

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811386.1

[51] Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)
B41M 5/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480853C

[51] Int. Cl. (续)

G03C 1/00 (2006.01)

[22] 申请日 2002.6.4 [21] 申请号 02811386.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.12 [33] GB [31] 0114265.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006109 2002.6.4

[87] 国际公布 WO2002/100914 英 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.5

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 M·赫内汉

[56] 参考文献

US4343885A 1982.8.10

US5028792A 1991.7.2

US5677107A 1997.10.14

US5885746A 1999.3.23

US5528280A 1996.6.18

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 郭广迅

权利要求书 1 页 说明书 15 页

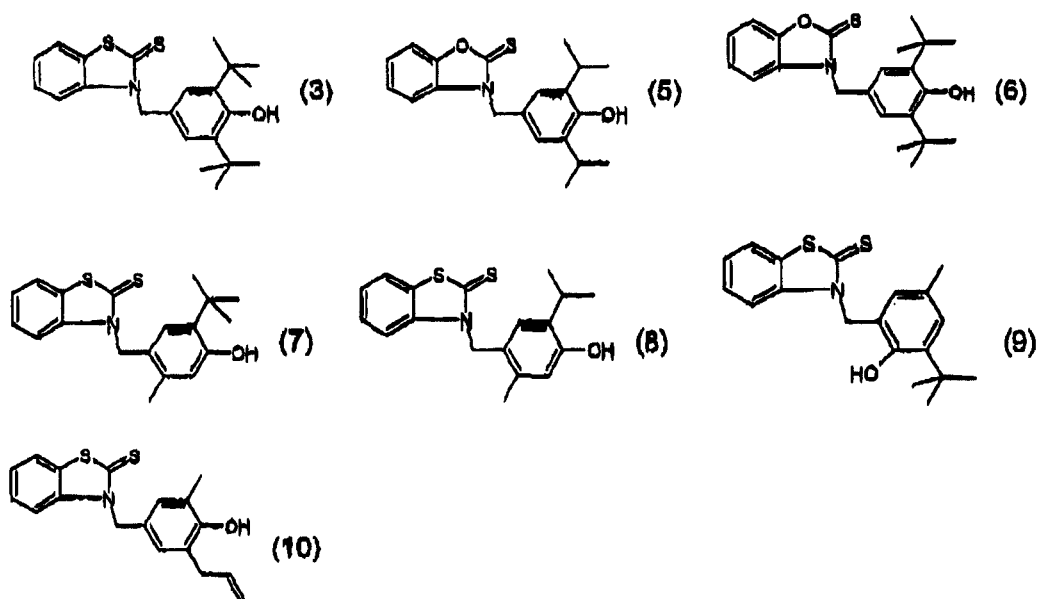
[54] 发明名称

含有一种潜酸的聚合物材料

[57] 摘要

含有一种可以用激光照射转化成一种酸的潜酸和任选地进一步组分的聚合物材料。

1. 聚合物材料，含有可以用激光器照射而转化成酸的潜酸和非必要的进一步成分，其中，该潜酸具有下式



2. 按照权利要求 1 的聚合物材料，其中，该聚合物材料含有 0.001 ~ 10wt% 的潜酸。

3. 按照权利要求 1 的聚合物材料，其中，该聚合物材料含有作为进一步成分的稳定剂、抗氧化剂或软化剂。

含有一种潜酸的聚合物材料

本发明涉及含有一种潜酸即一种不是酸但可以通过辐射影响转化成酸的聚合物材料。

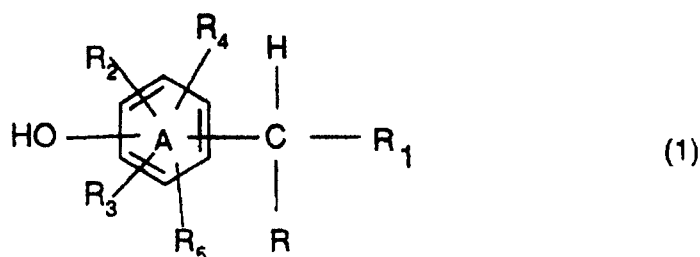
为了特定技术应用，要求一些含有能与酸反应的化合物的组合物，然而这样的反应应当受到抑制直至一个预定时刻。在这样的情况下，惯例是将该化合物和该酸用适当措施分开，例如把它们封装到套中，而当希望进行反应时把这些套毁坏掉。然而，这种方法在很多情况下是不实用的。

本申请描述了该问题的一种巧妙解决办法，即不用酸而用潜酸。因此，能与酸反应的化合物可以与潜酸充分混合而不反应。不需要任何覆盖材料。在所希望的时刻，以适当方式照射该混合物以使该潜酸转化成酸然后与该化合物反应，就可以容易地实现反应。

本发明涉及含有一种能通过辐射转化成酸的潜酸和任选地进一步组分的聚合物材料。

作为潜酸，本身不是酸但含有一个能因辐射而断裂的质子的化合物是适用的。

较好的潜酸是式(1)的化合物



式中

环 A 可以含有一个或多个杂原子和/或可以含有一个 anelated 环，
 R_1 是氢、烷基较好 $C_1 - C_{20}$ 烷基、链烯基较好 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、芳

基较好苯基或者有 1~3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代的苯基,

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地是氢或一个官能取代基, 且

R 代表 C_1-C_6 烷基、 $-Z_1-Q_1$ 、或 $-Z_2-Q_2$,

其中 Z_1 是一个单键、S、NH 或 O, Q_1 是一个有 5~9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环式环系、且该环系中有至少 2 个、较好至少 3 个、更好至少 4 个碳原子、较好 Q_1 代表吗啉、可以有 1~3 个 C_1-C_4 烷基或羟基取代的吡啶, 巯基苯并噁唑, 巯基苯并噻唑,

其中 Z_2 代表可以有 C_1-C_4 烷基或 Q_3 取代的 C_1-C_4 亚烷基, 其中 Q_3 代表可以有 1~3 个 C_1-C_4 烷基、羟基、 C_5-C_8 环烷基和/或杂环系取代的苯基, 该杂环系有 5~9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子且该环系中有至少 2 个碳原子、较好至少 3 个、更好至少 4 个碳原子, 且 Q_2 代表可以有 1~3 个 C_1-C_4 烷基、羟基、 C_5-C_8 环烷基和/或杂环系取代的苯基, 该杂环系有 5~9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子且该环系中有至少 2 个碳原子、较好至少 3 个、更好至少 4 个碳原子, 先决条件是 R 的 α -位的碳原子上的氢可以因辐射而断裂。

较好, Z_2 代表 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CHMe-$ 、 $-CH_2-CHQ_3-$, 其中 Q_3 代表 4-羟基-3-异丙基-6-甲基苯基、4-羟基-3-叔丁基-6-甲基苯基、或 4-羟基-3-环己基-6-甲基苯基, 且 Q_2 代表苯基或 4-羟基-3-异丙基-6-甲基苯基、4-羟基-3-叔丁基-6-甲基苯基、或 4-羟基-3-环己基-6-甲基苯基。

适用的环 A 是例如苯基、萘基、吡啶基和喹啉基, 特别好的是苯基和吡啶基。

R_1 较好是氢或甲基。

官能取代基 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 是例如 C_1-C_{20} 烷基、较好 C_1-C_8 烷基、尤其好 C_1-C_6 烷基、特别好 C_1-C_4 烷基, C_5-C_8 环烷基, C_2-C_{20} 链烯基、较好 C_2-C_6 链烯基, C_1-C_6 烷氧基, 羟基, 卤素, 硝基, 氰基, $-SO_2R'$, 式中 R' 是氢、烷基或金属阳离子例如碱金属如钠或钾或者碱土金属阳离子如钙、或可以有 1~3 个羟基和/或 $Z_{21}-R_7$ 取代的苯基, 式中 Z_{21} 代表可以有 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_4 亚烷基, R_7 代表氢、 C_1-C_4 烷基或可以有 1~3 个羟基、 C_1-C_4 烷基和/或 $Z_{22}-R_8$ 取代的苯基, 式中 Z_{22} 代表可以有 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_4 亚烷基, 且 R_8 代表一个有 5~9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环式环系且该环系中

有至少 2 个、较好至少 3 个、更好至少 4 个碳原子，较好 R_8 代表吗啉。在本发明的一种较好实施方案中， R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 较好各自独立地是氢、 C_1-C_{20} 烷基或 C_2-C_{20} 链烯基或以羟基和 $Z_{21}-R_7$ 为取代基的有取代苯基。特别好的式 (1) 化合物是其中 R_2 和 R_3 彼此独立地是 C_1-C_8 烷基且 R_4 和 R_5 均为氢的那些。

卤素系指氟、氯、溴、或碘、较好氯。

有至少 2 个、较好至少 3 个、更好至少 4 个碳原子的杂环残基或杂环式环系系指例如任选地有取代的单环式或双环式杂环残基，如吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代基、苯并噻唑、1,2,4-三唑、咪唑、吡唑、四唑、噻唑啉-2-硫酮、咪唑啉-2-硫酮、N-甲基咪唑啉酮-2-硫酮和 5-(3-苯基-1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)、2-吡啶、4-吡啶、3-吡嗪、2-嘧啶、2-噻唑、2-噻唑啉、3-(1,2,4-三唑)和 5-(2-巯基-1,3,4-噻二唑)、1,5-二氮杂萘、嘌呤和蝶啶残基，苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑啉-2-硫酮、2-苯并噁唑、巯基苯并噁唑、巯基苯并噻唑和喹啉基。

进而，较好的是 R_2 和 R_3 中至少一个在 OH 基的邻位。

有机残基 R 可以有任何种类，先决条件是 R 的 α 位的 C 原子上的氢原子可以通过照射断裂。较好，R 是一个经由氮原子、氧原子或硫原子键合的杂环残基、或是一个无取代或有诸如羟基取代的 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、或者无取代或有取代芳基尤其苯基。芳基的适用取代基较好是以上提到的取代基 $R_2 \sim R_5$ 。

最好，R 是巯基苯并噁唑或巯基苯并噻唑的残基，或者 C_1-C_4 烷基，所述烷基是无取代的或被无取代的苯基或有 1~4 个选自 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_4 烷氧基和羟基的取代基的苯基取代。

在较好的式 (1) 化合物中，残基 $-CHRR_1$ 位于 OH 基团的邻位或对位、尤其对位。

C_1-C_{20} 烷基系指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基，较好 C_1-C_8 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基，更好

$C_1 - C_6$ 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基，特别好 $C_1 - C_4$ 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

$C_5 - C_8$ 环烷基代表环戊基、环己基、环庚基、或环辛基，较好环己基。

$C_2 - C_{20}$ 链烯基代表例如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、叔丁烯基、正戊烯基、正己烯基、正庚烯基、正辛烯基、正壬烯基、正癸烯基、正十一碳烯基、正十二碳烯基、正十三碳烯基、正十四碳烯基、正十五碳烯基、正十六碳烯基、正十七碳烯基、正十八碳烯基、正十九碳烯基、正二十碳烯基，较好 $C_2 - C_6$ 链烯基例如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、叔丁烯基、正戊烯基、正己烯基。

$C_1 - C_6$ 烷氧基代表例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基。

按照本发明的较好聚合物材料含有式 (1) 的一种潜酸，式中

环 A 是苯基或吡啶基，

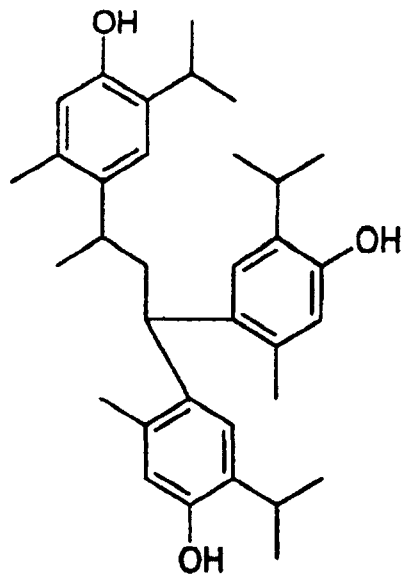
R_1 是氢，

R_2 和 R_3 彼此独立地是 $C_1 - C_4$ 烷基，

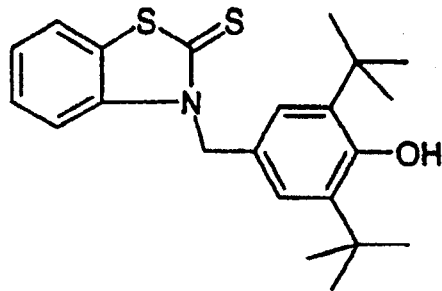
R_4 和 R_5 均为氢，和

R 是一个经由氮原子、氧原子或硫原子与该 CHR_1 基团键合的杂环残基，或是一个无取代或有取代的 $C_1 - C_6$ 烷基。

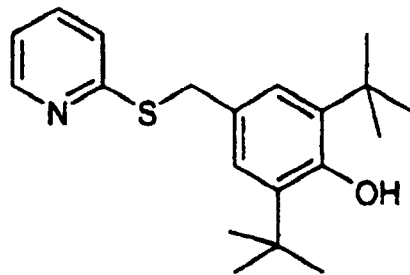
特别好的式 (1) 化合物是下列化合物：



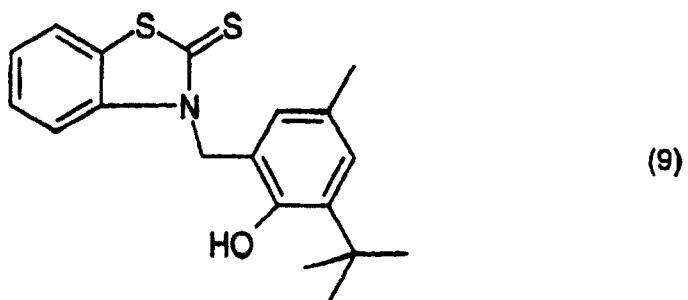
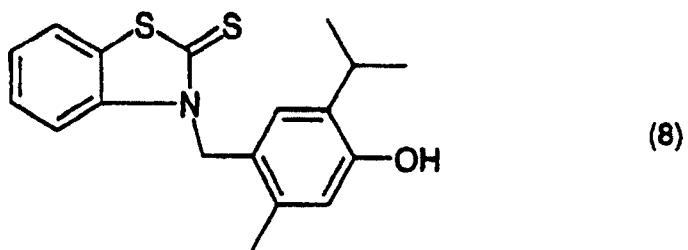
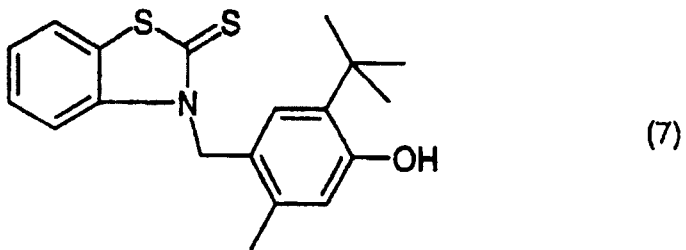
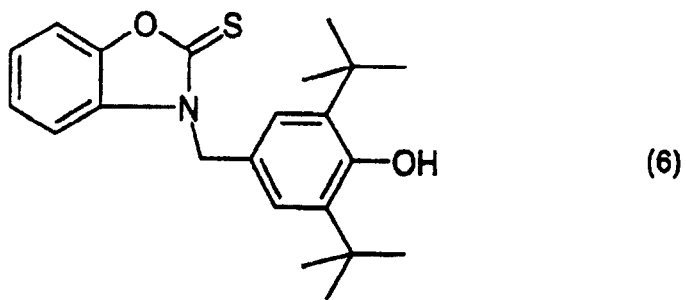
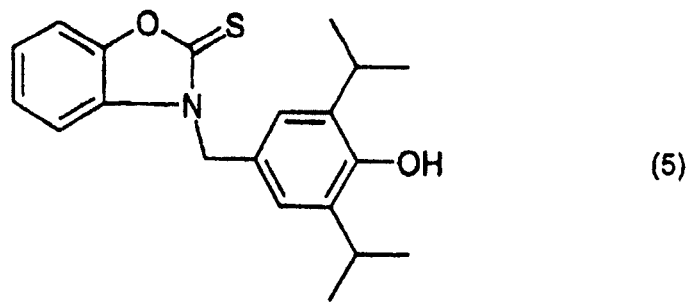
(2)

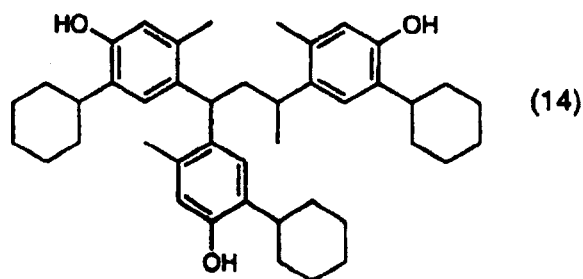
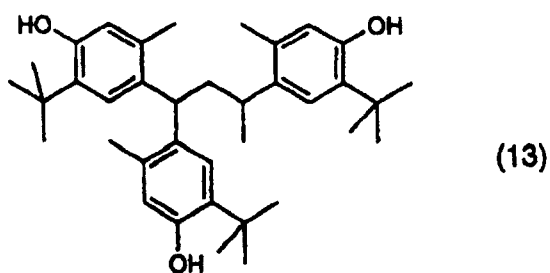
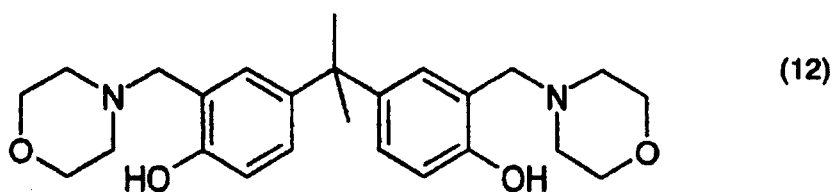
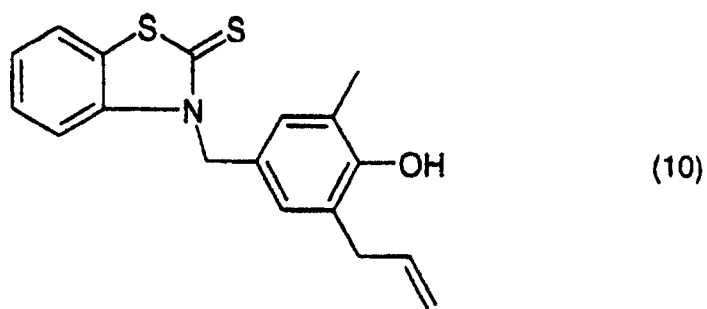


(3)



(4)





式(1)化合物是已知的,也可以用本身已知的方法制造,例如按照 GB 2, 120, 243 的化合物(2)和 EP-A-330 613 中所述的化合物(5)和(6)。

以上式(7)和(8)的化合物是新的。这些化合物也构成本发明主体的一部分。它们可以以惯常方式通过巯基苯并噻唑与一种2,5-二烷基苯酚和低聚甲醛的反应得到。

可用于本发明的聚合物材料较好是合成的有机聚合物材料,尤其常用于电子用途的材料。

具体地说,下列聚合物是较好的:

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物,(任选地可以是交联的)聚乙烯例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

上一段列举的聚烯烃即单烯烃聚合物较好聚乙烯和聚丙烯可以用不同方法尤其用下列方法制备:

a) 自由基聚合(通常在高压和高温下进行)。

b) 使用一种通常含有元素周期表IVb族、Vb族、VIb族或VIII族的一种或不止一种金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常有一个或不止一个配位体,典型地是可以要么 π -配位要么 δ -配位的氧化物、卤化物、醇化物、酯类、醚类、胺类、烷基类、链烯基类和/或芳基类。这些金属络合物可以呈游离形式也可以固定到基材上,典型地固定到活性氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以是可溶的也可以是不可溶的。该催化剂可以单独用于该聚合中,也可以进一步使用活化剂,典型地是金属烷基化的、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基氧烷,所述金属是元素周期表Ia族、IIa族和/或IIIa族的元素。这些活化剂可以方便地进一步用酯、醚、胺、或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、金属茂或单点催化剂(SSC)。

2. 1)中提到的聚合物的混合物,例如,聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如PP/HDPE、PP/LDPE)、和不同类型聚乙烯的混合物(例如LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃和二烯烃彼此的共聚物或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物，线型低密度聚乙烯（LLDPE）及其与低密度聚乙烯（LDPE）的混合物，丙烯/丁-1-烯共聚物，丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物，乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物，乙烯/庚烯共聚物，乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物，乙烯/环烯烃共聚物（例如乙烯/降冰片烯，像 COC），乙烯/1-烯烃共聚物其中 1-烯烃是原位发生的，丙烯/丁二烯共聚物，异丁烯/异戊二烯共聚物，乙烯/乙烯基环己烯共聚物，乙烯/丙烯酸烷酯共聚物，乙烯/甲基丙烯酸烷酯共聚物，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐（离子交联聚合物）以及乙烯与丙烯和一种双烯例如己二烯、二聚环戊二烯或偏亚乙基降冰片烯的三元共聚物；和这样的共聚物彼此的混合物以及与以上 1) 中提到的聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物，LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA），LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物（EAA），LLDPE/EVA，LLDPE/EAA，以及交替或无规的聚链烯/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂（例如 $C_5 - C_9$ ），包括其加氢改性物（例如增粘剂）以及聚链烯烃与淀粉的混合物。

1) ~4) 中的均聚物和共聚物可以有任意立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中，无规立构聚合物是较好的。立体嵌段聚合物也包括在内。

5. 聚苯乙烯、聚（对甲基苯乙烯）、聚（ α -甲基苯乙烯）。

6. 从乙烯基芳香族单体衍生的芳香族均聚物和共聚物，该单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯的所有异构体尤其对乙烯基甲苯，乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、和乙烯基蒽的所有异构体，及其混合物。均聚物和共聚物可以有任意立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构，其中，无规立构聚合物是较好的。立体嵌段聚合物也包括在内。

6a. 包括以上提到的乙烯基芳香族单体和选自下列的共聚单体的共聚物：乙烯、丙烯、双烯类、腈类、酸类、马来酞类、马来酞亚胺类、乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯（共聚物）、苯乙烯/甲基丙烯酸

烷酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/马来酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物与另一种聚合物例如聚丙烯酸酯、双烯聚合物或乙烯/丙烯/双烯三元共聚物的高冲击强度混合物；和苯乙烯的嵌段共聚物例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 从 6) 中提到的聚合物加氢衍生的加氢芳香族聚合物，尤其包括通过使无规立构聚苯乙烯加氢制备的、通常称之为聚乙烯基环己烷 (PVCH) 的聚环己基乙烯 (PCHE)。

6c. 从 6a) 中提到的聚合物加氢衍生的加氢芳香族聚合物。

均聚物和共聚物可以有任何立体结构，包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中无规立构聚合物是较好的。立体嵌段聚合物也包括在内。

7. 乙烯基芳香族单体例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如，苯乙烯接枝于聚丁二烯，苯乙烯接枝于聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）接枝于聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝于聚丁二烯；苯乙烯和马来酐接枝于聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈和马来酐或马来酰亚胺接枝于聚丁二烯；苯乙烯和马来酰亚胺接枝于聚丁二烯；苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯接枝于聚丁二烯；苯乙烯和丙烯腈接枝于乙烯/丙烯/双烯三元共聚物；苯乙烯和丙烯腈接枝于聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯，苯乙烯和丙烯腈接枝于丙烯酸酯/丁二烯共聚物，以及其与 6) 中所列的共聚物的混合物，例如，称之为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8. 含卤素聚合物，例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物（卤丁基橡胶）、氯化或磺基氯化聚乙烯、乙烯与氯乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，尤其含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、以及其共聚物，例如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯、或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 从 α , β -不饱和酸及其衍生物衍生的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和用丙烯酸丁酯

冲击改性的聚丙烯腈。

10. 9) 中提到的单体彼此的共聚物或与其它不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷酯或丙烯腈/卤乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯三元共聚物。

11. 从不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛衍生的聚合物, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺; 以及它们与以上 1) 中提到的烯烃的共聚物。

12. 环状醚的均聚物和共聚物, 例如聚(亚烷基)二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或与其与二缩水甘油基醚的共聚物。

13. 聚缩醛, 例如聚甲醛和那些含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛; 用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

14. 聚苯醚和聚苯硫醚, 以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15. 从一方面为羟基末端的聚醚、聚酯或聚丁二烯、另一方面为脂肪族或芳香族多异氰酸酯以及其前体物衍生的聚氨酯。

16. 从二胺和二羧酸和/或氨基羧酸或对应内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺, 例如, 聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12, 从间二甲苯二胺和己二酸出发的芳香族聚酰胺; 从六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸以及有或无一种弹性体为作改性剂制备的聚酰胺, 例如聚对苯二甲酰-2, 4, 4-三甲基己二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺; 以及以上提到的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子交联聚合物或者化学键合或接枝弹性体的嵌段共聚物; 或者与聚醚, 例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物; 以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工期间缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺系)。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18. 从二羧酸和二醇和/或从羟基羧酸或对应内酯衍生的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1, 4-环己烷二甲酯、聚萘二甲酸亚烷基二醇酯 (PAN) 和聚羟基苯甲酸

酯，以及从羟基末端聚醚衍生的嵌段共聚醚酯；以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

22. 从一方面为醛另一方面为苯酚、脲和蜜胺衍生的交联聚合物，例如苯酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

23. 干燥和非干燥醇酸树脂。

24. 从饱和的和不饱和的二羧酸与多元醇的共聚物和作为交联剂的乙烯基化合物衍生的不饱和聚酯树脂，以及其低可燃性的含卤素改性物。

25. 从有取代丙烯酸酯例如环氧基丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯衍生的可交联丙烯酸树脂。

26. 用蜜胺树脂、脲醛树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

27. 从脂肪族、环脂族、杂环族或芳香族缩水甘油基化合物衍生的交联环氧树脂，例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油基醚用惯常硬化剂例如酞或胺、有或无促进剂交联的产物。

28. 天然聚合物例如纤维素、橡胶、明胶及其化学改性的同系衍生物，例如乙酸纤维素酯、丙酸纤维素酯和丁酸纤维素酯，或纤维素醚类例如甲基纤维；以及松香及其衍生物。

29. 以上所提到聚合物的共混物（高分子共混物），例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

特别好的是用 SAN（用苯乙烯和丙烯腈制成的共聚物）、PP（聚丙烯）、PE（聚乙烯）、PVC（聚氯乙烯）、PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、PET-G（乙二醇改性 PET）、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）和相关聚丙烯酸类、PS（聚苯乙烯）、ASA（用丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸酯制成的共聚物）、PA（聚酰胺）、ABS（用丙烯腈、丁二烯、

苯乙烯制成的共聚物)、LLDPE(线型LDPE)、LDPE(低密度聚乙烯)、HDPE(高密度聚乙烯)和聚碳酸酯、最好聚碳酸酯制成的有机聚合物材料。该聚合物材料也可以是两种或多种不同聚合物的混合物。

该聚合物材料通常含有较好0.001~10wt%、最好0.01~5wt%潜酸(1)。该聚合物材料也可以含有两种或多种该潜酸的混合物。

该聚合物材料和该潜酸通常形成一种均匀混合物。然而,对于特定应用来说,可以制作一些使该潜酸富集中富集于该聚合物材料的一个特定部分例如表面区域的组合物。

该潜酸掺入该聚合物材料中的方法原则上是已知的。例如,可以使各成分溶解于一种溶剂中,然后通过蒸发使该溶剂脱除。另一种可能性是使聚合物材料与该潜酸一起熔融以得到一种均相混合,或使聚合物材料与潜酸的一种混合物充分捏合,或在潜酸的存在下使各对应单体聚合。

在本发明的另一种实施方案中,用业内已知的手段使潜酸(1)接枝到该聚合物材料上。例如,使潜酸(1)转化成一种单体,即使之结合一个官能性可聚合基团,或者使用一种用一种潜酸基团官能化的单体。这使得能在现有聚合物材料上进行接枝聚合或能在制造该聚合物材料期间进行共聚。

该聚合物材料通常可以含有进一步的组分例如稳定剂、抗氧化剂、软化剂等,如同常用于聚合物材料的那些。

为了使该潜酸转化成对应的酸,照射该聚合物材料。在中申请中,照射尤其指用紫外线尤其用紫外激光照射。通常,所使用的激光器是商业上可得的。紫外线波长较好在285~400nm范围内、尤其好在285~370nm范围内选择。照射持续时间取决于各成分,也取决于紫外光源的类型,可以容易地用简单实验确定。

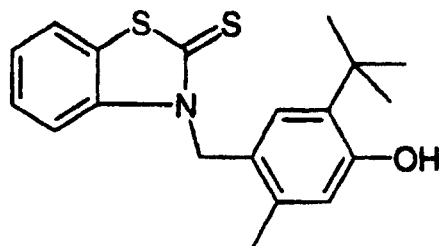
含有潜酸的本发明聚合物材料可以用于一种激光装饰系统,只要该聚合物材料还含有一种能在与酸反应之后给出一种可见颜色的无色成色物质即可。

以下非限制性实例更详细地说明本发明。份和百分率均以重量计,除非另有说明。

实施例

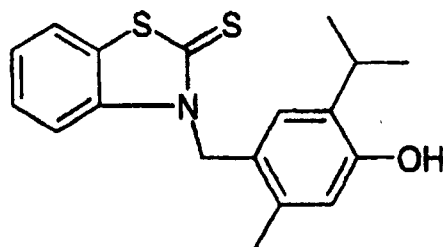
实施例 1: 向一个反应烧瓶中加入 16.7g 巯基苯并噻唑、16.4g 2

-叔丁基-5-甲基苯酚、3.0g 低聚甲醛和 1 ml 二丁胺。该混合物加热到 120℃ 并在此温度保持 6 小时。冷却到室温后添加 75ml 乙醇。然后将该混合物加热回流 2 小时，然后冷却到 20℃、过滤。通过该产物与热甲醇一起研制，得到一种熔点 177.9~183.9℃ 的产物。该产物有下式：



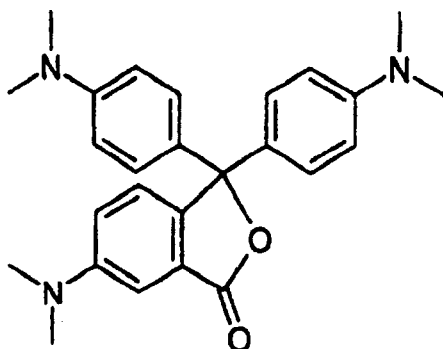
产率 22.5g (理论值的 65.6%)。

实施例 2：重复实施例 1，但用 15.0g 百里酚代替 2-叔丁基-5-甲基苯酚，给出下式的化合物：



熔点 119.3~123.0℃。产率 9.6g (理论值的 29.2%)。

实施例 3：100 份聚碳酸酯、1 份按照实施例 1 的潜酸、和 1 份下式的成色物质



溶于四氢呋喃中。使溶剂蒸发过夜。得到一种无色的均相聚合物材料。用一个 355nm 的紫外线激光器照射能在照射区域产生蓝色记号。

实施例 4~8：以类似于实施例 3 的方式，把下列潜酸掺入聚碳酸酯中：

实施例	潜酸	份潜酸	份成色物质
4	化合物 (2)	1	1
5	化合物 (8)	1	1
6	化合物 (11)	1	1
7	化合物 (12)	1	1
8	化合物 (13)	1	1

在每种情况下用 355nm 激光器照射均产生一个清晰的蓝色记号。