



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101529245 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200780040053. 4

C09K 9/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 16

C09D 11/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 5/20 (2006. 01)

60/854, 931 2006. 10. 26 US

B41M 5/46 (2006. 01)

B41M 5/385 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 27

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/060987 2007. 10. 16

US 6184375 B1, 2001. 02. 06,

CN 1355686 A, 2002. 06. 26,

(87) PCT申请的公布数据

W02008/049755 EN 2008. 05. 02

US 6547390 B1, 2003. 04. 15,

W0 2005/075978 A2, 2005. 08. 18,

W0 2006/001801 A1, 2006. 01. 05,

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 付佳

(72) 发明人 K·霍克斯特拉 D·J·尼科尔斯

R·伯尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 庞立志 韦欣华

(51) Int. Cl.

G01N 31/22 (2006. 01)

G01K 3/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于光致变色体系的光吸收层

(57) 摘要

提供了一种组合物,其包括附着于包含光致变色着色剂的底层的光吸收层,该光致变色着色剂已经通过曝光于 UV 光而激励,从而经历可复原颜色变化,并且其中颜色复原的速率取决于温度。紫外光和 / 或可见光吸收层可以便利地通过热转移或喷墨施加到包括光致变色着色剂的基材从而保护其免受不需要的对 UV 和 / 或某些波长的可见光的曝光。该组合物便利地用于温度时间指示剂(TTI)。

1. 一种时间温度指示剂,其包括至少一种紫外光和 / 或可见光吸收层,该吸收层附着于包含螺吡喃作为光致变色着色剂的底层,

该螺吡喃已经通过曝光于 UV 光而激励,从而经历可复原颜色变化,该颜色复原至原始颜色以取决于时间和温度的累积效应的速率发生,

其中光吸收层包括基料,和

基于所述光吸收层的总重量,1-60wt%的紫外光吸收剂,所述紫外光吸收剂选自羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、苯并噁嗪酮、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺、三芳基-s-三嗪、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯、苄叉、水杨酸酯和苯甲酸酯紫外光吸收剂。

2. 根据权利要求1的时间温度指示剂,其中光吸收层的厚度为0.1-1,000微米。

3. 根据权利要求1的时间温度指示剂,其中光吸收层的厚度为2-100微米并且基于所述光吸收层的总重量,光吸收层包含35-60wt%的UV吸收剂。

4. 根据权利要求1的时间温度指示剂,其中光吸收层包含另外的组分,其选自染料、有机颜料、无机彩色颜料、金属效果颜料、金属氧化物效果颜料和非金属氧化物效果颜料,其中基于所述光吸收层的总重量,紫外光吸收剂和所述的另外的组分以1-60wt%的总量存在于光吸收层中。

5. 根据权利要求1的时间温度指示剂,其中光吸收层包括三芳基-s-三嗪紫外光吸收剂。

6. 根据权利要求1的时间温度指示剂,其包括多于一层的光吸收层。

7. 一种用于制备根据权利要求1的时间温度指示剂的方法,该方法包括

将包括螺吡喃作为光致变色着色剂的基材曝光至激励紫外光并且其后立即施加如权利要求1或权利要求4中所限定的光吸收层作为单个多步工艺的一部分,其发生在单台机器或多台机器上,后者直接相连以便允许包括UV曝光和施加光吸收层的多步工艺的快速和连续实施。

8. 根据权利要求7的方法,其中通过热转移、热压印或喷墨工艺来施加光吸收层。

9. 根据权利要求8的方法,其中使用涂布的热转移带状物,通过热转移施加光吸收层。

用于光致变色体系的光吸收层

[0001] 提供了一种光致变色 (photo-chromic) 组合物, 其中光吸收层附着于 (adhered to) 包含光致变色着色剂的底部基材或底层, 该光致变色着色剂已经通过曝光于 UV 光而激励 (activated), 从而经历可复原 (reversible) 颜色变化, 该颜色复原 (color reversion) 以取决于温度的速率发生, 并且其中颜色复原的速率取决于温度。光吸收层可以便利地通过热转移或喷墨施加到包括光致变色着色剂的基材从而保护其免受不需要的对 UV 和 / 或某些波长的可见光的曝光。

[0002] 光致变色、热致变色和电致变色材料全部是已知的并且广泛用于各种工业应用中。这些“X 致变色”材料是改变颜色的材料, 即, 当曝光于特定的刺激物时, 它们的吸光度和可见光透射率变化。例如, 当曝光于某些波长的光, 例如 UV 光时, 光致变色材料改变颜色; 当暴露于一定量的热量时, 热致变色材料改变颜色; 当暴露于某一电压时, 电致变色材料改变颜色。

[0003] 当然, 当这些材料暴露于特定的刺激物时, 其它变化可能发生, 例如, 分子结构、电导率、红外吸收、UV 吸收等, 然而, 颜色方面有可观的变化, 并且影响光致变色材料的颜色变化的因素在本发明中有所考虑。

[0004] 光致变色材料, 例如光致变色染料和颜料, 当曝光于特定波长的光 (即激励光) 时, 改变颜色, 并且然后当不再曝光于这些波长时, 复原至其原始的颜色。颜色变化可以从一种颜色到另一种颜色, 或者从无色材料到有色材料或者反之亦然。商业化光致变色材料的一种实例是眼镜, 当曝光于室外日光的 UV 组分时颜色变深并随后当佩戴者来到存在较少 UV 光的室内, 或者当太阳落山和天空变暗时, 复原至无色形式。

[0005] 存在有与以下两者有关的一段时间: 当光致变色材料曝光于激励光时的颜色变化或者形成, 和复原至原始颜色。对在特定条件下颜色复原花费多长时间的认识, 和对影响这一变化发生的速率的因素的理解, 允许人们使用颜色变化过程作为时间和周围状况的累积影响的量度。

[0006] 例如, 如果当曝光于激励 UV 光时制品变成有颜色并且众所周知在室温下将花费一些时间复原到透明状态, 通过简单地观察该制品, 由于 UV 曝光, 人们可以判断这段时间是否已经过去。显然, 如果在其中发生复原的期间, 光致变色材料二次曝光于激励 UV 光, 复原的时间变长。

[0007] 用于监控易坏物品的处理的颜色变化或颜色形成温度敏感指示剂在本领域中是众所周知的。这种易坏物品例如是食品、药品、生物材料、化学物质、涂料组合物、粘合剂、化妆品、食品添加剂、照相器材 (photographic supplies) 和疫苗。也已经提出了若干时间 - 温度整合指示剂系统和装置。对于用于以在恒温下存储一段时间的制品的累积值形式监控温度和时间的指示剂系统和装置的兴趣与日俱增。特别地, 使用这种指示剂系统, 以便当制品由于过度的温度暴露而已经到达质量损失或不安全状况的点时发出信号。

[0008] 市售可得的是温度时间指示剂, 亦称 TTIs, 其使用酶促颜色指示剂以便显示所存储或运送的温度敏感商品的较高的温度暴露的量。通过在塑料泡带 (plastic bubble strip) 上施加压力, 由此释放彼此反应的酶、底物 (substrate) 和指示剂, 在监控期间的开

始时激励酶指示剂。基于聚合反应的另一指示剂系统 ;然而这种系统必须在使用前冷冻存储。此外,沿纸带扩散的基于染色的蜡的产物是已知的。

[0009] 近来,已经发现 UV 激励的光致变色着色剂,如光致变色染料和颜料,可被用于这种概念上简单的并且可容易加工的定时装置中。例如,已知的是在更高的温度下,某些光致变色着色剂的颜色复原以多少更快的速率发生并且在变化的温度分布图上能够计算复原的速率。因此,可以基于对于在曝光于激励光后发生的光致变色着色剂的颜色变化的时间和温度的累积效应来制备温度时间指示剂 (TTI)。

[0010] 美国专利 7,081,364,其全文引入本文作为参考,公开了这种 TTIs。

[0011] 然而,在曝光于激励光,即,光激励后,必须注意保证被激励的颜料没有进一步曝光于激励光,因为这将损害所计算的复原时间。美国专利 7,081,364 的 TTIs 防止了在初始激励的 UV 辐射后所施加的黄色赛璐玢薄膜或其它黄色聚合物造成的附加的曝光。需要这种问题的更佳解决方案。

[0012] 本发明解决了这种问题,本发明提供了保护包含通过曝光于 UV 光而激励的光致变色着色剂的底层的光吸收层。光吸收层便利地通过热转移、热压印或喷墨工艺来施加,这些工艺目前常见于印刷应用中。光吸收层因此保护了颜色复原过程免受另外的和非故意的曝光于激励光而受到的干扰,因此确保了所计算的依赖温度的颜色复原的速率的精度。

[0013] 美国专利 6,855,666,其全盘结合在本文中作为参考,公开了,使用可加热转移的保护性外涂层来保护印刷的、染料型图像免受 UV 诱发的褪色,所述外涂层包括 2-30wt% 的羟苯基三嗪 UVA/ 聚合物基料。

[0014] 美国专利 4,522,881,其全盘在本文中结合作为参考,公开了一种覆盖薄膜,其包括耐热的底材 (base) 和 UV 透明的屏蔽层,其中通过加热将 UV 屏蔽层转移到纸上。

[0015] 美国专利 6,855,666 和 4,522,881 两者涉及使用吸收 UV 光的顶面层合物 (over laminate) 的保护染料型图像免受光致褪色的常规实践。

[0016] 公开号为 20060130734 的美国专利申请,其全面结合作为参考,公开了印刷的时间-温度整合的指示剂,亦称 TTI 指示剂,其被印刷在基材上,如包装材料。TTI 包括在基材上的任意的保护层、扩散层、在基材上的或在保护层上的或在扩散层上的试剂 A 和试剂 B、任意的保护层和任意的外基材层。印刷的 TTI 指示剂,在包装易坏产品时或者在打开易坏产品的包装时,通过使试剂 A 和 B 相互接触,有选择地被激励。

[0017] 美国专利 5,756,356,其全盘在本文中引入作为参考,公开了一种指示剂材料和指示随温度变化的时间或者温度时间累积值的方法,其包括提供非接触状态的可氧化聚合的染料 (试剂 A) 和氧化剂 (试剂 B) 并且试剂 A 和 / 或试剂 B 被装在载体中,该载体可以是树脂或液体介质。

[0018] 记录材料提供于 EP 1048477 中,其全盘在本文中引入作为参考,该材料适用于直接热成像装置并且其包含至少一种指示剂化合物,借助于直接热成像装置通过施加热量其可从非活性状态转变为活性状态。

[0019] WO 01/64430,其全盘在本文中引入作为参考,公开了一种指示剂系统,其连接到热敏的易坏产品的单元。所述指示剂系统包括使用直接自粘性热标签纸,其包括成色高温印刷组合物,和第二激励元素组分,形式为自粘性标签 (tab) 或标签 (label),其包括基材,粘合剂组合物和激励组分,其当施加于直接热涂层时,与主要的组合物结合从而使得其能

够进行成色反应。

发明内容

[0020] 本发明提供了一种光吸收层,其起 UV-VIS 防护过滤器的作用以便防止光致变色材料的非故意激发 (unintended charging),在本文中也称为激励。“激发”或“激励”光致变色材料是指由于光致变色着色剂曝光于某些波长的 UV 或可见光而造成的可复原的颜色变化。

[0021] 光吸收层当然不阻挡全部的光,相反其阻挡足够的激励光以便在使用期间底层未被再激励。该层还阻挡光,例如 UV 光和某些波长的可见光,以各种方式,例如所述光可以被光吸收层的组分吸收或反射。

[0022] 光吸收层可以便利地印刷在光敏材料上,例如,通过数字印刷及其他印刷方法如热转移、热压印和墨喷印刷。本发明的有用的特征在于这些方法允许在含光敏材料的基材上高速、在线施加光吸收层。在热转移印刷或热压印的情况下,UV-VIS 过滤器组合物被涂布在载体带状物上,所述载体带状物然后用于热转移印刷或热压印中以便将 UV-VIS 过滤器组合物输送到光敏材料上。在过滤器的喷墨输送的情况下,UV-VIS 过滤器组合物是被喷墨印刷头或喷雾嘴输送的湿油墨。

[0023] 发明的详细说明

[0024] 提供了一种组合物,其包括至少一种紫外光和 / 或可见光吸收层,该吸收层附着于包含光致变色着色剂的底层,

[0025] 该光致变色着色剂通过曝光于 UV 光而激励,从而经历可复原的颜色变化,其中颜色复原以取决于温度的速率发生,

[0026] 其中光吸收层包括基料 (binder),

[0027] 1-60wt% 的紫外光吸收剂,基于所述层的总重量,所述紫外光吸收剂选自羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、苯并噁嗪酮 (benzoxazone)、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺 (oxanilide)、三芳基 -s- 三嗪、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯、苄叉 (benzilidene)、水杨酸酯和苯甲酸酯紫外光吸收剂。

[0028] 该组合物用作时间温度指示剂。

[0029] 优选地,光吸收层包括大于 30wt%,例如 35-60wt%,基于所述层的总重量,的上述的紫外光吸收剂。

[0030] 在可见光区域中,光吸收层是足够透明的,从而允许光致变色材料的可复原的颜色变化是可见的。

[0031] 光吸收组合物可能包括一种或多种组分,其选自羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、苯并噁嗪酮 (benzoxazone)、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺 (oxanilide)、三芳基 -s- 三嗪、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯、苄叉 (benzilidene)、水杨酸酯和苯甲酸酯紫外光吸收剂。

[0032] 底层典型地是基材层。

[0033] 光吸收层典型地附着于包含光致变色着色剂的底部基材,其中着色剂已经曝光于激励 UV 光。颜色复原是这样的过程,其中光致变色着色剂复原到其在没有 UV 光曝光的情况下光致变色着色剂的颜色。在这样的情况中,通常令人期望的是在光致变色着色剂曝光于 UV 光后尽快施加光吸收层。UV 光的数量和波长是预定的并且取决于所存在的光致变色

着色剂。

[0034] 含有光致变色着色剂的底部基材本身可以是施加到基材的层。

[0035] 当谈及光吸收层中的光吸收组合物的数量时,所给出的重量百分比是指基于光吸收层固体的重量百分数。也就是说,任何可用于制备光吸收层的挥发性(volatile)材料,其在施加所述层时或者施加所述层后蒸发,如溶剂,不是“所述层的总重量”的一部分。

[0036] 紫外光吸收剂,也称为UVAs,是众所周知的化合物并且许多是市售可得的。存在于光吸收层中的UVA的数量部分地取决于所述层的厚度。薄层将需要更高浓度的UVA以便吸收与厚层相同数量的UV光。典型地,较薄的层,出于经济、存储、包装和加工方面的原因,将是优选的,并且35wt% -60wt%的UVA浓度,基于所述层的总重量,允许所述层处于薄的薄膜的形式。

[0037] 例如,层的厚度为0.1-1,000微米,但是1-500微米或者2-100微米或更低的薄膜是令人期望的。例如,光吸收层的厚度为0.1-50微米。

[0038] 在一个实施方案中,光吸收层的厚度为2-100微米并且光吸收层包含35-60wt%,基于所述层的总重量,的UVA。

[0039] 在另一实施方案中,光吸收层的厚度为0.1-50微米并且光吸收层包含约35-60wt%,基于所述层的总重量,的UVA。

[0040] 配制光吸收层的目标是在需要保护的区域上获得足够的光吸收组合物的覆盖范围。覆盖范围的量度是最终的层(也就是说,在全部加工完成并且已经除去挥发物后的光吸收层)的光吸收组合物的每单位面积的重量。例如,具有低浓度的光吸收组合物的厚层可能在每单位面积重量上与具有高浓度的薄的薄膜相当。

[0041] 典型地,在光吸收层中光吸收组合物的每单位面积的重量将是0.7g/m²(也就是说,0.7克/平方米)-5g/m²,例如0.8g/m²-4g/m²。这些范围是从本文中所述的制剂可获得的。例如,覆盖范围为2.5-2.8g/m²的1-4微米厚的薄层将包含从30wt%到35wt%到40wt%或45wt%,基于所述层的总重量,的光吸收组合物。

[0042] 多于一个光吸收层可以用于本发明中,其中光吸收层具有相同的组合物或者其中两个或更多个光吸收层具有不同的组合物。例如,不同的层可能包含相同的或不同的聚合物基料,相同的或不同的UVA,相同的或不同的浓度的UVA,不同的层可以具有相同或不同的厚度。

[0043] 不同的光吸收层还可包含不同的助添加剂,例如,染料,颜料或其它稳定剂或操作助剂,或者不同的浓度的助添加剂。

[0044] 当多于一个光吸收层存在时,通常令人期望的是使用较薄的薄膜,例如约0.1-约50微米厚。

[0045] 对本发明有用的UVAs选自羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、苯并噁嗪酮(benzoxazone)、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺(oxanilide)、三芳基-s-三嗪、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯、苄叉(benzilidene)、水杨酸酯和苯甲酸酯UVAs。

[0046] 例如,UVA包括羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺(oxanilide)、三芳基-s-三嗪或甲脒UVA。例如,UVA包括选自羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮和三芳基-s-三嗪UVAs的化合物。优选的是三芳基-s-三嗪UVAs。

[0047] 多于一种UVA可以存在。使用众所周知的、在聚合物和涂料组合物的配制中通常

使用的方法, UVA, 和制剂中的任何其它组分, 与基料一起被结合到光吸收层制剂中。这样的方法包括共混、挤出、压塑、布雷本登 (Brabender) 熔融加工、注塑、浸渍、悬浮、分散或溶解, 典型地, 所用的方法包括共混、挤出、布雷本登熔融加工、悬浮、分散或溶解。

[0048] 由于一些光致变色着色剂对某些波长的可见光 (例如接近 400-500nm 的较高能量的可见光) 敏感, 并且可以被其激发 (charged), 可以使用染料和颜料作为光吸收组合物的一部分。当使用这种组分时, 光吸收组合物的总浓度, 即, UVAs 和染料或颜料的总重量, 保持 1-60wt%, 例如大于 30wt%, 例如 35-60wt%, 基于所述层的总重量。此外必需的是光致变色着色剂的颜色变化保持可见。

[0049] 例如, 本发明的一种实施方案, 除 UVA 之外, 光吸收组合物还包含另外的组分, 其选自染料、有机颜料、无机彩色颜料 (colorpigment)、金属效果颜料、金属氧化物效果颜料和非金属氧化物效果颜料, 使用众所周知的方法进行结合, 其中光吸收组合物中的全部组分的总量为 1-60wt%, 基于所述层的总重量。

[0050] 光吸收层的基料包括选自如下的化合物: 天然存在的蜡或合成蜡、明胶、天然橡胶、纤维素或其化学改性的衍生物, 如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素、纤维素醚如甲基纤维素以及松香树脂和衍生物。

[0051] 基料还可包括热塑性、弹性、热固性、弹性、固有交联的或交联的聚合物。这样的热塑性、弹性、热固性、弹性、固有交联的或交联的聚合物的实例包括但不限于聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚酯、卤代乙烯基聚合物如 PVC、醇酸树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、不饱和聚酰胺、聚酰亚胺、氟化聚合物、含硅物质、氨基甲酸酯聚合物和其共混物和共聚物。

[0052] 典型地, 基料是热转移印刷或墨喷印刷的领域中通常使用的基料。

[0053] 光吸收层还可包括常见添加剂, 如抗氧化剂、位阻胺、亚磷酸酯或亚膦酸酯 (phosphonite)、苯并呋喃-2-酮、硫基增效剂、聚酰胺稳定剂、金属硬脂酸盐、成核剂、填料、润滑剂、乳化剂、染料、颜料、分散剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂等或其混合物。

[0054] 制备

[0055] 在一个实施方案中, 根据权利要求 1 的组合物是通过如下方法制备的, 所述方法包括

[0056] 将包括光致变色着色剂的基材曝光至激励紫外光并且其后立即施加如权利要求 1 或权利要求 4 中所限定的光吸收层作为单个多步工艺的一部分, 其发生在单台机器或多台机器上, 后者直接相连以便允许包括 UV 曝光和施加光吸收层的多步工艺的快速和连续实施。

[0057] 如果在已经施加光吸收层后激发底部基材光致变色着色剂, 激发光的强度必须是足够高的以便克服光吸收层的障蔽能力。

[0058] 本发明的一种实施方案涉及通过热转移印刷、热压印或墨喷印刷工艺将光吸收层施加到包括光致变色着色剂的基材的方法。

[0059] 本文中的热转移印刷是指通过标准热转移印刷头从带有油墨的薄膜直接施加到目标基材以及间接转移到中间体基材上随后热压印或热辊施加图像。

[0060] 通过常规印刷方法如热转移或喷墨工艺, 便利地施加光吸收层。低熔点载体, 例如, 蜡和乙烯-乙酸乙烯的共混物是用于热转移工艺的适宜的基料。例如, 本发明的包括基

料和 UVA 的组合物被涂布到载体带状物上,如 PET 载体带状物,并且被印刷到包括光致变色着色剂的基材上。当通过喷墨工艺施加时,基料和 UVA 是液体组合物的一部分,后者将通常包括溶剂,如水和 / 或有机溶剂,如通常与喷墨油墨及其他喷墨制剂一起所遇到的。

[0061] 在热转移或者喷墨施加中,由其形成光吸收层的组合物可能任选地包含在相应技术中常见的任何其它添加剂或者助剂。喷墨施加中存在的通常出现的材料的实例可以见于例如公开号为 2005/0032931 的美国专利申请中,其全盘引入本文中作为参考。

[0062] 本发明的另一实施方案涉及包括光吸收层的基料和 UVA 的涂布热转移带状物的组合物,或者包括光吸收层的基料和 UVA 的可用于喷墨工艺中的液体组合物。

[0063] 另一实施方案涉及涂布有根据权利要求 1 或权利要求 4 的组合物热转移带状物。

[0064] 另一实施方案涉及可喷墨印刷的液体,其包括根据权利要求 1 或权利要求 4 的组合物。

[0065] 还提供了制备 TTI 的方法,该方法包括辐照含有光致变色着色剂的基材并随后立即通过热转移或喷墨来施加光吸收层,如本文中所述的。

[0066] 本文中本发明的光吸收层和方法的益处在于 (i) UV 激励和 (ii) 热转移和 / 或墨喷印刷的步骤能够以快速和灵活的方式进行,这允许快速且便利的方法来使得全部 TTI 随时可用,该方法能够直接整合到包装生产线中,通过例如提高的包装生产线速度和对 TTI 激励的更大的控制提供效率和成本节省。

[0067] TTI 可以便利地是标签或标签的一部分,其附着于含有易坏物品的包装中。

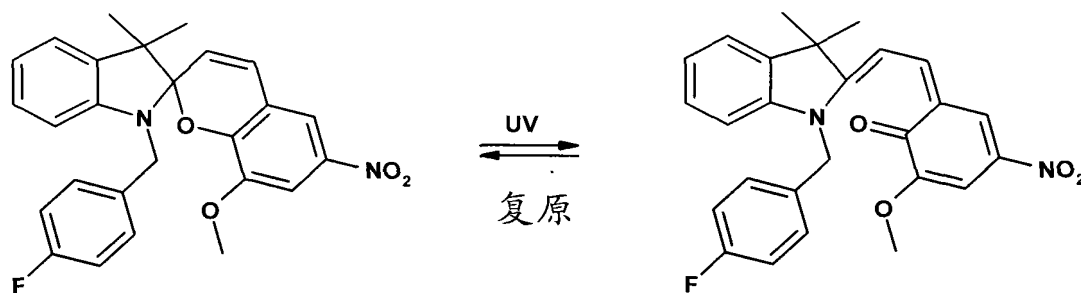
[0068] TTI 还可直接形成在制品或包装材料的表面上,通过,例如,将光致变色着色剂施加到制品或包装材料上,例如通过涂布或印刷,或者将光致变色着色剂结合到制品或包装材料中,将着色剂曝光于 UV 光以便进行期望的颜色变化,并随后立即(意思是尽实际可能地快)通过喷墨工艺的热转移在其上施加光吸收层。

[0069] 光致变色着色剂是光致变色染料或颜料。各种光致变色染料和颜料是已知的并且许多是市售可得的。所选择的光致变色着色剂对于加工条件必须是稳定的,并且具有 UV 激励和颜色复原两者的可预测的且合适的速率。

[0070] 美国专利 7,081,364,其已经结合作为参考,公开了作为本发明的光致变色着色剂的有价值的着色剂的实例。许多其它光致变色染料和颜料当然是已知的并且还可用于本文中所述的的目的。包括这些着色剂的组合物可以通过印刷工艺来施加。

[0071] 可用作光致变色着色剂的一类颜料的特定实例是螺吡喃,其的一个实例如下所示:

[0072]



[0073] 浅米色 蓝色

[0074] 本发明提供了 UV-VIS 过滤器组合物（光吸收层）和 UV-VIS 过滤器的高速在线印刷，从而保护了光敏材料如时间温度指示剂或者光致变色油墨。这些过滤器组合物可以是用于热转移、热压印、墨喷印刷或其它将过滤器转移到光敏材料上的高速在线方法的涂料或油墨。在用于光致变色时间温度指示剂（TTI）的过滤器的情况下，TTI 典型地被激发并且过滤器（光吸收层）立即被印刷在 TTI 上以便保护其免受光的影响。

[0075] 相比于 US 6,855,666 的可加热转移的保护性外涂层来时，本发明的光吸收层提供了许多优点。尽管 US 6,855,666 提供了含有 2-20% 的某些 UV 吸收三嗪化合物的保护性外涂层，但本发明提供了这样的层，其

[0076] - 可以包含高水平的 UV 吸收剂（高达 60wt%），这允许更薄的薄膜层，

[0077] - 使用各种 UV 吸收剂，例如，苯并三唑、二苯甲酮等，

[0078] - 不局限于可加热转移的保护性外涂层，还可以被喷墨印刷，

[0079] - 提供了保护性过滤器的高速在线转移，和，

[0080] - 被施加到用于保护光敏材料如 TTI 和光致变色油墨的基材上，特别地，包括光致变色颜料的基材。

[0081] 迄今为止，本领域缺乏有效的用于保护基于光致变色活性（activity）的 TTI 的 UV-VIS 过滤器。

[0082] 相比于现有技术中所指明的，本发明允许更高数量的 UV 吸收剂，其可以被结合到过滤器组合物。这意味着 UV-VIS 过滤器可以提供极好的保护，即使当其非常薄时，使得通过热转移、喷墨及其他印刷方法印刷的过滤器更加实用。

[0083] 在基材的印刷方面，并且合适地在包装待监控的最终产品的时候，本发明有助于可靠且简单的光致变色时间和温度指示剂的容易的制造，所述光致变色时间和温度指示剂可以容易地被制造并且直接激励在基材上。基材可以是标签或包装材料，其可能包括塑料或其它聚合物、纸、卡纸、金属或玻璃。

[0084] 实施例

[0085] 实施例 1

[0086] 制备热转移组合物形式的光吸收层。

[0087]

组合物	湿重, 克	干重, 克	干%
S-NAUBA 5021, 巴西棕榈蜡	5	5	40
CGL 777MPA (70%, 在 PM 乙酸酯中)	7.1	5	40
甲苯	27.9	0	0
ELVAX 210 (30%, 在甲苯中)	8	2.4	20

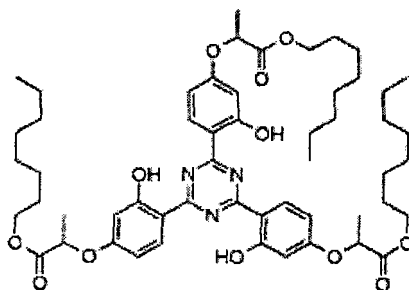
[0088] ELVAX 210 是乙烯-乙酸乙烯共聚物，从 E. I DuPont de Nemours 市售可得。

[0089] 混合以上这种组合物并且使用标准涂布配方和施加技术将其涂布到 PET 载体带状物上，然后通过热转移印刷到含有对 UV-VIS 辐射敏感的油墨的标签上。该组合物用于

PET 载体带状物上的单层结构或多层结构中。

[0090] CGL 777MPA 是 Ciba Specialty Chemicals 出售的三芳基-s-三嗪,其包括下式化合物

[0091]



[0092] 实施例 2

[0093] 实施例 1 的标签首先涂布以粘合促进层,并随后在其上印刷施加实施例 1 的组合物。

[0094] 实施例 3

[0095] 通过标准涂布配方技术制备以下组合物并且如以上实施例 1 或 2 所述的将其施加到 PET 载体带状物上并且进行印刷。

[0096]	湿%	干%
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	100
9	100	100
10	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
14	100	100
15	100	100
16	100	100
17	100	100
18	100	100
19	100	100
20	100	100
21	100	100
22	100	100
23	100	100
24	100	100
25	100	100
26	100	100
27	100	100
28	100	100
29	100	100
30	100	100
31	100	100
32	100	100
33	100	100
34	100	100
35	100	100
36	100	100
37	100	100
38	100	100
39	100	100
40	100	100
41	100	100
42	100	100
43	100	100
44	100	100
45	100	100
46	100	100
47	100	100
48	100	100
49	100	100
50	100	100
51	100	100
52	100	100
53	100	100
54	100	100
55	100	100
56	100	100
57	100	100
58	100	100
59	100	100
60	100	100
61	100	100
62	100	100
63	100	100
64	100	100
65	100	100
66	100	100
67	100	100
68	100	100
69	100	100
70	100	100
71	100	100
72	100	100
73	100	100
74	100	100
75	100	100
76	100	100
77	100	100
78	100	100
79	100	100
80	100	100
81	100	100
82	100	100
83	100	100
84	100	100
85	100	100
86	100	100
87	100	100
88	100	100
89	100	100
90	100	100
91	100	100
92	100	100
93	100	100
94	100	100
95	100	100
96	100	100
97	100	100
98	100	100
99	100	100
100	100	100

[0097]	TINUVIN 477DW(三芳基-s-三嗪 UVA)	50%	14.3% UVA
--------	-----------------------------	-----	-----------

[0098] (20%活性UV吸收剂,含发色团CGL

[0099]	777MPa, 1 : 1 封装在聚合物中且分散在	(10% UV 吸收剂,	14.3% 聚合物
[0100]	水中)	10% 聚合物, 30% 水)	

[0101]	GLASCOL44 (Ciba 出售的丙烯酸树脂)	10%	14.3%
--------	---------------------------	-----	-------

[0102]	MICHEMLUBE260 (包装薄膜材料, 含合	40%	57%
--------	---------------------------	-----	-----

[0103] 成聚合物和蜡)