

[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 02811730.1

[51] Int. Cl.

G03C 1/73 (2006.01)

B41M 5/30 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354750C

[22] 申请日 2002.6.4 [21] 申请号 02811730.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.12 [33] GB [31] 0114266.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006105 2002.6.4

[87] 国际公布 WO2002/101462 英 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.11

[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·赫尼根 J·P·泰勒

[56] 参考文献

US4343885A 1982.8.10

EP0600441A 1994.6.8

US5677107A 1997.10.14

EP0290750A 1988.11.17

EP0720053A 1996.7.3

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 郭广迅

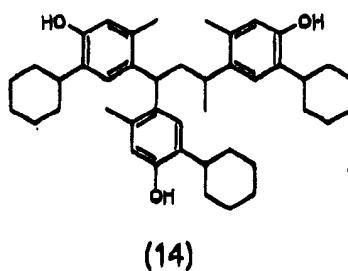
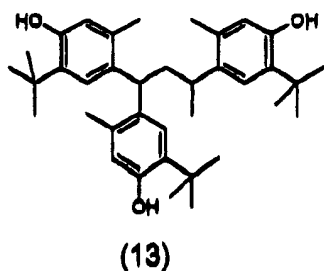
权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

激光标记方法

[57] 摘要

本发明涉及一种着色聚合材料的方法，其中用紫外光辐照含有以下组分的聚合材料：a) 潜酸，b) 成色剂，和 c) 任选的其它组分。



b) 成色剂, 该成色剂选自三苯基甲烷、内酯、苯并噁嗪、螺吡喃、茋烷或 2-苯并[c]呋喃酮; 和

c) 任选的作为其它组分的稳定剂、抗氧化剂或软化剂。

2、根据权利要求 1 的方法, 其中聚合材料含有 0.001-10 重量%的潜酸。

3、根据权利要求 1 的方法, 其中聚合材料含有 0.001-10 重量%的成色剂, 基于聚合材料的总重量计。

4、根据权利要求 1 的方法, 其中用具有 285-400nm 的紫外光的紫外激光辐照聚合材料。

激光标记方法

本申请涉及一种在用发射 UV 光的激光辐照来着色聚合材料的方法。

最近, 对于在各种商品表面上实时标记字母和符号例如标记者的姓名、产品名、生产日期、批号等, 激光标记系统由于其各种优点而得到广泛应用。但是, 现有的激光标记系统不能完美地满足使用者的要求, 所以需要改进这些系统的性能。

现在已经发现, 本发明的激光标记方法能获得优异的结果, 可以在各种材料上使用。

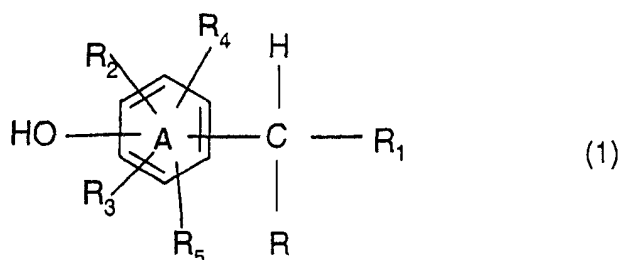
本发明涉及一种着色聚合材料的方法, 其中用紫外光辐照含有以下组分的聚合材料:

- a) 潜酸 (latent acid),
- b) 成色剂, 和
- c) 任选的其它组分。

如果激光发出紫外光, 则通常获得清晰的刻痕。清晰的刻痕表示聚合材料仅仅在已被紫外光辐照的那些区域着色。潜酸吸收了紫外光的能量, 并转变成相应的酸, 该酸进而与成色剂反应, 它本身转变成着色材料。

作为潜酸, 那些本身不是酸但含有可经辐照分裂的质子的化合物是适宜的。

优选的潜酸具有下式:



其中环 A 可以含有一个或多个杂原子和/或可以含有稠合环,

R_1 是氢; 烷基, 优选 C_1-C_{20} 烷基; 链烯基, 优选 C_2-C_{20} 链烯基; 芳基, 优选苯基或被 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代 1-3 次的苯基,

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢或官能取代基， R 代表 C_1 - C_6 烷基， $-Z_1-Q_1$ 或 $-Z_2-Q_2$ ，

其中 Z_1 是单键、S、NH 或 O， Q_1 是具有 5-9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环体系，其中在环体系中有至少 2 个、优选至少 3 个、更优选至少 4 个碳原子，优选 Q_1 代表吗啉、吡啶（它可以被 C_1 - C_4 烷基或羟基取代 1-3 次）、巯基苯并噁唑、巯基苯并噻唑，

和其中 Z_2 代表 C_1 - C_4 亚烷基，它可以被 C_1 - C_4 烷基或 Q_3 取代，其中 Q_3 代表可以被 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_5 - C_8 环烷基取代 1-3 次的苯基，和/或具有 5-9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环体系，其中在环体系中有至少 2 个、优选至少 3 个、更优选至少 4 个碳原子， Q_2 代表可以被 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_5 - C_8 环烷基取代 1-3 次的苯基，和/或具有 5-9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环体系，其中在环体系中有至少 2 个、优选至少 3 个、更优选至少 4 个碳原子，条件是在处于 R 的 α 位的碳原子上的氢原子可以通过辐照裂解。

合适的环 A 是例如苯基、萘基、吡啶基和喹啉基，其中苯基和吡啶基是特别优选的。

优选， Z_2 代表 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHMe}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHQ}_3$ ，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，和 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。

R_1 优选是氢或甲基。

官能取代基 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 是例如 C_1 - C_{20} 烷基，优选 C_1 - C_8 烷基，特别优选是 C_1 - C_6 烷基，尤其优选是 C_1 - C_4 烷基； C_5 - C_8 环烷基； C_2 - C_{20} 链烯基，优选 C_2 - C_6 链烯基； C_1 - C_6 烷氧基；羟基；卤素；硝基；氰基； $-\text{SO}_2\text{R}'$ ，其中 R' 是氢、烷基或金属阳离子，例如碱金属，例如钠或钾，或碱土金属阳离子，例如钙；或苯基，它可以被羟基和/或 $Z_{21}-\text{R}_7$ 取代 1-3 次，其中 Z_{21} 代表 C_1 - C_4 亚烷基，它可以被 C_1 - C_4 烷基取代，和 R_7 代表氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基，它可以被羟基、 C_1 - C_4 烷基和/或 $Z_{22}-\text{R}_8$ 取代 1-3 次，其中 Z_{22} 代表 C_1 - C_4 亚烷基，它可以被 C_1 - C_4 烷基取代，和 R_8 代表具有 5-9 个选自 C、S、O 和 N 的环原子的杂环体系，其中在环体系中有至少 2 个、优选至少 3 个、更优选至少 4 个碳原子，优选 R_8 代表

吗啉。在本发明的一个优选实施方案中， R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 优选各自独立地是氢、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_2 - C_{20} 链烯基或取代的苯基，其中羟基和 Z_{21} - R_7 是取代基。特别优选的式(1)化合物是其中 R_2 和 R_3 各自独立地是 C_1 - C_8 烷基且 R_4 和 R_5 各自独立地是氢的那些化合物。

卤素表示氟、氯、溴或碘，优选氯。

具有至少2个、优选至少3个、更优选至少4个碳原子的杂环残基或杂环体系表示例如任选取代的单环或双环杂环残基，例如吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代、苯并噻唑、1,2,4-三唑、咪唑、吡唑、四唑、噻唑啉-2-噻酮、咪唑啉-2-噻酮、N-甲基-咪唑啉酮-2-噻酮和5-(3-苯基-1,3,4-噻二唑-2(3H)-噻酮)、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、苯并𩇓唑啉-2-噻酮、2-苯并𩇓唑、巯基苯并𩇓唑、巯基苯并噻唑和喹啉基。

进一步优选的是 R_2 和 R_3 中的至少一个处于OH基团的邻位。

有机残基R和 R_1 可以彼此独立地是任何种类，条件是位于R的 α 位的碳原子上的氢可以通过辐照裂解。

R优选是经由氮、氧或硫原子与 CHR_1 -基团键接的杂环残基，或是未取代的或被例如羟基、 C_1 - C_6 烷氧基或未取代或取代的芳基（特别是苯基）所取代的 C_1 - C_6 烷基。对于芳基合适的取代基优选是上述取代基 R_2 至 R_5 。最优选的R是巯基苯并𩇓唑或巯基苯并噻唑的基团，或是未取代的或被未取代的苯基或带有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的 C_1 - C_4 烷基。

在式(1)的优选化合物中，残基- $CHRR_1$ 位于羟基的邻位或特别是位于羟基的对位。

C_1 - C_{20} 烷基表示例如甲基、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，优选 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，特别优选 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，尤其优选 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 环烷基表示环戊基、环己基、环庚基或环辛基，优选环己基。

C_2-C_{20} 链烯基表示例如乙烯基、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，优选 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 烷氧基表示例如甲氧基、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。

根据本发明优选的聚合材料含有式 (1) 的潜酸，其中

环 A 是苯基或吡啶基，

R_1 是氢，

R_2 和 R_3 各自独立地是 C_1-C_4 烷基，

R_4 和 R_5 各自是氢，和

R 是杂环残基，它经由氮、氧或硫原子与 CHR_1 -基团键接，或是取代或未取代的 C_1-C_6 烷基。

根据本发明优选的聚合材料含有式 (1) 的潜酸，其中

环 A 是苯基或吡啶基，

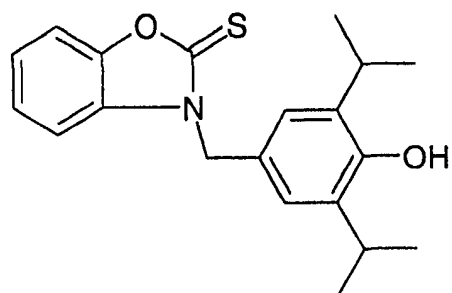
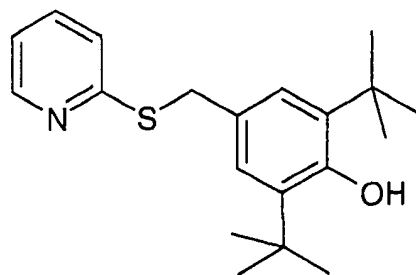
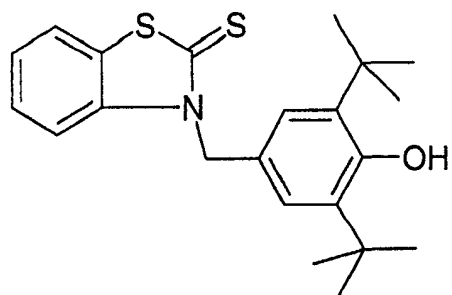
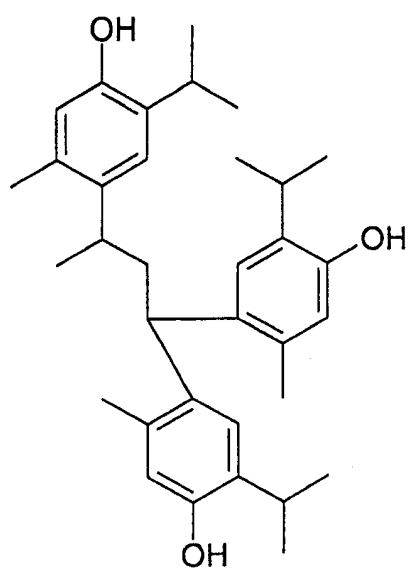
R_1 是氢，

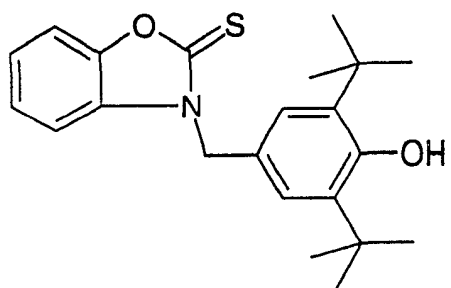
R_2 和 R_3 各自独立地是 C_1-C_4 烷基，

R_4 和 R_5 各自是氢，和

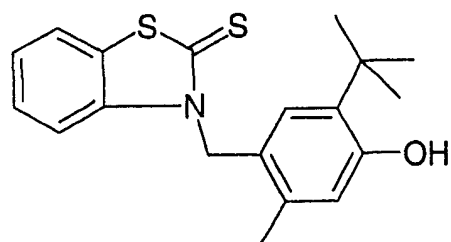
R 是杂环残基，它经由氮、氧或硫原子与 CHR_1 -基团键接，或是取代或未取代的 C_1-C_6 烷基。

特别优选的式 (1) 化合物是以下化合物：

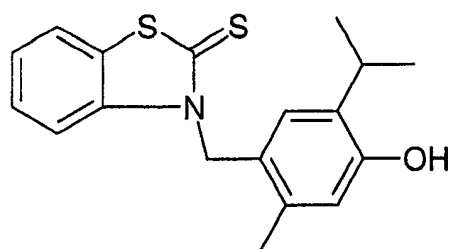




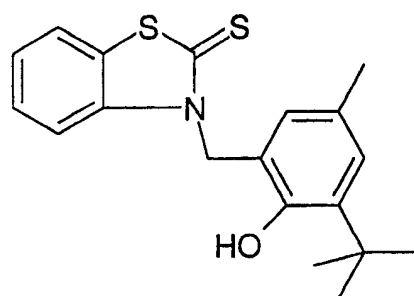
(6)



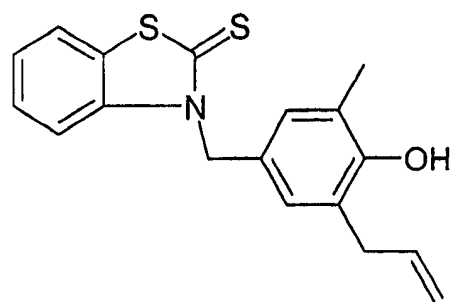
(7)



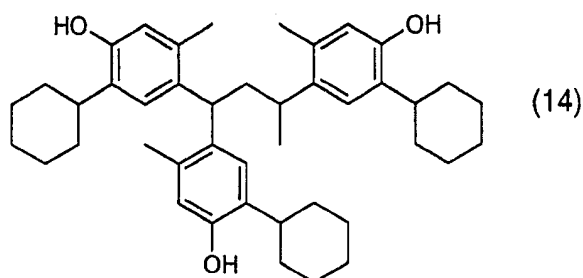
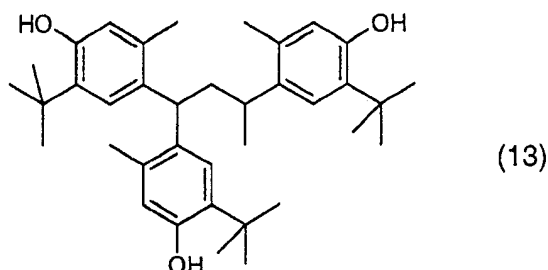
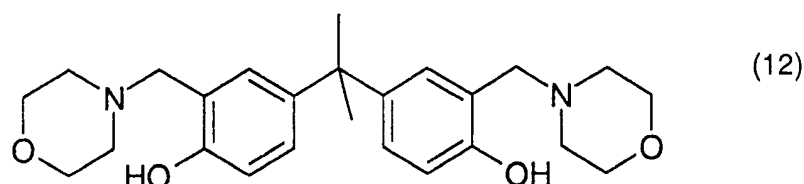
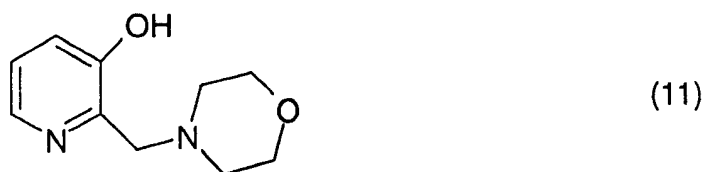
(8)



(9)



(10)



式(1)化合物是公知的,或可以按照本身公知的方法制备,例如根据GB2120243的化合物(2)和如EP-A-330613所述的化合物(7)和(8)。

可用于本发明的聚合材料优选是合成有机聚合材料,特别是常用于电子应用的材料。

具体地说,以下聚合物是优选的:

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,以及环烯烃的聚合物,例如环戊烯或降冰片烯,聚乙烯(任选可以是交联的),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)。

聚烯烃，即在上段中示例的单烯烃聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯，可以通过不同的方法制备，特别通过以下方法制备：

a) 自由基聚合（通常在高压高温下进行）。

b) 催化聚合，使用通常含有一种或多种元素周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属的催化剂。这些金属通常具有一个或多个的配体，通常是氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基化物、烯基化物和/或芳基化物，可以是 π -或 σ -共轭的。这些金属配合物可以是游离形式或固定在基底上，通常固定在活化的氯化镁、氯化钛 (III)、氧化铝或二氧化硅上。这些催化剂可以是可溶于或不溶于聚合介质。催化剂可以本身用于聚合反应中，或额外使用活化剂，通常是金属烷基化物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基羰烷，所述金属是元素周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的金属。活化剂可以方便地用其它酯、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)、茂金属或单点催化剂 (SSC)。

2、上述 (1) 中聚合物的混合物，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），以及不同种类的聚乙烯的混合物（例如 LDPE /HDPE）。

3、单烯烃和二烯烃彼此之间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) 和其与低密度聚乙烯 (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，如 COC）、乙烯/1-烯烃共聚物（其中 1-烯烃在位生成）、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/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐（离聚物），以及乙烯与丙烯和二烯（例如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯）的三元共聚物；这些共聚物彼此之间的混合物以及在与在 1) 中所述聚合物的混合物，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, 聚亚烷基/一氧化碳的交替或无规共聚物以及它们与其它聚合物(例如聚酰胺)的混合物。

4、烃树脂(例如 C_5-C_9), 包括其氢化改进形式(例如增粘剂), 以及聚亚烷基化物与淀粉的混合物。

1)-4)的均聚物和共聚物可以具有任何立体结构, 包括间规、等规、半等规或无规的; 其中无规聚合物是优选的。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、衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物, 芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体, 特别是对乙烯基甲苯, 乙基苯乙烯的所有异构体, 丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽, 以及它们的混合物。均聚物和共聚物可以具有任何立体结构, 包括间规、等规、半等规或无规的; 其中无规聚合物是优选的。立体嵌段聚合物也包括在内。

6a、包括上述乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物, 所述单体选自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸类衍生物, 以及它们的混合物, 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/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 高抗冲苯乙烯共聚物与其它聚合物的混合物, 其它聚合物例如是聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物; 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、衍生自6)中所述聚合物的氢化反应的氢化芳族聚合物, 特别包括通过氢化无规聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯(PCHE), 通常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

6c、衍生自6a)中所述聚合物的氢化反应的氢化芳族聚合物。

均聚物和共聚物可以具有任何立体结构, 包括间规、等规、半等规或无规的; 其中无规聚合物是优选的。立体嵌段聚合物也包括在内。

7、乙烯基芳族单体例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物, 例如在聚丁二烯上接枝苯乙烯, 在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯

腈共聚物上接枝苯乙烯；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）；在聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酸酐；在聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酰亚胺；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯；在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈；在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上接枝苯乙烯和丙烯腈；在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈；以及它们与在6)中所述共聚物的混合物，例如称为ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物混合物。

8、含有卤素的聚合物，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（卤代丁基橡胶）、氯化或磺基氯化的聚乙烯，乙烯和氯化乙烯的共聚物，表氯醇均聚物和共聚物，特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、以及它们的共聚物，例如氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物，氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9、衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，用丙烯酸丁酯冲击改性。

10、在9)中所述单体之间或与其它不饱和单体之间的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物，丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯共聚物，或丙烯腈/乙烯基卤化物共聚物，或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

11、衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，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、聚乙烯基丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺；以及它们与上述1)中烯烃的共聚物。

12、环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、或它们与二缩水甘油醚的共聚物。

13、聚缩醛，例如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的聚甲醛；被热塑性聚氨酯、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、聚氨酯，衍生自一方面羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯和另一方面脂族或芳族多异氰酸酯以及其前体。

16、衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应内酰胺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，来自间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸制备的聚酰胺，有或没有对映体作为改性剂，例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键接或接枝弹性体形成的嵌段共聚物；或上述聚酰胺与聚醚形成的共聚物，例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及在加工期间缩合的聚酰胺（RIM 聚酰胺体系）。

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、衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚-1,4-二羟基甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚苯二甲酸亚烷基酯（PAN）和聚羟基苯甲酸酯，以及衍生自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯，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、衍生自醛以及酚、脲和蜜胺的交联聚合物，例如酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和蜜胺/甲醛树脂。

23、干燥和非干燥的醇酸树脂。

24、衍生自饱和和不饱和二羧酸与多元醇和乙烯基化合物（作为交联剂）的共聚酯的不饱和聚酯树脂，以及其用含卤素改性剂改性的低可燃性的形式。

25、衍生自取代丙烯酸酯的可交联的丙烯酸树脂，例如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

26、醇酸树脂，聚酯树脂和丙烯酸酯树脂，用蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联。

27、衍生自脂族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物的交联的环氧树脂，例如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油醚产品，它通过常规硬化剂例如酸酐或胺交联，加入或不加入促进剂。

28、天然聚合物，例如纤维素、橡胶、明胶和它们的化学改性的类似衍生物，例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素，或纤维素醚，例如甲基纤维素；以及松香及其衍生物。

29、上述聚合物的共混物（聚合共混物），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。

特别优选的是由以下物质制成的有机聚合材料：SAN（由苯乙烯和丙烯腈得到的共聚物）、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（甘油改性 PET）、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）和相关的聚丙烯酸酯类、PS（聚苯乙烯）、ASA（由苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸酯得到的共聚物）、PA（聚酰胺）、ABS（由丙烯腈、苯乙烯、丁二烯得到的共聚物）、LLDPE（线型 LDPE）、LDPE（低密度聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯）和聚碳酸酯，最优选聚碳酸酯。聚合材料也可以是两种或多种不同聚合物的混合物。

成色化合物是例如三苯基甲烷、内酯、苯并噁嗪、螺吡喃或优选荧烷或 2-苯并[c]呋喃酮。

合适的成色剂包括但不限于：3-二丁基氨基-7-二苄基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基荧烷、3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2,4-二甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(4-正辛基氨基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(二苄基氨基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-7-叔丁基荧烷、3-二乙基氨基-7-羧乙

基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-苯并[a]荧烷、3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2,4-二甲基苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-氯-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷、3-二戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二戊基氨基-6-甲基-7-(4-2-氯苯胺基)荧烷、3-二戊基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二戊基氨基-7-(4-氯苯胺基)荧烷、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-哌啶子基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-对-对甲苯氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-四氢呋喃基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-丁基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-异丙基-N-3-戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-环己基氨基-6-氯荧烷、2-甲基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-甲氧基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-氯-3-甲基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-二乙基氨基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-苯基-6-甲基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-苄基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-甲基-6-对-(对-

-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基茱萸烷、3-二乙基氨基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基茱萸烷、3-二乙基氨基-6-对-(对-二丁基氨基苯基)氨基苯胺基茱萸烷、2,4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)苯胺基]茱萸烷、3,6,6'-三(二甲基氨基)螺[茱萸-9,3'-苯并[c]呋喃酮]、3,6,6'-三(二乙基氨基)螺[茱萸-9,3'-苯并[c]呋喃酮]、3,3-双(对-二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)乙烯基-4,5,6,7-四溴-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)乙烯基-4,5,6,7-四氯-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双[1,1-双(4-吡咯烷基苯基)-乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双[1-(4-甲氧基苯基)-1-(4-吡咯烷基苯基)-乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-环己基乙基氨基-2-甲氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮、2-苯基-4-(4-二乙基氨基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-甲基-7-二甲基氨基-3,1-苯并噁嗪和 2-苯基-4-(4-二乙基氨基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-8-甲基-7-二甲基氨基-3,1-苯并噁嗪的混合物,4,4'-[1-甲基亚乙基双(4,1-亚苯氧基-4,2-喹啉二基)]双[N,N-二乙基苯胺],二(N-甲基二苯基胺)-4-基-(N-丁基吡啶)-3-基-甲烷。

特别优选的是茱萸烷化合物,例如 3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-环己基乙基氨基-2-甲氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮、2-苯基-4-(4-二乙基氨基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-甲基-7-二甲基氨基-3,1-苯并噁嗪和 2-苯基-4-(4-二乙基氨基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-8-甲基-7-二甲基氨基-3,1-苯并噁嗪

的混合物、4, 4'-[1-甲基亚乙基]双(4, 1-亚苯氧基-4, 2-喹唑啉二基)]双[N, N-二乙基苯胺], 双(N-甲基二苯基胺)-4-基-(N-丁基吡唑)-3-基-甲烷, 3-甲基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-对-(对-二丁基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2, 4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)苯胺基]荧烷、3, 6, 6'-三(二甲基氨基)螺[芴-9, 3'-苯并[c]呋喃酮]、3, 6, 6'-三(二乙基氨基)螺[芴-9, 3'-苯并[c]呋喃酮]、3, 3-双(对-二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基-2-苯并[c]呋喃酮、3, 3-双(对-二甲基氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮、2-二乙基氨基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(N-甲酰基甲基氨基苯基)荧烷、2-甲基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-甲氧基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-四氢呋喃基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-丙基-氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-对-甲苯基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-7-叔丁基荧烷、3-二乙基氨基-7-羧乙基荧烷、3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷、3-二丁基氨基-7-二苄基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(4-正辛基氨基)荧烷。

所有上述成色化合物可以单独使用或作为与其它成色化合物的混合物使用。

聚合材料通常含有优选 0.001-10 重量%、最优选 0.01-5 重量%的潜酸。聚合材料可以含有两种或多种潜酸的混合物。

在聚合材料中, 成色化合物的量在约 0.001-10 重量%、最优选 0.01-5 重量%成色化合物的范围内, 以聚合材料的总重量计。聚合材料可以含有两种或多种成色化合物的混合物。

潜酸与成色化合物之间的比率例如在 0.1-10 份成色化合物/1 份潜酸的范围内。优选该重量比是约 0.1-1。

聚合材料、成色化合物和潜酸通常形成均匀混合物。但是，对于具体应用，可以使得组合物中的潜酸与颜色形成化合物富集在一部分聚合材料中，例如在表面区域中。

用于将成色化合物和潜酸引入聚合材料中的方法是一般公知的。这些方法例如是将这些组分溶解在溶剂中并蒸发除去溶剂。另一种可能性是将聚合材料与成色化合物和潜酸一起熔融，得到均匀的混合物或完全捏合聚合材料、成色化合物和潜酸的混合物。

在本发明的另一个实施方案中，潜酸(1)优选通过本领域公知的方法接枝在聚合材料上。例如，潜酸(1)转化成单体，即通过引入可聚合的官能团，或使用潜酸基团官能化的单体。这允许在现有聚合材料上进行接枝聚合，或在聚合材料的加工期间进行共聚反应。

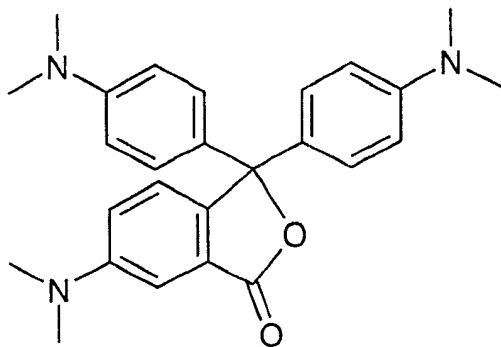
聚合材料可以含有其它组分，例如稳定剂、抗氧化剂、软化剂等，如常用于聚合材料的那些。

为了将潜酸转化成酸，对聚合材料进行辐照。在本申请中，辐照特别是指通过紫外光和特别是通过紫外激光辐照。所用的激光是商业可获得的。紫外光的波长优选在 285-400nm 的范围内，更优选在 285-370nm 的范围内。辐照的时间取决于各组分和 UV 源的类型，可以容易地通过简单的实验来确定。

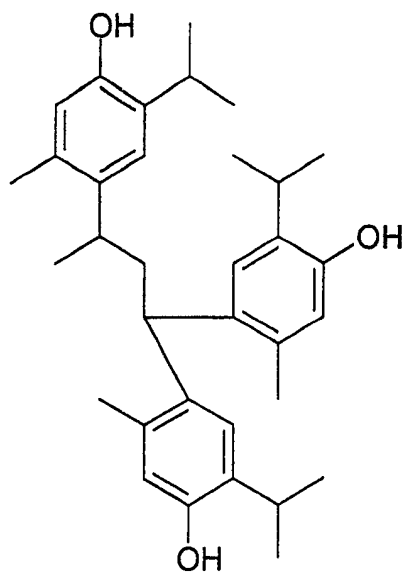
以下非限定性实施例更详细地说明本发明。份数和百分比是按重量计，除非另有说明。

实施例

实施例 1：聚碳酸酯膜如下制备：将聚碳酸酯与 1 重量%的下式成色剂



和 1 重量%的下式的潜酸一起溶解在四氢呋喃中，



然后过夜蒸发溶剂。如此获得的聚碳酸酯膜用紫外激光在 355nm 辐照，得到在辐照区域的蓝色标记。没有观察到背景着色，蓝色标记的耐光性良好。

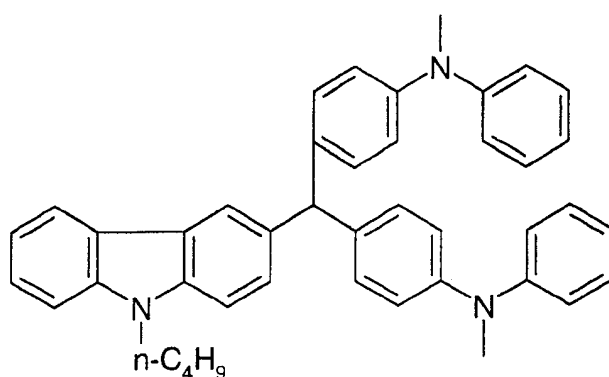
实施例 2-8：重复实施例 1，但是使用 1%的下式成色剂，得到给定色调的标记，具有良好的耐光性。没有观察到背景着色。

实施例

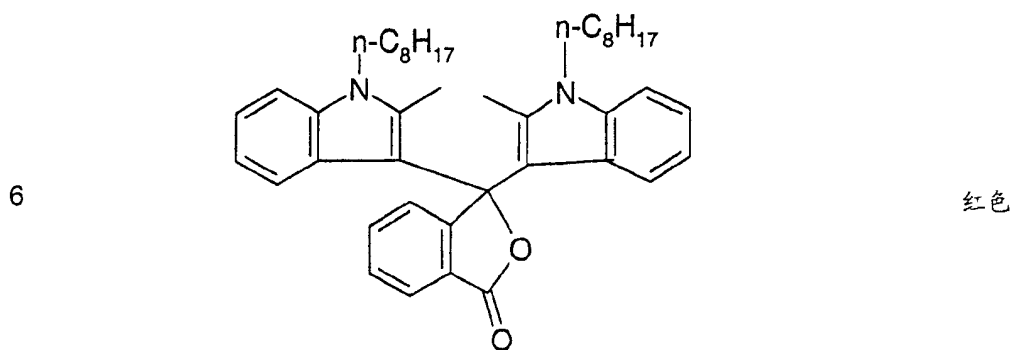
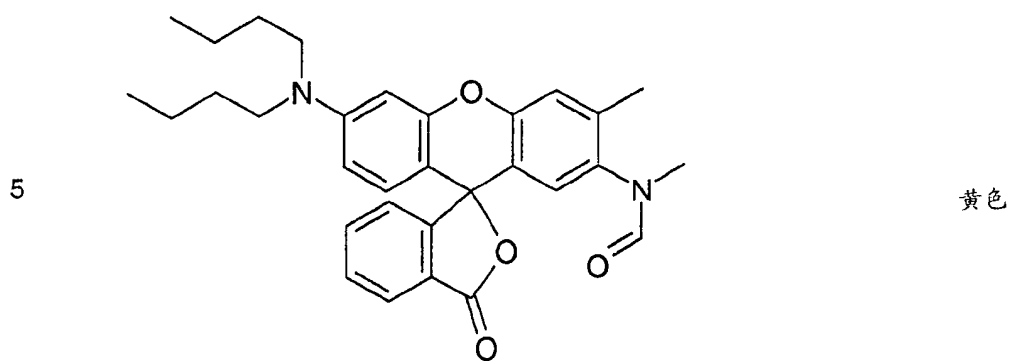
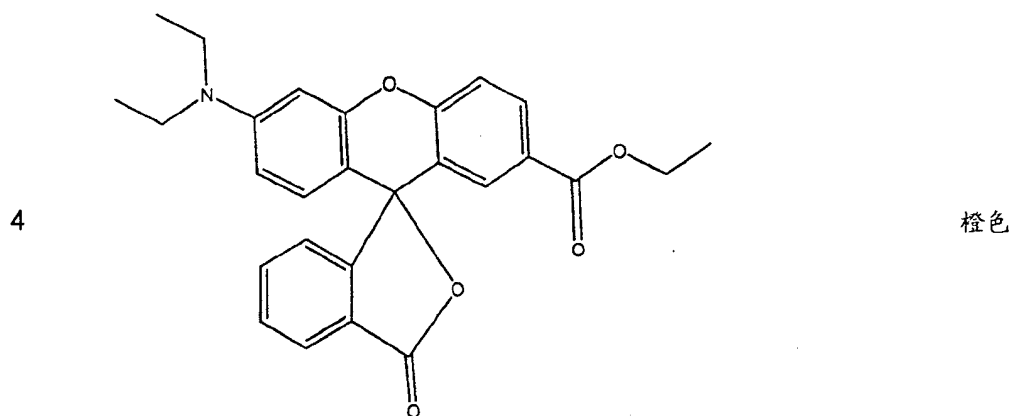
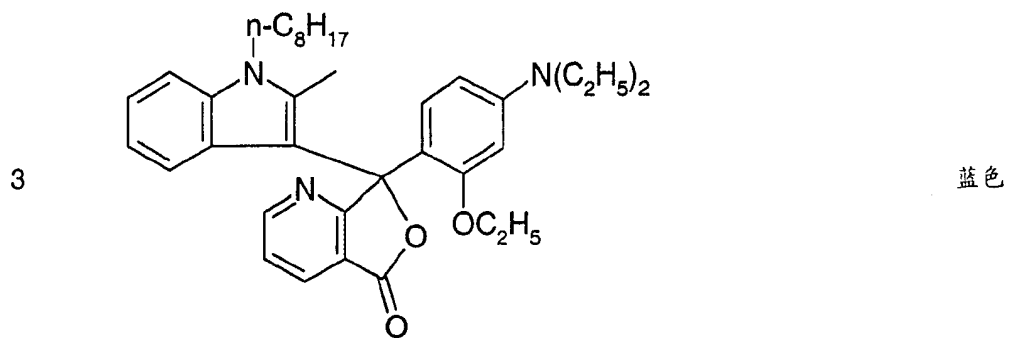
成色剂

色调

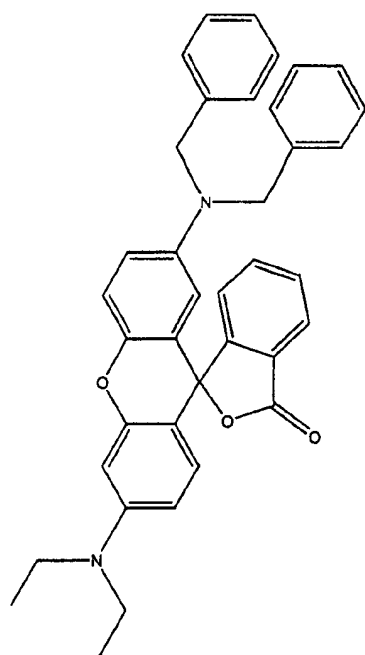
2



蓝色

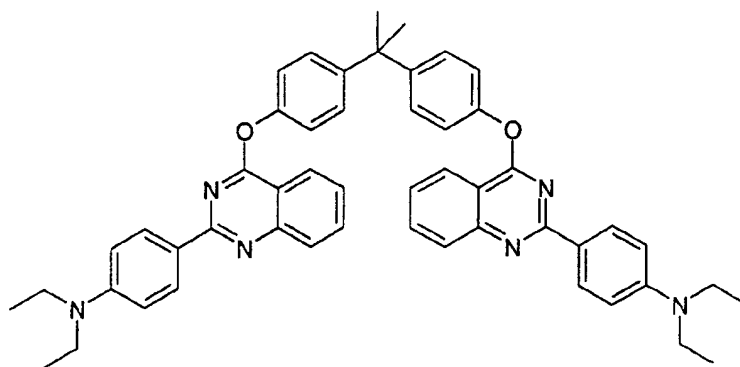


7



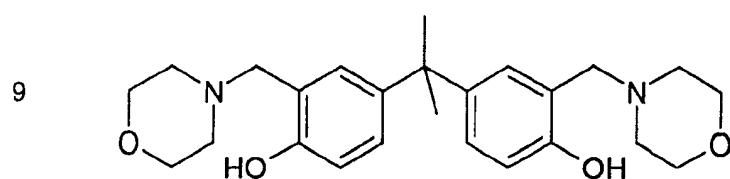
粉色

8

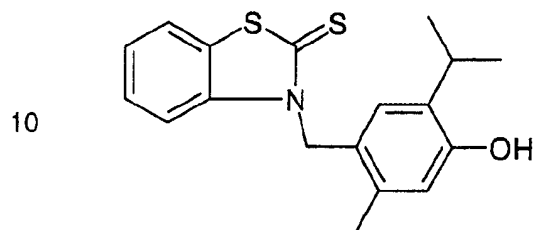


黄色

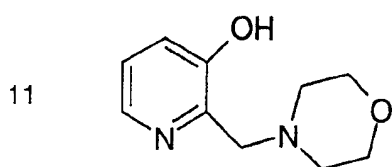
实施例 9-12: 重复实施例 1, 但是使用 1%的下式潜酸, 得到给定色调的标记, 其具有良好的耐光性。没有观察到背景着色。



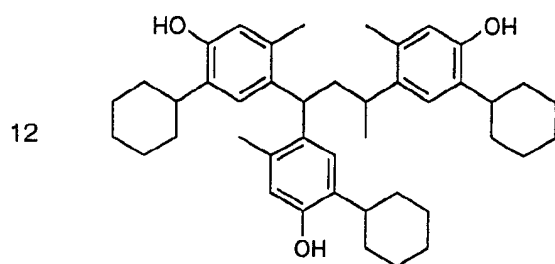
蓝色



蓝色



蓝色



实施例 13-20

将成色剂和潜酸引入熔体形式的聚碳酸酯基体 (matrix) 中, 然后挤出并注塑成基本无色的瓷花金属板 (playue)。当用在 355nm 操作的紫外激光成像时, 观察到具有给定色调的清晰标记, 具有良好的耐光性。没有观察到背景着色。

实施例	成色剂 (%)	潜酸 (%)	标记
13	1 (0.1)	12 (0.1)	深蓝色标记
14	1 (0.01)	12 (0.01)	浅蓝色标记
15	1 (0.001)	12 (0.001)	非常浅蓝色标记
16	1 (1)	2 (2)	深蓝色标记
17	1 (2)	2 (1)	蓝色标记
18	1 (0.5) + 2 (0.5)	2 (1)	深灰蓝色标记
19	5 (1)	2 (1)	深橙棕色标记
20	4 (1)	2 (1)	深橙棕色标记

对于实施例 13-20, 可以形成单一脉冲的标记, 文字和块状图象。

实施例 21-24

通过熔融加工将成色剂 (1) 和潜酸 (12) 引入给定的基体中, 然后进一步通过常规方法加工得到以下基质。当用在 355nm 操作的紫外激光成像时, 观察到具有给定色调的清晰标记, 具有良好的耐光性。没有观察到背景着色。

实施例	基质	成色剂 (1) (%)	潜酸 (12) (%)	标记
21	LDPE 瓷花金属板	0.1	0.1	深蓝色图象
22	PP 瓷花金属板	0.1	0.1	深蓝色图象
23	PET 流延薄膜	0.1	0.1	蓝色图象
24	LLDPE 吹塑膜	0.1	0.1	深蓝色图象