

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-43079

(P2010-43079A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 271/28</b> (2006.01)	C07C 271/28	CSP
<b>C07C 323/37</b> (2006.01)	C07C 323/37	2H249
<b>C07C 269/02</b> (2006.01)	C07C 269/02	2K008
<b>C07C 319/20</b> (2006.01)	C07C 319/20	4H006
<b>G03H 1/02</b> (2006.01)	G03H 1/02	4H039

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-184274 (P2009-184274)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成21年8月7日(2009.8.7)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	08014170.8		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成20年8月8日(2008.8.8)		ドイツ連邦共和国デー—51368レーフ エルターゼン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

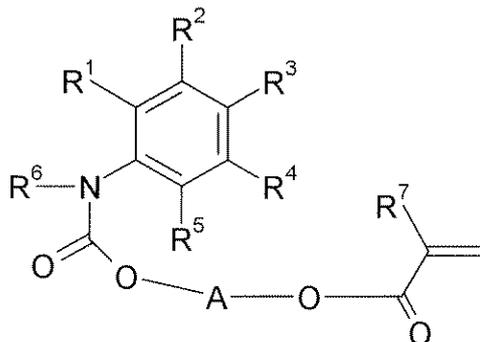
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレート、その製造方法およびその使用方法

## (57) 【要約】

【課題】高い屈折率を有する新規な特別に置換されたフェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレートならびに該化合物の製造方法および使用方法を提供する。

【解決手段】一般式(I)：



式 ( I )

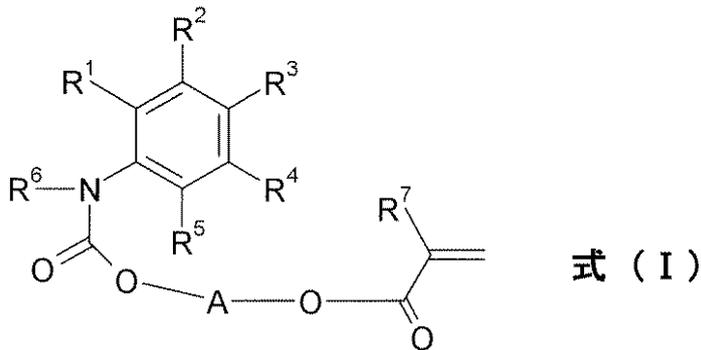
で示されるウレタンアクリレート、その対応する塩、溶媒和物または塩の溶媒和物、ならびにその製造方法および使用方法によって上記課題が解決される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の一般式(I)で示されるウレタンアクリレート、その対応する塩、溶媒和物または塩の溶媒和物：

## 【化 1】



10

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C_{1-6}$ アルキル、トリフルオロメチル、 $C_{1-6}$ アルキルチオ、 $C_{1-6}$ アルキルセレン、 $C_{1-6}$ アルキルテルロ、およびニトロ基からなる群から選択される置換基であり、ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つは水素ではなく；

20

$R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素および $C_{1-6}$ アルキルからなる群から選択される置換基であり；そして

Aは、飽和もしくは不飽和または直鎖もしくは分岐鎖の $C_{1-6}$ アルキル基あるいは2～6個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド基である]。

## 【請求項 2】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つが $C_{1-6}$ アルキルチオ置換基または塩素もしくは臭素であり、それ以外の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ 基が水素原子である請求項1に記載のウレタンアクリレート。

30

## 【請求項 3】

$R^6$ および $R^7$ がそれぞれ水素原子である請求項1に記載のウレタンアクリレート。

## 【請求項 4】

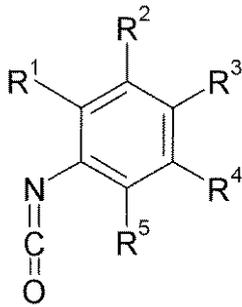
Aが直鎖 $C_2$ - $C_4$ または分岐鎖 $C_3$ アルキル基である請求項1に記載のウレタンアクリレート。

## 【請求項 5】

請求項1に記載のウレタンアクリレートの製造方法であって、以下の一般式(II)で示されるイソシアネートを、以下の一般式(III)で示される化合物と反応させることを含んでなる方法：

40

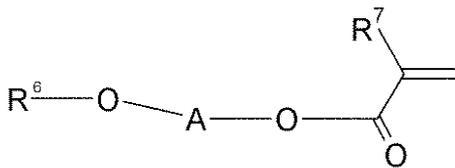
## 【化 2】



式 (II)

10

## 【化 3】



式 (III)

20

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C_{1-6}$ アルキル、トリフルオロメチル、 $C_{1-6}$ アルキルチオ、 $C_{1-6}$ アルキルセレノ、 $C_{1-6}$ アルキルテルロ、およびニトロ基からなる群から選択される置換基であり、ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つは水素ではなく；

$R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素および $C_{1-6}$ アルキルからなる群から選択される置換基であり；そして

30

Aは、飽和もしくは不飽和または直鎖もしくは分岐鎖の $C_{1-6}$ アルキル基あるいは2～6個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド基である]。

## 【請求項 6】

一般式(II)で示されるイソシアネートが、2-チオメチルフェニルイソシアネート、3-チオメチルフェニルイソシアネート、4-チオメチルフェニルイソシアネート、2-クロロフェニルイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、4-クロロフェニルイソシアネート、2-ブromoフェニルイソシアネート、3-ブromoフェニルイソシアネート、4-ブromoフェニルイソシアネート、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項5に記載の方法。

40

## 【請求項 7】

一般式(III)で示される化合物が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項5に記載の方法。

## 【請求項 8】

請求項1に記載のウレタンアクリレートを含んでなるホログラフィック媒体。

## 【請求項 9】

請求項1に記載のウレタンアクリレートを含んでなるポリマーマトリックスを提供すること；該ポリマーマトリックスを電磁放射にさらして該ウレタンアクリレートを選択的に

50

重合させること；を含んでなる方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のウレタンアクリレートを含んでなる層または成形品。

【請求項 11】

層または成形品が、405 nm において  $> 1.50$  の屈折率を有する請求項 10 に記載の層または成形品。

【請求項 12】

層または成形品が、反射配置において 2 ビーム干渉によって測定して、 $> 25\%$  の DE 値を有する請求項 10 に記載の層または成形品。

【請求項 13】

請求項 9 に記載の方法によって製造したホログラフィック光学素子 / 画像。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の層または成形品を含んでなる、光学レンズ、鏡、偏向鏡、フィルター、散乱スクリーン、回折素子、導波路、導光路、映写スクリーン、マスク、個人肖像、機密文書における生体提示、画像、画像構造およびこれらの組合せからなる群から選択される物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い屈折率を有する新規な特別に置換されたフェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレートならびに該化合物の製造方法および該化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

高い屈折率 ( $n$ ) を有する被覆が、様々な応用から、例えば、光学レンズ、反射防止被覆、平面導波路またはホログラフ的に書込み可能なフィルムから既知である。高い屈折率を有する被覆は、原則的に様々な方法によって製造することができる。純粋に物理的な経路によって、高い屈折率を有する金属酸化物 (例えば、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$  など) を、いわゆる「スパッター法」におけるプラズマ法により高真空中で堆積させる。これにより、可視波長範囲において 2.0 を超える屈折率を問題なく達成することができるが、この方法は比較的複雑であり、高価なものになる。

【0003】

例えば、特許文献 1 および特許文献 2 は、通常のポリマーよりも高い屈折率を固有に有し、かつ、通常の被覆法に従って有機溶液から簡単な方法で表面に適用することができる有機ポリマー、例えば、イオウ含有ポリマーまたはハロゲン化アクリレート (テトラプロモフェニルアクリレート、Polyscience Inc.) を開示している。しかし、その屈折率は、可視波長範囲で測定して、通常は約 1.7 までの値に限定される。

【0004】

ますます重要になりつつあるさらなる変法は、金属酸化物ナノ粒子に基づくものであり、該ナノ粒子が、有機またはポリマーのバインダー系に導入される。対応するナノ粒子-ポリマーハイブリッド配合物を、様々な基材に簡単かつ経済的な方法で、例えばスピニングによって適用することができる。達成可能な屈折率は、通常は、最初に挙げたスパッター表面と、高い屈折率を有するポリマー層との間である。ナノ粒子含量を増加させることによって、屈折率を高くすることができる。例えば、特許文献 3 は、ナノ粒子-アクリレートハイブリッド系の製造を開示しており、その層は高い屈折率を有し、有機溶媒中に金属酸化物 (例えば、酸化チタン、酸化インジウムまたは酸化スズなど) および UV 架橋可能なバインダー (例えばアクリレートに基づくバインダー) を含有する。スピニング、溶媒の蒸発および UV 照射の後に、可視波長範囲で測定して、屈折率の実部  $n$  が 1.60 ~ 1.95 である対応する被覆を得ることができる。

【0005】

しかし、物理特性に加えて、加工性および他の成分との適合性も重要である。即ち、通

10

20

30

40

50

常は高い屈折率を有するモノマーのホモポリマーまたはコポリマーとして、光重合によって得られる有機材料は、例えば、光学成分、例えばレンズ、プリズムおよび光学コーティングの製造のために(例えば特許文献4を参照)、またはホログラフィック材料におけるコントラストの製造のために(例えば特許文献5を参照)、重要な役割を果たす。このようなおよび同様の応用のために、例えば高い屈折率を有する成分を混合することによって、屈折率を目標様式で調節することができ、それをある範囲で変化させることができることが必要とされている。

【0006】

上記した使用分野のために、通常は、オレフィン性不飽和化合物[好ましくは(メタ)アクリレートなど]のポリマーが使用されている。1.5またはそれ以上の屈折率を達成するために、特許文献6に記載されるハロゲン置換された芳香族(メタ)アクリレートまたは特別のアルキルメタクリレートを使用することができる。これらの複雑な製造のゆえに、特に後者は不利である。

10

【0007】

置換フェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレートが、対応するポリマーの製造に適することが非特許文献1に記載されている。

【0008】

特許文献7は、 $\lambda = 532 \text{ nm}$ において少なくとも1.5の屈折率を有する(メタ)アクリレートを開示しており、これは、光学データ媒体、特にホログラフィック保存方法のための媒体の製造に適しており、工業的に利用可能な原料に基づいている。これに関連して、フェニルイソシアネートに基づく化合物も知られているが、これらは、常にイソシアネート側が未置換フェニル環に基づいている。

20

【0009】

フォトポリマー配合物において、高い屈折率を有するアクリレートは、コントラスト付与成分として決定的な役割を果たす(特許文献8)。信号および参照光ビーム(最も簡単な場合において2つの平面波)の干渉場を、高い屈折率を有するアクリレートによって干渉場中の高強度の位置において局所的な光重合により、信号の全情報(ホログラム)を含む屈折率格子にマッピングする。次いで、ホログラムを参照光ビームのみで照らすことによって、信号を再構成することができる。入射参照光の強度に対する該再構成信号の強度は、回折効率(または下記のDE)と称される。2つの平面波の重ね合わせによって形成されるホログラムの最も簡単な場合において、DEは、再構成時に回折した光の強度と、入射参照光および回折光の強度の合計の商から得られる。DEが高いほど、ホログラムは、一定の明るさで信号を可視化するために必要な参照光の必要量の点でより効率的である。高い屈折率を有するアクリレートは、最も低い屈折率の領域と最も高い屈折率の領域の間に、高い振幅を有する屈折率格子を生成することができ、これにより、フォトポリマー配合物において高いDEを有するホログラムを可能にする。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0964019号明細書

40

【特許文献2】国際公開第2004/009659号パンフレット

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0176169号明細書

【特許文献4】米国特許第5916987号明細書

【特許文献5】米国特許第6780546号明細書

【特許文献6】米国特許第6794471号明細書

【特許文献7】未公開の国際出願PCT/EP2008/002464

【特許文献8】米国特許第6780546号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】ボウマン(Bowman)、Polymer 2005、46、p.4735-4742

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明は、一般的には、高い屈折率を有する新規な特別に置換されたフェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレートならびに該化合物の製造方法および該化合物の使用に関する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

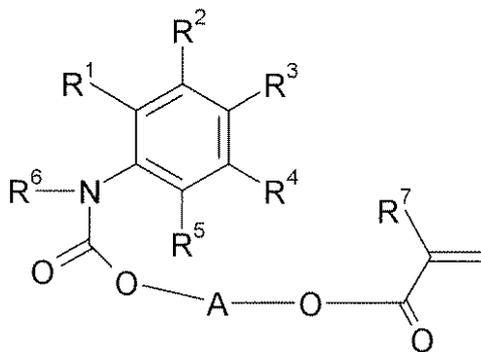
驚くべきことに、特別に置換されたフェニルイソシアネートに基づくウレタンアクリレートを硬化させて、特に高い屈折率を改善されたDE値と組合せて有する被覆および成形品を得ることができ、従って、該化合物が、高い屈折率を有する材料、特に、光学レンズ、反射防止被覆、平面導波路またはホログラフ的に書込み可能な材料の製造のための出発材料として特に適することを見いだした。

10

## 【0014】

即ち、本発明は、一般式(I)：

## 【化1】



式(I)

20

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して、水素またはハロゲン原子あるいは $(C_1-C_6)$ アルキル、トリフルオロメチル、 $(C_1-C_6)$ アルキルチオ、 $(C_1-C_6)$ アルキルセレン、 $(C_1-C_6)$ アルキルテルロまたはニトロ基であってよく、ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ 基の少なくとも1つは水素ではなく；

30

$R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素または $(C_1-C_6)$ アルキル基であってよく；そして

Aは、飽和もしくは不飽和または直鎖もしくは分岐鎖の $(C_1-C_6)$ アルキル基あるいはポリエチレンオキシド( $m = 2 \sim 6$ )基またはポリプロピレンオキシド( $m = 2 \sim 6$ )基である]

で示されるウレタンアクリレートに関する。

また、式(I)で示される化合物の対応する塩、溶媒和物または塩の溶媒和物も包含される。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

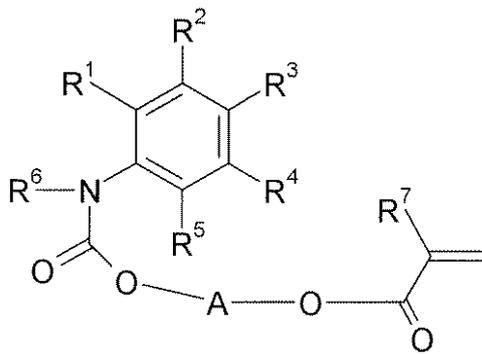
【図1】本明細書中に記載の実施例において使用したホログラフィック測定配置の模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明の1つの態様には、以下の一般式(I)で示されるウレタンアクリレート、その対応する塩、溶媒和物または塩の溶媒和物が含まれる：

## 【化2】



式 (I)

10

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $C_{1-6}$ アルキル、トリフルオロメチル、 $C_{1-6}$ アルキルチオ、 $C_{1-6}$ アルキルセレノ、 $C_{1-6}$ アルキルテルロ、およびニトロ基からなる群から選択される置換基であり、ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つは水素ではなく；

$R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素および $C_{1-6}$ アルキルからなる群から選択される置換基であり；そして

20

Aは、飽和もしくは不飽和または直鎖もしくは分岐鎖の $C_{1-6}$ アルキル基あるいは2～6個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド基である]。

## 【0017】

本発明の別の態様には、本発明の様々な態様に従ってウレタンアクリレートを含んでなる層、層構造物および/または成形品が含まれる。

## 【0018】

本発明のさらに別の態様には、本発明の層または成形品を含んでなる物品、例えば、光学レンズ、鏡、偏向鏡、フィルター、散乱スクリーン、回折素子、導波路、導光路、映写スクリーン、マスク、個人肖像、機密文書における生体提示、画像、画像構造およびこれらの組合せが含まれる。

30

## 【0019】

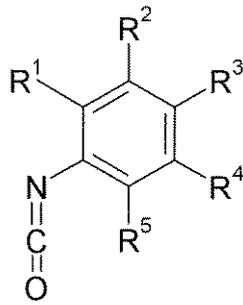
好ましい $R^1 \sim R^5$ 基は、( $C_1 - C_6$ )アルキルチオ置換基または塩素もしくは臭素であり、メチルチオ置換基または塩素もしくは臭素が特に好ましい。特に好ましい態様において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ 基の少なくとも1つが、( $C_1 - C_6$ )アルキルチオ置換基または塩素もしくは臭素であり、それ以外の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ 基は水素原子である。好ましい $R^6$ および $R^7$ 基は水素原子である。A基は、好ましくは直鎖 $C_2 - C_4$ または分岐鎖 $C_3$ アルキル基、特に好ましくは直鎖 $C_2$ または $C_4$ アルキル基である。

## 【0020】

本発明のウレタンアクリレートは、以下の式(II)で示されるイソシアネートを、以下の式(III)で示されるイソシアネート反応性化合物と反応させることによって得られる：

40

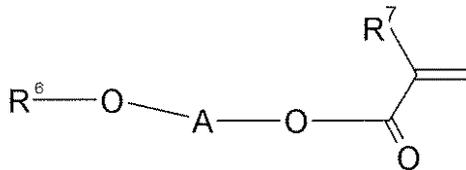
## 【化 3】



式 (II)

10

## 【化 4】



式 (III)

20

[式中、各基は、上記した意味を有する]。

## 【0021】

## 図面について

本発明の上記要約ならびに下記の詳細な説明は、添付の図面と一緒に読んだときに、よりよく理解されるであろう。本発明の説明を助ける目的で、例示の代表的な態様が図面に示されている。しかし、本発明は、図面に示された配置および手段に、いかなる意味においても限定されるものではないことを理解すべきである。

30

## 【0022】

## 詳細な説明

本明細書において、他に明示することがなければ、単数形は、「1つまたはそれ以上の」および「少なくとも1つの」と交換可能に使用されている。従って、例えば、本明細書または添付の特許請求の範囲における「ウレタンアクリレート」への言及は、単一のウレタンアクリレートまたは1つを超えるウレタンアクリレートを意味することができる。さらに、他に特記することがなければ、全ての数値は、用語「約」によって修飾されているものと解される。

## 【0023】

式(II)で示される化合物の例は、2-チオメチルフェニルイソシアネート、3-チオメチルフェニルイソシアネート、4-チオメチルフェニルイソシアネート、2-クロロフェニルイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、4-クロロフェニルイソシアネート、2-ブromoフェニルイソシアネート、3-ブromoフェニルイソシアネート、4-ブromoフェニルイソシアネート、2-ヨードフェニルイソシアネート、3-ヨードフェニルイソシアネート、4-ヨードフェニルイソシアネート、またはこれらの混合物である。

40

## 【0024】

2-チオメチルフェニルイソシアネート、3-チオメチルフェニルイソシアネート、4-チオメチルフェニルイソシアネート、2-クロロフェニルイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、4-クロロフェニルイソシアネート、2-ブromoフェニルイソシアネート、3-ブromoフェニルイソシアネート、4-ブromoフェニルイソシアネート、またはこ

50

これらの混合物が好ましい。

【0025】

2-チオメチルフェニルイソシアネート、3-チオメチルフェニルイソシアネートおよび4-チオメチルフェニルイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、3-プロモフェニルイソシアネート、またはこれらの混合物が特に好ましい。

【0026】

使用しうる式(III)で示される化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、またはこれらの混合物である。

10

【0027】

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、またはこれらの混合物が好ましい。

【0028】

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレート、またはこれらの混合物が特に好ましい。

20

【0029】

式(II)で示される化合物と式(III)で示される化合物との反応はウレタン化である。式(II)で示される化合物と式(III)で示される化合物との反応を、イソシアネート付加反応を促進することが知られる触媒の助けを借りて促進することができる。このような触媒は、例えば、第三アミン、スズ、亜鉛、鉄またはビスマス化合物などであり、特に、トリエチルアミン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、ビスマスオクタノエートまたはジブチルスズジラウレートである。これらを、最初に同時導入するか、または後に計量導入することができる。

【0030】

本発明のウレタンアクリレートは、ウレタンアクリレートを基準に、0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、特に好ましくは0.1重量%未満のイソシアネート基(M=42)または遊離残留モノマーの含量を有する。さらに、本発明のウレタンアクリレートは、ウレタンアクリレートを基準に、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、特に好ましくは0.2重量%未満の未反応成分である式(III)の化合物を含有する。

30

【0031】

本発明のウレタンアクリレートの製造において、式(II)の化合物および式(III)の化合物を、非反応性溶媒、例えば芳香族もしくは脂肪族の炭化水素または芳香族もしくは脂肪族のハロゲン化炭化水素、あるいは被覆用溶媒、例えば酢酸エチルもしくは酢酸ブチルまたはアセトンもしくはブタノンまたはエーテル、例えばテトラヒドロフランまたはtert-ブチルメチルエーテル、あるいは双極性の非プロトン性溶媒、例えばジメチルスルホキシドまたはN-メチルピロリドンもしくはN-エチルピロリドンに溶解することができ、当業者に周知の方法により、最初に導入するか、または計量導入することができる。

40

【0032】

反応終了後に、非反応性溶媒を、大気圧下または減圧下に混合物から除去し、固体含量を測定することによって終点を決定する。固体含量は、ウレタンアクリレートを基準に、通常は99.999~95.0重量%、好ましくは99.998~98.0重量%の範囲内である。

【0033】

さらに、安定剤を添加することによって、本発明のウレタンアクリレートを、望ましく

50

ない重合から保護することができる。このような安定剤は、酸素含有ガス、ならびに、例えばHouben-Weyl、Methoden der organischen Chemie(有機化学の方法)、第4版、第XIV/1巻、Georg Thieme Verlag、Stuttgart 1961、第433頁以降に記載されるような化学安定剤であってよい。例として以下のものを挙げることができる：亜ジチオン酸ナトリウム、硫化水素ナトリウム、イオウ、ヒドラジン、フェニルヒドラジン、ヒドラゾベンゼン、N-フェニル-N-ナフチルアミン、N-フェニルエタノールジアミン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、p-ニトロソジメチルアニリン、ジフェニルニトロソアミン、フェノール、例えばパラ-メトキシフェノール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、p-tert-ブチルピロカテコールまたは2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、二硫化テトラメチルチウラム、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩、フェノチアジン、N-オキシ化合物、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン N-オキシド(TEMPO)またはその誘導体のいずれか。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールおよびパラ-メトキシフェノールおよびこれらの混合物が好ましい。このような安定剤は、安定化するウレタンアクリレートを基準に、通常は0.001~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の量で使用する。

10

## 【0034】

本発明に従って式(I)のウレタンアクリレートから得られる層、層構造および成形品は、405nmにおいて、通常は $>1.50$ 、好ましくは $>1.55$ 、特に好ましくは $>1.58$ の屈折率を有し、従って、同じように本発明の対象を形成する。

20

## 【0035】

さらに、本発明に従って式(I)のウレタンアクリレートを含有する配合物から得られる層、層構造および成形品は、反射配置において2ビーム干渉によって測定して、通常は $>25\%$ 、好ましくは $>30\%$ 、特に好ましくは $>40\%$ 、非常に特に好ましくは $>50\%$ のDE値を有する。方法の正確な記述は、本願の実施例の項に含まれている。

## 【0036】

即ち、本発明の式(I)で示されるウレタンアクリレートは、ホログラフィック媒体およびホログラフィックフォトリソフィルム製造に顕著に適している。

## 【0037】

従って、本発明は、ホログラフィック媒体およびホログラフィックフォトリソフィルムを光に暴露し、そこで、ポリマーマトリックス中に存在する本発明のウレタンアクリレートを、電磁放射によって選択的に重合させる方法にも関する。

30

## 【0038】

光への適切なホログラフィック暴露の後、そのようなホログラフィック媒体は、例えば、光学レンズ、鏡、偏向鏡、フィルター、散乱スクリーン、回折素子、導波路、導光路、映写スクリーンおよび/またはマスクの機能を有するホログラフィック光学素子の製造に適している。

## 【0039】

さらに、それを用いてホログラフィック画像または提示を製造することもできる。これらは、例えば、個人肖像、機密文書における生体提示のため、あるいは広く、広告、機密ラベル、商標保護、商標ブランド化、ラベル、デザイン素子、装飾、イラスト、トレーディングカードなどのための画像または画像構造、およびデジタルデータを表すことができる画像、特に上記物品と組合せた画像である。

40

## 【実施例】

## 【0040】

以下に非限定的な実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

他に記すことがなければ、全ての%データは重量%に基づく。

## 【0041】

屈折率の測定を波長405nmで行った。試料の波長の関数として屈折率nを、透過および反射スペクトルから得た。この目的のために、試料の約100~300nm厚みのフ

50

ィルムを、スピンコーティングによって、酢酸ブチル中の希釈溶液から石英ガラス基材に適用した。この層パケットの透過および反射スペクトルを、STEAG ETA Optikからの分光計 CD-Measurement System ETA-RTで測定し、次いで、層厚みおよびnのスペクトル曲線を、測定した透過および反射スペクトルに適合させた。これは、分光計の内部ソフトウェアを用いて行うが、ブランク測定において予め測定した石英ガラス基材のnデータをさらに必要とする。

【0042】

実施例1：2-([3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル)オキシ)エチル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(11.7g)を、100mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート(8.2g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

10

【0043】

実施例2：2-([3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル)オキシ)プロピル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.05g)、Desmorapid Z(0.02g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(26.8g)を酢酸エチル(50g)中で、250mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(21.1g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

20

【0044】

実施例3：2-([3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル)オキシ)ブチル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.05g)、Desmorapid Z(0.02g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(26.7g)を、250mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、2-ヒドロキシブチルアクリレート(23.3g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

30

【0045】

実施例4：2-{2-[2-([3-(メチルスルファニル)フェニル]カルバモイル)オキシ)エトキシ]エチル 2-メチルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(8.6g)を、100mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(PEM3、LAPORTE Performance Chemicals UK LTDから)(11.7g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

40

【0046】

実施例5：19-{[3-(メチルスルファニル)フェニル]アミノ}-19-オキソ-3,6,9,12,15,18-ヘキサオキサノナデカ-1-イル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(6.4g)を、100mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、Bisomer(TM) PEA 6 (Cognis Deutschland GmbH & Co KGから)(13.6g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

50

## 【0047】

実施例6：2,5,8,11,14,17-ヘキサメチル-19-{{3-(メチルスルファニル)フェニル}アミノ}-19-オキソ-3,6,9,12,15,18-ヘキサオキソノナデカ-1-イルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(5.6g)を、100mlの丸底フラスコに導入し、60℃に加熱した。次いで、Bisomer(TM) PPA 6 (Cognis Deutschland GmbH & Co KGから)(14.3g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60℃に維持した。次いで冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

10

## 【0048】

実施例7：2-({2-(メチルスルファニル)フェニル}カルバモイル)オキシ)プロピルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.008g)、Desmorapid Z(0.004g)、2-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(4.8g)を酢酸エチル(8.5g)中で、50mlの丸底フラスコに導入し、60℃に加熱した。次いで、3-ヒドロキシプロピルアクリレート(3.7g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60℃に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

20

## 【0049】

実施例8：2-({2-(メチルスルファニル)フェニル}カルバモイル)オキシ)ブチルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.008g)、Desmorapid Z(0.004g)、2-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(4.3g)を酢酸エチル(8.5g)中で、50mlの丸底フラスコに導入し、60℃に加熱した。次いで、3-ヒドロキシブチルアクリレート(4g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60℃に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

## 【0050】

実施例9：2-({4-(メチルスルファニル)フェニル}カルバモイル)オキシ)エチルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、4-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(4.7g)を酢酸エチル(25g)中で、100mlの丸底フラスコに導入し、60℃に加熱した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート(4.1g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60℃に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

30

## 【0051】

実施例10：2-({4-(メチルスルファニル)フェニル}カルバモイル)オキシ)プロピルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.01g)、4-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(14.0g)を酢酸エチル(25g)中で、100mlの丸底フラスコに導入し、60℃に加熱した。次いで、3-ヒドロキシプロピルアクリレート(11.0g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60℃に維持した。次いで、酢酸エチルを5mパールで留去し、冷却を行った。生成物を淡黄色液体として得た。

40

## 【0052】

実施例11：2-({4-(メチルスルファニル)フェニル}カルバモイル)オキシ)ブチルプロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.02g)、Desmorapid Z(0.

50

0.1 g)、4-(メチルチオ)フェニルイソシアネート(13.3 g)を酢酸エチル(25 g)中で、100 mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、3-ヒドロキシブチルアクリレート(11.6 g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで、酢酸エチルを5 mパールで留去し、冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

【0053】

実施例 12 : 2-{[(3-クロロフェニル)カルバモイル]オキシ}エチル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.15 g)、Desmorapid Z(0.075 g)、3-クロロフェニルイソシアネート(85.3 g)を、500 mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、3-ヒドロキシブチルアクリレート(65.5 g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

10

【0054】

実施例 13 : 2-{[(3-プロモフェニル)カルバモイル]オキシ}エチル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.015 g)、Desmorapid Z(0.007 g)、3-プロモフェニルイソシアネート(9.4 g)を、20 mlの試料びんに導入し、60 に加熱した。次いで、3-ヒドロキシブチルアクリレート(5.5 g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た。

20

【0055】

比較例 1 : 2-[(フェニルカルバモイル)オキシ]エチル プロパ-2-エノエート

初めに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.25 g)、Desmorapid Z(0.12 g)、フェニルイソシアネート(126.4 g)を、500 mlの丸底フラスコに導入し、60 に加熱した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート(123.3 g)を滴下し、イソシアネート含量が0.1%以下に低下するまで、混合物をさらに60 に維持した。次いで冷却を行った。生成物を結晶性固体として得た(独国特許第2329142号に記載される製造)。

【0056】

30

## 【表 1】

実施例 1 ~ 1 3 および比較例 1 の特性化

実施例	屈折率 $\lambda = 405 \text{ nm}$	二重結合密度 当量/kg (SC)
1	1.626	3.55
2	1.614	3.23
3	1.609	3.23
4	1.600	2.61
5	1.536	1.93
6	1.532	1.71
7	1.588	3.38
8	1.591	3.23
9	1.620	3.55
10	1.614	3.38
11	n.b.	3.23
12	1.589	3.72
13	1.602	3.19
比較例 1	1.591	4.26

10

20

## 【0057】

光学特性を試験するために、以下に記載するように媒体を製造し、光学測定を行った。

ポリオール成分の製造：

初めに、スズオクタノエート(0.18 g)、 $\epsilon$ -カプロラクトン(374.8 g)および2官能ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール(当量 500 g / モルOH)(374.8 g)を、1 Lのフラスコに導入し、120℃に加熱し、固体含量(非揮発性成分の割合)が99.5重量%またはそれ以上になるまで、この温度に維持した。次いで、冷却を行い、生成物をワックス状固体として得た。

30

## 【0058】

媒体 1：

上記のように製造したポリオール成分(5.927 g)を、実施例 1からのウレタンアクリレート(2.50 g)、CGI 909(Ciba Inc、Basle、スイス国からの実験生成物)(0.10 g)およびニューメチレンブルー(new methylene blue)(0.010 g)、さらにN-エチルピロリドン(3.50 g)と60℃で混合し、透明な溶液を得た。次いで、30℃までの冷却を行い、Desmodur<sup>®</sup> XP 2410(Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独国の実験生成物、ヘキサンジイソシアネートに基づくポリイソシアネート、イミノオキサジアジンジオンの割合：少なくとも30%、NCO含量：23.5%)(1.098 g)を添加し、再び混合を行った。最後に、Fomrez UL 28(ウレタン化触媒、Momentive Performance Chemicals、Wilton、CT、米国からの市販製品)(0.006 g)を添加し、再び短い混合を行った。次いで、得られた液体材料を、ガラスプレート上に注ぎ、それを第2のガラスプレートで覆い、これをスパーサーによって20  $\mu\text{m}$ の間隔で維持した。この試験片を、初めに室温で30分間放置し、次いで50℃で2時間硬化させた。

40

媒体 2 ~ 5 を、表 1 に挙げた実施例から同様にして製造した。

## 【0059】

比較媒体：

上記のように製造したポリオール成分(5.927 g)を、2-[(フェニルカルバモイル)

50

オキシ]エチル プロパ-2-エノエート(比較例1)(2.50g)、CGI 909(Ciba Inc., Basle、スイス国の実験生成物)(0.10g)およびニューメチレンブルー(0.010g)、さらにN-エチルピロリドン(3.50g)と60 で混合し、透明な溶液を得た。次いで、30 までの冷却を行い、Desmodur<sup>R</sup> XP 2410(Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独  
 国の実験生成物、ヘキサンジイソシアネートに基づくポリイソシアネート、イミノオキサ  
 ジアジンジオンの割合：少なくとも30%、NCO含量：23.5%)(1.098g)を添  
 加し、再び混合を行った。最後に、Fomrez UL 28(ウレタン化触媒、Momentive Performan  
 ce Chemicals、Wilton、CT、米国からの市販製品)(0.006g)を添加し、再び短い混合  
 を行った。次いで、得られた液体材料を、ガラスプレート上に注ぎ、それを第2のガラス  
 プレートで覆い、これをスパーサーによって20 $\mu$ mの間隔で維持した。この試験片を、  
 初めに室温で30分間放置し、次いで50 で2時間硬化させた。

10

## 【0060】

反射配置における2ビーム干渉による媒体のホログラフィック特性の測定：

次いで、記載のように製造した媒体のホログラフィック特性を、図1に示す測定配置を  
 用いて、以下のように試験した。

He-Neレーザー(放射波長633nm)のビームを、空間フィルター(SF)および視  
 準レンズ(CL)の助けを借りて、平行な均一ビームに変換した。信号および参照ビームの  
 最終横断面を、虹彩絞り(I)によって決定した。虹彩絞り開口部の直径は0.4cmであ  
 る。偏光依存ビームスプリッター(PBS)が、レーザービームを2つの可干渉性(コヒー  
 レント)の同一偏光ビームに分割する。 / 2プレートによって、参照ビームの電力を0.  
 5mWに調節し、信号ビームの電力を0.65mWに調節した。これらの電力を、試料の  
 除去後に、半導体検出器(D)によって測定した。参照ビームの入射角( )は21.8°で  
 あり、信号ビームの入射角( )は41.8°である。試料(媒体)の位置において、2つの  
 重なりビームの干渉場は、試料に入射する2つのビームの角二等分線に垂直である明およ  
 び暗ストリップの回折格子(反射ホログラム)を与えた。媒体中のストリップ間隔は約22  
 5nmであった(媒体の屈折率は約1.49であると仮定される)。

20

## 【0061】

図1中の参照記号の意味：

M = 鏡、S = シャッター、SF = 空間フィルター、CL = コリメーターレンズ、 / 2  
 = / 2プレート、PBS = 偏光感受性のビームスプリッター、D = 検出器、I = 虹彩絞  
 り、 = 21.8°、 = 41.8°。

30

## 【0062】

以下のようにして、ホログラムを媒体中に書込んだ。

暴露時間tの間、両シャッター(S)を開いた。

次いで、シャッター(S)を閉じながら、媒体の未重合の書込みモノマーを5分間拡散さ  
 せた。

## 【0063】

ここで、書込んだホログラムを以下のようにして読んだ。信号ビームのシャッターは閉  
 じたままであった。参照ビームのシャッターを開いた。参照ビームの虹彩絞りを、直径<  
 1mmに閉じた。これは、ビームが、常に完全に、媒体の回転の全角度( )に対して、予  
 め書込んだホログラム中に存在することを確実にした。ここで、ターンテーブルは、コン  
 ピューター制御下に角度ステップ幅0.05°で = 0~20°の角度範囲をカバーして  
 いた。到達した各角度 において、ゼロオーダーにおいて透過したビームの電力を、対応  
 する検出器Dによって測定し、第1オーダーにおいて回折したビームの電力を、検出器D  
 によって測定した。到達した各角度 において、回折効率は、以下の商として得られた：  
 回折ビーム検出器の電力/(回折ビーム検出器の電力+透過ビーム検出器の電力)。

40

## 【0064】

ホログラムの最大回折効率(DE)、即ちそのピーク値を測定した。この目的のために、  
 回折ビーム検出器の位置を変更して該最大値を測定することが必要になることもある。

ある配合物のために、必要なら、この操作を、異なる媒体において異なる暴露時間tで

50

数回繰り返して、飽和値に到達したホログラム D E の書込み中の入射レーザービームの平均エネルギー用量を測定した。この平均エネルギー用量 E は、2つの部分ビームの電力(0.50 mW および 0.67 mW)、暴露時間 t および虹彩絞りの直径(0.4 cm)から、次の式によって得られる：

【数 1】

$$E (\text{mJ} / \text{cm}^2) = 2 \cdot [(0.50 \text{ mW} + 0.67 \text{ mW}) \cdot t (\text{s})] / [\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2]$$

10

部分ビームの電力は、同じ電力密度が、媒体において、使用した角度 および で達成されるように適合させた。

【0065】

以下の D E 測定値 (%) が、用量 E (mJ / cm<sup>2</sup>) において得られた。

【表 2】

選択した実施例のホログラフィック評価

媒体	実施例	用量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	D E (%)
1	1	37	68
2	5	37	26
3	7	73	26
4	8	73	57
5	13	73	38
比較媒体	比較例 1	73	24

20

動的範囲に対して見いだされた値 (D E) は、比較媒体において使用したウレタンアクリレートは、ホログラフィック媒体において使用するのに適していないが、その一方で、媒体 1 ~ 5 中のウレタンアクリレートは、その比較的高い D E 値のゆえに、ホログラフィック媒体の製造に非常に適していることを示す。

30

【0066】

当業者なら、広い発明の概念から逸脱することなく、上記した態様に変更を加えうることを理解するであろう。即ち、本発明は、開示した特定の態様に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲に規定されるような本発明の思想および範囲に含まれる修飾を包含することが意図されているものと理解される。

【 図 1 】

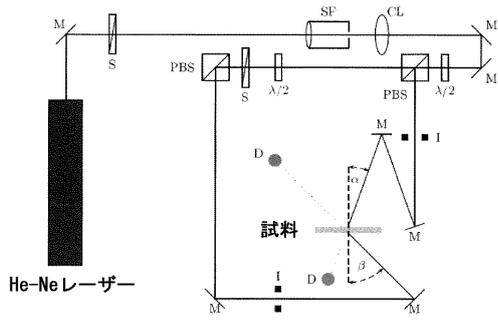


図 1

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>G 0 2 B</b>	<b>5/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 2 B	5/32
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

- (72)発明者 トーマス・レッレ  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン、ノイエンカンブ 6 0 番
- (72)発明者 フリードリッヒ・カルル・ブルダー  
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 2 クレーフェルト、エン・デ・ジープ 3 4 番
- (72)発明者 トーマス・フェッケ  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、テンベルホーファー・シュトラッセ 1 6 番
- (72)発明者 マルク・シュテファン・ヴァイザー  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 9 レーフエルクーゼン、ミュンツシュトラッセ 5 番
- (72)発明者 デニス・ヘネル  
ドイツ連邦共和国デー - 5 3 9 0 9 ツェルビヒ、イン・デア・ヘーレ 2 0 番

F ターム(参考) 2H249 CA15 CA16 CA17 CA22 CA30  
2K008 AA13 DD13 FF17  
4H006 AA01 AA02 AA03 AB92 AC56 AC63 BA11 BA44 BA45 BB17  
TA04  
4H039 CA66 CF30

【要約の続き】

【選択図】なし

## 【 外国語明細書 】

## TITLE OF THE INVENTION

Phenyl Isocyanate-Based Urethane Acrylates,  
Processes for Producing and Methods of Using the Same

## BACKGROUND OF THE INVENTION

**[0001]** Coatings having a high refractive index (n) are known from various applications, for example, optical lenses, antireflection coatings, planar waveguides or holographically writeable films. Coatings having high refractive indices can in principle be produced by various methods. By a purely physical route, metal oxides having a high refractive index, such as, for example, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, are deposited in a high vacuum via plasma methods in the so-called “sputter process.” While refractive indices of more than 2.0 in the visible wavelength range can be achieved thereby without problems, the process is relatively complicated and expensive.

**[0002]** EP 0964019 A1 and WO 2004/009659 A1, for example, disclose organic polymers, for example, sulfur-containing polymers or halogenated acrylates (tetrabromophenyl acrylate, Polyscience Inc.), which inherently have a higher refractive index than conventional polymers and which can be applied to surfaces by simple methods from organic solutions according to conventional coating processes. However, the refractive indices are generally limited here to values up to about 1.7, measured in the visible wavelength range.

**[0003]** A further process variant which is becoming increasingly important is based on metal oxide nanoparticles, which are incorporated into organic or polymeric binder systems. The corresponding nanoparticle-polymer hybrid formulations can be applied to various substrates in a simple and economical manner, for example by means of spin coating. The achievable refractive indices are usually between the first-mentioned sputter surfaces and the layers of polymers having a high refractive index. With increasing nanoparticle contents, it is possible to achieve increasing refractive indices. For example, U.S. Pat. App. Pub. No. 2002/0176169 A1 discloses the preparation of nanoparticle-acrylate hybrid systems, the layers having a high refractive index containing a metal oxide, such as, for example, titanium oxide,

indium oxide or tin oxide, and a UV-crosslinkable binder, for example based on acrylate, in an organic solvent. After spin coating, evaporation of the solvent and UV irradiation, corresponding coatings having a real part  $n$  of the refractive index of 1.60 to 1.95, measured in the visible wavelength range, can be obtained.

**[0004]** In addition to the physical properties, however, the processability and compatibility with other components are also important. Thus, organic materials which are obtained by photopolymerization, generally as homo- or copolymers of monomers having a high refractive index, play an important role, for example for the production of optical components, such as lenses, prisms and optical coatings (*see, e.g.*, U.S. Pat. No. 5,916,987), or for the production of a contrast in holographic materials (*see, e.g.*, U.S. Pat. No. 6,780,546). For such and similar applications, there is a need to be able to adjust the refractive index in a targeted manner and to vary it over ranges, for example by admixing components having a high refractive index.

**[0005]** For the abovementioned fields of use, polymers of olefinically unsaturated compounds, such as, preferably, (meth)acrylates, are typically used. In order to achieve a refractive index of 1.5 or higher, halogen-substituted aromatic (meth)acrylates or special alkyl methacrylates described in U.S. Pat. No. 6,794,471 can be used. Owing to their complicated preparation, the latter in particular are disadvantageous.

**[0006]** The suitability of substituted phenyl isocyanate-based urethane acrylates for the preparation of corresponding polymers has been described by Bowman (Polymer 2005, 46, 4735-4742).

**[0007]** The unpublished International Application PCT/EP2008/002464 discloses (meth)acrylates having a refractive index at  $\lambda = 532$  nm of at least 1.5, which are suitable for the production of optical data media, in particular those for holographic storage methods, and are based on industrially available raw materials. In this context, phenyl isocyanate-based compounds are also known, these always being based on unsubstituted phenyl rings on the isocyanate side.

**[0008]** In photopolymer formulations, acrylates having a high refractive index play a decisive role as a contrast-imparting component (U.S. Pat. No. 6,780,546). The interference field of signal and reference lightbeam (two planar waves in the simplest

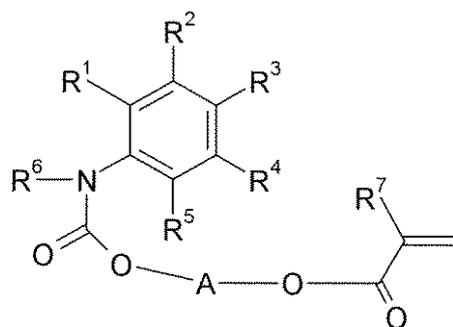
case) is mapped into a refractive index grating, which contains all information of the signal (the hologram), by the local photopolymerization at locations of high intensity in the interference field by the acrylates having a high refractive index. By illuminating the hologram only with the reference lightbeam, the signal can then be reconstructed. The strength of the signal thus reconstructed in relation to the strength of the incident reference light is referred to as diffraction efficiency, or DE below. In the simplest case of a hologram which is formed by the superposition of two planar waves, the DE is obtained from the quotient of the intensity of the light diffracted on reconstruction and the sum of the intensities of incident reference light and diffracted light. The higher the DE, the more efficient is a hologram with respect to the necessary quantity of reference light which is necessary in order to visualize the signal with a fixed brightness. Acrylates having a high refractive index are capable of producing refractive index gratings having a high amplitude between regions with the lowest refractive index and regions with the highest refractive index and thereby of permitting holograms having a high DE in photopolymer formulations

#### BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

**[0009]** The present invention relates, in general, to novel specially substituted phenyl isocyanate-based urethane acrylates having a high refractive index and to a process for the preparation thereof and the use thereof.

**[0010]** It has been surprisingly found that special substituted phenyl isocyanate-based urethane acrylates can be cured to give coatings and moldings having particularly high refractive indices in combination with improved DE values and are therefore particularly suitable as starting material for the production of materials having a high refractive index, in particular optical lenses, antireflection coatings, planar waveguides or holographically writeable materials.

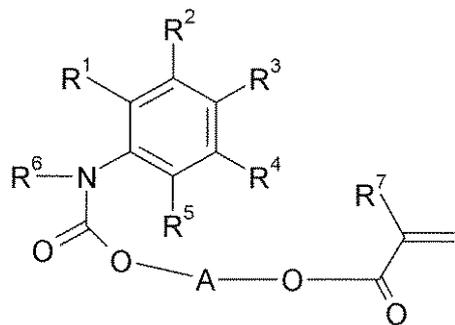
**[0011]** The present invention therefore relates to urethane acrylates of the general Formula (I)



Formula (I)

in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, in each case by themselves, may be a hydrogen or halogen atom or a (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl, trifluoromethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylseleno, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyltelluro or nitro group, with the proviso that at least one substituent of the group R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> is not hydrogen, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, in each case by themselves, may be hydrogen or a (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl group and A is a saturated or unsaturated or linear or branched (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl radical or a polyethylene oxide (m = 2-6) or polypropylene oxide (m = 2-6) radical, the corresponding salts, solvates or solvates of the salts of the compounds according to Formula (I) also being included.

**[0012]** One embodiment of the present invention includes a urethane acrylate of the general Formula (I), a corresponding salt, a solvate or a solvate of a salt thereof:



Formula (I)

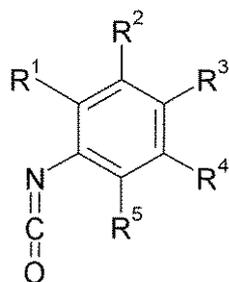
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogens, C<sub>1-6</sub>-alkyls, trifluoromethyl, C<sub>1-6</sub>-alkylthios, C<sub>1-6</sub>-alkylselenos, C<sub>1-6</sub>-alkyltelluros, and nitro groups, with the proviso that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> is not hydrogen; R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen and C<sub>1-6</sub>-alkyls; and A represents a saturated or unsaturated or linear or branched C<sub>1-6</sub>-alkyl radical or a polyalkylene oxide radical having 2-6 ethylene oxide or propylene oxide units.

**[0013]** Another embodiment of the present invention includes layers, layered structures and/or moldings comprising a urethane acrylate according to the various embodiments of the invention.

**[0014]** Yet another embodiment of the invention includes articles such as, for example, optical lenses, mirrors, deflection mirrors, filters, diffusion screens, diffraction elements, waveguides, light guides, projection screens, masks, personal portraits, biometric presentations in security documents, images, image structures and combinations thereof which comprise a layer or molding according to the present invention.

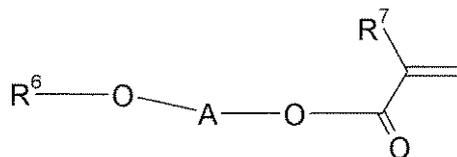
**[0015]** Preferred radicals  $R^1$  to  $R^5$  are (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylthio substituents or chlorine or bromine, and methylthio substituents or chlorine or bromine are particularly preferred. In a particularly preferred embodiment, at least one substituent of the group  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  is a (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylthio substituent or chlorine or bromine and the other substituents of the group  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are hydrogen atoms. Preferred radicals  $R^6$  and  $R^7$  are hydrogen atoms. The radical A is preferably a linear C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> or branched C<sub>3</sub>-alkyl radical, particularly preferably a linear C<sub>2</sub>- or C<sub>4</sub>-alkyl radical.

**[0016]** The urethane acrylates of the present invention are obtainable by reacting isocyanates of the Formula (II)



Formula (II)

with isocyanate-reactive compounds of the Formula (III)



Formula (III)

the radicals having the abovementioned meaning.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWING

**[0017]** The foregoing summary, as well as the following detailed description of the invention, may be better understood when read in conjunction with the appended drawings. For the purpose of assisting in the explanation of the invention, there are shown in the drawings representative embodiments which are considered illustrative. It should be understood, however, that the invention is not limited in any manner to the precise arrangements and instrumentalities shown.

**[0018]** In the drawings:

**[0019]** Fig. 1 is schematic representation of a holographic measuring arrangement used in the Examples described herein.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

**[0020]** As used herein, the singular terms “a” and “the” are synonymous and used interchangeably with “one or more” and “at least one,” unless the language and/or context clearly indicates otherwise. Accordingly, for example, reference to “a urethane acrylate” herein or in the appended claims can refer to a single urethane acrylate or more than one urethane acrylate. Additionally, all numerical values, unless otherwise specifically noted, are understood to be modified by the word “about.”

**[0021]** Examples of compounds of the Formula (II) are 2-thiomethylphenyl isocyanate, 3-thiomethylphenyl isocyanate, 4-thiomethylphenyl isocyanate, 2-chlorophenyl isocyanate, 3-chlorophenyl isocyanate, 4-chlorophenyl isocyanate, 2-bromophenyl isocyanate, 3-bromophenyl isocyanate, 4-bromophenyl isocyanate, 2-iodophenyl isocyanate, 3-iodophenyl isocyanate, 4-iodophenyl isocyanate or mixtures thereof.

**[0022]** 2-thiomethylphenyl isocyanate, 3-thiomethylphenyl isocyanate, 4-thiomethylphenyl isocyanate, 2-chlorophenyl isocyanate, 3-chlorophenyl isocyanate, 4-chlorophenyl isocyanate, 2-bromophenyl isocyanate, 3-bromophenyl isocyanate, 4-bromophenyl isocyanate or mixtures thereof are preferred.

**[0023]** 2-thiomethylphenyl isocyanate, 3-thiomethylphenyl isocyanate and 4-thiomethylphenyl isocyanate, 3-chlorophenyl isocyanate, 3-bromophenyl isocyanate or mixtures thereof are particularly preferred.

**[0024]** Compounds of the Formula (III) which may be used are, for example, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylates, polyalkylene oxide mono(meth)acrylates, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate or mixtures thereof.

**[0025]** 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylates, polyethylene oxide mono(meth)acrylates or mixtures thereof are preferred.

**[0026]** 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate and 4-hydroxybutyl acrylate or mixtures thereof are particularly preferred.

**[0027]** The reaction of compounds of the Formula (II) with compounds of the Formula (III) is a urethanization. The reaction of compounds of the Formula (II) with compounds of the Formula (III) can be effected with the aid of the catalysts known for accelerating isocyanate addition reactions, such as, for example, tertiary amines, tin, zinc, iron or bismuth compounds, in particular triethylamine, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, bismuth octanoate or dibutyltin dilaurate, which can be initially introduced concomitantly or metered in later. The urethane acrylates according to the invention have a content of less than 0.5% by weight, preferably less than 0.2% by weight, particularly preferably less than 0.1% by weight, based on the urethane acrylate, of isocyanate groups ( $M = 42$ ) or free residual monomers. Furthermore, the urethane acrylates according to the invention contain contents of less than 1% by weight, preferably less than 0.5% by weight and particularly preferably less than 0.2% by weight, based on the urethane acrylate, of unreacted component compounds of the Formula (III). In the preparation of the urethane acrylates according to the invention, the compounds of the Formula (II) and the compounds of the Formula (III) can be dissolved in an unreactive solvent, for example an aromatic or aliphatic hydrocarbon or an aromatic or aliphatic halogenated hydrocarbon, or a

coating solvent, such as, for example, ethyl acetate or butyl acetate or acetone or butanone or an ether, such as tetrahydrofuran or tert-butyl methyl ether, or a dipolar aprotic solvent, such as dimethylsulphoxide or N-methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone, and initially introduced or metered in in a manner familiar to a person skilled in the art. After the end of the reaction, the unreactive solvent is removed from the mixture under atmospheric pressure or under reduced pressure and the end point is determined by determining the solids content. The solids contents are typically in a range from 99.999 to 95.0% by weight, preferably from 99.998 to 98.0% by weight, based on the urethane acrylate.

**[0028]** The urethane acrylates according to the invention can furthermore be protected from undesired polymerization by the addition of stabilizers. Such stabilizers may be oxygen-containing gas, as well as chemical stabilizers as described, for example, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 4th edition, volume XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, page 433 et seq. The following may be mentioned as examples: sodium dithionite, sodium hydrogen sulphide, sulphur, hydrazine, phenylhydrazine, hydrazobenzene, N-phenyl- $\beta$ -naphthylamine, N-phenylethanediamine, dinitrobenzene, picric acid, p-nitrosodimethylaniline, diphenylnitrosamine, phenols, such as para-methoxyphenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, p-tert-butylpyrocatechol or 2,5-di-tert-amylhydroquinone, tetramethylthiuram disulphide, 2-mercaptobenzothiazole, dimethyldithiocarbamic acid sodium salt, phenothiazine, N-oxyl compounds, such as, for example, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxide (TEMPO) or one of its derivatives. 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and para-methoxyphenol and mixtures thereof are preferred. Such stabilizers are typically used in an amount of 0.001 to 1% by weight, preferably 0.01 to 0.5% by weight, based on the urethane acrylate to be stabilized.

**[0029]** Layers, layer structures and mouldings obtainable from the urethane acrylates of the Formula (I), according to the invention, typically have a refractive index of  $>1.50$ , preferably  $>1.55$ , particularly preferably  $>1.58$ , at 405 nm and therefore likewise form a subject of the invention.

**[0030]** Layers, layer structures and mouldings obtainable from formulations which contain the urethane acrylates of the Formula (I), according to the invention, furthermore typically have DE values, measured by means of two-beam interference in reflection arrangement, of >25%, preferably >30%, particularly preferably >40%, very particularly preferably >50%. The exact description of the method is contained in the example section of the application.

**[0031]** The urethane acrylates of the Formula (I), according to the invention, are therefore outstandingly suitable for the production of holographic media and holographic photopolymer films.

**[0032]** The invention therefore also relates to a process for exposing holographic media and holographic photopolymer films to light, in which the urethane acrylates according to the invention, which are present in a polymer matrix, are selectively polymerized by electromagnetic radiation.

**[0033]** After appropriate holographic exposure to light, such holographic media are suitable for the production of holographic optical elements which have, for example, the function of an optical lens, a mirror, a deflection mirror, a filter, a diffusion screen, a diffraction element, a waveguide, a light guide, a projection screen and/or a mask.

**[0034]** Moreover, holographic images or presentations can also be produced therewith, such as, for example, for personal portraits, biometric presentations in security documents, or generally of images or image structures for advertizing, security labels, trademark protection, trademark branding, labels, design elements, decorations, illustrations, trading cards, images and the like and images which can represent digital data, inter alia also in combination with the products described above.

**[0035]** The invention will now be described in further detail with reference to the following non-limiting examples.

#### EXAMPLES

**[0036]** Unless noted otherwise, all percentage data are based on percent by weight.

**[0037]** The measurement of the refractive index was effected at a wavelength of 405 nm. The refractive index  $n$  as a function of the wavelength of the samples were obtained from the transmission and reflection spectra. For this purpose, about 100 – 300 nm thick films of the samples were applied by spin coating to quartz glass substrates from dilute solution in butyl acetate. The transmission and reflection spectrum of this layer packet was measured with a spectrometer from STEAG ETA Optik, CD-Measurement System ETA-RT, and the layer thickness and the spectral curve of  $n$  were then adapted to the measured transmission and reflection spectra. This is effected using the internal software of the spectrometer and additionally requires the  $n$  data of the quartz glass substrate which were determined beforehand in a blank measurement.

Example 1: 2-([3-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)ethyl prop-2-enoate

**[0038]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 11.7 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 8.2 g of 2-hydroxyethyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1 %. Cooling was then effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 2: 2-([3-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)oxy)propyl prop-2-enoate

**[0039]** 0.05 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.02 g of Desmorapid Z, 26.8 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate in 50 g of ethyl acetate were initially introduced into a 250 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter 21.1 g of 2-hydroxypropyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 3: 2-([3-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)oxy)butyl prop-2-enoate

**[0040]** 0.05 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.02 g of Desmorapid Z, 26.7 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate were initially introduced into a 250 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 23.3 g of 2-hydroxybutyl

acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Example 4: 2-{2-[2-({3-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl}oxy)ethoxy]ethoxy}ethyl 2-methylprop-2-enoate

**[0041]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 8.6 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 11.7 g of polyethylene glycol monomethacrylate (PEM3, from LAPORTE Performance Chemicals UK LTD) were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 5: 19-{[3-(Methylsulphonyl)phenyl]amino}-19-oxo-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yl prop-2-enoate

**[0042]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 6.4 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 13.6 g of Bisomer(TM) PEA 6 (from Cognis Deutschland GmbH & Co KG) were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 6: 2,5,8,11,14,17-Hexamethyl-19-{[3-(methylsulphonyl)phenyl]amino}-19-oxo-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yl prop-2-enoate

**[0043]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 5.6 g of 3-(methylthio)phenyl isocyanate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 14.3 g of Bisomer(TM) PPA 6 (from Cognis Deutschland GmbH & Co KG) were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Example 7: 2-({[2-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl}oxy)propyl prop-2-enoate

**[0044]** 0.008 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.004 g of Desmorapid Z, 4.8 g of 2-(methylthio)phenyl isocyanate in 8.5 g of ethyl acetate were initially introduced into a 50 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 3.7 g of 3-hydroxypropyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 8: 2-([2-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)oxy)butyl prop-2-enoate

**[0045]** 0.008 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.004 g of Desmorapid Z, 4.3 g of 2-(methylthio)phenyl isocyanate in 8.5 g ethyl acetate were initially introduced into a 50 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 4 g of 3-hydroxybutyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 9: 2-([4-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)oxy)ethyl prop-2-enoate

**[0046]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 4.7 g of 4-(methylthio)phenyl isocyanate in 25 g of ethyl acetate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 4.1 g of 2-hydroxyethyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Example 10: 2-([4-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl)oxy)propyl prop-2-enoate

**[0047]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 14.0 g of 4-(methylthio)phenyl isocyanate in 25 g of ethyl acetate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 11.0 g of 3-hydroxypropyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl

acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a light yellow liquid.

Example 11: 2-({[4-(Methylsulphonyl)phenyl]carbamoyl}oxy)butyl prop-2-enoate

**[0048]** 0.02 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.01 g of Desmorapid Z, 13.3 g of 4-(methylthio)phenyl isocyanate in 25 g of ethyl acetate were initially introduced into a 100 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 11.6 g of 3-hydroxybutyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Thereafter, the ethyl acetate was distilled off at 5 mbar and cooling was effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Example 12: 2-{{[3-Chlorophenyl]carbamoyl}oxy}ethyl prop-2-enoate

**[0049]** 0.15 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.075 g of Desmorapid Z, 85.3 g of 3-chlorophenyl isocyanate were initially introduced into a 500 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 65.5 g of 3-hydroxybutyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Example 13: 2-{{[3-Bromophenyl]carbamoyl}oxy}ethyl prop-2-enoate

**[0050]** 0.015 g of 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol, 0.007 g of Desmorapid Z, 9.4 g of 3-bromophenyl isocyanate were initially introduced in a 20 ml sample bottle and heated to 60 °C. Thereafter, 5.5 g of 3-hydroxybutyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a crystalline solid.

Comparative example 1: 2-[(Phenylcarbamoyl)oxy]ethyl prop-2-enoate

**[0051]** 0.25 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0.12 g of Desmorapid Z, 126.4 g of phenyl isocyanate were initially introduced into a 500 ml round-bottomed flask and heated to 60 °C. Thereafter, 123.3 g of 2-hydroxyethyl acrylate were added dropwise and the mixture was kept further at 60 °C until the isocyanate content had

fallen below 0.1%. Cooling was then effected. The product was obtained as a crystalline solid (preparation described in DE 2329142).

Table 1: Characterization of examples 1-13 and of comparative example 1

Example	Refractive index at $\lambda = 405$ nm	Double bond density eq/kg (SC)
1	1.626	3.55
2	1.614	3.23
3	1.609	3.23
4	1.600	2.61
5	1.536	1.93
6	1.532	1.71
7	1.588	3.38
8	1.591	3.23
9	1.620	3.55
10	1.614	3.38
11	n.b.	3.23
12	1.589	3.72
13	1.602	3.19
Comparative example 1	1.591	4.26

[0052] For testing the optical properties, media were produced and subjected to optical measurements as described below:

Preparation of the polyol component:

**[0053]** 0.18 g of tin octanoate, 374.8 g of  $\epsilon$ -caprolactone and 374.8 g of a difunctional polytetrahydrofuran polyether polyol (equivalent weight 500 g/mol OH) were initially introduced into a 1 l flask and heated to 120 °C and kept at this temperature until the solids content (proportion of nonvolatile constituents) was 99.5% by weight or more. Thereafter, cooling was effected and the product was obtained as a waxy solid.

Medium 1:

**[0054]** 5.927 g of the polyol component prepared as described above were mixed with 2.50 g of urethane acrylate from Example 1, 0.10g of CGI 909 (experimental product from Ciba Inc, Basle, Switzerland) and 0.010 g of new methylene blue at 60 °C and 3.50 g of N-ethylpyrrolidone so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30 °C was effected, 1.098 g of Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (experimental product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany, hexane diisocyanate-based polyisocyanate, proportion of iminooxadiazinedione at least 30%, NCO content: 23.5%) were added and mixing was effected again. Finally, 0.006 g of Fomrez UL 28 (urethanization catalyst, commercial product from Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA) was added and mixing was effected again briefly. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20  $\mu$ m by spacers. This test specimen was first left for 30 minutes at room temperature and then cured for two hours at 50 °C.

**[0055]** The media 2-5 were produced in an analogous manner from the examples mentioned in Table 1.

Comparative medium:

**[0056]** 5.927 g of the polyol component prepared as described above were mixed with 2.50 g of 2-[(phenylcarbamoyl)oxy]ethyl prop-2-enoate (comparative Example 1), 0.10 g of CGI 909 (experimental product of Ciba Inc., Basle, Switzerland) and 0.010 g of new methylene blue at 60 °C and 3.50 g of N-ethylpyrrolidone so that a clear solution was obtained. Thereafter, cooling to 30 °C

was effected, 1.098 g of Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (experimental product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany, hexane diisocyanate-based polyisocyanate, proportion of iminooxadiazinedione at least 30 %, NCO content: 23.5 %) were added and mixing was effected again. Finally, 0.006 g of Fomrez UL 28 (urethanization catalyst, commercial product of Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA) was added and mixing was effected again briefly. The liquid material obtained was then poured onto a glass plate and covered there with a second glass plate which was kept at a distance of 20  $\mu\text{m}$  by spacers. This test specimen was first left for 30 minutes at room temperature and then cured for two hours at 50 °C.

Measurement of the holographic properties of the media by means of two-beam interference in reflection arrangement:

[0057] The media produced as described were then tested with respect to their holographic properties by means of a measuring arrangement according to Fig. 1, as follows:

[0058] The beam of an He-Ne laser (emission wavelengths 633 nm) was converted with the aid of the spatial filter (SF) and together with the collimation lens (CL) into a parallel homogeneous beam. The final cross sections of the signal and reference beam are determined by the iris diaphragms (I). The diameter of the iris diaphragm opening is 0.4 cm. The polarization-dependent beam splitters (PBS) split the laserbeam into two coherent identically polarized beams. The power of the reference beam was adjusted to 0.5 mW and the power of the signal beam to 0.65 mW via the  $\lambda/2$  plates. The powers were determined with the semiconductor detectors (D) after removal of the sample. The angle of incidence ( $\alpha$ ) of the reference beam is 21.8° and the angle of incidence ( $\beta$ ) of the signal beam is 41.8°. At the location of the sample (medium), the interference field of the two overlapping beams produced a grating of light and dark strips which are perpendicular to the angle bisector of the two beams incident on the sample (reflection hologram). The strip spacing in the medium is ~225 nm (refractive index of the medium assumed to be ~1.49).

Meaning of the reference numerals in Figure 1:

[0059] M = mirror, S = shutter, SF = spatial filter, CL = collimator lens,  $\lambda/2$  =  $\lambda/2$  plate, PBS = polarization-sensitive beam splitter, D = detector, I = iris diaphragm,  $\alpha = 21.8^\circ$ ,  $\beta = 41.8^\circ$ .

[0060] Holograms were written into the medium in the following manner:

[0061] Both shutters (S) are opened for the exposure time t.

[0062] Thereafter, with shutters (S) closed, the medium was allowed a time of 5 minutes for the diffusion of the still unpolymerized writing monomers.

[0063] The holograms written were now read in the following manner. The shutter of the signal beam remained closed. The shutter of the reference beam was opened. The iris diaphragm of the reference beam was closed to a diameter of  $< 1$  mm. This ensured that the beam always lay completely in the hologram written beforehand for all angles ( $\Omega$ ) of rotation of the medium. The turntable now covered the angular range of  $\Omega = 0^\circ$  to  $\Omega = 20^\circ$  with an angular step width of  $0.05^\circ$  under computer control. At each angle  $\Omega$  reached, the powers of the beam transmitted in the zero order were measured by means of the corresponding detector D and the powers of the beam diffracted in the first order were measured by means of the detector D. At each angle  $\Omega$  reached, the diffraction efficiency was obtained as the quotient of:

[0064] Power in the detector of the diffracted beam / (power in the detector of the diffracted beam + power in the detector of the transmitted beam)

[0065] The maximum diffraction efficiency (DE) of the hologram, i.e. its peak value, was determined. For this purpose, it might be necessary to change the position of the detector of the diffracted beam in order to determine this maximum value.

[0066] For a formulation, this procedure was if necessary repeated several times for different exposure times t on different media in order to determine the average energy dose of the incident laser beam during writing of the hologram DE at which the saturation value is reached. The average energy dose E is obtained as follows from the powers of the two partial beams (0.50 mW and 0.67 mW), the exposure time t and the diameter of the iris diaphragm (0.4 cm):

[0067] 
$$E (\text{mJ}/\text{cm}^2) = 2 \cdot [(0.50 \text{ mW} + 0.67 \text{ mW}) \cdot t (\text{s})] / [\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2]$$

**[0068]** The powers of the partial beams were adapted so that the same power density is achieved in the medium at the angles  $\alpha$  and  $\beta$  used.

**[0069]** The following measured values for DE [%] were obtained at the dose E [mJ/cm<sup>2</sup>]:

Table 2: Holographic evaluation of selected examples

Medium	Example	Dose [mJ/cm <sup>2</sup> ]	DE [%]
1	1	37	68
2	5	37	26
3	7	73	26
4	8	73	57
5	13	73	38
Comparative medium	Comparative example 1	73	24

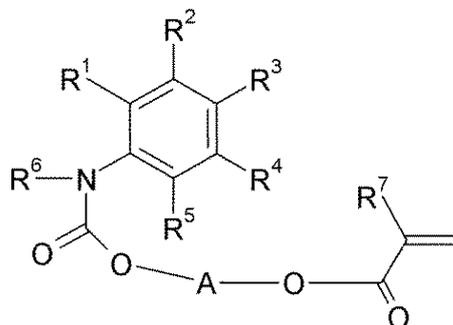
**[0070]** The values found for the dynamic range (DE) show that the urethane acrylate used in the comparative medium is less suitable for use in holographic media, whereas the urethane acrylates in the media 1 to 5 are very suitable for the production of holographic media owing to the higher value for DE.

**[0071]** It will be appreciated by those skilled in the art that changes could be made to the embodiments described above without departing from the broad inventive concept thereof. It is understood, therefore, that this invention is not limited to the particular embodiments disclosed, but it is intended to cover modifications within the spirit and scope of the present invention as defined by the appended claims.

## CLAIMS

What is claimed is:

1. A urethane acrylate of the general Formula (I), a corresponding salt, a solvate or a solvate of a salt thereof:



Formula (I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogens, C<sub>1-6</sub>-alkyls, trifluoromethyl, C<sub>1-6</sub>-alkylthios, C<sub>1-6</sub>-alkylselenos, C<sub>1-6</sub>-alkyltelluros, and nitro groups, with the proviso that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> is not hydrogen;

R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen and C<sub>1-6</sub>-alkyls; and

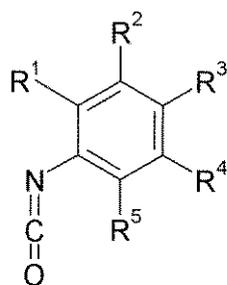
A represents a saturated or unsaturated or linear or branched C<sub>1-6</sub>-alkyl radical or a polyalkylene oxide radical having 2-6 ethylene oxide or propylene oxide units.

2. The urethane acrylate according to claim 1, wherein at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> represents a C<sub>1-6</sub>-alkylthio substituent or chlorine or bromine and the others of the group R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> represent hydrogen atoms.

3. The urethane acrylate according to claim 1, wherein R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> each represent a hydrogen atom.

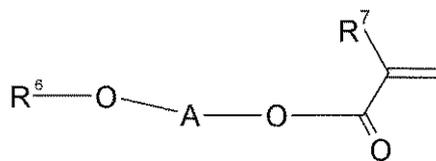
4. The urethane acrylate according to claim 1, wherein A is a linear C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> or branched C<sub>3</sub>-alkyl radical.

5. A process for the preparation of urethane acrylates according to claim 1, the process comprising: reacting an isocyanate of the general Formula (II)



Formula (II)

with a compound of the general Formula (III)



Formula (III)

wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogens,  $C_{1-6}$ -alkyls, trifluoromethyl,  $C_{1-6}$ -alkylthios,  $C_{1-6}$ -alkylselenos,  $C_{1-6}$ -alkyltelluros, and nitro groups, with the proviso that at least one of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  is not hydrogen;

$R^6$  and  $R^7$  each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen and  $C_{1-6}$ -alkyls; and

A represents a saturated or unsaturated or linear or branched  $C_{1-6}$ -alkyl radical or a polyalkylene oxide radical having 2-6 ethylene oxide or propylene oxide units.

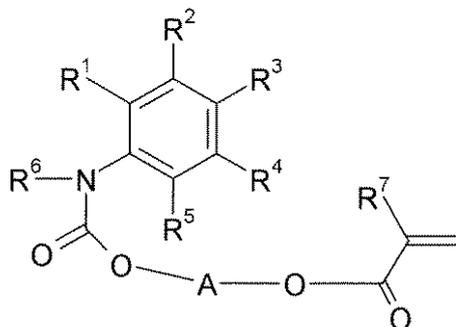
6. The process according to claim 5, wherein the isocyanate of the general Formula (II) comprises one or more selected from the group consisting of 2-thiomethylphenyl isocyanate, 3-thiomethylphenyl isocyanate, 4-thiomethylphenyl isocyanate, 2-chlorophenyl isocyanate, 3-chlorophenyl isocyanate 4-chlorophenyl isocyanate, 2-bromophenyl isocyanate, 3-bromophenyl isocyanate, 4-bromophenyl isocyanate, and mixtures thereof.

7. The process according to claim 5, wherein the compound of the general Formula (III) comprises one or more selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polypropyleneoxide mono(meth)acrylates, polyethylene oxide mono(meth)acrylates, and mixtures thereof.

8. A holographic medium comprising a urethane acrylate according to claim 1.
9. A process comprising: providing a polymer matrix comprising a urethane acrylate according to claim 1; subjecting the polymer matrix to electromagnetic radiation such that the urethane acrylate is selectively polymerized.
10. A layer or molding comprising a urethane acrylate according to claim 1.
11. The layer or molding according to claim 10, wherein the layer or molding has a refractive index of  $>1.50$  at 405 nm.
12. The layer or molding according to claim 10, wherein the layer or molding has a DE value, measured by means of two-beam interference in reflection arrangement, of  $> 25\%$ .
13. A holographic optical element/image prepared by the process according to Claim 9.
14. An article selected from the group consisting of optical lenses, mirrors, deflection mirrors, filters, diffusion screens, diffraction elements, waveguides, light guides, projection screens, masks, personal portraits, biometric presentations in security documents, images, image structures and combinations thereof comprising a layer or molding according to claim 10.

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Urethane acrylates of the general Formula (I), corresponding salts, solvates or solvates of a salt thereof:



Formula (I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogens, C<sub>1-6</sub>-alkyls, trifluoromethyl, C<sub>1-6</sub>-alkylthios, C<sub>1-6</sub>-alkylselenos, C<sub>1-6</sub>-alkyltelluros, and nitro groups, with the proviso that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> is not hydrogen; R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> each independently represent a substituent selected from the group consisting of hydrogen and C<sub>1-6</sub>-alkyls; and A represents a saturated or unsaturated or linear or branched C<sub>1-6</sub>-alkyl radical or a polyalkylene oxide radical having 2-6 ethylene oxide or propylene oxide units; processes for producing and methods of using the same.

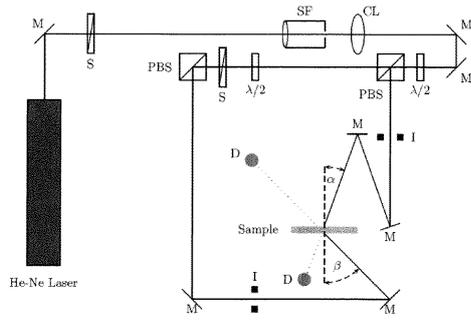


Figure 1