

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 5/32
G03G 5/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02118631.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215134C

[22] 申请日 2002.4.23 [21] 申请号 02118631.6
[30] 优先权
[32] 2001. 4. 26 [33] JP [31] 129906/2001
[71] 专利权人 旭硝子株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 冈本秀一
审查员 潘志娟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 溶剂组合物和用于光学记录介质的涂布液

[57] 摘要

包含(A)2-(三氟甲基)-2,3,3-三氟丙醇和(B)-2,2,3,4,4-六氟丁醇的溶剂组合物,其中(A)/(B)比(以质量计)为0.5/99.5-99.5/0.5。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种溶剂组合物，它由(A)2-(三氟甲基)-2,3,3-三氟丙醇和(B)2,2,3,4,4,4-六氟丁醇组成，其中(A)/(B)质量比为0.5/99.5-99.5/0.5。
- 5 2. 如权利要求1所述的溶剂组合物，其特征在于所述的(A)/(B)质量比为1/99-60/40。
3. 用于光学记录介质的涂布液，它包含权利要求1所述的溶剂组合物和溶解于该组合物中的激光吸收染料。
4. 如权利要求3所述的用于光学记录介质的涂布液，其特征在于所述的激光
10 吸收染料是在400-900纳米的波长范围内具有吸光性和摩尔吸光系数为 10^3 - 10^6 厘米⁻¹的染料。
5. 如权利要求3或4所述的用于光学记录介质的涂布液，其特征在于所述的激光吸收染料是花青染料、酞菁染料或含金属的偶氮染料。
6. 如权利要求3或4所述的用于光学记录介质的涂布液，其特征在于所述
15 的激光吸收染料的含量以质量计占所述的涂布液总量的0.1-10%。
7. 光学记录介质的制造方法，它包括用旋涂法将权利要求4所述的涂布液涂布在树脂基片上，然后干燥。
8. 如权利要求7所述的方法，其特征在于所述的旋涂法的旋转速度为500-10,000转/分。
- 20 9. 如权利要求7或8所述的方法，其特征在于所述的干燥后的涂膜厚度为30-300纳米。

溶剂组合物和用于光学记录介质的涂布液

5 技术领域

本发明涉及用于制造光学记录介质的含有激光吸收染料的涂布液和用作激光吸收染料的溶剂的溶剂组合物。

背景技术

10 近年来, 光学记录介质广泛用于满足多次记录和传送大量信息的需要。光学记录介质包括磁-光记录介质、相变光学记录介质、硫属氧化物光学记录介质和有机染料型光学记录介质。其中, 已发现诸如 CD-R 或 DVD-R 的记录层中含有激光吸收染料的有机染料型光学记录介质由于价格低廉, 近年来对它的需求迅速增长。

在有机染料型光学记录介质中, 通常诸如记录层和反射层的各种层形成在表面上有导向槽的透明树脂基片上。当用含有激光吸收染料的涂布液在这种透明树脂基片上形成薄膜时, 要求用于这种涂布液的溶剂具有能溶解激光吸收染料、同时不会损伤基片上的导向槽的特性。作为可用于这种涂布液的溶剂, 至今公知的是溶纤型溶剂, 此外, 还提出了各种含氟溶剂, 如氟化醇、氟化碳氢化合物 (hydrofluorocarbon)、含氟胺、含氟腈、含氟酮、含氟酯、含氟醚、含氟羧基化合物、含氟酰胺和含氟硝基化合物。

大多数这种常规溶纤型溶剂和含氟溶剂不能以高浓度溶解激光吸收染料。例如用 JP-A-63-159090、JP-A-2-4581、JP-A-4-8585 或 JP-A-4-337538 中披露的氟化醇、特别是 2, 2, 3, 3-四氟丙醇 (TFP) 作为上述激光吸收染料的溶剂。

25 但是, TFP 高度亲水, 并且由于它的涂布液的储存期短, 所以难以通过回收来利用它用于形成记录层的涂布液, 还有在回收和再利用过量涂布液的所谓再循环步骤中, 水容易混入回收后的涂布液中, 从而导致上述的激光吸收染料分解或溶解性变差。

八氟戊醇 (OFP) 作为氟化醇与 TFP 相比在水中的溶解度低, 因此有良好的回收性, 但是它的沸点太高以致于蒸发速率低, 而且生产节拍时间 (tact time) 的缩短是有限的, 因此它不适于高效率生产。

此外, 作为激光吸收染料的溶剂的具体例子有例如 JP-A-2000-326631 中披露

的 2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁醇(HFB: 1H, 1H, 3H-六氟丁醇)。但是, 通过本发明人进行的研究, 发现虽然 HFB 以高浓度溶解染料而不损伤树脂基片, 并具有和上述 TFP 相同的蒸发速率, 但是它的亲水性不够低, 为获得实际数量的回收, 还需进一步改进。

- 5 本发明已进行了广泛研究来解决上述的常规问题, 结果发现某种特定的六氟丁醇溶剂组合物能极好地作为用于光学记录介质的涂布液的溶剂。也就是说, 这种特定的溶剂组合物能以高浓度溶解激光吸收染料, 能用于实际回收, 还能通过缩短生产节拍时间达到对生产率的显著提高。此外, 即使用注塑的透明树脂作为基片, 也可用此溶剂组合物的涂布液均匀地涂布在基片上。

10

发明内容

本发明提供了包含(A) 2-(三氟甲基)-2, 3, 3-三氟丙醇和(B) 2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁醇的溶剂组合物, 其中(A)/(B)比(以质量计)为 0.5/99.5-99.5/0.5。

- 此外, 本发明提供了用于光学记录介质的涂布液, 它包含所述的溶剂组合物和溶解于其中的激光吸收染料。

在本发明中, 包含(A) 2-(三氟甲基)-2, 3, 3-三氟丙醇(下文有时称为 TMTP)和(B) 2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁醇的溶剂组合物(下文有时称为 HFB)能通过使六氟丙烯和甲醇在自由基引发剂的存在下进行加成反应而容易地获得。

- 在本发明中, TMTP(A)/HFB(B)比(以质量计)为 0.5/99.5-99.5/0.5。(A)/(B)比优选为 1/99-60/40。如果 TMTP 的含量太小, 由于有吸湿性, 从改进回收性和获得足够的储存期的观点来看就不利, 如果太大, 从溶剂实际成本的的观点来看就不利。

- 在本发明中, 激光吸收染料优选是能以高浓度溶解于上述溶剂组合物的染料, 特别优选的是在 400-900 纳米的波长范围内有吸光性和摩尔吸光系数为 10^3 - 10^6 厘米⁻¹ 的染料。作为用作这种激光吸收染料的有机染料, 可以提及例如有酞菁染料、萘菁染料(naphthalocyanine dye)、甲腈镍染料(formazan nickel dye)、花青染料、甲基吡啶染料、纳夫妥内酰胺染料(naphtholactam dye)、甘菊环染料、方形酸镨染料(squarilium dye)、含金属的靛苯胺染料、含金属的偶氮染料、二硫酚镍染料、蒽醌染料、二蒽酮染料、邻苯二甲酰萘二甲酰亚胺染料、氰亚甲基甲基吡啶染料(cyanomethylene picoline dye)、萘醌甲基化物染料、靛苯胺染料、萘醌染料、吩噻嗪染料或稠环染料。作为特别优选的激光吸收染料, 可以提及的是花青染料

料、酞菁染料或含金属的偶氮染料。

含有这种染料作为主要成分的记录层例如可通过诸如旋涂的有用方法形成在树脂基片上。在形成记录层的涂布液中，可在不影响本发明性能的范围内掺入除上述 TMTP(A) 和上述 HFB(B) 以外的溶剂。

- 5 本发明中用于光学记录介质的涂布液中，上述的激光吸收染料溶解于包含 TMTP(A) 和 HFB(B)、且 TMTP(A)/HFB(B) 比(以质量计)为 0.5/99.5-99.5/0.5 的溶剂组合物中。

在这种涂布液中，激光吸收染料的含量(以质量计)优选占涂布液总量的 0.1-10%，特别优选为 0.5-8.0%。

- 10 此外，如有需要，本发明中用于光学记录介质的涂布液除激光吸收染料以外，还可含有粘合剂树脂。在掺入粘合剂树脂的情况下，优选激光吸收染料至少占粘合剂树脂 10 质量%。而且，为改进用这种涂布液形成的记录层的耐光性和稳定性，可掺入过渡金属螯合物(例如使用乙酰丙酮化物、联苯二硫酚、水杨醛肟或双(二硫)- α -二酮(bisdithio- α -diketone)的过渡金属螯合物)作为单态氧淬灭剂。

- 15 在本发明中，含有激光吸收染料的涂布液经不大于 0.3 微米的过滤器过滤后，通过旋涂法涂布在树脂基片上。旋涂法的旋转速度优选为 500-10,000 转/分，干燥后涂膜的厚度优选为 30-300 纳米。

具体实施方式

- 20 下面参照实施例进一步详细描述本发明。但是，应了解本发明决不受这些具体实施例的限制。以下，实施例 1-3 是制备例，实施例 4-6、8 和 10 是本发明效果例，实施例 7 和 9 是比较例。

实施例 1-3

- 25 在内部容量为 100 升的耐压反应器中，加入 40 千克甲醇和 2 千克过氧化二叔丁基(商品名为 Perbutyl-D, NOF CORPORATION 制造)，然后用氮气吹扫反应器，并加热到 125℃。一边搅拌一边连续加入六氟丙烯，使反应器的内压为 0.7 兆帕(表压)。加入 37 千克六氟丙烯后，反应终止。使反应器中的物质冷却到室温，然后排出，通过蒸馏来提纯反应器中的物质，获得 1.2 千克 2-(三氟甲基)-2,3,3-三氟丙醇(TMTP)和 35 千克 2,2,3,4,4,4-六氟丁醇(HFB)。用获得的 TMTP 和 HFB 制成表 1
- 30 所示的溶剂组合物。表 1 中，“%”以质量计。

表 1

	TMTP (%)	HFB (%)
实施例 1	90	10
实施例 2	50	50
实施例 3	7	93

实施例 4-6

对 10 克实施例 1-3 中各自制成的溶剂组合物取样，一边搅拌一边用 10 克水混合 1 分钟，然后静置 5 分钟，然后对下层取样，分析制成的液体中的含水量。用 Mitsubishi Chemical Corporation 制造的微量水份分析仪 CA-100 (Karl Fischer 法) 进行分析。结果示于表 2。记号◎表示含水量小于 8%，记号○表示含水量为 8-9%，记号×表示含水量大于 9%。

10 实施例 7

用和实施例 4-6 相同的方法对 10 克纯度为 99.9% 的 2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁醇 (HFB-1) 进行实验，评价溶解的含水量。结果示于表 2。含水量的评价标准如上所述。

表 2

	溶剂组合物	含水量的评价结果
实施例 4	实施例 1	◎
实施例 5	实施例 2	○
实施例 6	实施例 3	○
实施例 7	HFB-1	×

实施例 8 和 9

将 30 克实施例 1 中制成的溶剂组合物放在 100 毫升烧杯中，室温下静置于敞开体系中，记录吸湿性随时间的变化(实施例 8)。用相同的方法评价 30 克 HFB-1 (纯度: 99.9%) (实施例 9)。结果示于表 3。

表 3

	溶剂组合物	初始 (ppm)	70 小时后 (ppm)	300 小时后 (ppm)	1,000 小时 后 (ppm)
实施例 8	实施例 1	80	6,000	7,500	8,000
实施例 9	HFB-1	90	7,500	9,000	10,000

实施例 10

将 0.15 克具有聚次甲基结构的花青染料和 0.05 克具有离子结构的淬灭剂溶解于 7.5 克实施例 3 的溶剂组合物中，然后用 0.22 微米的过滤器进行过滤，获得涂布液。接着将涂布液滴在槽深为 70 纳米和槽宽为 0.7 纳米的注塑聚碳酸酯树脂基片(直径：5 英寸)上，以 1,000 转/分的旋转速度旋涂。然后于 70℃对涂层干燥 20 分钟，形成含有花青染料的涂膜(膜厚：100 纳米)。

此后，在上述涂膜上，由喷镀形成厚度为 100 纳米的银膜即反射层。并且在此反射层上，旋涂上可紫外线固化树脂，接着经固化，形成厚度为 10 微米(10,000 纳米)的保护层，从而得到光学记录介质。中心波长为 780 纳米的半导体激光束以 6.6 毫瓦记录功率照射此光学记录介质，同时以 1.4 米/秒旋转光学记录介质，从而记录 EFM 信号。此后，上述记录部位可由装有波长和上述相同的半导体激光的 CD 播放器进行重播，由此获得优良的重播信号。而且，进行耐光性的试验(氙褪色计加速试验(xenon fade meter acceleration test: 60 小时)和储存稳定性的试验(70℃, 85RH: 500 小时)，结果与初始阶段相比，未观察到灵敏度和重播信号变差，它作为光学记录介质是优良的。

本发明的溶剂组合物是与使用常规 2,2,3,4,4,4-六氟丁醇(HFB)时相比吸湿性低的溶剂组合物，它不损伤用于光学记录介质的树脂基片，并且对激光吸收染料的溶解性佳。因此实际上可回收利用。含有激光吸收染料、使用此溶剂组合物的涂布液在制造光学记录介质时，能均匀涂布在树脂基片上并且不损伤树脂基片，在树脂基片上形成优良的记录层。

提交于 2001 年 4 月 26 日的日本专利申请 No. 2001-129906 包括其说明书、权利要求书和摘要的全部内容结合参考于此。