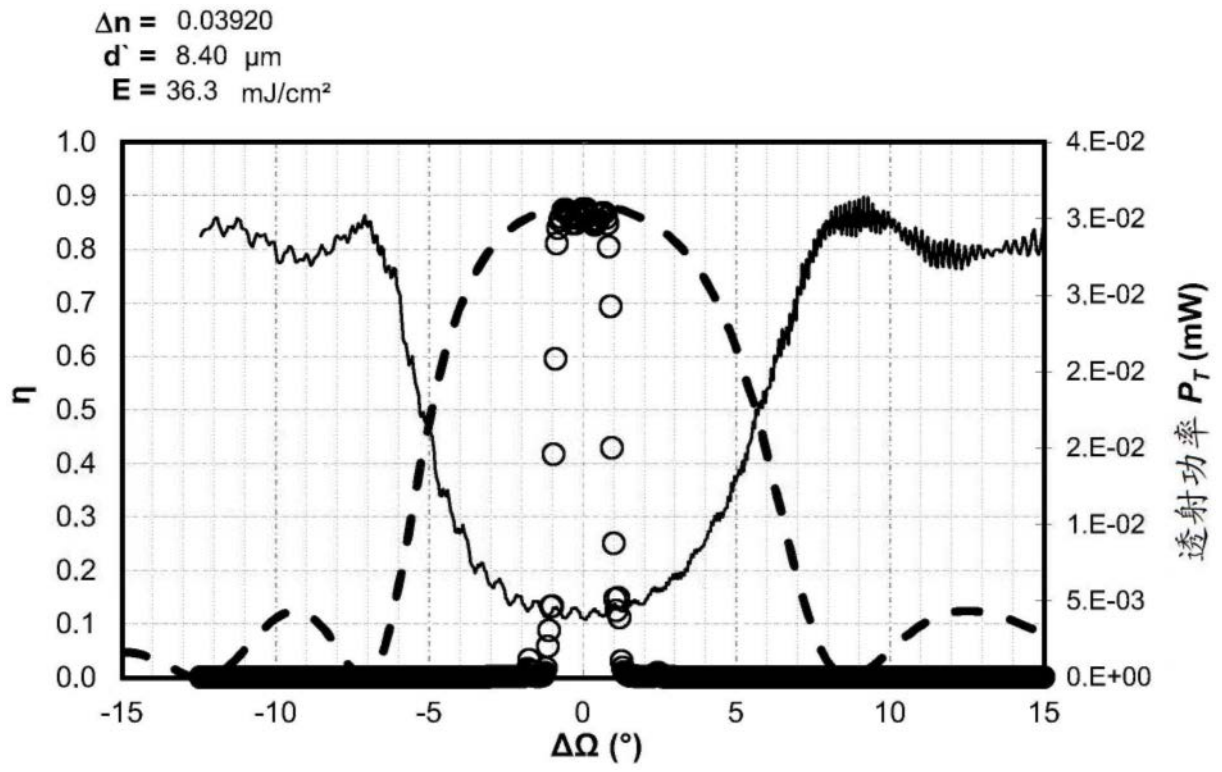


图2