

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G11B 7/24

C09J 4/00 C08F290/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01820963.7

[43] 公开日 2004 年 3 月 10 日

[11] 公开号 CN 1481554A

[22] 申请日 2001.11.13 [21] 申请号 01820963.7

[30] 优先权

[32] 2000.11.13 [33] US [31] 60/248,175

[86] 国际申请 PCT/NL01/00822 2001.11.13

[87] 国际公布 WO02/39442 英 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.20

[71] 申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 C·P·乔拉 V·V·克伦高兹

M·G·沙利文 C·F·特伦谢

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 马崇德

权利要求书 8 页 说明书 25 页 附图 8 页

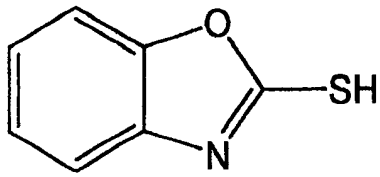
[54] 发明名称 用于光学介质的辐射固化组合物

[57] 摘要

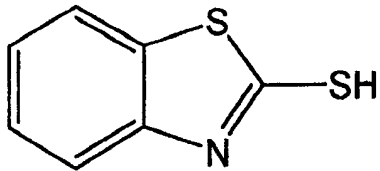
光盘粘合剂和光盘漆，其中含有在受到辐射时发生自由基聚合的组分和增强固化数量的 R-SH，其中 R 是一个杂环；用于数字化多功能光盘(DVD)的阳离子型、自由基型和杂化型粘合剂，其中含有在受到辐射时发生阳离子和/或自由基聚合的组分和抑制腐蚀数量的 R-SH、R₁-R₂和/或无环硫醇，其中 R 是一个杂环，R¹是一个作为 R²取代基的取代或未取代的苯基，或者与 R²一起形成一个双环结构，R²是一个含至少一个双键和至少两个 N 原子的杂环；以及其中含有上述本发明粘合剂或漆组合物的一种或其组合的光学介质，例如 CD-DA、CD-ROM、CD-R、DVD 等。

ISSN 1008-4274

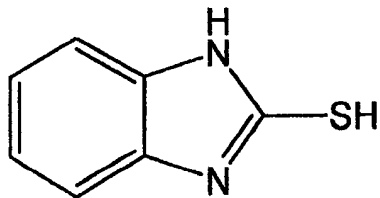
1. 一种用于数字化多功能光盘 (DVD) 的辐射固化粘合剂组合物, 该 DVD 包含一个反射层或半反射层, 所述粘合剂组合物含有受到辐射时发生聚合的组分和一种选自无环硫醇、式 R-SH 或 R¹-R² 的杂环化合物及其混合物的组分, 后一组分的数量足以抑制该反射层或半反射层的腐蚀, 其中 R 是一个杂环, R¹ 是作为 R² 的取代基的取代或未取代的苯基, 或者与 R² 一起是一个双环结构, R² 是含有至少一个双键和至少两个 N 原子的杂环。
2. 权利要求 1 的辐射固化组合物, 其中该抑制腐蚀组分是式 R-SH 或 R¹-R² 的杂环化合物, R 则选自:
- (a) 含有一个杂环和一个取代的或未取代的苯基的双环化合物,
 - (b) 含有一个取代或未取代的苯基组分作为其取代基的单环杂环, 和
 - (c) 其环结构中含有 N、S 或 O 的杂环, 其中 R¹-R² 是选自以下化合物:
- (a) 含一个杂环和一个取代的或未取代的苯基的双环化合物, 和
 - (b) 含有取代或未取代的苯基作为其取代基的单环杂环。
3. 权利要求 1-2 中任一项的辐射固化粘合剂组合物, 其中杂环含至少一个 N 原子和一个选自 N、O 或 S 的原子。
4. 权利要求 1-3 中任一项的辐射固化粘合剂, 其中 R-SH、R¹-R² 或其混合物的数量占辐射固化组合物总重量的直至约 0.5%。
5. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物, 其中抑制腐蚀组分是式 R-SH 的杂环化合物, R 是一种双环化合物, 含有一个杂环和一个取代或未取代的苯基。
6. 权利要求 1-5 中任一项的辐射固化组合物, 其中抑制腐蚀组分是



1



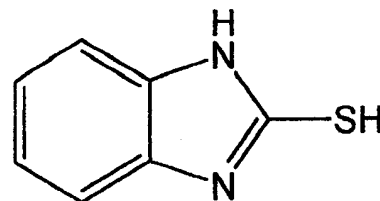
2



6

或其混合物。

7. 权利要求 6 的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是



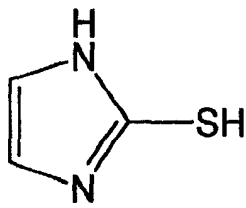
6

5

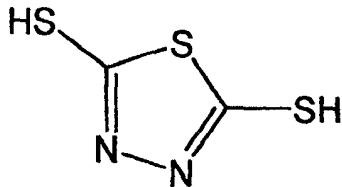
8. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是一种式 R-SH 化合物，R 是一个单环杂环。

9. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是

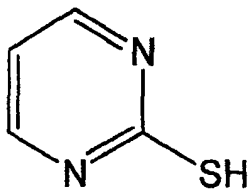
10



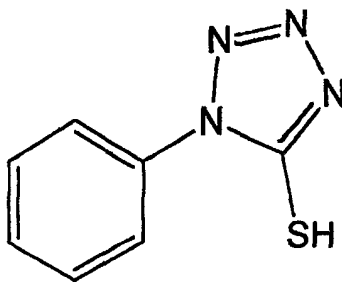
4



5



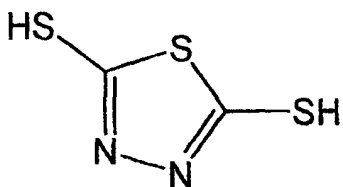
7



3

或其混合物。

10. 权利要求 9 的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是



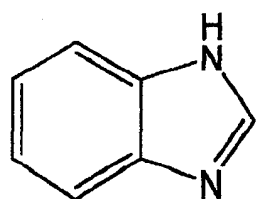
5

5

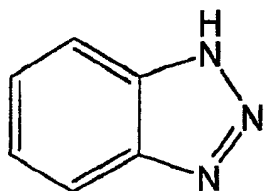
11. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是式 R^1-R^2 杂环化合物，其中 R^1-R^2 是一种双环化合物，含有一个杂环和一个取代或未取代的苯基。

12. 权利要求 11 的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是

10



9

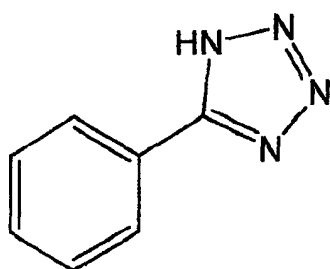


10

或其混合物。

13. 权利要求 1-4 中任一项的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是式 R^1-R^2 的杂环化合物，其中 R^1-R^2 是一种含有取代或未取代的苯基作为取代基的单环化合物。

14. 权利要求 13 的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是



8

15. 权利要求 14 的辐射固化粘合剂组合物，其中通过阳离子聚合固化的组分含有至少约 30%重量的脂环系环氧树脂。

16. 权利要求 1-15 中任一项的辐射固化组合物，其中粘合剂是一种杂化型粘合剂，该杂化型粘合剂还含有一种通过自由基聚合固化的辐射固化组分。

17. 权利要求 1 的辐射固化组合物，其中抑制腐蚀组分是一种无环硫醇。

18. 权利要求 17 的辐射固化组合物，其中的无环硫醇包含一个含杂原子的链。

19. 权利要求 17-18 中任一项的辐射固化组合物，其中的无环硫醇含有一个多至 16 个原子的链，多个杂原子（其中至少两个是 N 原子）

和多个极性官能基。

20. 含有一个反射或半反射层和一种固化的辐射固化粘合剂组合物的光学介质，该辐射固化组合物含有在受辐射时发生阳离子聚合的组分和一种选自无环硫醇、式 R-SH 和 R¹-R² 的杂环化合物及其混合物的组分，后一组分的数量足以抑制反射层或半反射层的腐蚀，其中 R 是杂环，R¹ 是作为 R² 的取代基的取代或未取代的苯基，或者 R¹ 与 R² 一起形成一个双环结构，R² 是一个含至少一个双键和至少两个 N 原子的杂环。

21. 权利要求 20 的光学介质，其中还含有至少两个基材，所述的反射层或半反射层包括银、金、硅、铜、铝或其合金，固化的粘合剂将至少两个基材彼此粘接。

22. 权利要求 20 的光学介质，其中该光学介质是 DVD，它含有至少两个基材并符合以下标准中至少一项：

(a) 在 DVD 以其边缘着地从 75cm 的高度落在混凝土地面上时，基材保持彼此粘合；

(b) 在暴露于 80℃/85% 相对湿度的环境中至少 1000 小时后基材不层离；

(c) 固化的粘合剂形成断裂伸长至少为 20% 的固化薄膜；

(d) 固化的粘合剂在固化时的收缩率不超过约 10%；或

(e) 固化的粘合剂的剪切强度约为 10-100 磅。

23. 权利要求 22 的光学介质，其中光学介质符合标准 (a) 至 (e) 中的至少两项。

24. 权利要求 23 的光学介质，其中光学介质符合标准 (a) 至 (e) 中的至少三项。

25. 权利要求 20 的光学介质，其中辐射固化组合物含有最多约 0.3% 重量的抑制腐蚀组合物。

26. 权利要求 21 的光学介质，其中在光学介质于 80℃/85% 相对湿度的环境中暴露 48 小时后，腐蚀被局限于不超过整个反射层和半反射层的约 15%。

27. 权利要求 26 的光学介质，其中光学介质在 80℃/85% 相对湿度环境中暴露 48 小时后，该介质的腐蚀不超过轻微腐蚀。

28. 权利要求 27 的光学介质，其中该介质在 5% 重量 NaCl 水溶液

中暴露 48 小时后，不超过轻微腐蚀。

29. 权利要求 21 的光学介质，其中抑制腐蚀组分是一种无环硫醇。

30. 权利要求 20 的光学介质，其中抑制腐蚀组分是权利要求 1-19 中任一项定义的组分。

5 31. 一种辐射固化光盘粘合剂或漆组合物，其中含有在受到辐射时发生自由基聚合的组分和增强固化数量的一种含一个 N 原子和一个双键的杂环化合物。

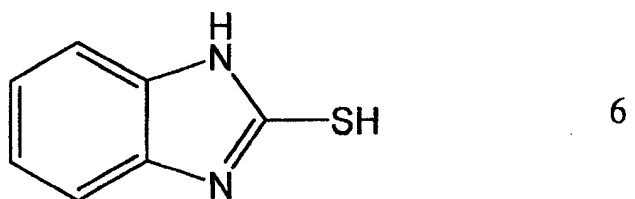
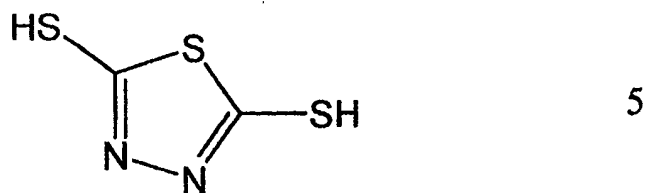
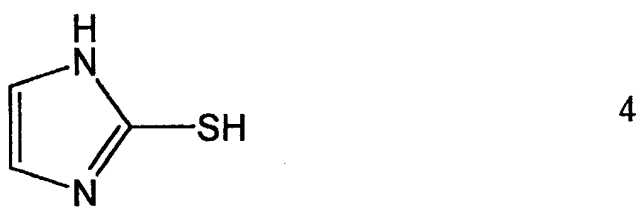
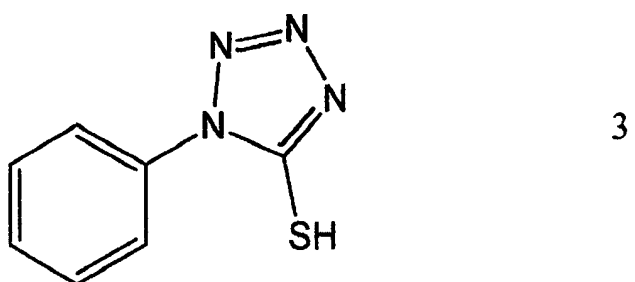
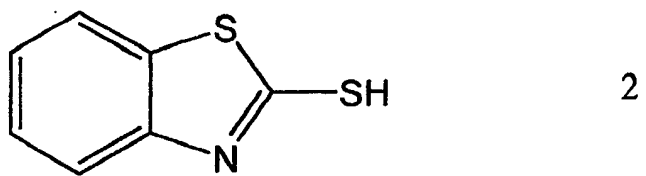
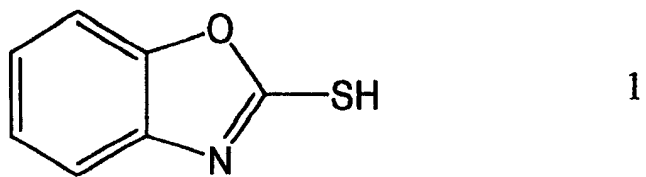
32. 权利要求 31 的辐射固化光盘组合物，其中杂环化合物的数量不超过组合物重量的约 5%。

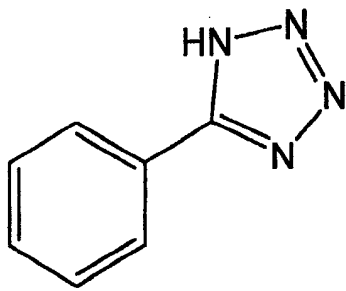
10 33. 权利要求 31-32 中任一项的辐射固化光盘组合物，其中该组合物是一种光盘漆。

34. 权利要求 31-33 中任一项的辐射固化光盘组合物，其中该杂环化合物还含有至少两个 N 原子和至少一个双键。

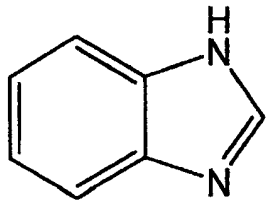
15 35. 权利要求 31-34 中任一项的辐射固化光盘组合物，其中杂环化合物的数量不超过组合物重量的约 1%。

36. 权利要求 31-35 中任一项的辐射固化光盘组合物，其中杂环化合物是选自化合物 1-12。

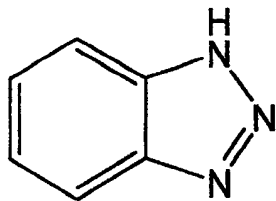




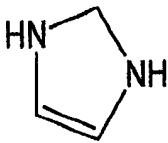
8



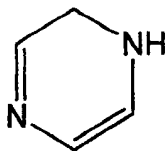
9



10



11



12

及其混合物。

37. 含有权利要求 31-36 中任一项所述的固化的辐射固化组合物的光学介质。

用于光学介质的辐射固化组合物

本申请要求 2000 年 11 月 13 日提交的美国临时专利申请
5 60/248,175 的利益, 该申请被并入作为参考。

技术领域

本发明一般地属于用于光学介质的辐射固化组合物。

背景技术

根据对于更可靠和更高容量的数据储存和检索系统的要求, 在光
10 学介质方面进行了相当可观的研究和开发工作。光学介质的一种形式
是光盘。光盘是用信息编码并用来作为数据储存和检索系统的储存元
件。目前已有各式各样格式的光盘, 包括但不限于: CD-DA (数字激光
唱盘, 包括普通的音乐 CD), CD-ROM (只读光盘)、CD-WORM (一次
写入多次读出型光盘)、CD-R (可刻录光盘) 和 DVD (多功能数字化
15 光盘), 后一类包括但不限于 DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、DVD-5、DVD-9
和 DVD-18。

一般, 所有光盘都包括一个基材 (在 DVD 中, 至少两个基材用粘
合剂固定在一起), 一种编码数据的手段, 一个或多个反射和/或半反
射层, 以及通常称作漆层的涂层。基材通常是由聚碳酸酯、PMMA 或
20 PECE 组成的圆盘, 盘的中心有一个供主轴用的开孔。在光盘的数据层
中编码数据可以用几种方式在一个或多个数据层中完成, 这取决于所
要求的格式。例如, CD-ROM 和 DVD 通过在基材表面上形成一系列的凹
坑和平面直接在基材上编码数据。相反, CD-R 和 DVD-R 利用分离的数
据编码介质, 即, 与基材分开和脱离的一种染料或其它类型的数据编
25 码材料作为其数据层。

所有光盘都需要至少一个反射和/或半反射层, 因为这些光盘的数
据层是用激光存取的。更具体地说, 正如众所周知的, 这些层顾名思
义是起着将激光反射到检测器上的作用, 从而能检索数据并随后转化
成可用的格式。为形成具有这种反射能力的光盘, 要在光盘的数据层
30 上沉积 (例如, 溅射、真空蒸发) 至少一个极薄 (50-500 nm) 的反射
性金属 (例如碳化硅、氮化硅、金、银、铜、铝或其它已知的反射性
金属合金) 材料。在数据检索 (读取) 过程中, 激光聚焦并跟踪位于

光盘上的数据。因为数据层影响激光的性质，适当的检测器能感测反射的激光中的这些性质差异并将其转化成二进制（1和0）信号。该二进制信号随后被进一步加工，向用户提供所要的输出。

5 单面 DVD 盘的容量通过在反射层（例如含铝）上施加一个半反射层（例如含金、银、硅等）可以几乎增加一倍。与半反射层有关的数据可以用较低功率的激光读出，而与反射层有关的数据则用较高功率的激光读出。

10 DVD 的数据层，像 CD-ROM 的一样，在光盘基材的表面上含有一系列凹坑和平面。然而，为了增大 DVD 的数据容量，通常将两个光盘以每个盘的金属反射层背对背的取向彼此粘合。目前，有几类粘合剂体系用来将两个光盘彼此粘合以形成 DVD：热熔接触粘合剂，阳离子（或 PCA）UV 粘合剂，自由基 UV 粘合剂，和含有后两种粘合剂体系组合的杂化体系。虽然阳离子粘合剂提供优异的粘合作用，但它令人遗憾地腐蚀反射金属层。这种腐蚀又造成数据检索的不完全和不准确。为解决此问题的努力通常是在施加这种阳离子粘合剂之前，先在各个 DVD
15 盘的反射金属层上施加专门的保护涂层。

20 目前有很多种漆组合物被提议用于光盘，但这些组合物几乎都是辐射固化的。辐射固化的漆已被应用，部分原因是它们能在高速加工条件下形成合格的涂层。这些组合物一般是由通常包括活性丙烯酸酯在内的未固化的组分混合物制备的，它们被施加在光盘上，然后在受辐射（例如电子束或紫外辐射）时固化。

25 虽然能进行高速光盘生产是重要的，但是漆组合物必须满足许多其它的严格要求。一种合格的漆组合物必须在固化前（贮存稳定性）和固化后（使固化的涂层长期保持其有用性质）都是成分稳定的。在固化后，漆层必须提供足够水平的抗磨性，显示低的收缩率，有适当的硬度和粘合性，以及抗层离性。固化的漆层和粘合剂还必须与光盘整体相容，不造成数据检索或反射材料的任何问题。另外，即使在光盘暴露于高温和高湿条件之后，它们不应对光盘的性质有不利影响，自身也不应受到不利影响。

30 在制备 DVD 时使用的合格的粘合剂应具有高的固化速度，合适的粘度，而且应充分润湿基材以便使基材彼此间的粘合最强。在固化后，这些材料应进一步提供：即使在经受高温和高湿条件后仍有高的尺寸

稳定性,合格的收缩率,抗光学相容性和耐久性。

因此,需要性能比现有组合物和光盘提高的光盘粘合剂和辐射固化漆,以及含这些粘合剂和漆的光盘。

发明概要

5 一方面,本发明提供用于光学介质,例如多功能数字化光盘(DVD)的阳离子型、自由基型和杂化型粘合剂,其中含有在受到辐射时发生阳离子聚合和/或自由基聚合的组分和抑制腐蚀数量的R-SH、R¹-R²和/或无环的硫醇,其中R是杂环,R¹是作为R²的取代基的取代或未取代的苯基,或者R¹与R²形成一个双环结构,R²是含至少一个双键和至少
10 两个N原子的杂环。

另一方面,本发明提供了用于光学介质的粘合剂和漆,其中含有在受到辐射时发生自由基聚合的组分以及增强固化数量的一种含氮原子和双键的杂环化合物。

本发明的相关方面包括含有本发明组合物之一或其组合的各种光
15 学介质,例如CD-DA、CD-ROM、CD-R、DVD等。

附图简介

图1是一种使用染料作为数据层的CD-R光盘的一部分的横截面图。

图2是一种双面单层DVD光盘的一部分的横截面图。

20 图3包括三种己二醇二丙烯酸酯(“HDDA”)自由基辐射固化组合物的傅里叶变换IR(“FTIR”)曲线。

图4是一种含特定的光引发剂(Irgacure 184)的HDDA组合物在三次分别曝光(2,5和20秒)中%RAU与巯基苯并噻唑(“MBO”)的浓度关系图。

25 图5是一种含特定的光引发剂(Irgacure 651)的HDDA组合物在三次分别曝光(2,5和20秒)中%RAU与MBO浓度的关系图。

图6是一种含特定的光引发剂(Irgacure 184)的丙烯酸异冰片酯(“IBOA”)组合物在三次分别曝光(2,5和10秒)中%RAU与MBO浓度的关系图。

30 图7是一种含特定的光引发剂(Irgacure 184)的IBOA组合物在三次分别曝光(2,10和20秒)中%RAU与巯基苯并噻唑(“MBT”)浓度的关系图。

图 8 是一种含特定的光引发剂 (Irgacure 651) 的 IBOA 组合物在三次分别曝光 (2, 10 和 20 秒) 中的 % RAU 与 MBT 浓度的关系图。

图 9 包括三种 IBOA 辐射固化组合物的 FTIR 曲线。

优选实施方案详述

5 本发明将联系一些优选的实施方案和步骤来描述和公开, 但并不打算将本发明限于这些特定的实施方案。反之, 所有这些备择的实施方案和修改都将属于本发明的精神和范围之内。

一方面, 本发明考虑在用于光学介质、最好是用于 DVD 的粘合剂组合物中加入抑制腐蚀数量的 R-SH、 R^1-R^2 和/或无环的硫醇组分。将会得益于本发明的粘合剂包括自由基型、阳离子型和杂化型粘合剂。
10 所有这些粘合剂都优选本质是非水的。

抑制腐蚀组分可以说成是无环硫醇、R-SH 和/或 R^1-R^2 , 其中 R 是一个杂环, R^1 是作为 R^2 的取代基的取代或未取代的苯基, 或者与 R^2 一起形成一个双环结构, R^2 是一个含至少一个双键和至少两个 N 原子的杂环。在这些化合物中, R、 R^1 和 R^2 可以是被取代的或未被取代的。
15

首先讨论 R-SH 化合物, R 优选包含一个芳香族环, 例如苯基, 它本身可以是被取代的或未被取代的。R 也可以是单环或双环化合物。在后一情形, 双环化合物中优选包含杂环和一个取代或未取代的苯基。

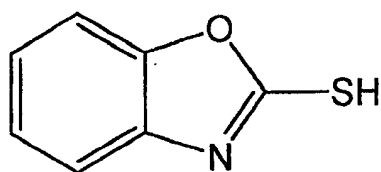
应当理解, 当在抑制腐蚀化合物中包含一个-SH 取代基时, 化合物中可以含一个以上的这种取代基。另外, 当所要的是双环或取代的单环杂环时, 该-SH 取代基更优选是杂环的取代基。最好是, 该杂环包含一个与-SH 取代基相邻的双键。
20

除了至少一个碳原子以外, R 还可以在其环结构中含有 N、O 和/或 S, 优选含 2-4 个 N、O 或 S 原子。最好是, R 含有 N 作为这些原子中的至少一个。
25

优选 R-SH 是双环化合物, 更优选它在杂环中含 N、S 或 O 中的至少两个, 其中之一是 N, 同时-SH 取代基位于其杂环部分上并与双键相邻。

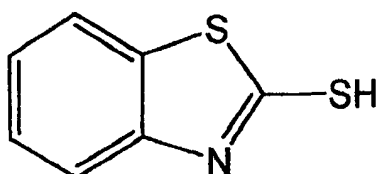
本发明考虑的示例性 R-SH 抑制腐蚀化合物包括苯基-或苯并-吡咯硫醇及其它硫醇, 具体实例包括以下化合物及其混合物:
30

巯基苯并噁唑 (1)



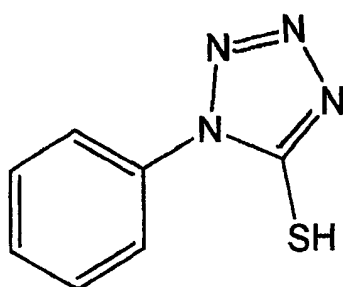
1

5 巯基苯并噻唑 (2)



2

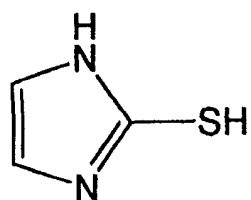
1-苯基-1H-四唑-5-硫醇 (3)



3

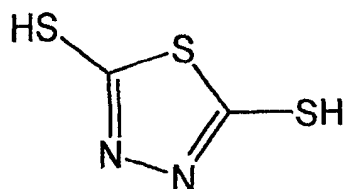
10

2-巯基咪唑 (4)



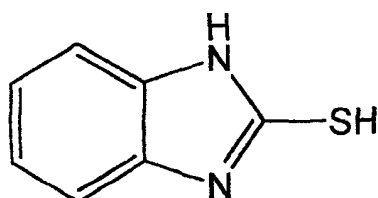
4

2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (5)



5

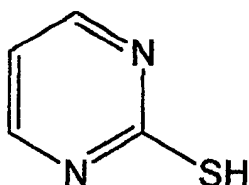
5 2-巯基苯并咪唑 (6)



6

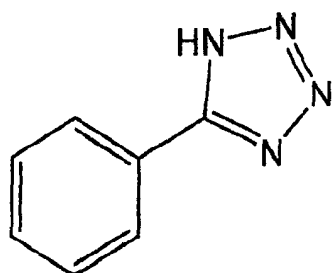
2-巯基嘧啶 (7)

10



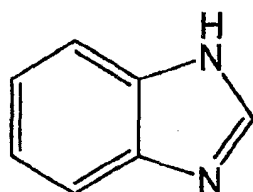
7

现在讨论 R^1 - R^2 化合物, 应当理解, 此化合物不需要含有巯基取代基, 但可任选地包含该取代基。在此化合物中, R^1 是作为 R^2 的取代基的取代或未取代的苯基, 或者与 R^2 一起形成一个双环结构, R^2 是一个含至少一个双键和至少两个 N 原子的杂环。最好是, R^2 是包含至少 3 个 N 原子的单环, 而 R^1 优选是 R^2 的取代基。本发明考虑的示例性 R^1 - R^2 化合物包括 5-苯基-1H-四唑 (8)



8

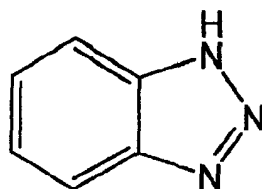
苯并咪唑 (9)



9

5

苯并三唑 (10)



10

以及它们的混合物。

- 10 在优选的抑制腐蚀化合物中，化合物 1-5 和 8 按其性能是最优选的，其中化合物 1-3、5 和 8 还具有价格低廉的优点。化合物 6、7、9 和 10 在每份重量的基础上提供了比化合物 1-5 和 8 略低但仍然足以胜任的性能，而化合物 6、9 和 10 由于其价格较低而特别优选。

- 15 已经发现，上述的 R-SH 和 R¹-R² 化合物在引入到通常用于制造 DVD 的粘合剂中时，抑制了这些粘合剂的诱发反射层腐蚀的特性。然而，还发现最好是使用较少数量的这些组分，例如不超过未固化的粘合剂总重量的约 0.5%，因为这些化合物过量时会造成固化速度和总的固化程度较低，以及其它性能问题。因此最好是使用较低的用量，它抑制腐蚀，同时也减轻以上的不良影响并降低成本。更具体地说，这些化

合物的总量宜限制成不超过未固化的粘合剂组合物总重量的约 0.3%，优选不超过约 0.1%，更优选不超过约 0.05%，最优选不超过约 0.01%。组合物中优选含至少约 0.0001%重量的以上组分。

5 本发明还考虑在用于光学介质的辐射固化组合物中包含无环的硫醇化合物。无环硫醇含至少一个硫羟官能基和至少一个、最好是多个与反射或半反射表面相互作用的其它官能基团。

10 无环硫醇可以是任何长度，但最好是限于不超过约 16 个原子、优选从 4 到 14 个原子，其理由见后。虽然这些硫醇中无环链的成分可以只包含碳原子，但最好还包含至少一个、优选至少 2 个、更优选直至 4 个杂原子，例如 N、S 或 O。最好是无环链中含多个氮原子。

15 虽然不希望受特定理论的束缚，但据信以上较短链的无环硫醇使得该硫醇能穿过组合物迁移到通常是金属的反射表面，在那里发挥其抑制腐蚀的作用。据信较长链的硫醇在完成这种迁移时由于物理缠结而困难较大，因此不太有效。在这一方面，当无环硫醇可能含直链或支链时，它们最好是直链以提高迁移能力。

再者，除了硫羟基之外还包含至少一个其它官能基作为无环硫醇的一部分，据信能增强与反射性金属表面的相互作用，有效地减小其腐蚀的发生。这些其它的与金属相互作用的官能基的实例是极性基团，例如，羰基、羟基和氨基。

20 考虑用于本发明的可固化组合物中的无环硫醇的数量将随所选择的具体硫醇而变，但一般的用量为约 0.001-1%重量。此组分的用量宜限制在为提供所要效果仅需的数量，因为据信这些硫醇在含量较高时会对固化有不良影响。硫醇的用量优选为约 0.005-0.5%重量，更优选为约 0.1-0.3%重量。

25 对于本发明而言，可以用各种方法，包括下面叙述的方法，确定光学介质的反射和/或半反射层中的腐蚀强度，从而确定在粘合剂或漆组合物中是否具备了足够数量的抑制腐蚀化合物。

30 例如，在 CD-R 的情形，腐蚀程度可以在这些盘暴露在不同环境之中后确定。第一种环境是 85℃/85%相对湿度。第二种环境是约 5%重量的 NaCl 水溶液。CD-R 盘在各环境中的暴露时间至少为 48 小时。在暴露于一种或两种环境后，将光盘放在光源（例如荧光）和观察者之间。与同一 CD-R 在暴露于上述环境之前相比，如果该 CD-R 的至少一部分

的透光性增高，则发生了腐蚀。更具体地说，如果存在腐蚀，将表现为：半反射层中的针孔（当把盘放在光源和观察者之间时）（指示轻微腐蚀），在大小和外观方面与很小的干水滴相似的一般为圆形的图案（指示中等腐蚀），或是大面积的半反射层剥蚀，经由那里可以分辨出物体（指示严重腐蚀）。腐蚀的相对严重性也可以通过测定透光率的增加来确定，即，将可见光穿过暴露于上述环境之前和之后的 CD-R 的透光率相比较。透光率的增加表明存在腐蚀。但是，如果在暴露期间 CD-R 的一部分上的漆层发生层离，则透光率应以未发生层离的那部分 CD-R 为基础。

10 作为进一步的实例，在 DVD 的情形，也可以用目测观察鉴别 DVD 在暴露于 80℃/85%相对湿度环境后的腐蚀。在 DVD 中，腐蚀以至少一部分 DVD 表面上的针孔或很小的干水滴的形式出现。这些缺陷的浓度越大，腐蚀的程度就越严重。DVD 可以在暴露期间以任何时间间隔检查腐蚀情况，但通常是在暴露于 80℃/85%相对湿度环境至少 48 小时后进行评价。

15 DVD 的腐蚀程度的量度也可以通过测定盘的一部分（即，反射最强的部分）的反射系数随时间的变化得到。可以使用任何合适的装置，例如 MacBeth Color Spectrophotometer 7000。当存在腐蚀时，DVD 的反射系数（用 635 nm 和 650 nm 辐射测定）会比暴露于上述环境之前的 DVD 低。当目测检查不能揭示出 DVD 上的任何腐蚀时，这种反射系数测定对于确认腐蚀是否存在特别有用。

20 如上所述，介质受腐蚀影响的面积，和腐蚀的严惩程度一样，也提供了关于特定的抑制腐蚀化合物的效力和辐射固化组合物中应包含的合适数量的信息。在这方面，腐蚀的程度可以通过测定受腐蚀影响的总面积百分数来量度。一般，在暴露于上述严酷条件下至少 48 小时后，介质上存在的任何腐蚀最好应限制在不超过介质表面积（如在单面上观察的）约 15%。更理想的是，腐蚀范围限于不超过光学介质一面的总表面积的约 10%，优选不超过约 5%，最好是不超过约 1%。

30 本发明组合物提供的抑制腐蚀作用的大小以及所述硫醇的抑制腐蚀量可以通过对照研究确定。如果与在同类型光盘上施加相同但不含腐蚀抑制剂的组合物相比，施加了含腐蚀抑制剂的组合物的光盘的腐蚀范围（受影响的面积）或严重程度（用以上方法测定）较低，则提

供了抑制作用。

光学介质（例如 CD-R, DVD, DVD-R）在所述的相对严酷的环境中的暴露时间一般至少为约 48 小时，但可以延长到至少 96 小时、192 小时，直到 230 小时和更长。最好是，包含优选的漆和粘合剂的光学
5 介质在暴露于各自的环境中至少 48 小时后，优选在上述的更长时间之后，显示出未受腐蚀。

除了所述的有利性能之外，用粘合剂制备的光学介质可以进行多种其它试验以便评价粘合性能。例如，在 DVD 制造期间用合格的粘合剂彼此粘结的两个光盘应当：在 DVD 从约 75 cm 的高度边缘着地落在
10 混凝土地面上时保持彼此粘合；即使在 80°C/85% 相对湿度的环境中暴露至少 1000 小时，或者最好是 2000 小时之后也不发生层离；固化薄膜断裂伸长至少为 20%，更优选为至少 50%；固化时收缩率不超过约 10%；具有约 10-100 磅的剪切强度（如用 INSTRON 4201 测得的引起破坏的反向剪切力）。从加工的角度考虑，合适的粘合剂在固化后触
15 摸时应该是干的。在一些美国专利，包括美国专利 4,861,637、4,906,675 和 5,213,947 中讨论了光盘粘合剂应该具有的其它性质。业已发现，如果含有一种、两种或所有各种所述抑制腐蚀化合物（即，R-SH, R¹-R² 和/或无环硫醇）的 DVD 粘合剂不符合这些标准中的一项或多项，则在粘合剂作为整体进行重新配制之前，应当考虑将腐蚀抑
20 制化合物的浓度下调。

在光学介质（例如 DVD）的制造中常用的一类粘合剂是阳离子型粘合剂。此类粘合剂在使用时有一些优点。例如，与自由基粘合剂相比，这些粘合剂一般固化速度较慢，对氧不敏感，受辐射和热引发（与只受辐射引发不同），收缩率小，粘性好，而且有较好的耐湿性和耐
25 酸性。由于这些原因，就本发明而言，优选使用阳离子型粘合剂。

在阳离子型粘合剂中，脂环系环氧树脂可以占粘合剂制剂重量的至少 30%，优选至少 40%，最好是至少 50%。可以包含在该粘合剂中的其它组分包括多元醇（例如己内酯多元醇），酚类聚合物（例如线型酚醛树脂（Novolac）），DGEBA 环氧化物，蓖麻油，脂族环氧化物，
30 氧化苧烯，环氧化油及它们的混合物。

最好是，阳离子型粘合剂中基本上不含未丙烯酸酯化的多元醇，例如 C₁-C₈ 链烷醇。更具体地说，已发现过量的这些多元醇会减缓固化

速度并增加腐蚀。因此，这些未丙烯酸酯化的多元醇如果存在，其含量优选保持不超过未固化的粘合剂组合物重量的约 1.0%，更优选不超过约 0.5%，最好是不超过约 0.1%。

5 在阳离子型粘合剂中使用的光引发剂是众所周知的，通常包括鎧盐、二茂铁鎧盐或重氮盐。最好是使用芳基铈盐，但也可以用碘鎧盐，二者可有各式各样的反离子。在用紫外光辐射时，这些光引发剂产生的强酸引起快速开环，由此使得脂环系环氧化物彼此交联，并且与如果存在的羟基化合物交联。阳离子光引发剂的实例包括六氟锑酸二芳基碘鎧、六氟锑酸三芳基铈、六氟磷酸三芳基铈及它们的混合物。

10 最好是组合物中包含的光引发剂的数量与其中可能存在的未丙烯酸酯化的多元醇的数量相互协调。例如，随着这种多元醇数量的减少，固化速度增加。因为固化速度一般随光引发剂含量增加而增加，所以最好是随着未丙烯酸酯化多元醇的减少而减少光引发剂的数量。这不仅降低成本，而且减少光引发剂会造成光盘的金属反射表面的腐蚀相应减小。

杂化的 DVD 粘合剂体系的特征是它的阳离子/自由基聚合相结合的固化能力。这些粘合剂也是众所周知的，可以包括例如（甲基）丙烯酸酯化的环氧化物，例如（甲基）丙烯酸酯改性的脂环系环氧化物，以及部分丙烯酸酯化的双酚-A 环氧树脂等。

20 在另一方面，本发明提供了用于光学介质的粘合剂和漆，其中含有一种在受到辐射时发生自由基聚合的组分，一种光引发剂和固化增强数量的一种含至少一个双键的含 N 杂环化合物。

25 业已发现，当把含 N 杂环化合物以有限数量加到这些组合物中时，除了其它所希望的性质之外，还使组合物比不加该化合物时的固化特性增强。例如，本发明组合物在预先选定的辐射曝光水平（能量水平和曝光时间）下显示出较高的固化速度（%RAU/sec）以及较高的固化程度（%RAU）。

30 关于粘合剂组合物，发现即使是将这些化合物加到在含氧（例如环境空气）环境中固化的 DVD 粘合剂中，上述的有利作用仍然存在，这是令人惊奇的，因为富氧环境预期会减小由含 N 杂环化合物提供的上述好处。然而已经发现，因为 DVD 的粘合剂表面积局限于 DVD 的边缘，所以最终形成的对氧的暴露（即使是富氧环境）也不会不利地抑

制含 N 杂环化合物的固化增强效应，因此这些化合物可以有利地包含在含自由基固化组分的 DVD 粘合剂中。

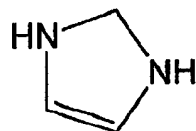
但是又发现，向自由基固化的组合物中加入含 N 杂环化合物不能不加选择地进行。这些化合物在上述组合物中的数量应受到限制，其部分原因是进一步发现过量的这类化合物对固化及其它性质有不利作用。例如，发现含 N 杂环化合物的过量加入会抑制辐射固化光盘组合物的固化速度和固化程度（% RAU）。

虽然不想束缚于任何特定的理论，但是据信这种含 N 杂环化合物可以结合一些溶解在液态可固化组合物中的自由氧，从而减小了聚合抑制作用并提高了固化速度。这种合意的作用在更高的浓度下开始消失，据认为这是由于这些化合物在更高浓度下的抑制（并且占优势）作用。

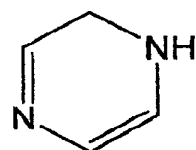
上述发现据信可广泛用于光学介质用的自由基漆料组合物，本领域技术人员根据本申请中的说明能够容易地确定用于特定的辐射固化漆中的含 N 杂环化合物的最佳数量。虽然这一数量是可变的，但一般不超过组合物重量的约 5%。还发现，所希望的固化增强作用不是随这些化合物数量的增加线性变化，因此，这些化合物的数量最好是限制在不超过组合物重量的约 1%。该浓度优选不超过组合物总重量的约 0.5%，更优选约 0.25%，最好是不超过约 0.1%。

适合用在本发明组合物中的含 N 杂环固化增强化合物可以是取代的或未取代的，并可含有单环、双环或三环结构。含 N 杂环结构中优选包含一个 C 原子，更优选含至少两个 N 原子和至少一个双键。最好是，该含 N 杂环结构含 5 或 6 个环成员，如以上公开的化合物 1-10 和下面的化合物 11 和 12 所示：

25



11



12

化合物 11 和 12 在需要时可以是一个双环或三环化合物的一部分。

现在讨论本发明的辐射固化组合物，这些组合物必须包含有一个或多个官能度（或官能基）的组分，顾名思义，该组合物在受到辐射时固化。一类普通的可辐射固化的官能度是烯键式不饱和度。包含该官能度的组分一般可以通过自由基聚合固化，但也可以通过阳离子聚合固化。属于烯键式不饱和度的官能基的实例包括（甲基）丙烯酸酯（即，甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯）、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、N-取代的丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯和富马酸酯。

本发明考虑的在受到辐射时可以聚合的其它官能度包括硫醇-烯和胺-烯体系。例如，在硫醇-烯和胺-烯体系中，聚合可以在含烯丙型不饱和度的基团和含叔胺或硫醇的基团之间发生。在上述体系中，优选烯键式不饱和官能度。

在本发明涂料和粘合剂中包含的组分大部分可以方便地归类为低聚物和活性稀释剂。低聚物通常有较高的粘度和分子量，分子量最好是在约 700 以上，优选约 5000 以上，最优选约 10000 以上。相反，活性稀释剂通常是分子量较低的组分，顾名思义，它们的作用是将组合物稀释并将粘度降至光盘制造者可接受的水平。例如，在漆组合物的情形，如果采用旋涂法，要加入足够的稀释剂以便将组合物的粘度调节到在 25℃ 时小于约 700 厘泊，最好是在 25℃ 时为约 25-100 厘泊。

首先讨论漆组合物，最好至少 40% 重量的低聚物和活性稀释剂是多官能的，即，它们含有一个以上的可辐射固化的官能度。包含这些多官能组分，特别是具有至少 3 个可辐射固化的官能度的组分，增强了固化的漆层的硬度，从而提高了它们能提供的对抗严酷环境条件引起的磨损和剥蚀的保护作用。然而，这类组分的用量应当有限制，因为有至少 3 个官能度的组分在含量过大时会对所希望的一些性质有不利影响，例如层离、收缩等。与之相比，有两个可辐射固化官能度的组分对硬度的贡献比有至少 3 个官能度的组分小。不过，具有两个官能度的组分在这方面仍有一定贡献，而且相对减轻了随粘合剂用量增加而发生的收缩。单官能组分也提供了抗收缩和抗层离性能提高的涂层，但对硬度无显著贡献。

除了提供可接受水平的层离、收缩和/或硬度之外，本发明的漆层

还合意地显示出固化后可接受的抖动水平。在以下段落中将进一步详细说明这些有利的性质。

抖动是光盘性能的一种量度，它一般与数据读取错误有关。抖动通常用来评价 CD-R 的性能，但也可用于其它各类光盘。

- 5 虽然光盘基材和反射层是抖动的主要来源，但漆层也会影响这一性质。更具体地说，如果漆层不能提供对抗环境的保护作用，则光盘可能会被剥蚀到显示出希望的抖动水平的程度。

最好是，在暴露于由至少 80℃ 的温度和至少 85% 的相对湿度构成的严酷环境中至少 96 小时之后，光盘的抖动小于约 35 纳秒 (ns)，更优选小于约 30 ns，最优选小于约 25 ns。在本领域技术人员通常称作“橙皮书”的 Orange Book (Philips NV 出版) 中，提供了测定光盘抖动的试验。具体地说，本申请中所述的抖动是用 CD CATS (Audio Development) 测定。

15 漆层能保护光盘的程度的一种量度是光盘硬度。漆层最好是在暴露于前述的严酷环境中后显示出从 2B 到 2H 的铅笔硬度值。该铅笔硬度按 ASTM D 3363-92 A 测定。

收缩也会是漆层的问题之一。本发明的漆料最好是配制成固化后收缩不超过约 12%，优选小于约 9%，更优选小于约 8%，最优选小于约 5%。收缩是通过将液体漆组合物的密度与固化的组合物的密度作如下比较后确定的：

$$\text{收缩}(\%) = 100 \times \frac{\text{固化的组合物密度} - \text{液体密度}}{\text{固化的组合物密度}}$$

25 层离也是光盘制造者所关心的，他们要求其产品能承受装运中的严酷条件和生活在温暖的热带气候中的消费者的使用。考虑到这一点，漆料被配制成能便利地提供这样一种固化的漆层，它在施加到铝反射层之后经过在至少 85℃/85% 相对湿度的环境暴露至少 96 小时，层离面积小于施加涂层面积的约 10%。优选在暴露于上述环境 96 小时之后，发生层离的面积不超过施加涂层的面积的约 5%，最好是不超过约 2%。当漆层是施加在银反射层并且暴露于同一环境中时，固化的涂层在暴露于至少 85℃/85% 相对湿度的环境中至少 96 小时，优选至少

192小时,最好是至少230小时之后,层离的面积宜小于施加涂层的面积的约25%。最好是,在同一时间内,层离面积不超过约15%,优选不超过约10%,最优选不超过约5%。

5 在配制漆料时,可以有利地包含约50-95%重量的多官能可辐射固化组分,更优选包含约60-90%重量的这些组分。反之,单官能辐射固化组分适宜占组合物重量的约20%以下,优选占组合物重量的约10%以下。

10 在活性稀释剂和低聚物方面,这些漆料一般含约10-90%重量的活性稀释剂,最好是这些稀释剂构成组合物的主要部分。优选稀释剂构成组合物重量的至少60%,更优选为至少约70%。低聚物的含量一般为组合物重量的约10-50%,但最好是限制在少于约25%,优选少于约15%。

15 漆组合物中包含的活性稀释剂大多数是多官能的,这些组合物中最好是包含至少约50%重量,优选至少约60%重量的多官能活性稀释剂。最好是,组合物中含约10-30%重量的含至少三个可辐射固化官能基的活性稀释剂,约35-70%重量的双官能活性稀释剂,和约1-10%重量的单官能活性稀释剂。

20 现在有许多种适合用于本发明的漆和粘合剂中的具有至少三个辐射固化官能基的活性稀释剂可供使用。这些稀释剂的实例是 C_n 烃三丙烯酸酯,其中 n 是从3到18的整数,及其聚醚类似物等,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇羟基五(甲基)丙烯酸酯,丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯及它们的混合物。

30 很多合适的二官能活性稀释剂有市售商品,可以用于本发明组合物。这些稀释剂的实例是: C_n 烃二醇二丙烯酸酯,其中 n 是从2到18的整数; C_n 烃二乙烯基醚,其中 n 是从4到18的整数,及其聚醚类似物等,例如己二醇二乙烯基醚、三乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚-A二丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)

丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯及它们的混合物。

5 适合用于本发明的很多各式各样的单官能活性稀释剂是现成商品。稀释剂的实例包括 2-(2-乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯, 聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二烷氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、四氢呋喃基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯、月桂基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、N-乙烯基甲酰胺、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等, 以及它们的混合物。

10 如果辐射固化单体或低聚物的辐射固化官能度是以胺-烯或硫醇-烯体系为基础, 则可以用来形成保护性外涂层的带有烯丙型不饱和度的活性稀释剂的实例包括邻苯二甲酸二烯丙酯, 偏苯三酸三烯丙酯, 氰脲酸三烯丙酯, 异氰脲酸三烯丙酯, 间苯二甲酸二烯丙酯及它们的混合物。对于胺-烯体系, 可以使用的其它胺官能活性稀释剂包括例如: 15 如: 三羟甲基丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加成物; 己二醇、异佛尔酮二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加成物; 以及三羟甲基丙烷、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加成物; 及它们的混合物。

20 在配制本发明组合物中可以使用的低聚物的实例包括聚醚, 聚烯烃, 聚酯, 聚碳酸酯, 聚丙烯酸酯, 或它们的共聚物, 优选的是聚酯和聚氨酯。其中以聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯化环氧(甲基)丙烯酸酯更为可取, 优选的是(甲基)丙烯酸酯化环氧(甲基)丙烯酸酯, 因为它们具有导致粘度较低但硬度增高的倾向。优选的用于漆层的低聚物的更具体的实例包括三 25 和四官能(甲基)丙烯酸酯化聚酯低聚物, Novolak 聚酯低聚物, 二或三官能芳族聚氨酯丙烯酸酯低聚物, 六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物, 环氧 Novolak 丙烯酸酯, 以及它们的混合物。

30 在优选的可固化组合物中可以包含一种或多种光引发剂以提高固化程度和速度。光引发剂的实例包括 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮, 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮和 2, 4, 6-三甲基苯甲酰二苯磷氧化物的 50:50 掺混物, 1-羟基环己基苯酮和 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮。光引发剂的用量可以是组合物重量的约

0.25-20%，优选为组合物重量的约2-15%。

虽然自由基粘合剂中含有活性稀释剂、低聚物以及其它的辐射固化和不固化组分，但粘合剂中包含的这些组分在类型和含量上与漆组合物不同。更具体地说，两类组合物都含有低聚物和活性稀释剂，但
5 粘合剂组合物含有的单官能组分的百分含量要高得多，而具有至少3个固化官能基的组分则很少或没有。

最好是，这类粘合剂中含约20-60%重量的单官能组分和约5-50%重量的双官能组分。就低聚物和活性稀释剂而言，粘合剂优选含最高约60%重量，最好是约15-50%重量的低聚物，而活性稀释剂则占粘合剂重量的最高达约90%，最好是约30-75%。
10

本发明的漆组合物可以单独或组合地用于制造各式各样的光学介质，包括CD-DA、CD-ROM、CD-WORM、CD-R和DVD，后者包括但不限于DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、DVD-5、DVD-9和DVD-18。作为漆组合物的实例，图1画出了使用有机染料层作为记录介质的一种CD-R1光盘的一部分的横截面。具体地说，该CD-R1依次包括聚碳酸酯基材2、有机染料层3、反射层4。本发明的辐射固化漆层5位于盘的外表面。
15

下面用图2示例说明本发明的漆和粘合剂在制备DVD中的应用。该图以横截面形式图示了一种双面、单层DVD光盘10的一部分。该DVD依次包括聚碳酸酯基材11a，反射层12a，辐射固化漆层13a，粘合剂层14，第二个辐射固化漆层13b，第二个反射层12a和第二个聚碳酸酯基材11b。当使用阳离子型（或杂化型）粘合剂时最好是包括漆层13a和13b，因为这类粘合剂有腐蚀反射层的倾向，但如果使用热熔性或自由基粘合剂，则可以省掉。
20

本发明考虑的粘合剂和漆可以任选地含有其它组分而不偏离本发明的范围。这些组分可以是或不是辐射固化的。例如，在组合物中可以含有粘合促进剂，表面活性剂（如，LG-99，专利产品，Estron Chemical），稳定剂（如，氢醌单甲醚，BHT，四[亚甲基-（3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯）]甲烷），着色剂（如，金、黄、蓝等）和抗静电剂。
25

应该理解，本发明还考虑到光学介质，例如CD、DVD，它们包含一种或多种本申请所述的粘合剂和漆组合物，并且也显示出由本发明组合物提供给光盘的性能提高。
30

常规的制备商业上可接受的光盘的方法可以与本发明组合物结合使用。因为这些方法是本领域技术人员所熟知的，下面不作详细说明。

提供以下实施例以便进一步说明本发明的各个方面，并且不应认为是对其范围的限制。

5

实施例 1

此实施例说明了按照本发明的一个方面包含有效数量的硫醇所提供的固化增强作用。

使用数量列在下表中的 HDDA、Irgacure 184 (“Irg 184”) 和 MBO 制备辐射固化的自由基组合物。

10

组合物	HDDA (wt. %)	Irg184 (wt. %)	MBO (wt. %)
1	99	1	0
2	97	3	0
3	98.9	1	0.1

利用在 Decker, Kinetic Study of Light-Induced Polymerization by Real-Time UV and IR Spectroscopy (利用实时 UV 和 IR 光谱进行的光诱发聚合的动力学研究), J-Polymer Sci., 30, 913-928 (1992) 的第 915 页中所述步骤, 得到上述各组合物的傅里叶变换 IR (“FTIR”) 曲线。各曲线画出了由所试验的组合物
15 的已反应的丙烯酸酯不饱和度百分数 (% RAU) 所确定的单位时间的固化度。曲线列在图 3。

对曲线的分析表明, 含有 0.1% 重量 MBO 的组合物显示出固化速度
20 提高 (直至约 5 秒)。

实施例 2

使用 HDDA 和 1% 重量 Irgacure 184 或 Irgacure 651 制备了另一系列辐射固化组合物, MBT 的用量从组合物重量的 0% 至 2% 变化。测定
25 固化后各组合物的 % RAU 并示于图 4 和图 5。

分析这些曲线表明, 在含 Irgacure 184 的组合物中, % RAU 在 MBO 含量为约 0.1% 重量时最高, 而在含 Irgacure 651 的组合物中则为约 0.25% 重量。

实施例 3

使用 IBOA 和 1%重量的 Irgacure 184 制备辐射固化组合物，MBO 的数量从组合物重量的 0%至 2%变化。此组合物固化后的%RAU 示于图 6。

5 此曲线的分析表明，%RAU 在 MBO 浓度为约 0.1%重量时达到最大值。

实施例 4

使用 HDDA 和 1%重量的 Irgacure 184 或 Irgacure 651 制备辐射固化组合物。向各组合物中加入不同数量的 MBT (由 0%至 2%重量)，得到各组合物的%RAU 并画在图 7 和 8 中。

10 这些曲线的分析表明，在含 Irgacure 184 的组合物中%RAU 在 MBT 浓度为约 0.1%重量时达到最大，而在含 Irgacure 651 的组合物中则为约 0.25%重量。

实施例 5

15 使用数量列在下表中的 IBOA、Irgacure 184 (“Irg 184”)和 MBO 制备辐射固化自由基组合物。

组合物	HDDA (wt. %)	Irg184 (wt. %)	MBO (wt. %)
1	99	1	0
2	99.95	1	0.05
3	98.9	1	0.1

20 FTIR 曲线示于图 9 中。对该曲线的分析表明，含 0.05%和 0.1%重量 MBO 的组合物显示出固化速度提高，优选的是含 0.1%重量 MBO 的组合物。

实施例 6

以下是本发明考虑的辐射固化漆的实例。

<u>组分</u>	<u>重量%</u>
丙氧基化甘油三丙烯酸酯	21
三丙二醇	30.5
乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯	15.5
四氢呋喃基丙烯酸酯	8.45
丙烯酸	0.5

环氧 Novolac 丙烯酸酯 (60%)	10
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (40%)	
2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮-1	6
双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷(25%)	6
2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (75%)	
1-羟基环己基苯基酮	1
LG-99(专利产品)	0.5
HQMA	0.05
三丙二醇二丙烯酸酯	<u>0.5</u>
总计	100

抽取出四份上述漆料。向第一份中加 0.5%重量的 MBO，第二份中加 1%重量的 MBO，第三份加 0.5%重量的 1-苯基-1H-四唑-5-硫醇，第四份中加 1%重量的 1-苯基-1H-四唑-5-硫醇。将各份施涂在 CD-R 上，固化后在 85℃/85%相对湿度环境中经历 96 小时。

- 5 没有一个 CD-R 反射层显示出任何目测可见的腐蚀。另外，第一和第二份的层离为 0%，而第三和第四份分别有 10%和 15%层离。

实施例 7

10 将 DSM Desotech, Elgin, IL 销售的一种 CD 漆组合物 (650-020) 分成三份。第一份中加入 0.5%重量的 MBO，第二份中加入 0.5%重量的 1-苯基-1H-四唑-5-硫醇，第三份则作为对照样。将所形成的各份漆料涂在 CD-R 上，固化，随后在 85℃/85%相对湿度环境下经历 96 小时。

15 三种漆均未观察到层离发生，但在放大 25 倍下目测观察时，第三种(对照) CD-R 反射层有一些腐蚀(0 至 5 的标度上为 1，其中 0 表示无腐蚀，5 代表反射层基本上完全腐蚀)。在涂有第一和第二份漆的 CD-R 上观察到的腐蚀水平为 0。

实施例 8

此实施例提供了实施例 6 中所述的光盘漆组合物在加和不加硫醇组分时固化性质的比较。

20 制备了两种漆组合物。组合物 8A 由实施例 6 中所述的漆组成。组合物 8B 由实施例 6 中所述的漆组成，但是三丙二醇组分减少到 30.0%重量，同时加入 0.5%重量的 MBO。

两种组合物均在相同条件下进行固化，按照实施例 1 中确定的步

骤收集 FTIR 数据。固化 (% RAU) 数据结果如下:

时间 (sec)	8A (%RAU)	8B (%RAU)
0.000	0.00	0.00
0.050	32.76	41.70
0.075	52.08	58.46
0.100	63.96	66.44
0.150	71.01	72.23
0.200	74.6	77.03
0.350	78.23	80.85
0.500	80.64	82.73
1.000	83.41	86.40
2.000	85.62	88.58
5.000	88.8	93.71
10.000	91.03	95.15

5 这些数据表明, 即使以相当低的用量, 向光盘漆组合物中加入硫醇能造成固化速度的有利的增加和在指定时间固化程度的提高。

此实施例还建议, 为得到所要求的漆料固化性能, 在光引发剂/硫醇相对比例保持平衡的情况下, 减小漆组合物中的光引发剂含量要优于加入硫醇。

实施例 9

10 以下是本发明考虑的阳离子型粘合剂的实例。

<u>基础粘合剂</u>	<u>重量%</u>
双酚 F 的二环氧甘油醚	49.53
Novolac 环氧树脂	43.85
乙二醇	3.10
表面活性剂	0.52
六氟锑酸芳基铯盐	<u>3.00</u>
总量	100.00

抽取两份基础粘合剂。向第一份中加入 1%重量的 MBO, 第二份中加入 1%重量的 1-苯基-1H-四唑-5-硫醇。将每一份以丝网印刷方式涂

在已涂漆的铝表面上至1mm厚，经紫外曝光（H灯下0.25J）固化。各粘合剂固化很慢，而且固化不完全。

DVD 粘合剂的固化速度最好是比漆慢，因为必须将两个盘粘合在一起（通常是在紫外曝光后约3-5秒内）。如果粘合剂固化太快，则各盘上的粘合剂在彼此接触时不能提供它们之间的强烈粘接。粘合剂固化完全也很重要。不完全固化也会造成粘合不充分。

对于阳离子型环氧基粘合剂，固化速度和固化完全度可以按照与本申请中讨论的%RAU方法相似的方式定量测定，但是用在 910cm^{-1} （与测定%RAU时的 810cm^{-1} 不同）下测得的已反应的环氧乙烷百分数（%RO）来量度粘合剂的固化程度。一般，%RO在10秒时应为10-25，并且在20秒时增加到约至少30%RO，最好是至少约40%RO。一般来说，第一个盘上的粘合剂的%RO超过约40时则不能与第二个盘充分粘接。

另取四份基础粘合剂。向第一份中加0.5%重量MBO，第二份加0.5%重量1-苯基-1H-四唑-5-硫醇，第三份加0.1%重量MBO，第四份加0.1%重量1-苯基-1H-四唑-5-硫醇。将每一份以丝网印刷方式涂在已涂漆的铝表面上至1mm厚，经紫外曝光（H灯下0.25J）固化。

第一和第二份不固化。第三份固化较慢，而且固化度不完全。第四份固化，而且在 $85^\circ\text{C}/85\%$ 相对湿度环境下经历96小时后目检测查铝表面上无腐蚀。腐蚀情况按0到5的标度确定，0表示观察不到腐蚀（举至光源处），5表示严重腐蚀（当举至光源处时光盘几乎透明）。

固化程度也可通过触摸来确定。例如，在固化辐射曝化后24小时触摸时保持发粘是不合格的。在本情形，含MBO的粘合剂不具有充分的固化水平（即，降至0.1%重量MBO）。

实施例10

向几种CD-R漆组合物中加入重量百分数不同的谷胱甘肽和2-MBO，然后将组合物施加在一系列CD-R上并固化之。采用的配方与实施例6中的相同。将形成的CD-R浸在5%重量的NaCl水溶液中48小时。干燥后检查各光盘并指定腐蚀等级。结果列在下表中。

样品	腐蚀抑制剂	含量(%)	层离现象	腐蚀情况
A	2-MBO	0.25	无	轻微
B	2-MBO	0.50	无	轻微
C	2-MBO	0.75	无	轻微
D	2-MBO	1.00	无	轻微
E	谷胱甘肽	0.25	无	轻微
F	谷胱甘肽	0.50	无	轻微
G	谷胱甘肽	0.75	无	轻微
H	谷胱甘肽	1.00	无	轻微

代表用 25 倍显微镜观察到的腐蚀程度

结果表明, 谷胱甘肽和 2-MBO 即使在较低含量下使用时也都提供了良好的抗腐蚀作用。

实施例 11

此实施例显示了在自由基粘合剂组合物中加入硫醇的作用。

制备下表中列出的粘合剂组合物, 施加在光盘上, 受紫外辐射曝光直至固化。

10 随后, 将各盘放在 85℃/85%相对湿度环境中 20 小时。然后从该环境中取出光盘, 用目测观察判断腐蚀程度。结果列在表中。

表

组分	粘合剂A (wt. %)			粘合剂B (wt. %)			粘合剂C (wt. %)			粘合剂D (wt. %)			
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	D4
低聚物A	35	35	35	35.9	35.9		35	35	35				
低聚物B (80%脂族丙烯酸酯) / 20%己二醇二丙烯酸酯										55	55	70	70
二甲基丙烯酰胺	5	5	5	7	7		5	5	5	5	5	5	5
4-HBA	13.9	13.8	13.8	32	32		13.9	13.8	12.8	13.9	13.8	12.9	12.8
HDDA	5	5	5				5	5	5	5	5	5	5
活性稀释剂A	35	35	35				5	5	5				
光引发剂A	6.1	6.1	6.1				6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
活性稀释剂B				18	18								
粘合促进剂				1	1			1	1				
光引发剂B				6.1	6.1								
TPGDA										15	15	0	0
THIECTA							30	39	39				
MBO		0.1	0.5		0.1			0.1	0.1		0.1	0	0.1
粘度	460	460	465	380	380		1080	1080	1080	245	240	706	700
腐蚀情况	有腐蚀	良好	良好	良好	比B1好		有腐蚀	良好	良好	有腐蚀	3天后良好	有腐蚀	3天后良好

数据表明，硫醇组分（例如 MB0）的加入增强了防止自由基粘合剂对光盘的反射金属表面（银及其合金）的腐蚀的能力，即使是在暴露于相对严酷的环境中之后。

5 本申请中引用的任何参考文献，包括专利专利申请和出版物，都全文引用作为参考。另外，凡以单数形式提到的任何组分均打算代表和包括至少一种，即一种或多种该特定组分。再者，所提到的任何辐射固化组分都包括能直接利用辐射（例如电子束辐射）固化的组分和藉助适当的光引发剂能通过辐射固化的组分。

10 本发明已经着重以优选实施方案的方式作了说明，但对于本领域普通技术人员显然可以利用优选实施方案的各种变型，而且本发明可以以不同于这里具体描述的方式实施。因此，本发明包括在由以下权利要求限定的本发明的精神和范围之内内的所有改动。再者，本发明为未固化和固化的光学介质漆及粘合剂组合物和包含这些组合物的产品提供了许多改进的性能。本发明应理解为包括上述所有各种组合，不
15 管本申请中是否明确提到了某种特定的组合。

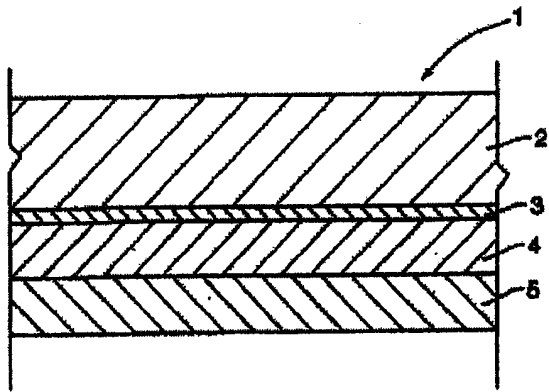


图 1

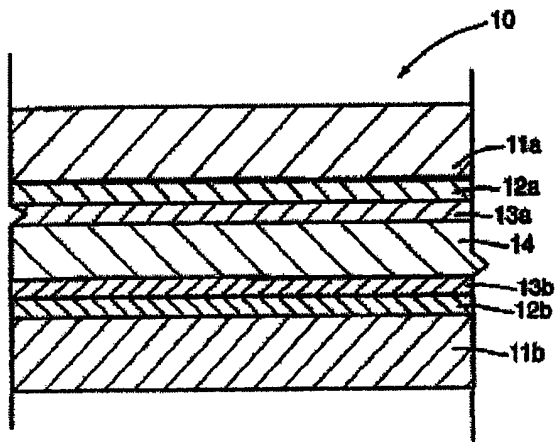


图 2

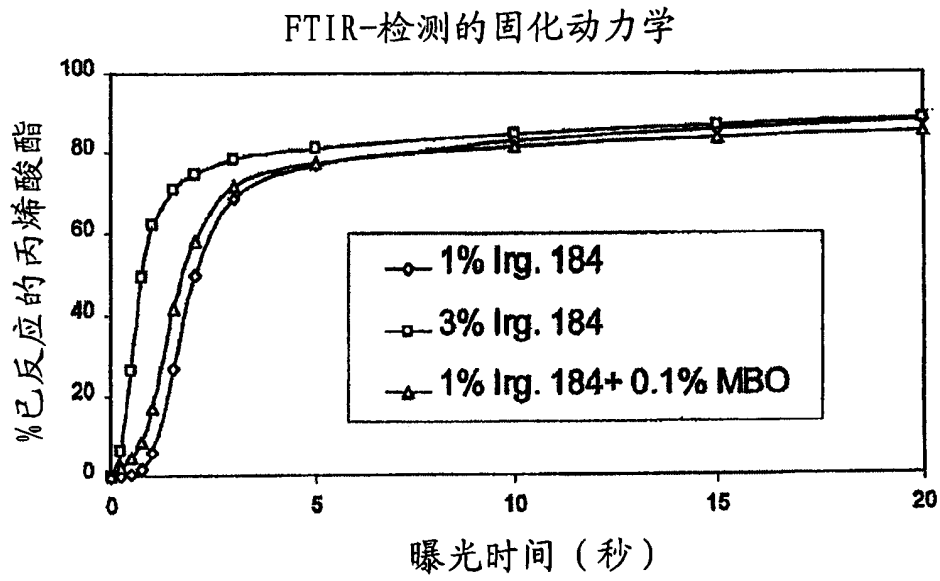


图 3

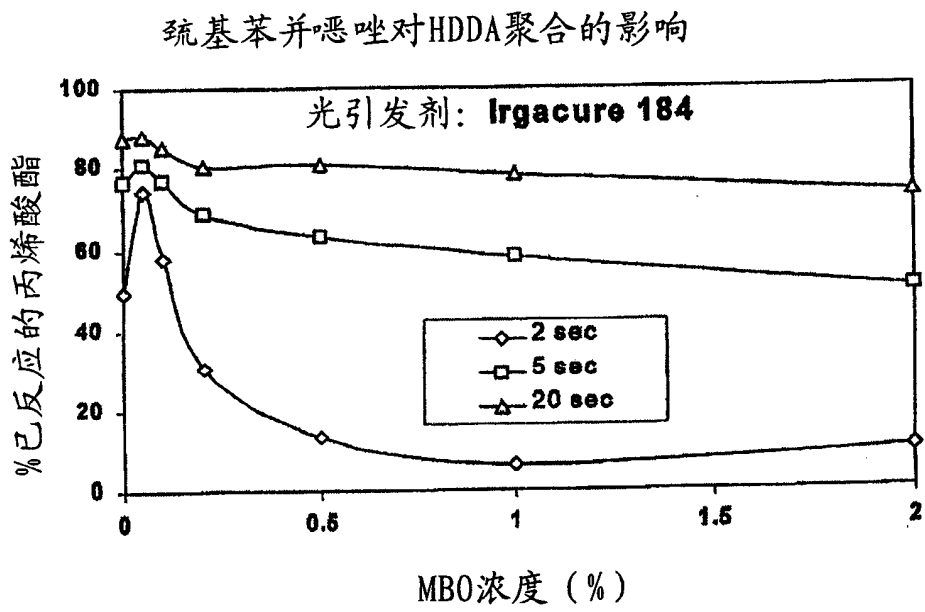


图 4

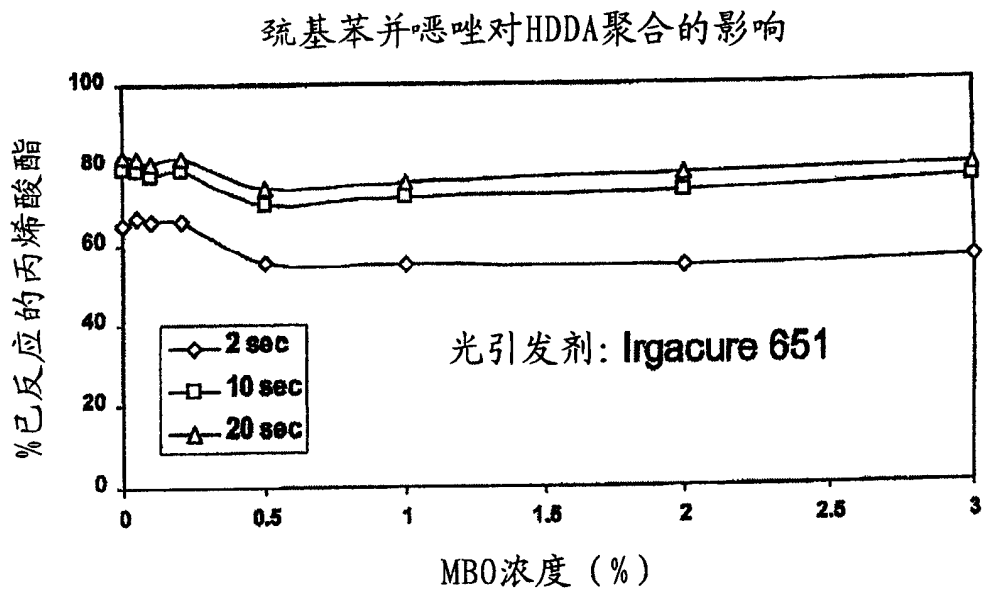


图 5

巯基苯并噻唑对IBOA光聚合的影响

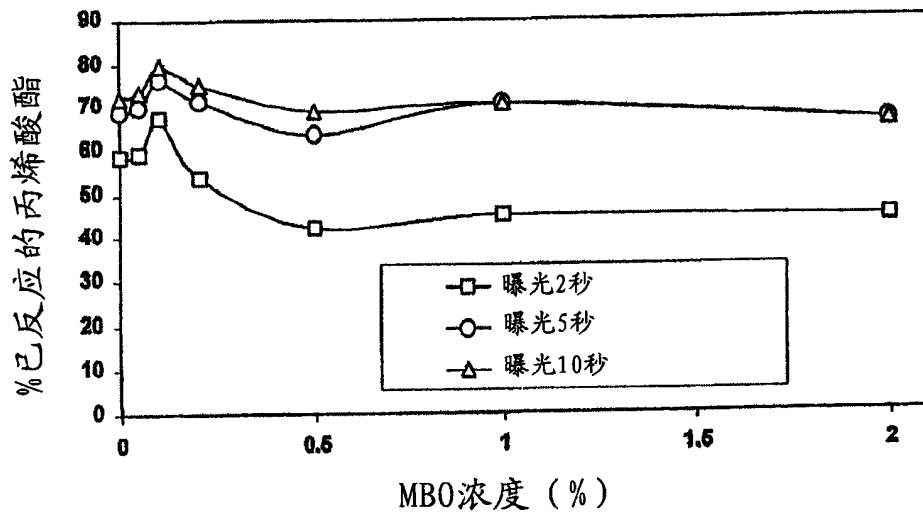


图 6

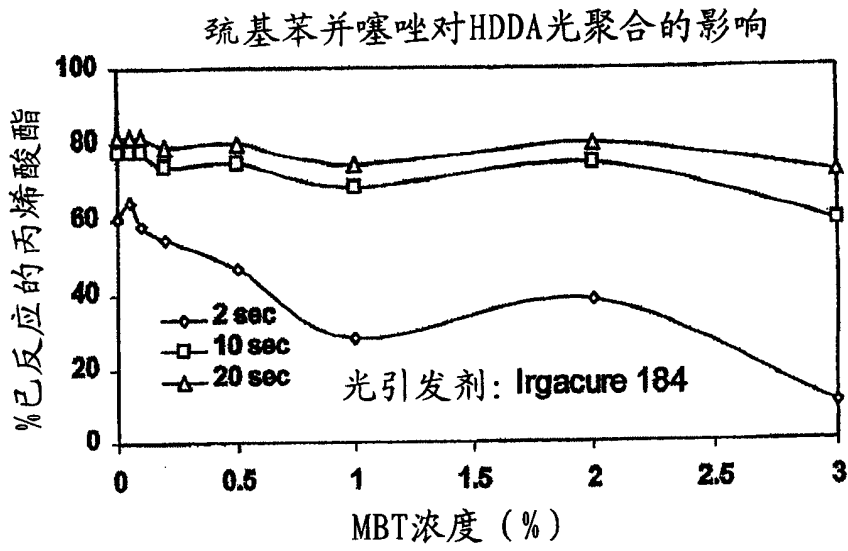


图 7

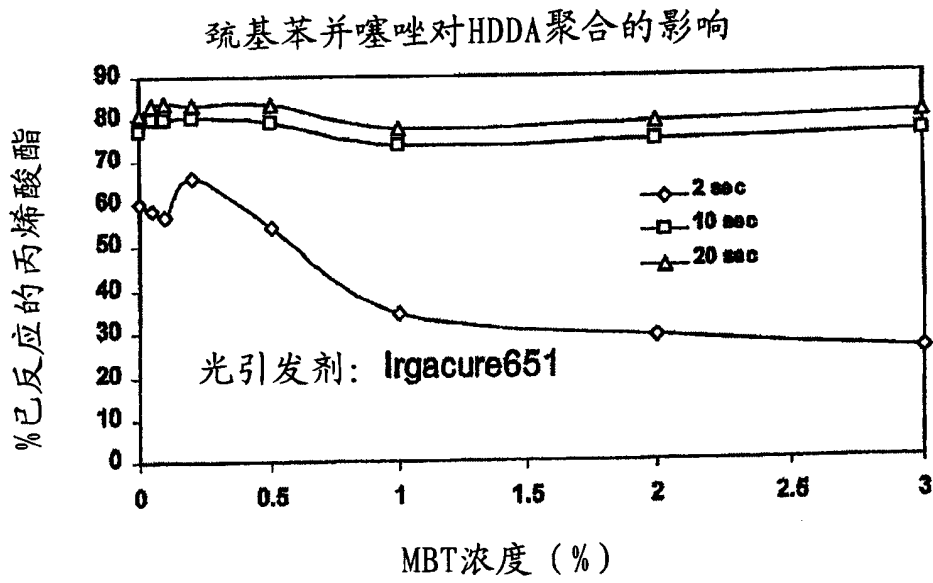


图 8

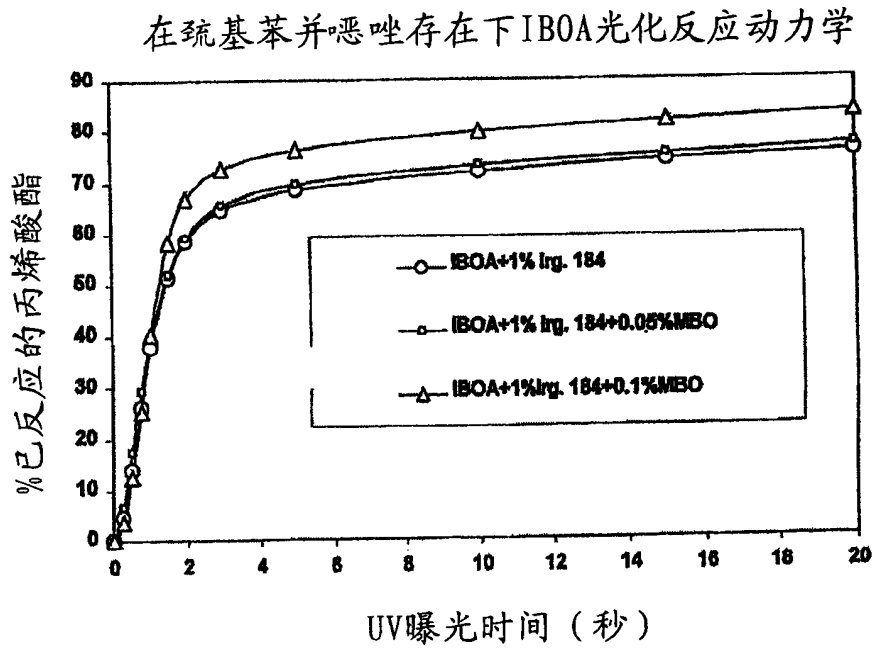


图 9