



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679591 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 06

(21) 申请号 200880011483. 8

C08G 18/78 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 28

C08G 18/79 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G03H 1/02 (2006. 01)

60/922, 883 2007. 04. 11 US

G11C 13/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 10. 09

CN 1564834 A, 2005. 01. 12, 说明书实施例

1-4.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 冯刚

PCT/EP2008/002465 2008. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/125200 EN 2008. 10. 23

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 N·斯托克尔 F·-K·布鲁德

H·布卢姆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李进 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

C08G 18/63 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

基于异氰酸酯活性嵌段共聚物的辐射-交联
和热交联 PU 系统

(57) 摘要

本发明提供了通过辐射和热交联作用进行固化的聚氨酯系统, 及其用于生产全息媒介的用途。本发明的聚氨酯组合物包含 A) 聚异氰酸酯、B) 异氰酸酯活性嵌段共聚物、C) 具有在光化辐射暴露下能与烯烃不饱和化合物发生反应并聚合的基团的化合物、D) 任选自由基稳定剂和 E) 光引发剂。

1. 一种聚氨酯组合物,其包含
 - A) 一种或多种聚异氰酸酯,
 - B) 一种或多种异氰酸酯活性嵌段共聚物,
 - C) 一种或多种具有在光化辐射暴露下与烯烃不饱和化合物发生反应并聚合的基团的化合物,
 - D) 任选一种或多种自由基稳定剂,和
 - E) 一种或多种光引发剂。
2. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中至少 60%重量的组分 A) 聚异氰酸酯是基于脂肪族和 / 或脂环族的二和 / 或三异氰酸酯。
3. 权利要求 2 的聚氨酯组合物,其中组分 A) 聚异氰酸酯是脂肪族和 / 或脂环族的二或三异氰酸酯的低聚物。
4. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中用于 B) 的嵌段共聚物具有嵌段排列的聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯和 / 或聚氨酯链段。
5. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中用于 B) 的嵌段共聚物是基于作为内部嵌段的聚碳酸酯、聚醚或聚酯型的二羟基官能基化合物,其羟基与内酯进行嵌段加成反应,得到三或多嵌段共聚物。
6. 权利要求 5 的聚氨酯组合物,其中作为内部嵌段的二羟基官能基化合物是基于聚醚二醇,所述聚醚二醇基于环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或四氢呋喃。
7. 权利要求 5 的聚氨酯组合物,其中丁内酯、 ϵ -己内酯、甲基- ϵ -己内酯、 γ -苯基- ϵ -己内酯、 ϵ -癸内酯或其混合物用作内酯。
8. 权利要求 5 的聚氨酯组合物,其中内部聚醚嵌段的数均摩尔质量数为 250g/mol 至 2000g/mol。
9. 权利要求 5 的聚氨酯组合物,其中内酯嵌段是基于 ϵ -己内酯,且各自具有数均摩尔质量数为 114g/mol 至 700g/mol。
10. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中具有末端羟基且数均摩尔质量数为 500g/mol 至 5000g/mol 的线性聚(ϵ -己内酯)-嵌段-聚(四氢呋喃)-嵌段-聚(ϵ -己内酯)多元醇作为嵌段共聚物存在于 B) 中,聚(四氢呋喃)嵌段的平均质量分数基于数均嵌段共聚物为 0.2 至 0.9,而且两个聚(ϵ -己内酯)嵌段的平均质量分数基于数均嵌段共聚物为 0.1 至 0.8。
11. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中 NCO 基与 OH 基的摩尔比为 0.90 至 1.25。
12. 权利要求 1 的聚氨酯组合物,其中一种或多种以下的化合物用于 C):9-乙炔基呋唑、乙炔基萘、双酚 A 二丙烯酸酯、四溴双酚 A 二丙烯酸酯、1,4-双(2-巯基萘基)-2-丁基丙烯酸酯、五溴苯基丙烯酸酯、萘基丙烯酸酯和丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯。
13. 由权利要求 1 的聚氨酯组合物制成的聚合塑料。
14. 权利要求 13 的聚合塑料,其中所述聚合塑料是层或模制品。
15. 权利要求 13 的聚合塑料,其中所述聚合塑料的玻璃转化温度低于 -40°C 。
16. 由权利要求 1 的聚氨酯组合物制成的全息媒介。

-
17. 包含至少一种权利要求 13 的聚合塑料的全息媒介。

基于异氰酸酯活性嵌段共聚物的辐射-交联和热交联 PU 系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 依照 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求于 2007 年 4 月 11 日递交的临时申请 No. 60/922, 883 的优先权。

发明领域

[0003] 本发明涉及通过辐射和热作用进行交联固化的聚氨酯系统, 及其用于生产全息媒介的用途。

[0004] 发明背景

[0005] 如美国专利 US 6, 743, 552 所述, 在生产全息媒介时, 信息被存储在聚合物层中, 该聚合物层基本由基体 (matrix) 聚合物和均匀分布其中的很特别的可聚合单体组成。这种基体聚合物可基于聚氨酯。其制备通常由与多元醇 (例如聚醚或聚酯) 交联的 NCO- 官能预聚物开始, 形成氨基甲酸酯 (urethane)。

[0006] 然而, 问题是光学减损, 例如存储层的不透明性现象, 由于这种氨基甲酸酯基体与辐射固化单体之间的不兼容性而经常发生。

[0007] 包含聚异氰酸酯、多元醇和辐射固化化合物 (例如光化学交联活性稀释剂) 的系统, 为涂层技术领域的个案所知 (US 4, 247, 578, DE 19709 560)。所述多元醇组分基本是聚醚或聚酯型多元醇或者聚丙烯酸酯多元醇。就其与同样存在的烯烃不饱和化合物 (例如丙烯酸酯型活性稀释剂) 的兼容性方面, 没有任何特别描述。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的目的是提供适于生产全息存储媒介用存储层的聚氨酯系统, 该系统中存在的聚氨酯基体聚合物与烯烃不饱和辐射固化单体之间具有光学满意的兼容性。

[0010] 现已发现, 当异氰酸酯活性嵌段共聚物用作基体聚合物的结构单元时, 正好获得基体聚合物与不饱和单体的极好兼容性。

[0011] 本发明涉及聚氨酯系统, 其包括

[0012] A) 聚异氰酸酯 (polyisocyanates),

[0013] B) 异氰酸酯活性 (isocyanate-reactive) 嵌段共聚物,

[0014] C) 具有在光化辐射暴露下与烯烃不饱和化合物发生反应并聚合的基团 (辐射固化基团) 的化合物,

[0015] D) 任选自由基稳定剂和

[0016] E) 光引发剂。

[0017] 发明详述

[0018] 如在本文说明书和权利要求书中所用的, 包括实施例中所用的, 除非另有明确说明, 所有数字可解读为前面有“约”字, 即使该术语未明确出现。而且, 本文所述的任何数字范围, 是指包括所有含于其中的附属范围。

[0019] 在本发明的上下文中, 嵌段共聚物的意思应理解为由两个或多个嵌段组成的聚合

化合物,所述嵌段在每种情况下具有聚合物链,所述聚合物链就单体而言是均一的并且彼此化学键合,优选为线性。

[0020] 可以使用的组分 A) 聚异氰酸酯,是本领域技术人员周知的所有化合物或其混合物,其每个分子平均具有两个或多个 NCO 功能基。这些化合物可以基于芳香族、芳脂族、脂肪族或脂环族。包含不饱和基团的单异氰酸酯和 / 或聚异氰酸酯,也可少量伴随使用。

[0021] 例如,适用的有亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,8- 二异氰酸基 -4-(异氰酸基甲基) 辛烷、2,2,4- 和 / 或 2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、同质异构的双 (4,4' - 异氰酸基环己基) - 甲烷及其具有任何所需异构体含量的混合物、异氰酸基甲基 -1,8- 辛烷二异氰酸酯、1,4- 环亚己基二异氰酸酯、同质异构的环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯、1,5- 亚萘基二异氰酸酯、2,4' - 或 4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或三苯基甲烷 4,4' , 4'' - 三异氰酸酯。

[0022] 还可以使用具有氨基甲酸酯、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、异氰酸酯二聚体和 / 或亚氨基噁二嗪二酮结构的单体 (monomeric) 二或三异氰酸酯的衍生物。

[0023] 优选使用基于脂肪族和 / 或脂环族的二或三异氰酸酯的聚异氰酸酯。

[0024] 组分 A) 聚异氰酸酯特别优选二聚或低聚的脂肪族和 / 或脂环族的二或三异氰酸酯。

[0025] 尤其特别优选基于 HDI、1,8- 二异氰酸基 -4-(异氰酸基甲基) 辛烷或其混合物的异氰脲酸酯、异氰酸酯二聚体和 / 或亚氨基噁二嗪二酮。

[0026] 组分 A) 优选具有至少 60% 重量的基于脂肪族和 / 或脂环族的二和 / 或三异氰酸酯的聚异氰酸酯。

[0027] 组分 A) 聚异氰酸酯的 NCO 基团还可以用行业中常用的封端剂 (blocking agents) 进行完全或部分封端。这些封端剂是例如,醇、内酰胺、脲、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、苯酚、咪唑、吡唑和胺,例如丁酮脲、二异丙基胺、1,2,4- 三唑、二甲基 -1,2,4- 三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮脲、3,5- 二甲基吡唑、 ϵ - 己内酰胺、N- 叔丁基苄胺、环戊酮羧基乙酯或者这些封端剂的任何所需混合物。

[0028] 所有羟基 - 官能基嵌段共聚物都可用于组分 B)。这些可以包含例如,嵌段排列的两种或多种聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或聚氨酯链段。

[0029] 聚酯链段可以源于例如,线性聚酯二醇或支化聚酯多元醇,如用周知方法由脂肪族、脂环族或芳香族的二或多羧酸或其酸酐与 OH 官能度 ≥ 2 的多羟基醇而得到。

[0030] 这种二或多羧酸或酸酐的例子有,琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、对苯二酸、异酞酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或偏苯三酸和酸酐,例如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐或琥珀酸酐,或相互任何所需的混合物。

[0031] 这种适当醇的例子有:乙二醇、二,三或四甘醇、1,2- 丙二醇、二,三或四丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、1,4- 二羟基环己烷、1,4- 二羟基甲基环己烷、1,8- 辛二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、三羟甲基丙烷、甘油或相互任何所需的混合物。

[0032] 聚酯链段还可以基于天然原料,例如蓖麻油。聚酯链段还可以基于内酯的同聚物或共聚物,如可优选通过内酯或内酯混合物(例如丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯),与羟基官能基化合物(例如 OH 官能度 ≥ 2 的多羟基醇,例如上述类型,或聚合物的羟基官能基链段)的加成反应而获得。

[0033] 作为聚酯链段基础的多元醇,优选具有数均摩尔质量数为 400 至 4000g/mol,特别优选 500 至 2000g/mol。其 OH 官能度优选为 1.5 至 3.5,特别优选 1.8 至 3.0。

[0034] 聚碳酸酯链段通常基于多元醇,其可通过有机碳酸酯或碳酰氯与二醇或二醇混合物反应的周知方法而获得。

[0035] 适当的有机碳酸酯有二甲基、二乙基和二苯基碳酸酯。

[0036] 适当的二醇或二醇混合物包括聚酯链段相关的本文所述的多羟基醇,且 OH 官能度 ≥ 2 ,优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或 3-甲基-1,5-戊二醇。

[0037] 作为聚碳酸酯链段基础的多元醇,优选具有数均摩尔质量数为 400 至 4000g/mol,特别优选 500 至 2000g/mol。这些多元醇的 OH 官能度优选为 1.8 至 3.2,特别优选 1.9 至 3.0。

[0038] 聚醚链段通常是基于环醚与 OH- 或 NH- 官能基引发剂分子的聚加合物,该聚加合物任选具有嵌段结构。

[0039] 适当的环醚有例如,氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇及其任何所需的混合物。

[0040] 可以使用的引发剂是与聚酯链段相关的本文所述的多羟基醇,且具有 OH 官能度 ≥ 2 ,以及伯胺或仲胺和氨基醇。聚合物的羟基官能基链段也可用作聚醚嵌段的引发剂。

[0041] 作为聚醚链段基础的多元醇,优选具有数均摩尔质量数为 250 至 10000g/mol,特别优选 500 至 4000g/mol,非常特别优选 600 至 2000g/mol。OH 官能度优选为 1.5 至 4.0,特别优选 1.8 至 3.0。

[0042] 嵌段共聚物的合成通常由与链段相关的所述二-或多羟基官能基类型化合物开始,其它嵌段与其进行随后的加聚或缩聚。根据 OH 官能基和随后嵌段加成或缩合步骤数,可得到二、三、四或多嵌段共聚物。

[0043] 合成的实现优选由与链段相关的上述基于聚碳酸酯、聚醚或聚酯的二羟基官能基类型化合物开始,内酯(例如丁内酯、 ϵ -己内酯、甲基- ϵ -己内酯、 γ -苯基- ϵ -己内酯或 ϵ -癸内酯)与其进行嵌段加成反应。以这种方式,可形成线性三-或多嵌段共聚物,例如具有末端羟基的聚(内酯)-嵌段-聚(碳酸酯)-嵌段-聚(内酯)或聚(内酯)-嵌段-聚(醚)-嵌段-聚(内酯)或聚(内酯)-嵌段-聚(酯)-嵌段-聚(内酯)的组成。

[0044] 特别优选地,本发明的嵌段共聚物的基础是双官能基的聚醚,内酯与其进行嵌段加成反应,从而得到具有末端羟基的线性聚(内酯)-嵌段-聚(醚)-嵌段-聚(内酯)-多元醇。

[0045] 内部聚醚链段优选基于环氧乙烷、环氧丙烷或四氢呋喃,特别优选基于四氢呋喃。其优选具有数均摩尔质量数为 250g/mol 至 2000g/mol,优选 500 至 1500g/mol,特别优选 600 至 1100g/mol。

[0046] 优选地,内酯嵌段是基于 ϵ -己内酯,且各自具有数均摩尔质量数优选为 114g/

mol 至 1500g/mol, 特别优选 114g/mol 至 1000g/mol, 非常特别优选 114g/mol 至 700g/mol。

[0047] 非常特别优选的嵌段共聚物是具有末端羟基的线性聚(ε-己内酯)-嵌段-聚(四氢呋喃)-嵌段-聚(ε-己内酯)-多元醇, 其数均摩尔质量数为 500g/mol 至 5000g/mol, 优选 600g/mol 至 4000g/mol, 特别优选 700g/mol 至 3000g/mol, 聚(四氢呋喃)嵌段的平均质量分数, 基于数均嵌段共聚物, 为 0.2 至 0.9, 优选 0.4 至 0.8, 特别优选 0.5 至 0.7, 而且两个聚(ε-己内酯)嵌段的平均质量分数, 基于数均嵌段共聚物, 为 0.1 至 0.8, 优选 0.2 至 0.5, 且特别优选 0.3 至 0.4。

[0048] 本发明的嵌段共聚物, 可通过例如使以下嵌段与优选二羟基官能基多元醇嵌段以上述方式进行加成或缩合反应而获得。如果是内酯嵌段, 则加入适当的内酯和适当的聚合催化剂。适当的催化剂是适用于酯化的所有催化剂, 例如, 辛酸锡、氯化锡和对甲苯磺酸。这里, 催化剂的使用浓度为 50 至 1000ppm, 优选 100 至 800ppm, 特别优选 150 至 500ppm。

[0049] 加聚反应进行的温度为 90 至 260℃, 优选 100 至 180℃。根据系统的情况, 反应持续时间为 1 至 15 小时, 优选 2 至 10 小时。通过定期测定固体含量(即不挥发性部分)来观察反应进度, 当固体含量达到 95% 重量, 优选 99.5% 重量时, 通过冷却至室温使聚合终止。

[0050] 除本发明的必须嵌段共聚物及其混合物之外, 其它多元醇也可存在于本发明的 PU 系统中。这些多元醇优选为 OH 官能度为 2 至 4 的聚(环氧丙烷)、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷和/或聚(四氢呋喃), 其数均摩尔质量数为 250 至 5000g/mol, 优选 400 至 3000g/mol, 且特别优选 500 至 2000g/mol。

[0051] 如果使用, 嵌段共聚物的比例为 1 至 100% 重量, 优选为 20 至 100% 重量, 特别优选 60 至 100% 重量, 基于组分 B) 和其它多元醇的总量。

[0052] 在组分 C) 中, 可以使用 α, β-不饱和羧酸衍生物, 例如丙烯酸酯、甲基-丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺, 还有乙烯醚、丙烯醚、烯丙醚以及包含二环戊二烯基单元的化合物和烯烃不饱和化合物, 例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶, 烯烃, 例如 1-辛烯和/或 1-癸烯, 乙烯酯类, 例如[®]VeoVa 9 和/或[®]VeoVa 10(来自 Shell)、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸及其任何所需的混合物。优选丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 且特别优选丙烯酸酯。

[0053] 丙烯酸或甲基丙烯酸的酯, 通常称为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。可以使用的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的例子有: 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁氧乙酯、甲基丙烯酸丁氧乙酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸对氯苯酯、甲基丙烯酸对氯苯酯、丙烯酸对溴苯酯、甲基丙烯酸对溴苯酯、丙烯酸三氯苯酯、甲基丙烯酸三氯苯酯、丙烯酸三溴苯酯、甲基丙烯酸三溴苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苯甲酯、甲基丙烯酸五溴苯甲酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸苯氧乙氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙氧乙酯、丙烯酸 2-萘酯、甲基丙烯酸 2-萘酯、1,4-双-(2-巯基萘基)-2-丁基丙烯酸酯(1,4-bis-(2-thionaphthyl)-2-butyl acrylate)、1,4-双-(2-巯基萘基)-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、四溴双酚 A 二丙烯酸酯、四溴双酚 A 二甲

基丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基丙烯酸酯、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基丙烯酸酯、2,2,3,3,3-五氟丙基丙烯酸酯和/或2,2,3,3,3-五氟丙基甲基丙烯酸酯。

[0054] 同样适合用作组分C)的环氧丙烯酸酯,可作为双酚A二缩水甘油醚与羟烷基(甲基)丙烯酸酯和羧酸的反应产物而获得,首先双酚A二缩水甘油醚与羟烷基(甲基)丙烯酸酯在Lewis酸催化下反应,然后该羟基官能基反应产物用本领域技术人员周知的方法被羧酸酯化。双酚A二缩水甘油醚本身及溴化衍生物,例如四溴双酚A二缩水甘油醚(来自Dow Chemical, D. E. R. 542),可有利地用作二环氧化物。上述所有羟基官能基丙烯酸酯都可用作羟烷基(甲基)丙烯酸酯,特别是丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯和聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯。原则上所有单官能基羧酸都适合用作羧酸,特别是那些具有芳香取代基的羧酸。已证明丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯是这类环氧丙烯酸酯的优选化合物。

[0055] 适于组分C)的乙烯基芳香族有:苯乙烯、苯乙烯的卤化衍生物,例如2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、对-(氯甲基)苯乙烯、对-(溴甲基)苯乙烯或1-乙烯萘、2-乙烯萘、2-乙烯蒽、N-乙烯吡咯烷酮、9-乙烯蒽、9-乙烯呋唑,或者双官能基化合物,例如二乙烯基苯。乙烯醚(例如丁基乙烯醚)也是适用的。

[0056] 优选的组分C)化合物是9-乙烯呋唑、乙烯萘、双酚A二丙烯酸酯、四溴双酚A二丙烯酸酯、1,4-双-(2-巯基萘基)-2-丁基丙烯酸酯、丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸萘酯和丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯。

[0057] 一种或多种自由基稳定剂可用作组分D)。如“Methoden derorganischen Chemie[有机化学的方法]”(Houben-Weyl),第4版,卷XIV/1,第433页及以后等等,Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961中所述的抑制剂和抗氧化剂是适用的。适当类型的物质有例如,酚类,如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、甲酚、对苯二酚、苯甲醇,如二苯基甲醇,任选还有醌类,如2,5-二叔丁基醌,任选还有芳族胺,如二异丙基胺或吩噻嗪。优选的自由基稳定剂是2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、吩噻嗪和二苯基甲醇。

[0058] 一种或多种光引发剂可用作组分E)。这些引发剂通常是可被光化辐射激活并引发相应可聚合基团的自由基聚合的引发剂。光引发剂是周知的市售化合物,单分子(I型)与双分子(II型)引发剂之间有区别。(I型)系统是例如芳族酮化合物,如苯甲酮,联同叔胺,烷基苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)苯甲酮(Michler's 酮)、蒽酮和卤化苯甲酮或所述类型的混合物。(II型)引发剂,如苯偶姻(benzoin)及其衍生物、苯甲基缩酮、酰基膦氧化物(acylphosphine oxides),例如2,4,6-三-甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、二酰基膦氧化物、苯基乙醛酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷基苯基酮、 α , α -二烷氧基苯乙酮、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰肼)和 α -羟烷基苯基酮,也适合。EP-A 0223587中所述的光引发剂系统,由芳基硼酸铵与一种或多种染料的混合物构成,也可用作光引发剂。例如,三苯基己基硼酸四丁基铵、三-(3-氟苯基)己基硼酸四丁基铵和三-(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四甲基铵可适合用作芳基硼酸铵。适当的染料有例如,新亚甲基蓝、硫堇、碱性黄、氯化频哪氰醇、玫瑰精6G、梣花青、乙基紫、维多利亚蓝R、天

青石蓝、喹哪啶红、结晶紫、亮绿、Astrazon Orange G、Darrow Red、派洛宁 Y、碱性红 29、pyrillium I、花青、亚甲基蓝和天青 (azure)A。

[0059] 使用这些化合物的混合物也是有利的。根据固化所用辐射源的不同,必须用本领域技术人员周知的方法调整光引发剂的类型和浓度。更多详细资料描述于例如 P. K. T. Oldring (Ed.), 涂层用 UV & EB 配方的化学与技术 (Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings), Inks & Paints, 第 3 卷, 1991, SITA Technology, 伦敦, 第 61-328 页。

[0060] 优选的光引发剂是 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(0-苯甲酰肼), 以及三(3-氟苯基)己基硼酸四丁基铵、三-(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四甲基铵与染料(例如亚甲基蓝、新亚甲基蓝、天青 (azure)A、pyrillium I、花青、梣花青、亮绿、结晶紫和硫堇)的混合物。

[0061] 此外,一种或多种催化剂可用于本发明的 PU 系统。这些催化剂优选催化氨基甲酸酯形成。胺以及金属锡、锌、铁、铋、钼、钴、钙、镁和锆的金属化合物优选适用于此目的。特别优选辛酸锡、辛酸锌、二丁基二月桂酸锡、二甲基二羧酸锡、乙酰丙酮根合铁(III)、氯化铁(II)、氯化锌、四烷基氢氧化铵、碱金属氢氧化物、碱金属的醇盐、具有 10 至 20 个碳原子和任选 OH 侧基的长链脂肪酸的碱金属盐、辛酸铅,或者叔胺,例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、二环己基甲胺、二甲基环己胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基二乙醚、双(二甲基-氨基丙基)脲、N-甲基-或 N-乙基吗啉、N,N',N'-二吗啉代-二乙醚(DMDEE)、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、五甲基-二亚乙基三胺、二甲基哌嗪、N-二甲基氨基乙基哌啶、1,2-二甲基咪唑、N-羟丙基咪唑、1-氮杂双环[2.2.0]辛烷、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(Dabco),或链烷醇胺化合物,如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-和 N-乙基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇、2-(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇,或者 N-三(二烷基氨基烷基)六氢三嗪,例如 N,N',N-三(二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪、二氮杂双环壬烷、二氮杂双环十一烷、1,1,3,3-四甲基胍、1,3,4,6,7,8-六氢-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

[0062] 特别优选的催化剂是二月桂酸二丁基锡、二羧酸二甲基锡、乙酰丙酮根合铁(III)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二氮杂双环壬烷、二氮杂双环十一烷、1,1,3,3-四甲基胍和 1,3,4,6,7,8-六氢-1-甲基-2H-嘧啶并(1,2-a)嘧啶。

[0063] 此外,其它助剂和添加剂也可以存在于本发明的 PU 系统中。他们是例如,溶剂、增塑剂、均化剂、防沫剂或粘合促进剂,还有聚氨酯、热塑聚合物、低聚物,及具有官能基的其它化合物(例如缩醛、环氧化物、氧杂环丁烷、噁唑啉、二氧戊环)和/或具有亲水基的其它化合物(如盐和/或聚环氧乙烷)。

[0064] 优选使用的溶剂是与本发明的 2-组分配方有良好兼容性的易挥发性溶剂,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯或丙酮。

[0065] 具有良好溶解特性、低挥发性和高沸点的液体,优选用作增塑剂;他们可以是例如,己二酸二异丁酯、己二酸二正丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、非羟基官能的聚醚,例如数均摩尔质量数为 250g/mol 至 2000g/mol 的聚乙二醇二甲醚,或聚丙二醇以及所述化合物的混合物。

[0066] 同时使用同一类型的多种添加剂也是有利的。当然,使用多种类型的多种添加剂

同样有利。

[0067] 组分 B) 至 E) 及任选催化剂和佐剂和添加剂的混合物通常由以下组成：

[0068] 24.999-99.899%重量的组分 B)

[0069] 0.1-75%重量的组分 C)

[0070] 0-3%重量的组分 D)

[0071] 0.001-5%重量的组分 E)

[0072] 0-4%重量的催化剂

[0073] 0-50%重量的佐剂和添加剂。

[0074] 该混合物优选由以下组成

[0075] 86.998-97.998%重量的组分 B)

[0076] 2-13%重量的组分 C)

[0077] 0.001-1%重量的组分 D)

[0078] 0.001-1%重量的组分 E)

[0079] 0-2%重量的催化剂

[0080] 0-15%重量的佐剂和添加剂。

[0081] 该混合物同样优选由以下组成

[0082] 44.8-87.8%重量的组分 B)

[0083] 12.5-55%重量的组分 C)

[0084] 0.1-3%重量的组分 D)

[0085] 0.1-3%重量的组分 E)

[0086] 0-3%重量的催化剂

[0087] 0-50%重量的佐剂和添加剂。

[0088] NCO 与 OH 的摩尔比通常为 0.5 至 2.0, 优选 0.90 至 1.25。

[0089] 本发明的 PU 系统常通过以下方法获得：先将除聚异氰酸酯 A) 之外的所有组分相互混合。这可通过混合技术领域技术人员周知的所有方法和设备获得，例如搅拌容器或动态和静态混合器。该方法的温度为 0 至 100℃，优选 10 至 80℃，特别优选 20 至 60℃。该混合物可立即进行下一步处理，或者可作为贮藏稳定的中间体贮藏，任选几个月。

[0090] 如有必要，还可在例如 1mbar 真空下进行脱气。

[0091] 然后在应用之前不久与聚异氰酸酯组分 A) 混合，同样可以使用常规混合技术。然而，优选没有任何或仅有少许死空间的设备。此外，优选在极短时间内且两种混合组分被剧烈混合的方法。动态搅拌器，特别是其中组分 A) 与 B) 至 E) 首先在混合器中互相接触的那些搅拌器特别适用于此目的。该混合实施的温度可以是 0 至 80℃，优选 5 至 50℃，特别优选 10 至 40℃。两种组分 A) 和 B) 的混合物还可以任选在混合之后进行真空（例如 1mbar）脱气，以去除残留气体并预防聚合物层中气泡形成。该混合得到澄清的液体配方，根据组成的不同，其可在室温下几秒钟至几小时内固化。

[0092] 优选调整本发明的 PU 系统，使固化在室温下数分钟至一小时之内开始。在一个优选的实施方式中，在混合之后将配方加热达到 30 至 180℃，优选 40 至 120℃，特别优选 50 至 100℃，使固化加速。

[0093] 刚将所有组分混合之后，本发明聚氨酯系统在室温下的粘度通常为 10 至 100

000mPa. s, 优选 100 至 20 000mPa. s, 特别优选 500 至 10 000mPa. s, 因此即使是在无溶剂形态下他们也具有极好的加工特性。在含适当溶剂的溶液中, 可以获得室温下的粘度小于 10 000mPa. s, 优选小于 2000mPa. s, 特别优选小于 500mPa. s。

[0094] 本发明还涉及可由本发明 PU 系统获得的聚合物。

[0095] 这些优选具有玻璃转化温度为低于 -10°C , 优选低于 -25°C , 且特别优选低于 -40°C 。

[0096] 依照优选的方法, 本发明配方直接在混合之后应用于基底, 可以使用涂层技术领域技术人员周知的所有常规方法; 特别地, 涂层应用可通过刮涂法、流延 (casting)、印刷、丝网印刷术 (screen printing)、喷雾或喷墨印刷术进行。

[0097] 基底可以是塑料、金属、木材、纸、玻璃、陶瓷以及包含多种这些材料的复合材料, 在一个优选的实施方式中, 所述基底具有薄片形态。

[0098] 在一个优选的实施方式中, 以连续工艺完成配方对基底的涂层。通常, 本发明配方作为薄膜应用于基底, 薄膜厚度为 5mm 至 $1\mu\text{m}$, 优选 $500\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$, 特别优选 $50\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$, 且非常特别优选 $25\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0099] 在薄片作为基底的情况下, 可以获得柔性的涂层薄片, 连续工艺中的这种薄片可在固化之后被卷起并贮藏数月。

[0100] 在另一个优选的实施方式中, 配方的应用使得透明基底 (特别是塑料或玻璃) 的两面都覆有该配方, 为达此目的, 将配方灌注在基底之间, 将基底的准确间距控制在 1 至 2mm, 优选 1.2 至 1.8mm, 特别优选 1.4 至 1.6mm, 特别是 1.5mm, 而且使基底保持在准确间距处, 直至配方完全固化且不再流动。

[0101] 当然用作基底的材料可以具有多层。基底可以由多种不同材料的层构成, 而且基底也可以另外具有例如具备其它特性的涂层, 所述特性例如改良的粘度、增强的疏水或亲水性、改良的抗刮伤性、某些波长范围下的抗反射性、改良的表面平坦性等等。

[0102] 然后, 用所述方法之一获得的材料可用于记录全息图。为了此目的, 通过全息术领域技术人员周知的方法 (P. Hariharan, 光学全息术 (Optical Holography), 第 2 版, Cambridge University Press, 1996) 使两道光束在材料中干涉, 从而形成全息图。通过连续和脉冲辐射可使全息图曝光。还可任选通过相同材料在相同点的曝光, 制备一张以上的全息图, 可以使用例如全息术领域技术人员周知的角度多路技术方法 (angle multiplexing method)。全息图曝光之后, 该材料还可任选暴露在强的宽带光源下, 然后无需进行其它必要的处理步骤就可以使用全息图。全息图还可任选经其它处理步骤做进一步的处理, 例如转移至另一基底上, 变形、嵌入模塑 (insert-molded)、粘合到另一个表面上, 或者覆盖上抗刮伤涂层。

[0103] 用所述方法之一生产的全息图可用于数据存贮, 用于呈现图像以例如用于人或物体三维的表现, 以及用于人或物件的证实, 用于生产具有透镜、镜子、滤光器、散射屏 (diffusion screen)、衍射元件 (diffraction element)、光学波导和 / 或掩膜 (mask) 功能的光学元件。

[0104] 因此, 本发明还涉及本发明 PU 系统的在生产全息媒介中的用途, 同样涉及由此得到的这种全息媒介。

[0105] 实施例

[0106] 用以下方法测定各例中的固体含量：

[0107] 精密称定约 1g 物质于铝盘上，铝盘重量提前已精确测定。然后在干燥天平上 140℃干燥，直到发现样品达到恒重。然后，称铝盘的重量，并用干燥之后物质重量除以干燥之前物质重量的商来计算固体含量。

[0108] 嵌段共聚物 A：

[0109] 开始将 0.10g 辛酸锡、64.56g ϵ -己内酯和 135.34g 三官能基聚环氧丙烷聚醚多元醇（当量为 239g/mol OH），引入 250ml 烧瓶中并加热至 150℃，保持此温度直至固体含量（不挥发组分的比例）为 99.5%重量或更高。然后进行冷却，获得粘性液体的产物。

[0110] 嵌段共聚物 B：

[0111] 开始将 0.25g 辛酸锡、172.29g ϵ -己内酯和 327.46g 二官能基聚四氢呋喃聚醚多元醇（当量为 325g/mol OH），引入 11 烧瓶中并加热至 120℃，保持此温度直至固体含量（不挥发组分的比例）为 99.5%重量或更高。然后进行冷却，获得粘性液体的产物。

[0112] 嵌段共聚物 C：

[0113] 开始将 0.18g 辛酸锡、374.81g ϵ -己内酯和 374.81g 二官能基聚四氢呋喃聚醚多元醇（当量为 500g/mol OH），引入 11 烧瓶中并加热至 120℃，保持此温度直至固体含量（不挥发组分的比例）为 99.5%重量或更高。然后进行冷却，获得蜡状固体的产物。

[0114] 嵌段共聚物 D：

[0115] 开始将 0.37g 辛酸锡、428.14g ϵ -己内酯和 321.48g 二官能基聚酯多元醇（含有己二酸、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和新戊二醇，当量为 214g/mol OH），引入 11 烧瓶中并加热至 150℃，保持此温度直至固体含量（不挥发组分的比例）为 99.5%重量或更高。然后进行冷却，获得粘性液体的产物。

[0116] 嵌段共聚物 E：

[0117] 开始将 0.249g 辛酸锡、325g 二官能基聚四氢呋喃聚醚多元醇（当量为 325g/mol OH）和 172.2g γ -丁内酯，引入 11 三颈瓶中并加热至 160℃，在此温度下搅拌约 60 小时，剩余 γ -丁内酯在 90℃、0.1mbar 下蒸馏除去。所得嵌段共聚物不含单体 γ -丁内酯，且 OH# 为 162.5。

[0118] PU 配方 A：

[0119] 异氰酸酯活性组分的制备：在 50℃下，搅拌 6.159g 嵌段共聚物 A、0.500g 甲基丙烯酸苯甲酯、0.015g Darocure TP0（产品来自 Ciba Specialty Chemicals）和 0.050g 二苯基甲醇的混合物，直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高异氰酸酯二聚体含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯（Desmodur N3400，商品购自 BayerMaterialScience AG，NCO 含量：21.6%）。

[0120] PU 配方 B：

[0121] 异氰酸酯活性组分的制备：在 50℃下，搅拌 7.446g 嵌段共聚物 A、0.493g 1,4-双（巯基萘基）-2-丁基丙烯酸酯、0.037g Irgacure 0XE 01（产品来自 Ciba Specialty Chemicals）和 0.025g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的混合物，直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯（Desmodur VP LS2294，实验产品来自 Bayer MaterialScience AG，NCO 含量：23.2%）。

[0122] PU 配方 C：

[0123] 异氰酸酯活性组分的制备:在 50℃下,搅拌 9.049g 嵌段共聚物 B、0.660g 丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、0.026g Darocure TP0(产品来自 Ciba Specialty Chemicals)、0.079g 二苯基甲醇和 0.396g 邻苯二甲酸二丁酯的混合物,直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯(Desmodur XP 2410,实验产品来自 BayerMaterialScience AG, NCO 含量:23.5%)。

[0124] PU 配方 D:

[0125] 异氰酸酯活性组分的制备:在 50℃下,搅拌 8.015g 嵌段共聚物 C、0.800g 丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、0.015g Darocure TP0(产品来自 Ciba Specialty Chemicals)和 0.050g 二苯基甲醇的混合物,直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯(Desmodur XP 2410,实验产品来自 Bayer MaterialScience AG, NCO 含量:23.5%)。

[0126] PU 配方 E:

[0127] 异氰酸酯活性组分的制备:在 50℃下,搅拌 6.650g 嵌段共聚物 D、0.800g 丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、0.015g Darocure TP0(产品来自 Ciba Specialty Chemicals)和 0.050g 二苯基甲醇的混合物,直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯(Desmodur XP 2410,实验产品来自 Bayer MaterialScience AG, NCO 含量:23.5%)。

[0128] PU 配方 F:

[0129] 异氰酸酯活性组分的制备:在 60℃下,搅拌 6.201g 嵌段共聚物 E、0.500g 丙烷-2,2-二基双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧基(2-{[3,3,3-三(4-氯-苯基)丙酰基]氧基}丙烷-3,1-二基)氧基乙烷-2,1-二基]二丙烯酸酯、0.020g Darocure TP0(产品来自 Ciba Specialty Chemicals)和 0.060g 二苯基甲醇的混合物。然后加入 0.300g 邻苯二甲酸二丁酯。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯(Desmodur XP 2410,实验产品来自 Bayer MaterialScienceAG, NCO 含量:23.5%)。

[0130] 对比实施例:PU 配方 G:

[0131] 异氰酸酯活性组分的制备:在 50℃下,搅拌 13.955g 线性二官能基聚(四氢呋喃)(Terathane 650,产品来自 Invista,为 325g/mol OH)、0.929g 1,4-双(巯基萘基)-2-丁基丙烯酸酯、0.070g Irgacure OXE 01(产品来自 Ciba Specialty Chemicals)和 0.046g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的混合物,直至获得澄清溶液。所用的异氰酸酯组分是具有高噁二嗪二酮含量的由己烷二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯(Desmodur XP2410,实验产品来自 Bayer MaterialScience AG, NCO 含量:23.5%)。

[0132] 试样由表中所述的 PU 配方制得,通过以所述比例混合异氰酸酯组分和异氰酸酯活性组分,加入所述量的二羧酸二甲基锡(Fomrez UL28,产品来自 GE Silicones)作为氨基甲酸酯化(urethanization)催化剂。

[0133]

PU 系统	异氰酸酯	异氰酸酯活性组分	氨基甲酸酯化 催化剂
A	3.276g	6.734g	0.004g
B	3.504g	6.493g	0.003g
C	2.988g	10.212g	0.005g
D	1.294g	8.705g	0.004g
E	2.484g	7.515g	0.004g
F	7.081g	2.918g	0.004g
G	5.305g	9.691g	0.005g

[0134] 然后将各个配方应用到玻璃板上,再盖上另一块玻璃板,用间隔装置保持两个玻璃板分开适当距离(如 250 μ m),混合物完全将玻璃板的两个内表面润湿。为了固化,先将由制得的样品在室温下储藏 30 分钟,然后在 50°C 或 60°C 下固化 2 小时。在室温固化之初,室温固化 30 分钟结束后和 50°C 强制(forced)固化 2 小时结束后,评估光学透明度。该评估基于以下方案(scheme):

[0135] 1 = 透明

[0136] 2 = 略微浑浊

[0137] 3 = 完全不透明

[0138] 所述配方实施例得到以下数值:

[0139]

PU 配方	开始时	室温固化 30 分钟之后	强制固化 2 小时之后
A	2	2	1
B	2	2	1
C	2	1	1
D	2	1	1
E	2	2	1
F	1	1	1
G	3	3	1

[0140] 为进一步检测光学性质,然后将配方 A、B、E 和 F 的试样在一些位置曝光,通过使两束激光($\lambda = 405\text{nm}$)在试样中干涉进行曝光。然后根据以下分类评价样品的外观:

[0141] 1 = 在一定观察时间后很难仅用肉眼检查到暴露区域。

[0142] 2 = 用肉眼可立即容易地看到暴露区域。

[0143] 3 = 暴露区域显示强浑浊晕(halo)。

[0144]

配方	对暴露区域的评估
A	1
B	1
E	1
F	1
G	2 到 3

[0145] 因此我们发现,在所有评估标准下,本发明 2- 组分配方 A 至 F 的透明度都明显高于对比实施例 G。