



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103222000 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号	201180053775. X	C09B 69/06 (2006. 01)
(22) 申请日	2011. 11. 04	C09B 11/00 (2006. 01)
(30) 优先权数据		C09B 17/00 (2006. 01)
	10190324. 3 2010. 11. 08 EP	C09B 19/00 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		C09B 21/00 (2006. 01)
	2013. 05. 08	C09B 23/00 (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		C09B 23/04 (2006. 01)
	PCT/EP2011/069389 2011. 11. 04	C09B 23/06 (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据		C09B 23/08 (2006. 01)
	W02012/062655 DE 2012. 05. 18	C09B 23/10 (2006. 01)
(71) 申请人	拜耳知识产权有限责任公司	C09B 23/14 (2006. 01)
地址	德国蒙海姆	C09B 55/00 (2006. 01)
(72) 发明人	H. 贝内特 T. 罗勒 F-K. 布鲁德	C09B 57/00 (2006. 01)
	T. 费克 M-S. 魏泽 D. 赫内尔	
(74) 专利代理机构	中国专利代理(香港)有限公司	
	司 72001	
代理人	石克虎 林森	
(51) Int. Cl.		
	G11B 7/245 (2006. 01)	

权利要求书3页 说明书97页 附图5页

(54) 发明名称

用于制备具有高度交联基质聚合物的全息介质的光聚合物制剂

(57) 摘要

本发明涉及一种光聚合物制剂,包括多元醇组分、多异氰酸酯组分、书写单体和含有共引发剂和通式 F^+An^- 的染料的光引发剂,其中 F^+ 表示阳离子染料和 An^- 表示阴离子,其中通式 F^+An^- 的染料具有 $\leq 5\%$ 的吸水性。本发明进一步涉及全息介质,特别是薄膜形式的全息介质,包括一种根据本发明的光聚合物制剂,涉及这种介质用于记录全息图的用途,以及涉及可用于根据本发明的光聚合物制剂中的特殊染料。

1. 光聚合物制剂,包括多元醇组分、多异氰酸酯组分、书写单体和含有共引发剂和下式的染料的光引发剂



其中

F^+ 表示阳离子染料,和

An^- 表示阴离子,

其特征在于通式 F^+An^- 的染料具有 $\leq 5\%$ 的吸水性。

2. 根据权利要求 1 的光聚合物制剂,其特征在于所述染料具有 $\leq 3\%$ 和更优选 $\leq 2\%$ 的吸水性。

3. 根据权利要求 1 和 2 之一的光聚合物制剂,其特征在于所述阴离子 An^- 具有在 1-30, 优选 1-12, 更优选 1-6.5 和甚至更优选 1-4 范围的 $AClogP$ 。

4. 根据权利要求 1-3 之一的光聚合物制剂,其特征在于所述阴离子 An^- 具有 $>150\text{ g/mol}$ 和更优选 $>250\text{ g/mol}$ 的摩尔质量。

5. 根据权利要求 1-4 之一的光聚合物制剂,其特征在于所述阴离子 An^- 包括至少一个磷、硼或硫原子,优选至少一个硼或硫原子和更优选至少一个硫原子,特别是在 SO_3 基团中的硫原子。

6. 根据权利要求 1-5 之一的光聚合物制剂,其特征在于所述阴离子 An^- 具有至少一个的线性或支化的脂族基团和优选地线性或支化的脂族 C_8-C_{16} 基团,或当其具有一个以上线性或支化的脂族基团时,它们一起具有 8-36 个碳原子。

7. 根据权利要求 1-6 之一的光聚合物制剂,其特征在于所述阴离子 An^- 选自组 C_8-C_{25} - 烷烃磺酸盐,优选 $C_{13}-C_{25}$ - 烷烃磺酸盐、 C_3-C_{18} - 全氟烷烃磺酸盐,优选 C_4-C_{18} - 全氟烷烃磺酸盐、 C_9-C_{25} - 链烷酸盐, C_9-C_{25} - 链烯酸盐, C_8-C_{25} - 烷基硫酸盐,优选 $C_{13}-C_{25}$ - 烷基硫酸盐, C_8-C_{25} - 链烯基硫酸盐,优选 $C_{13}-C_{25}$ - 链烯基硫酸盐、 C_3-C_{18} - 全氟烷基硫酸盐,优选 C_4-C_{18} - 全氟烷基硫酸盐、基于 4 或更多当量环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的聚醚硫酸盐、双- C_4-C_{25} - 烷基、 C_5-C_7 - 环烷基、 C_3-C_8 - 链烯基或 C_7-C_{11} - 芳烷基磺基琥珀酸盐、被 8 或更多个氟原子取代的双- C_2-C_{10} - 烷基磺基琥珀酸盐、 C_8-C_{25} - 烷基磺基乙酸盐、被至少一个选自卤素、 C_4-C_{25} - 烷基、全氟- C_1-C_8 - 烷基和 / 或 C_1-C_{12} - 烷氧基羰基的基团取代的苯磺酸盐、任选地被硝基-, 氰基-, 羟基-, C_1-C_{25} - 烷基-, C_1-C_{12} - 烷氧基-, 氨基-, C_1-C_{12} - 烷氧基羰基- 或氯取代的萘- 或联苯磺酸盐、任选地被硝基-, 氰基-, 羟基-, C_1-C_{25} - 烷基-, C_1-C_{12} - 烷氧基-, C_1-C_{12} - 烷氧基羰基- 或氯取代的苯-, 萘- 或联苯二磺酸盐、被二硝基、 C_6-C_{25} - 烷基-, C_4-C_{12} - 烷氧基羰基-, 苯甲酰基-, 氯苯甲酰基- 或甲苯酰基取代的苯甲酸盐、萘二甲酸的阴离子、二苯基醚二磺酸盐、脂族 C_1-C_8 - 醇或甘油的磺化或硫酸化、任选地至少单不饱和的 C_8-C_{25} - 脂肪酸酯、双(磺基- C_2-C_6 - 烷基) C_3-C_{12} - 烷烃二甲酸酯、双(磺基- C_2-C_6 - 烷基) 衣康酸酯、(磺基- C_2-C_6 - 烷基) C_6-C_{18} - 烷烃甲酸酯、(磺基- C_2-C_6 - 烷基) 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、任选地被最多 12 个卤素基团取代的三儿茶酚磷酸酯、来自四苯基硼酸盐、氰基三苯基硼酸盐、四苯氧基硼酸盐、 C_4-C_{12} - 烷基三苯基硼酸盐的阴离子,它们中的苯基或苯氧基基团可以是被卤素、 C_1-C_4 - 烷基和 / 或 C_1-C_4 - 烷氧基取代的、 C_4-C_{12} - 烷基三萘基硼酸盐、四- C_1-C_{20} - 烷氧基硼酸盐、7, 8- 或 7, 9- 二卡巴尼多十一硼酸盐 (1-) 或 (2-), 它们任选地在 B 和 / 或 C 原子上带有一个或两个 C_1-C_{12} - 烷基或苯基取代基, 十二氢二卡巴十硼酸

盐 (2-) 或 B-C₁-C₁₂- 烷基 -C- 苯基十二氢二卡巴十硼酸盐 (1-), 其中 An⁻ 在多价阴离子诸如萘二磺酸盐情况下表示该阴离子的等同物, 和其中烷烃和烷基可以是支化的和 / 或可以被卤素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的。

8. 根据权利要求 1-7 之一的光聚合物制剂, 其特征在于所述阴离子 An⁻ 选自组仲 -C₁₁-C₁₈- 烷烃磺酸盐、C₁₃-C₂₅- 烷基硫酸盐、支化的 C₈-C₂₅- 烷基硫酸盐、任选地支化的双 -C₆-C₂₅- 烷基磺基琥珀酸盐、仲或叔 C₄-C₂₅- 烷基苯磺酸盐、脂族 C₁-C₈- 醇或甘油的磺化或硫酸化、任选地单或多不饱和的 C₈-C₂₅- 脂肪酸酯、双 (磺基 -C₂-C₆- 烷基) C₃-C₁₂- 烷烃二甲酸酯、(磺基 -C₂-C₆- 烷基) C₆-C₁₈- 烷烃甲酸酯、被最多 12 个卤素基团取代的三儿茶酚磷酸酯、氰基三苯基硼酸盐、四苯氧基硼酸盐。

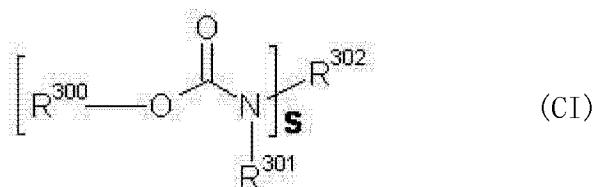
9. 根据权利要求 1-8 之一的光聚合物制剂, 其特征在于所述阳离子染料 F⁺ 选自吡啶、口占吨、噻吨、吩嗪、吩噻嗪、吩噻酮、三(杂)芳基甲烷, 特别是二氨基和三氨基(杂)芳基甲烷、一-、二和三次甲基花青、半花青、外阳离子部花青、外阳离子 neutro 花青、零次甲基, 特别是萘内酰胺和链霉花青染料。

10. 根据权利要求 1-9 之一的光聚合物制剂, 其特征在于所述多异氰酸酯组分是脂族多异氰酸酯或具有伯 NCO 基团的预聚物。

11. 根据权利要求 1-10 之一的光聚合物制剂, 其特征在于所述多元醇组分是具有伯 OH 官能度的二官能的聚醚、聚酯或聚醚-聚酯嵌段共聚酯。

12. 根据权利要求 1-11 之一的光聚合物制剂, 其特征在于所述书写单体包括至少一种单官能的和多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

13. 根据权利要求 1-12 之一的光聚合物制剂, 其特征在于另外包括增塑剂, 优选符合通式 (CI) 的增塑剂,



其中 s 为 ≥ 1 和 ≤ 8 , R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰² 彼此独立地为氢、线性、支化、环状或杂环的未取代或任选地也被杂原子取代的有机基团, 其中优选地 R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰² 中至少一个是被至少一个氟原子取代的, 更优选地 R³⁰⁰ 是具有至少一个氟原子的有机基团。

14. 全息介质, 特别是薄膜形式, 包含根据权利要求 1-13 之一的光聚合物制剂。

15. 根据权利要求 14 的全息介质的用途, 用于记录同轴、离轴、全孔径转移、白光透射、丹尼苏克、离轴反射或边缘照明全息图以及全息立体图, 特别是用于制备光学元件、图像或图像演示。

16. 下式的染料



其中 F⁺ 表示阳离子染料, 和

An⁻ 表示阴离子,

其特征在于所述阴离子 An⁻ 选自仲烷基苯磺酸盐、仲和支化烷基硫酸盐、正烷基硫酸盐、仲烷基磺酸盐、磺基琥珀酸盐、三儿茶酚三磷酸盐、酯硫酸盐和酯磺酸盐。

17. 根据权利要求 16 的染料, 其特征在于所述阳离子染料 F⁺ 选自吡啶、口占吨、噻吨、

吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三(杂)芳基甲烷,特别是二氨基和三氨基(杂)芳基甲烷、一-、二和三次甲基花青、半花青、外阳离子部花青、外阳离子 neutro 花青、零次甲基,特别是蔡内酰胺和链霉花青染料。

用于制备具有高度交联基质聚合物的全息介质的光聚合物 制剂

[0001] 本发明涉及一种光聚合物制剂,包括多元醇组分、多异氰酸酯组分、书写单体和含有共引发剂和通式 F^+An^- 的染料的光引发剂,其中 F^+ 表示阳离子染料和 An^- 表示阴离子。本发明进一步涉及全息介质,特别是薄膜形式的全息介质,包括一种根据本发明的光聚合物制剂,涉及这种介质用于记录全息图的用途,以及涉及可用于根据本发明的光聚合物制剂中的特殊染料。

[0002] 一开始提到的类型的光聚合物制剂是现有技术中已知的。例如,WO 2008/125229 A1 描述了包括多元醇组分、多异氰酸酯组分、丙烯酸酯基书写单体和含有共引发剂和染料的光引发剂的光聚合物制剂。在固化状态下,书写单体和光引发剂以空间各向同性分布嵌在由多元醇和多异氰酸酯组分形成的聚氨酯基质中。

[0003] 关于光聚合物制剂的使用,由光聚合物中的全息曝光产生的折射率调制 Δn 起到决定性作用。在全息曝光过程中,通过例如高折射丙烯酸酯在干扰场中的高强度位置的局部光聚合将信号光束和参考光束(在最简单的情况下,属于两个平面波)的干扰场绘制到折射率光栅中。光聚合物(全息图)中的折射率光栅含有信号光束的所有信息。通过仅用参考光束照射全息图,可随后重构信号。相对于入射参考光的强度,由此重构的信号强度在下文中被称作衍射效率,DE。

[0004] 在由两个平面波的叠加形成的全息图的最简单情况下,DE 是重构时衍射的光的强度与入射参考光和衍射光的强度总和的商。DE 越高,全息图在使信号以固定亮度可见所需的参考光的光量方面越有效。

[0005] 在用例如白光照射全息图时,有助于全息图重构的光谱区的宽度同样仅依赖于层厚度 d 。具有的关系式是: d 越小,各自的接受宽度越大。因此如果想要制造明亮易见的全息图,高 Δn 和小厚度 d 是合意的,特别使 DE 尽可能大。这意味着 Δn 越高,在不损失 DE 的情况下设置明亮全息图的层厚度 d 时实现的自由空间越大。因此,在光聚合物制剂的优化时 Δn 的优化具有非常重要的意义(P. Hariharan, Optical Holography, 第 2 版, Cambridge University Press, 1996)。

[0006] 为了能够实现全息图中尽可能高的 Δn 和 DE,原则上应该如此选择光聚合物制剂的基质聚合物和书写单体,以使它们在其折射率上差别尽可能大。一种可行的实现方法是使用具有尽可能低的折射率的基质聚合物和具有尽可能高的折射率的书写单体。合适的低折射率的基质聚合物例如是可通过多元醇组分与多异氰酸酯组分反应获得的聚氨酯。

[0007] 然而,除了高 DE 和 Δn 值外,对于由光聚合物制剂制成的全息介质还具有的重要意义是基质聚合物在最终介质中是高度交联的。当交联度太低时,介质会缺少足够的稳定性。这样的后果是显著降低了刻写在介质中的全息图的质量。在最糟糕的情况下,结果会是全息图甚至可能被破坏。

[0008] 此外特别是对于从光聚合物制剂大规模工业制备全息介质非常重要,基质聚合物要快速交联。在这里直到达到抗粘连性(Blockfestigkeit)的短的固化时间是非常重要的,因为该参数决定加工速度和 / 或固化段需要的长度。

[0009] 然而,已经确定的是从已知光聚合物制剂形成的介质经常是缺少足够的交联。另外,在许多情况下,达到甚至刚刚足够的交联密度要求长的固化时间。这意味着由已知的光聚合物制剂获得的介质可能具有质量问题和延长的固化时间带来大型工业制造中显著的成本和不便。

[0010] 因此,通过本发明所解决的问题是提供开头所述类型的光聚合物制剂,从这种制剂可以快速地和以低的成本和不便获得用于明亮全息图的稳定全息介质。

[0011] 这一问题通过根据本发明的光聚合物制剂通过以下方式得到了解决,即染料具有 $\leq 5\%$ 的吸水性。

[0012] 吸水性是从式 (F-1) 明显的

$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\% \quad (F-1),$$

其中 m_f 是水饱和后的染料质量, m_t 是干燥的染料质量。 m_t 通过将特别数量的染料例如在升高的温度下在真空中干燥到质量恒定确定的。 m_f 通过将特定数量的染料置于一定湿度的空气中至恒定重量确定的。

[0013] 令人意外的是,发现快速固化的全息介质可以从含有其吸水性为 $\leq 5\%$ 的通式 F^+An^- 的染料的光聚合物制剂获得。该介质展现出基质聚合物的快速和高度交联并使明亮全息图可以在其中曝光。

[0014] 在本发明的第一优选实施方案中,所述染料具有 $\leq 3\%$ 和优选 $\leq 2\%$ 的吸水性。非常特别优选的是染料仅仅吸收痕量的水或根本不吸水。

[0015] 通式 F^+ 的阳离子染料在本发明上下文中是指例如被 H. Berneth 在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008 中描述的染料。

[0016] 通式 F^+ 的阳离子染料优选地理解为是以下类别的阳离子染料:

吡啶染料、口占吨染料、噻吨染料、吩嗪染料、吩噻嗪染料、吩噻嗪染料、三(杂)芳基甲烷染料,特别是二氨基和三氨基(杂)芳基甲烷染料、单-、二-和三次甲基花青染料、半花青染料、外阳离子部花青染料、外阳离子 neutro 花青染料、零次甲基染料 (nullmethine dye),特别是蔡内酰胺染料、链霉花青染料。这种类型的染料例如被 H. Berneth 描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008 中, H. Berneth 在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes 和 Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008 中, T. Gessner, U. Mayer 在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane 和 Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000 中。

[0017] 还优选的是染料的阴离子具有在 1-30, 优选 1-12, 更优选 1-6.5 和甚至更优选 1-4 范围的 AClogP。

[0018] AClogP 按照 J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org> 中所述进行计算。

[0019] 在本发明进一步优选的实施方案中,阴离子 An^- 具有 >150 g/mol 和更优选 > 250 g/mol 的摩尔质量。

[0020] 通式 An^- 的阴离子可以包括至少一个磷、硼或硫原子,优选至少一个硼或硫原子和更优选至少一个硫原子,特别是在 SO_3 基团的硫原子。

[0021] 同样优选的是阴离子 An^- 具有一个或一个以上的线性或支化的脂族基团和优选一个线性或支化的脂族 C_8-C_{18} 基团。如果所述阴离子含有一个以上的线性或支化的脂族基团，它们一起含有 8-36 个和优选 8-24 个碳原子。该脂族基团可以带有取代基诸如氟、甲氧基或乙氧基。

[0022] 因此，通式 An^- 的极其优选的阴离子具有 >250 g/mol 的摩尔质量和含有 SO_3^- 基团以及至少一个具有 8 个或更多个碳原子的烷基并具有在 1-6.5 范围的 $AClogP$ 。

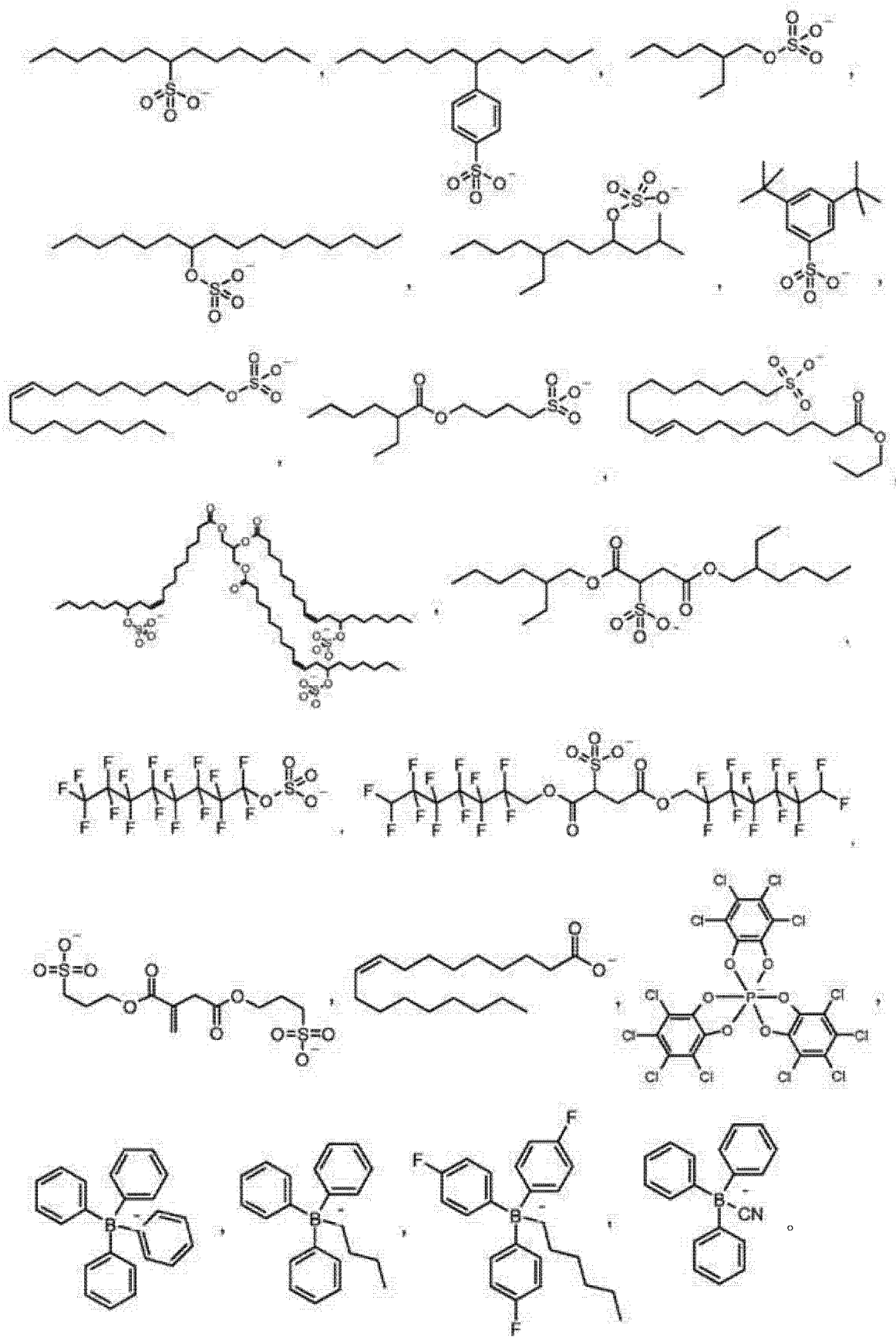
[0023] 根据本发明的通式 An^- 阴离子特别还包括：

C_8-C_{25} -烷烃磺酸盐，优选 $C_{13}-C_{25}$ -烷烃磺酸盐、 C_3-C_{18} -全氟烷烃磺酸盐，优选 C_4-C_{18} -全氟烷烃磺酸盐、 C_9-C_{25} -链烷酸盐， C_9-C_{25} -链烯酸盐， C_8-C_{25} -烷基硫酸盐，优选 $C_{13}-C_{25}$ -烷基硫酸盐， C_8-C_{25} -链烯基硫酸盐，优选 $C_{13}-C_{25}$ -链烯基硫酸盐、 C_3-C_{18} -全氟烷基硫酸盐，优选 C_4-C_{18} -全氟烷基硫酸盐、基于 4 或更多当量环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的聚醚硫酸盐、双- C_4-C_{25} -烷基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_3-C_8 -链烯基或 C_7-C_{11} -芳烷基磺基琥珀酸盐、被 8 个或更多个氟原子取代的双- C_2-C_{10} -烷基磺基琥珀酸盐、 C_8-C_{25} -烷基磺基乙酸盐、被选自卤素、 C_4-C_{25} -烷基、全氟- C_1-C_8 -烷基和 / 或 C_1-C_{12} -烷氧基羰基的至少一个基团取代的苯磺酸盐、任选地硝基-、氰基-、羟基-、 C_1-C_{25} -烷基-、 C_1-C_{12} -烷氧基-、氨基-、 C_1-C_{12} -烷氧基羰基-或氯取代的萘-或联苯磺酸盐、任选地硝基-、氰基-、羟基-、 C_1-C_{25} -烷基-、 C_1-C_{12} -烷氧基-、 C_1-C_{12} -烷氧基羰基-或氯取代的苯-、萘-或联苯二磺酸盐、二硝基、 C_6-C_{25} -烷基-、 C_4-C_{12} -烷氧基羰基-、苯甲酰基-、氯苯甲酰基-或甲苯酰基取代的苯甲酸盐、萘二羧酸的阴离子、二苯基醚二磺酸盐、脂族 C_1-C_8 -醇或甘油的磺化或硫酸化的、任选地单或多不饱和的 C_8-C_{25} -脂肪酸酯、双(磺基- C_2-C_6 -烷基)- C_3-C_{12} -烷烃二羧酸酯、双(磺基- C_2-C_6 -烷基)-衣康酸酯、(磺基- C_2-C_6 -烷基)- C_6-C_{18} -烷烃羧酸酯、(磺基- C_2-C_6 -烷基)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、任选地被最多 12 个卤素基团取代的三儿茶酚磷酸酯、来自四苯基硼酸盐、氰基三苯基硼酸盐、四苯氧基硼酸盐、 C_4-C_{12} -烷基三苯基硼酸盐的阴离子，其中的苯基或苯氧基基团可以是被卤素、 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_1-C_4 -烷氧基取代的、 C_4-C_{12} -烷基三萘基硼酸盐、四- C_1-C_{20} -烷氧基硼酸盐、7, 8-或 7, 9-二卡巴尼多十一硼酸盐(dicarbanidoundecaborate)(1-) 或 (2-)，它们任选地在 B 和 / 或 C 原子上带有一个或两个 C_1-C_{12} -烷基或苯基取代基、十二氢二卡巴十硼酸盐(dodecahydrodicarbadodecaborate)(2-) 或 B- C_1-C_{12} -烷基-C-苯基十二氢二卡巴十硼酸盐(1-)，其中 An^- 在多价阴离子例如萘二磺酸盐中表示该阴离子的一个等同物，和其中所述烷烃和烷基可以是支化的和 / 或可以是被卤素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基羰基或乙氧基羰基取代的。

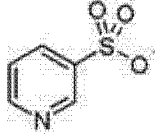
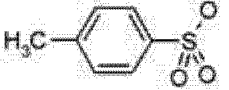
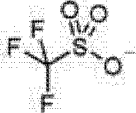
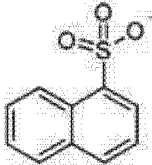
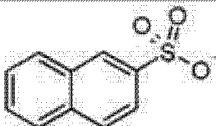
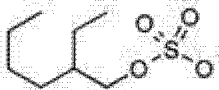
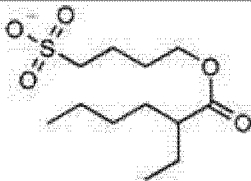
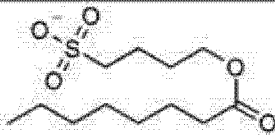
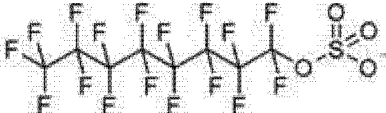
[0024] 特别优选：

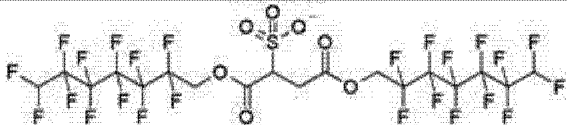
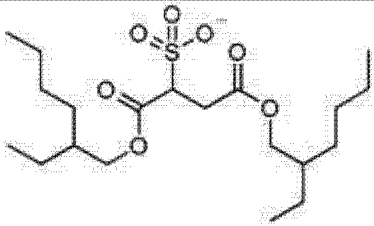
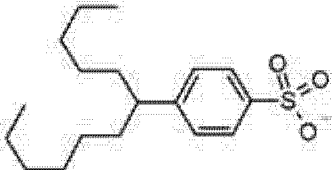
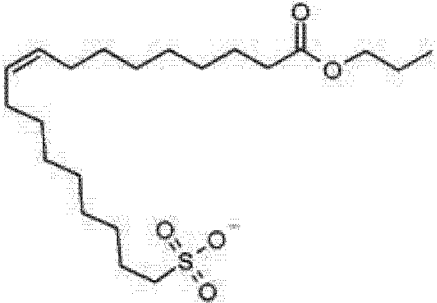
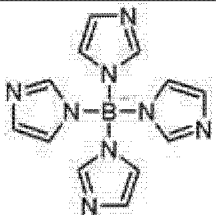
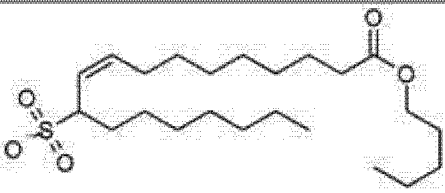
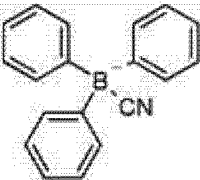
仲- $C_{11}-C_{18}$ -烷烃磺酸盐、 $C_{13}-C_{25}$ -烷基硫酸盐、支化的 C_8-C_{25} -烷基硫酸盐、任选地支化的双- C_6-C_{25} -烷基磺基琥珀酸盐、仲或叔 C_4-C_{25} -烷基苯磺酸盐、脂族 C_1-C_8 -醇或甘油的磺化或硫酸化、任选地单或多不饱和的 C_8-C_{25} -脂肪酸酯、双(磺基- C_2-C_6 -烷基)- C_3-C_{12} -烷烃二羧酸酯、(磺基- C_2-C_6 -烷基)- C_6-C_{18} -烷烃羧酸酯、被最多 12 个卤素基团取代的三儿茶酚磷酸酯、氰基三苯基硼酸盐、四苯氧基硼酸盐。

[0025] 实例有：



[0026] 各阴离子的 AClogP 值收集在下表 1 中：

阴离子	AClogP
	-1.50
	-0.11
	0.23
	0.76
	0.76
	1.07
	1.84
	1.96
	3.05
	3.32
	3.45

阴离子	AClogP
	3.62
	3.67
	4.85
	5.78
	5.81
	6.34
	6.86
	7.55

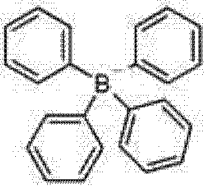
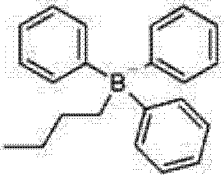
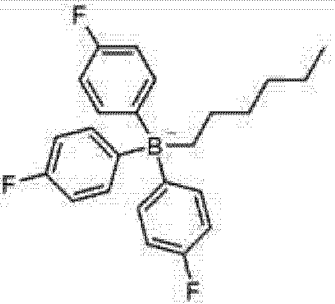
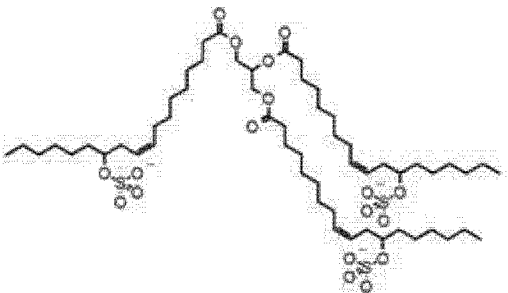
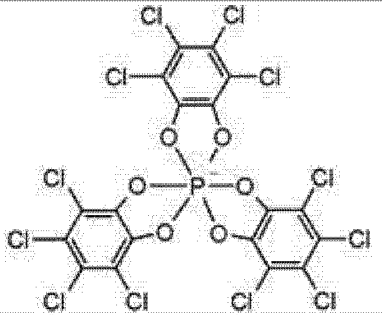
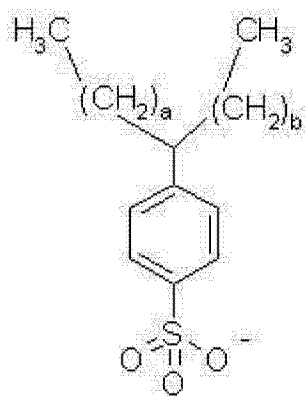
阴离子	AClogP
	8.76
	8.99
	9.16
	12.49
	17.49

表 1: 所选阴离子的 AClogP 值。

[0027] 同样特别优选的是

An⁻ 表示通式 (LI) 的 4-(仲烷基) 苯磺酸盐



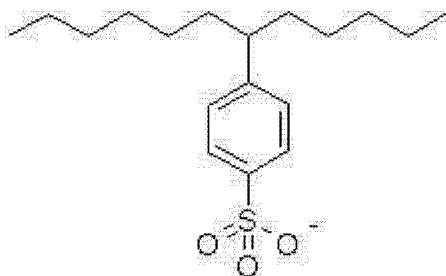
(LI),

其中 a 和 b 彼此独立地表示 0-20 的整数, 条件是 $a + b \geq 3$ 。

[0028] $a + b$ 在这里优选地为 ≥ 5 , 更优选 ≥ 7 和甚至非常优选 ≥ 9 。

[0029] 通式 (LI) 也包括具有各种 a 和 b 的值的阴离子混合物, 其中 $a+b$ 相同。然而, 通式 (LI) 还包括具有不同 a 和 b 的值的阴离子混合物。

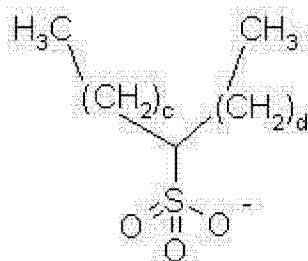
[0030] 通式 (LI) 的阴离子的实例有:



以及作为所有五种可想到的异构体的混合物。

[0031] 同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LII) 的仲烷基磺酸盐



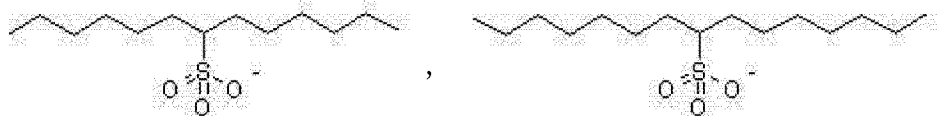
(LII),

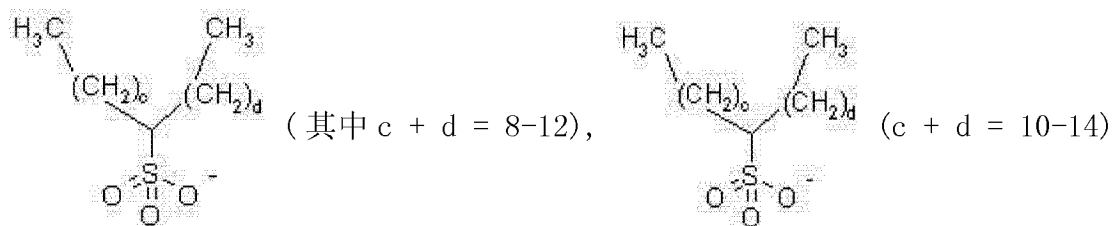
其中 c 和 d 彼此独立地表示 0-20 的整数, 条件是 $c + d \geq 5$ 。

[0032] $c + d$ 优选地为 ≥ 7 , 更优选 ≥ 9 和甚至非常优选 ≥ 11 。

[0033] 通式 (LII) 也包括具有各种 c 和 d 的值的阴离子混合物, 其中 $c+d$ 相同。然而, 通式 (LII) 还包括具有不同 c 和 d 的值的阴离子混合物。

[0034] 通式 (LII) 的阴离子的实例有:

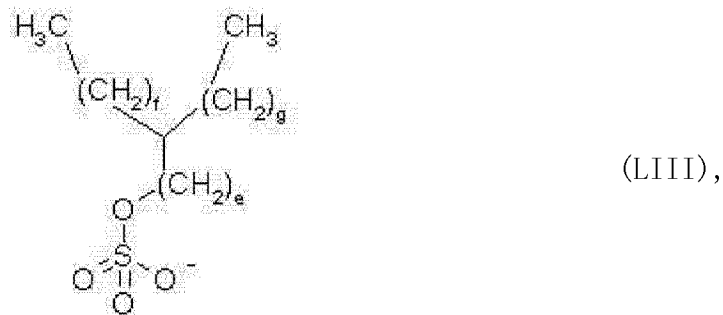




以及作为所有可想到的异构体的混合物。

[0035] 同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LIII) 的仲位或支化的烷基硫酸盐



其中 e 表示 0-5 的整数,

f 和 g 彼此独立地表示 0-15 的整数,条件是 $e + f + g \geq 5$ 和

所述 CH_2 基团另外可以被其它的甲基或乙基取代。

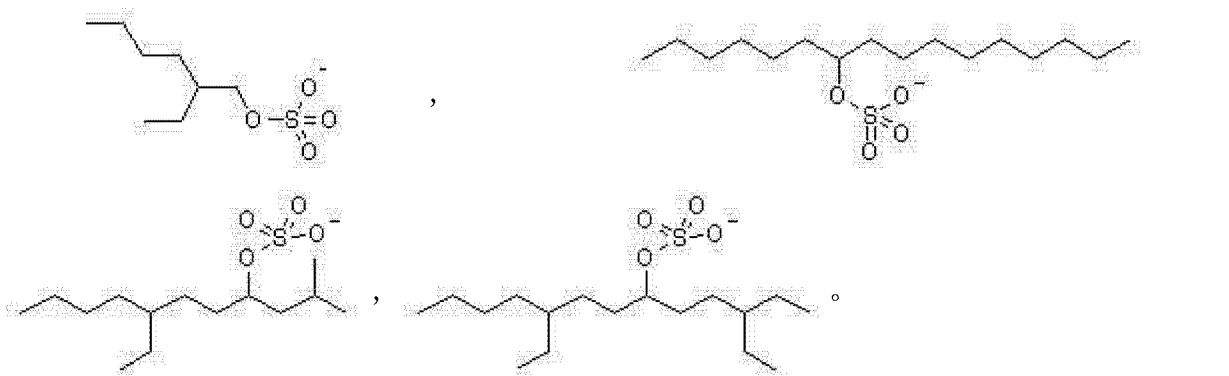
[0036] $e + f + g$ 优选地为 ≥ 7 ,更优选 ≥ 9 和甚至非常优选 ≥ 11 。

[0037] e 优选地表示 0 或 1。

[0038] 优选的是两个 CH_2 基团被甲基和 / 或乙基取代的。

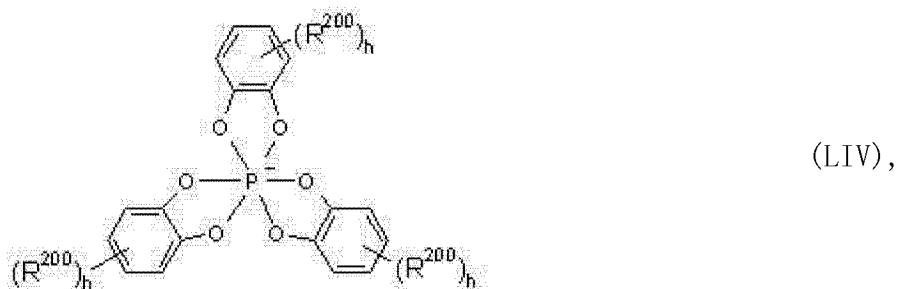
[0039] 通式 (LIII) 也包括具有各种 e 、 f 和 g 的值的阴离子混合物,其中 $e + f + g$ 相同。然而,通式 (LIII) 还包括具有不同 e 、 f 和 g 的值的阴离子混合物。

[0040] 通式 (LIII) 的阴离子的实例有:



[0041] 同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LIV) 的支化磷酸盐



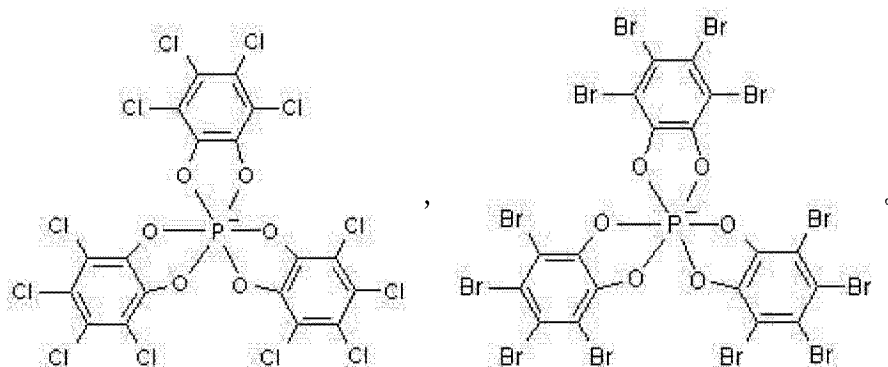
其中

R^{200} 表示氢或卤素,

h 表示 1-4 的整数,

优选地, R^{200} 表示氯或溴, h 表示 4。

[0042] 通式 (LIV) 的阴离子的实例有:



[0043] 同样特别优选的是

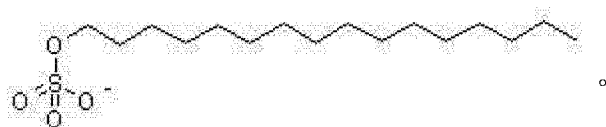
An^- 表示通式 (LV) 的烷基硫酸盐



其中 i 表示 12-25 的整数。

[0044] 优选地, i 表示 18-25 的整数。

[0045] 通式 (LV) 的阴离子的实例有:



[0046] 同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐

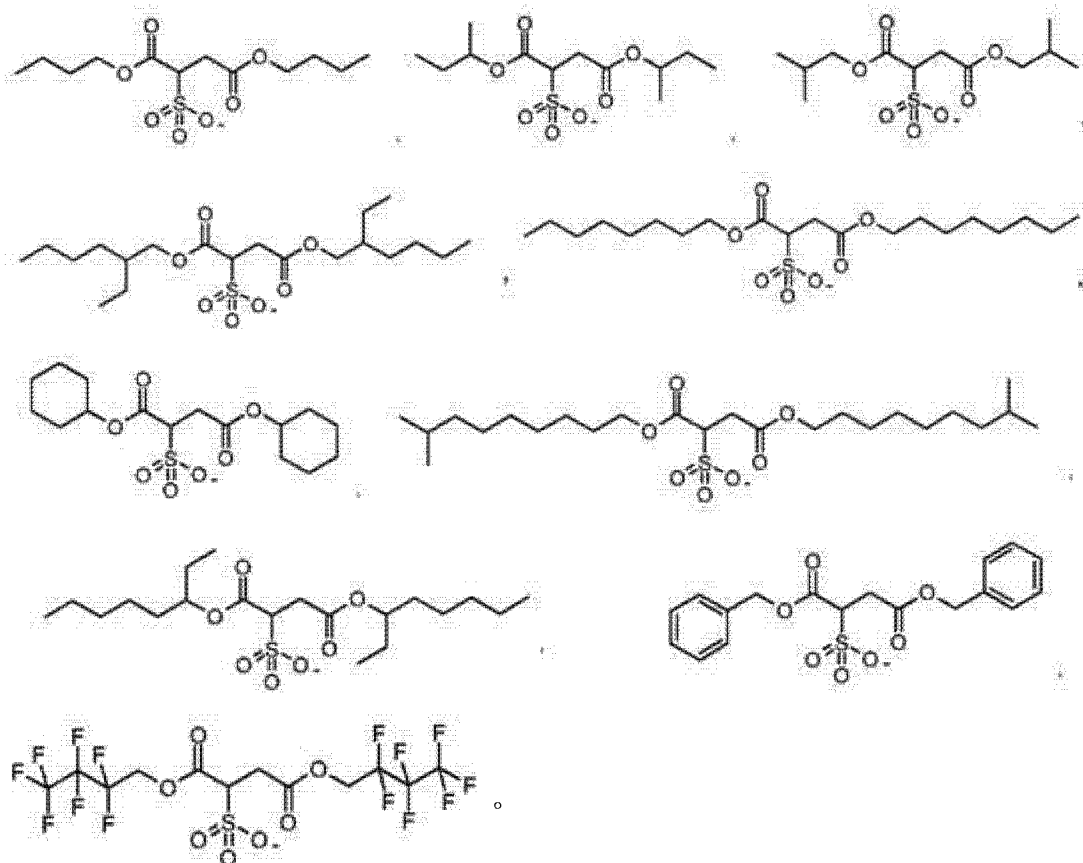


其中 R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示 C_4 - C_{16} -烷基基团,它们可以是支化的、被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2 - C_{12} -烷基基团、 C_5 - C_7 -环烷基基团或 C_7 - C_{10} -芳烷基基团。

[0047] 优选地, R^{201} 和 R^{202} 相同。

[0048] 特别优选的是 R^{201} 和 R^{202} 表示 C_6 - C_{12} -烷基基团,它们可以是支化的、被 6 个或更多个氟原子取代的 C_4 - C_8 -烷基基团、环己基或苄基。非常特别优选的是 R^{201} 和 R^{202} 表示正己基、正辛基、2-乙基己基或 1H, 1H, 7H-十二氟庚基。

[0049] 通式 (LVI) 的阴离子的实例有:



[0050] 同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LVII) 的酯磺酸盐

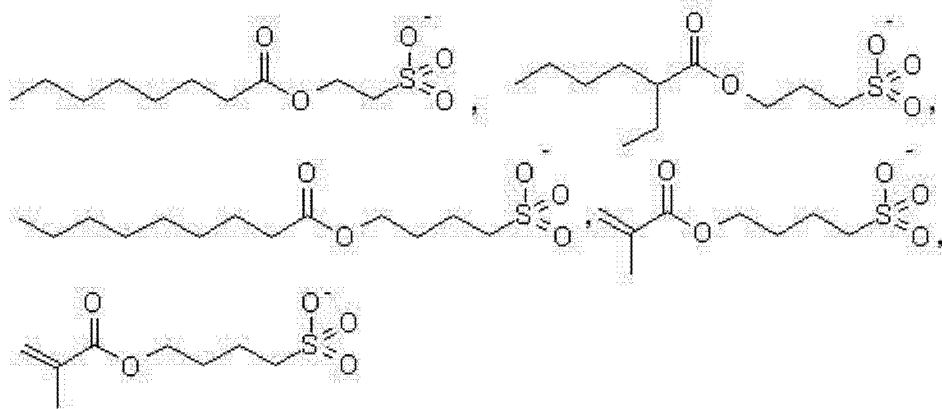


其中 R^{203} 表示 C_2 - C_{22} 烷基或链烯基基团,它们可以使支化的或被取代的,和 u 表示 2-4 的整数。

[0051] 优选地, R^{203} 表示支化的或非支化的 C_6 - C_{17} -烷基或链烯基或表示 $-CH=CH_2$ 或 $-C(CH_3)=CH_2$,更优选地表示支化的或非支化的 C_6 - C_{17} -烷基或链烯基。

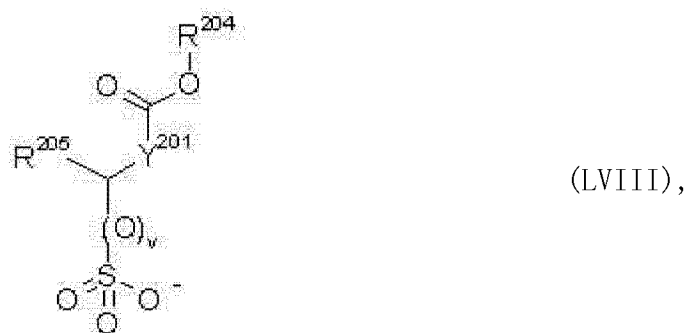
[0052] 优选地, u 表示 3 或 4。

[0053] 通式 (LVII) 的阴离子的实例有:



同样特别优选的是

An⁻ 表示通式 (LVIII) 的酯磺酸盐或酯硫酸盐



其中 v 表示 0 或 1,

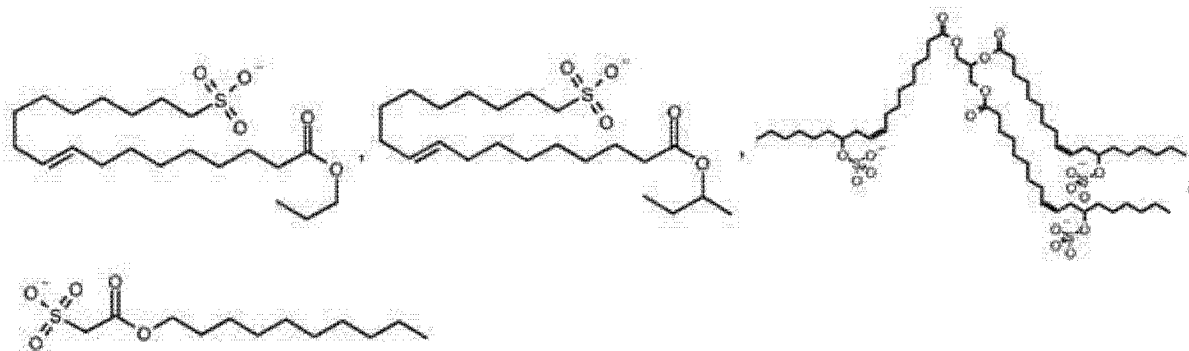
R²⁰⁴ 表示 C₁-C₁₈-烷基, 它们可以是支化的或被取代的,

R²⁰⁵ 表示氢或 C₁-C₈-烷基, 和

Y²⁰¹ 表示直接键、脂族 C₁-C₂₂ 桥或烯烃 C₂-C₂₂ 桥,

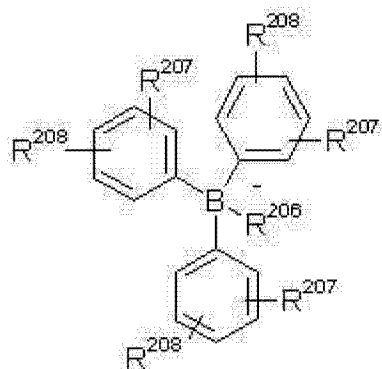
条件是 Y²⁰¹ 和 R²⁰⁴ 一起具有 7 个或更多个碳原子。

[0054] 通式 (LVIII) 的阴离子的实例有:



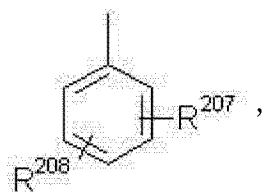
同样特别优选的是

An⁻ 表示通式 (LIX) 的硼酸盐



(LIX),

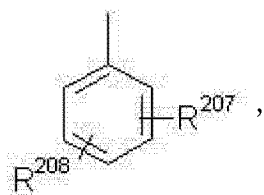
其中 R^{206} 表示氰基、 C_1-C_{12} -烷基、 C_7-C_{10} -芳烷基或下式的基团



R^{207} 和 R^{208} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基或硝基, 或两个相邻的 R^{207} 和 R^{208} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥。

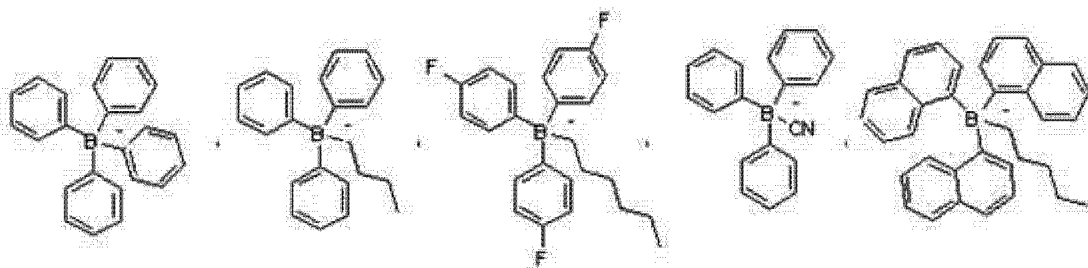
[0055] 特别优选的是

R^{206} 表示氰基、丁基、戊基、己基、苄基或下式的基团



R^{207} 和 R^{208} 彼此独立地表示氢、甲基、甲氧基、氟、氯或氰基, 或两个相邻的 R^{207} 和 R^{208} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥。

[0056] 通式 (LIX) 的阴离子的实例有:



同样特别优选的是

An^- 表示通式 (LX) 的氟代烷基硫酸盐

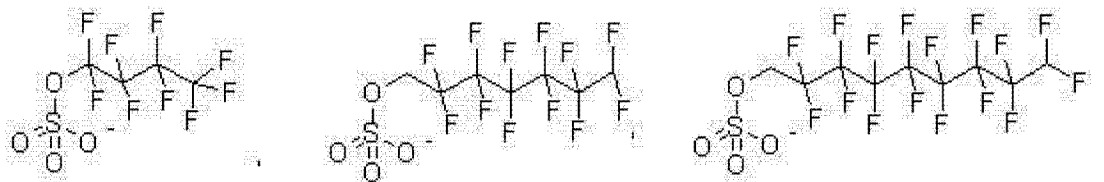


(LX),

其中 R^{209} 表示带有 4 个或更多个氟原子的 C_4-C_{18} -烷基。

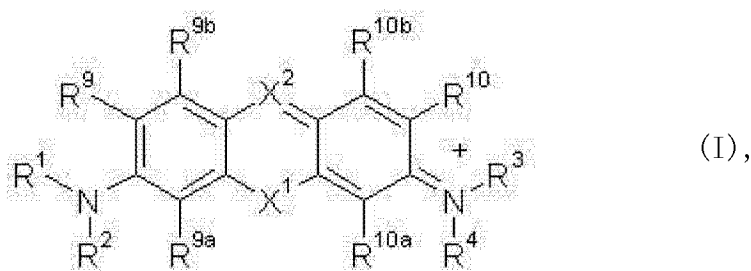
[0057] 优选地, R^{209} 表示带有 6 个或更多个氟原子的 C_8-C_{18} -烷基基团。同样优选的是 R^{209} 表示全氟代的 C_6-C_{12} -烷基基团。

[0058] 通式 (LX) 的阴离子的实例有:



[0059] 所述阳离子染料和阴离子或者是已知的或者是可以类似于已知的方法获得的。

[0060] 通式 F^+ 的阳离子染料优选地是下式的那些:



其中 X^1 表示 O、S、N- R^6 或 $CR^{6a}R^{6b}$,

X^2 表示 N 或 C- R^5 ,

R^5 表示氢、氰基、 C_1-C_4 -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、任选地被 C_1-C_4 -烷氧基羰基或 NR^7R^8 -取代的 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团,

R^6 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团,

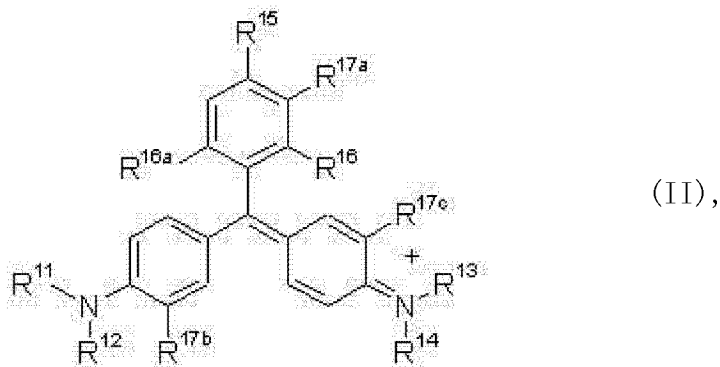
R^{6a} 和 R^{6b} 是相同的和表示甲基、乙基或相结合地表示 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

R^1-R^4 、 R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团, 或

NR^1R^2 、 NR^3R^4 和 NR^7R^8 彼此独立地表示经 N 连接的五元或六元的饱和环, 它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代, 或

R^1-R^4 、 R^7 和 R^8 彼此 R^1-R^4 、 R^7 和 R^8 彼此 R^1-R^4 、 R^7 和 R^8 独立地与相邻于氮原子的苯环碳原子结合形成二元或三元的桥, 它可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 彼此独立地表示氢、卤素或 C_1-C_4 -烷基,



其中 R^{15} 表示氢、卤素、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或 $NR^{18}R^{19}$,

R^{11} - R^{14} 、 R^{18} 和 R^{19} 彼此独立地表示氢、 C_1 - C_{16} -烷基、 C_4 - C_7 -环烷基、 C_7 - C_{16} -芳烷基、 C_6 - C_{10} -芳基或杂环基团,或

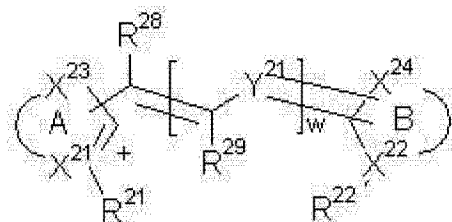
$NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 和 $NR^{18}R^{19}$ 彼此独立地表示经 N 连接的五元或六元的饱和环,它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代,或

R^{12} ; R^{17b} , R^{13} ; R^{17c} 和 R^{18} ; R^{17a} 彼此独立地形成二元或三元的桥,它可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代,

R^{16} 表示氢、氯、甲基、甲氧基羰基或乙氧基羰基,

R^{16a} 表示氢、氯或甲基,

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 彼此独立地表示氢、氯、甲基或甲氧基,



(III),

其中 A 和 B 与 X^{21} - X^{24} 以及连接它们的原子一起彼此独立地表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环,它分别可以含有 1-4 个杂原子和 / 或是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链分别连接到各环上相对于 X^{21} 和 X^{22} 的 2 位或 4 位,

X^{21} 和 X^{22} 表示氮,或

X^{21} - R^{21} 和 X^{22} - R^{22} 彼此独立地表示 O 或 S,

X^{23} 和 X^{24} 彼此独立地表示 O、S、N- R^{23} 、CR²⁴ 或 CR²⁵R²⁶,

Y^{21} 表示 N 或 C- R^{27} ,

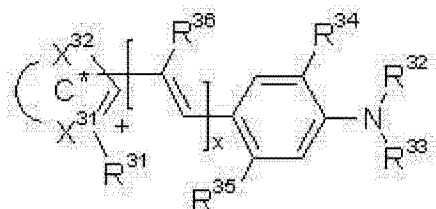
w 表示 0 或 1,

R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 彼此独立地表示 C_1 - C_{16} -烷基、 C_3 - C_6 -链烯基、 C_5 - C_7 -环烷基或 C_7 - C_{16} -芳烷基,

R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 彼此独立地表示氢、 C_1 - C_{16} -烷基或氰基,

R^{24} 表示氢或 C_1 - C_4 -烷基,

R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地表示 C_1 - C_{16} -烷基或 C_7 - C_{10} -芳烷基或联合地形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,



(IV),

其中 C 与 X^{31} 和 X^{32} 以及连接它们的碳原子一起彼此独立地表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环,它可以分别含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链连接到环上相对于 X^{31} 的 2 位或 4 位,

X^{31} 表示氮,或

X^{31} - R^{31} 表示 O 或 S,

X^{32} 表示 O、S、N- R^{37} 、 CR^{38} 或 $CR^{39}R^{40}$,

R^{31} 和 R^{37} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基,

R^{38} 表示氢或 C_1-C_4 -烷基,

R^{39} 和 R^{40} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_4-C_7 -环烷基或 C_7-C_{10} -芳烷基或联合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

R^{32} 和 R^{33} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团,或

$NR^{32}R^{33}$ 表示经 N 连接的五元或六元饱和环,它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代,

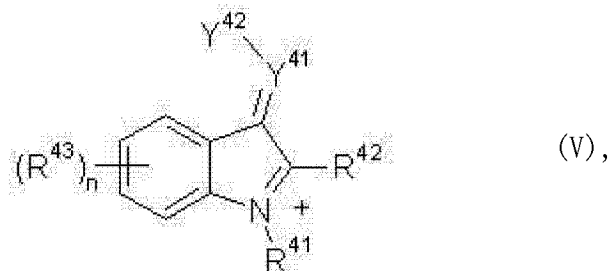
R^{34} 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_1-C_{16} -烷氧基或卤素,或

R^{34} 与 R^{32} 结合形成可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代的二元或三元的桥,

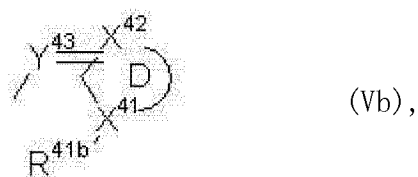
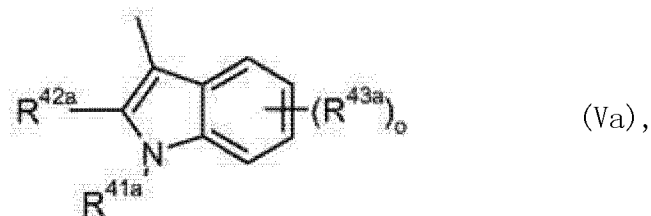
R^{35} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、 C_1-C_4 -烷氧基羰基、 $O-CO-C_1-C_4$ -烷基、 $NH-CO-C_1-C_4$ -烷基、 $O-SO_2-C_1-C_4$ -烷基或 $NH-SO_2-C_1-C_4$ -烷基、

R^{36} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基或氰基

x 表示 0 或 1,



其中 Y^{42} 表示下式 (Va) 或 (Vb) 的基团



R^{41} 、 R^{41a} 和 R^{41b} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

R^{42} 和 R^{42a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂芳基,

R^{43} 和 R^{43a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基或两个相邻的 R^{43} 或 R^{43a} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$,

n 和 o 彼此独立地表示 0-4 的整数,

Y^{41} 表示 CR^{44} 、 $=CR^{45a}-CR^{46}=CR^{45b}-$ 或 N,

Y^{43} 表示 CH 或 N,

R^{44} , R^{45a} , R^{45b} 和 R^{46} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_5-C_6 -环烷基、 C_6 -芳基、杂芳基、卤素或氰基、

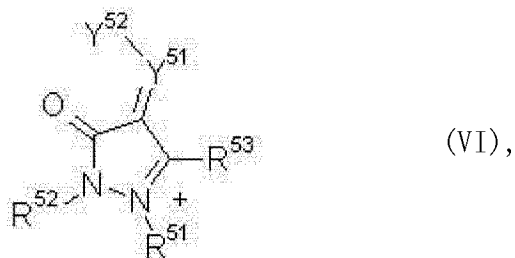
D 与 X^{41} , X^{42} 以及在它们之间连接的碳原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环,它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链连接到环上相对于 X^{41} 的 2 位或 4 位,

X^{41} 表示 N, 或

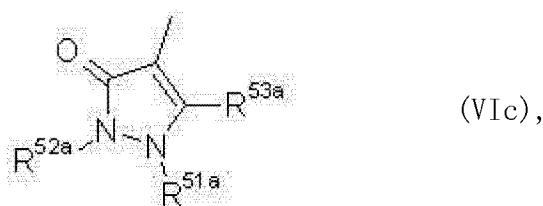
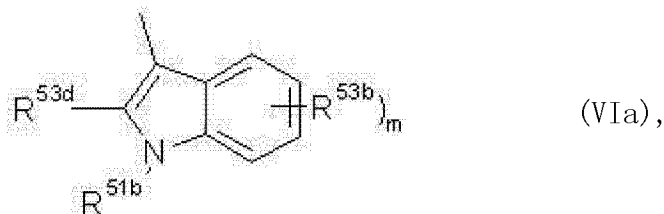
$X^{41}-R^{41b}$ 表示 O 或 S,

X^{42} 表示 O、S、 $CR^{47}R^{48}$ 或 $-CH=CH-$,

R^{47} 和 R^{48} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或联合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,



其中 Y^{52} 表示通式 (VIa)、(VIb) 或 (VIc) 的基团



R^{51} , R^{51a} , R^{51b} 和 R^{51c} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

R^{52} 和 R^{52a} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

R^{53} 和 R^{53a} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基,

R^{53d} 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基

或杂芳基,

R^{53b} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基或两个相邻的 R^{53b} 或 R^{53c} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$,

m 表示 0-4 的整数,

Y^{51} 表示 CR^{54} 、 $=CR^{55a}-CR^{56}=CR^{55b}-$ 或 N ,

Y^{53} 表示 CH 或 N ,

R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 和 R^{56} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_5-C_6 -环烷基、 C_6 -芳基, 杂芳基、卤素或氰基,

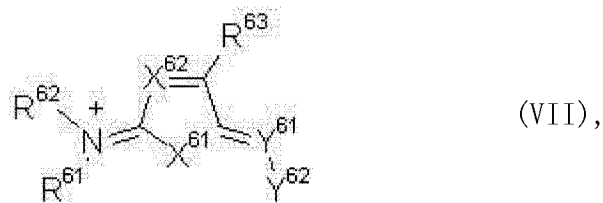
E 与 X^{51} 、 X^{52} 以及在它们之间连接的碳原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环, 它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的, 在此情况下所述链连接到环上相对于 X^{51} 的 2 位或 4 位,

X^{51} 表示 N , 或

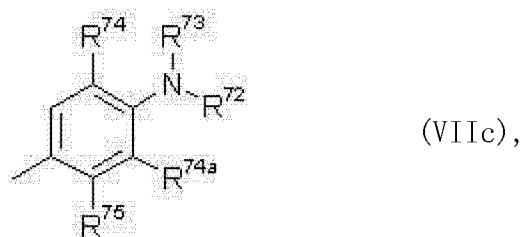
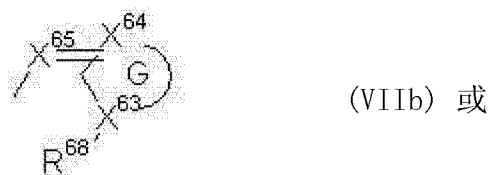
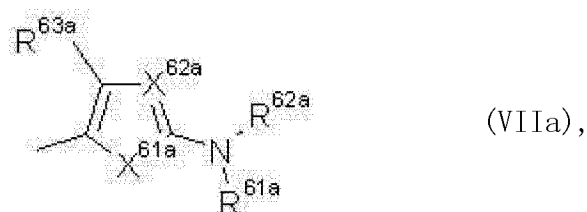
$X^{51}-R^{51c}$ 表示 O 或 S ,

X^{52} 表示 O 、 S 、 $CR^{57}R^{58}$ 或 $-CH=CH-$,

R^{57} 和 R^{58} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或联合地形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,



其中 Y^{62} 表示下式的基团



X^{61} 和 X^{61a} 彼此独立地表示 O 或 S ,

X^{62} 和 X^{62a} 彼此独立地表示 CR^{66} 或 N ,

R^{63} 和 R^{63a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_6 -烷基、卤素、羟基、 C_6-C_{10} -芳基或 $NR^{64}R^{65}$ 或者当 Y^{61}

表示 CH 和 Y^{62} 表示通式 (VIIa) 的基团时 R^{63} 和 R^{63a} 一起表示 $-C(CH_3)_2-$ 桥,

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 和 R^{65} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_6- 烷基、 C_5-C_7- 环烷基、 $C_6-C_{10}-$ 芳基或 $C_7-C_{15}-$ 芳烷基, 或

$NR^{61}R^{62}$ 和 $NR^{64}R^{65}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、吗啉代、哌嗪基或哌啶子基,

R^{66} 表示氢、氰基、 C_1-C_6- 烷基、卤素或 $C_6-C_{10}-$ 芳基,

Y^{61} 表示 $=Y^{63}-(Y^{64}=Y^{65})_p-$,

$Y^{63}-Y^{65}$ 彼此独立地表示 N 或 $C-R^{67}$,

p 表示 0 或 1,

R^{67} 表示氢、氰基或 C_1-C_3- 烷基, 或者当 p 表示 1,

R^{67} 表示通式 (VIIa) 的基团,

G 与 X^{63} 、 X^{64} 以及在它们之间连接的碳原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环, 它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的, 在此情况下所述链连接到环上相对于 X^{63} 的 2 位或 4 位,

X^{63} 表示氮, 或

$X^{63}-R^{68}$ 表示 0 或 S,

X^{64} 表示 O、S、N- R^{69} 或 $CR^{70}R^{71}$,

X^{65} 表示 N 或 $C-R^{67}$,

R^{68} 和 R^{69} 彼此独立地表示 $C_1-C_{16}-$ 烷基、 C_3-C_6- 链烯基、 C_5-C_7- 环烷基或 $C_7-C_{16}-$ 芳烷基,

R^{70} 和 R^{71} 彼此独立地表示 C_1-C_4- 烷基或 $C_7-C_{10}-$ 芳烷基或联合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

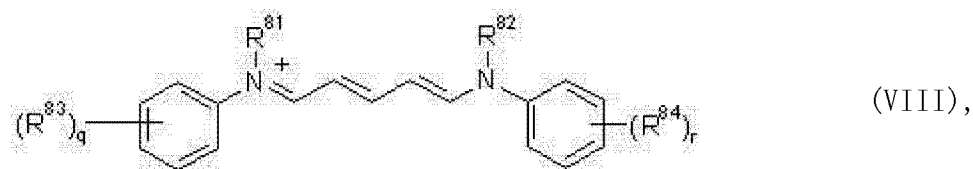
R^{72} 和 R^{73} 彼此独立地表示氢、 $C_1-C_{16}-$ 烷基、 C_4-C_7- 环烷基、 $C_7-C_{16}-$ 芳烷基、 $C_6-C_{10}-$ 芳基或杂环基团, 或

$NR^{72}R^{73}$ 表示经 N 连接的五元或六元饱和环, 它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代,

R^{74} 和 R^{74a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4- 烷基、 C_1-C_4- 烷氧基或卤素, 或

R^{74} ; R^{73} 和 / 或 R^{74a} ; R^{72} 形成可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代的二元或三元的桥,

R^{75} 表示氢、 C_1-C_4- 烷基、 C_1-C_4- 烷氧基、卤素、氰基、 C_1-C_4- 烷氧基羰基、 $O-CO-C_1-C_4-$ 烷基、 $NH-CO-C_1-C_4-$ 烷基、 $O-SO_2-C_1-C_4-$ 烷基或 $NH-SO_2-C_1-C_4-$ 烷基,

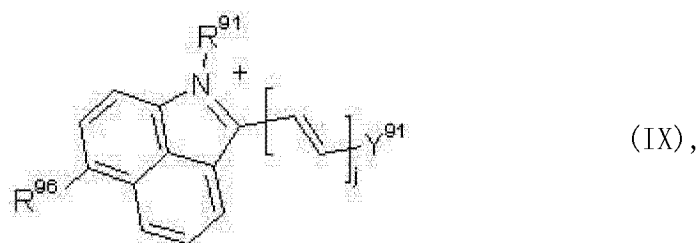


其中 R^{81} 和 R^{82} 彼此独立地表示氢、 $C_1-C_{16}-$ 烷基、 C_3-C_6- 链烯基、 C_5-C_7- 环烷基或 $C_7-C_{16}-$ 芳烷基或 $C_6-C_{10}-$ 芳基,

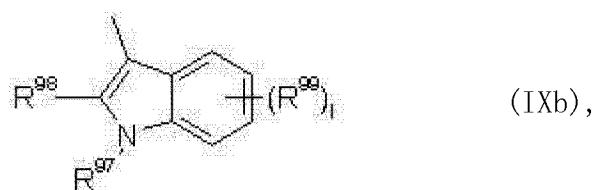
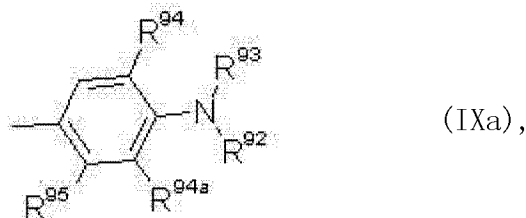
R^{83} 和 R^{84} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4- 烷基、 C_1-C_4- 烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4- 烷氧基羰基或两个相邻的 R^{83} 或 R^{84} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$, 或

R^{83} ; R^{81} 和 / 或 R^{84} ; R^{82} 形成可以被非离子基团取代的二元或三元的桥,

q 和 r 彼此独立地表示 0-4 的整数,



其中 Y^{91} 表示下式 (IXa) 或 (IXb) 的基团



R^{91} 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基，

R^{92} 和 R^{93} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团，或

$NR^{92}R^{93}$ 表示经 N 连接的五元或六元饱和环，它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代，

R^{94} 和 R^{94a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或卤素，或

R^{94} ； R^{93} 和 / 或 R^{94a} ； R^{92} 形成二元或三元桥，它可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代，

R^{95} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、 C_1-C_4 -烷氧基羰基、 $O-CO-C_1-C_4$ -烷基、 $NH-CO-C_1-C_4$ -烷基、 $O-SO_2-C_1-C_4$ -烷基或 $NH-SO_2-C_1-C_4$ -烷基，

R^{96} 表示氢、卤素、 $O-C_1-C_4$ -烷基或 $S-C_1-C_4$ -烷基，

j 表示 0 或 1，

R^{97} 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基，

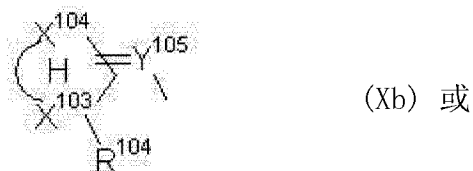
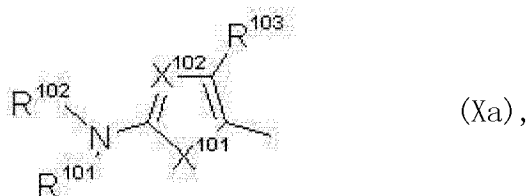
R^{98} 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂芳基，

R^{99} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基或两个相邻的 R^{99} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$ ，

l 表示 0-4 的整数，



其中 Y^{101} 表示下式的基团



X^{101} 表示 O 或 S,

X^{102} 表示 CR^{107} 或 N,

R^{103} 表示氢、 C_1-C_6 -烷基、卤素、羟基、 C_6-C_{10} -芳基或 $NR^{101a}R^{102a}$,

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{101a} 和 R^{102a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基或 C_7-C_{15} -芳烷基,或

$NR^{101}R^{102}$ 和 / 或 $NR^{101a}R^{102a}$ 表示吡咯烷基、吗啉代、哌嗪基或哌啶子基,

R^{107} 表示氢、氰基、 C_1-C_6 -烷基、卤素或 C_6-C_{10} -芳基,

H 与 X^{103} 、 X^{104} 以及它们之间连接的碳原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族的或部分氢化的杂环,它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链连接在环上相对于 X^{103} 的 2 位或 4 位,

X^{103} 表示 N,或

$X^{103}-R^{104}$ 表示 O 或 S,

X^{104} 表示 O、S、 $CR^{115}R^{116}$ 或 $-CH=CH-$,

R^{115} 和 R^{116} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或联合地形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

R^{104} 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

R^{105} 和 R^{106} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团,或

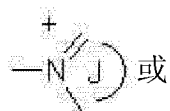
$NR^{105}R^{106}$ 表示经 N 连接的五元或六元饱和环,它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代,

Y^{102} 和 Y^{105} 彼此独立地表示 N 或 CR^{108} ,

R^{108} 表示氢、氰基或 C_1-C_4 -烷基,

Y^{103} 表示 CN、 $CO-R^{109}$ 、 $COO-R^{110}$ 、 $CONHR^{110}$ 或 $CONR^{110}R^{111}$,

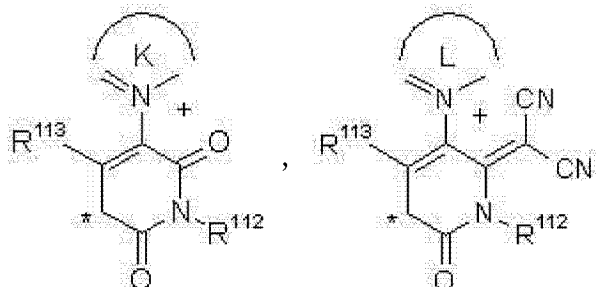
Y^{104} 表示下式的阳离子基团





或

CY¹⁰³Y¹⁰⁴ 一起表示下式的基团



其中星号 (*) 表示由之发出双键的环原子,

R¹⁰⁹-R¹¹² 彼此独立地表示氢、C₁-C₆-烷基、C₃-C₆-链烯基、C₅-C₇-环烷基、C₆-C₁₀-芳基或 C₇-C₁₅-芳烷基,

R¹¹³ 表示氢、氰基、COO-R¹¹⁰ 或 C₁-C₄-烷基,

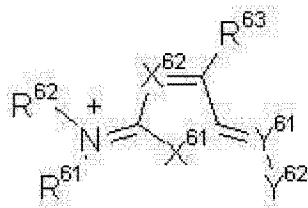
J、K 和 L 彼此独立地与氮原子结合表示五元或六元的芳族或准芳族的或部分氢化的杂环,它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或是苯并或萘并稠合的和 / 或可以是被非离子基团取代的,

M 与所述氮原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环,它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链连接到环上相对于 N 的 2 位或 4 位,

R¹¹⁴ 表示 C₁-C₆-烷基、C₃-C₆-链烯基、C₅-C₇-环烷基、C₆-C₁₀-芳基或 C₇-C₁₅-芳烷基,

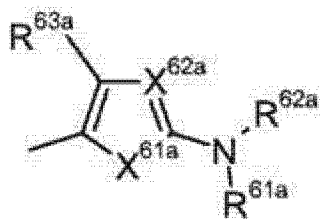
其中这些染料通式 (I)-(X) 的两个或多个可以通过桥连接和该桥代替 R²¹、R²²、R³¹、R³²、R⁴¹、R^{41a}、R^{41b}、R^{51b}、R^{51c}、R⁶¹、R^{61a}、R⁶⁶、R⁷²、R⁹¹、R⁹²、R¹⁰¹、R¹⁰⁴ 和 / 或 R¹⁰⁵。

[0061] 通式 F⁺ 的阳离子染料优选地还包括下式的那些:

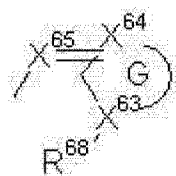


(VII),

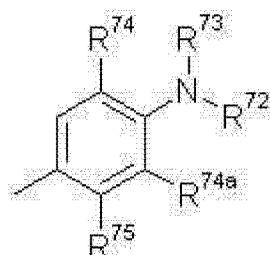
其中 Y⁶² 表示下式的基团



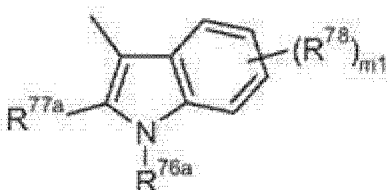
(VIIa),



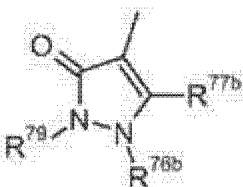
(VIIb),



(VIIc),



(VIId) 或



(VIIe),

X^{61} 和 X^{61a} 彼此独立地表示 O 或 S,

X^{62} 和 X^{62a} 彼此独立地表示 CR^{66} 或 N,

R^{63} 和 R^{63a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_6 -烷基、卤素、羟基、 C_6-C_{10} -芳基或 $NR^{64}R^{65}$ 或者当 Y^{61} 表示 CH 和 Y^{62} 表示通式 (VIIa) 的基团时, R^{63} 和 R^{63a} 一起表示 $-C(CH_3)_2$ 桥,

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 和 R^{65} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基或 C_7-C_{15} -芳烷基,或

$NR^{61}R^{62}$ 和 $NR^{64}R^{65}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、吗啉代、哌嗪基或哌啶子基,

R^{66} 表示氢、氰基、 C_1-C_6 -烷基、卤素或 C_6-C_{10} -芳基,

Y^{61} 表示 $=Y^{63}-(Y^{64}=Y^{65})_p-$,

$Y^{63}-Y^{65}$ 彼此独立地表示 N 或 $C-R^{67}$,

p 表示 0 或 1,

R^{67} 表示氢、氰基或 C_1-C_3 -烷基,或

R^{67} 表示下式 (VIIa)、(VIIc) 的基团或者在 p 等于 1 的情况下表示任选地被一个或多个 C_1-C_4 -烷基、卤素、 C_1-C_4 -烷氧基、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基取代的苯基基团,

G 与 X^{63} 、 X^{64} 以及在它们之间连接的碳原子一起表示五元或六元的芳族或准芳族或部分氢化的杂环,它可以含有 1-4 个杂原子和 / 或可以是苯并或萘并稠合的和 / 或被非离子基团取代的,在此情况下所述链连接到环上相对于 X^{63} 的 2 位或 4 位,

X^{63} 表示氮,或

$X^{63}-R^{68}$ 表示 O 或 S,

X^{64} 表示 O、S、N- R^{69} 或 $CR^{70}R^{71}$,

X^{65} 表示 N 或 $C-R^{67}$,

R^{68} 和 R^{69} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基,

R^{70} 和 R^{71} 彼此独立地表示 C_1-C_4 -烷基或 C_7-C_{10} -芳烷基或一起形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥,

R^{72} 和 R^{73} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_4-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂环基团,或

$NR^{72}R^{73}$ 表示经 N 连接的五元或六元饱和环,它可以另外含有 N 或 O 和 / 或可以被非离子基团取代,

R^{74} 和 R^{74a} 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或卤素,或

R^{74} ; R^{73} 和 / 或 R^{74a} ; R^{72} 形成可以含有 O 或 N 和 / 或可以被非离子基团取代的二元或三元的桥,

R^{76a} 、 R^{76b} 和 R^{79} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

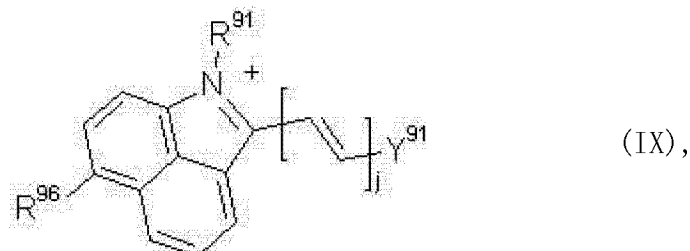
R^{77a} 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂芳基,

R^{77b} 表示 C_1-C_4 -烷基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基,

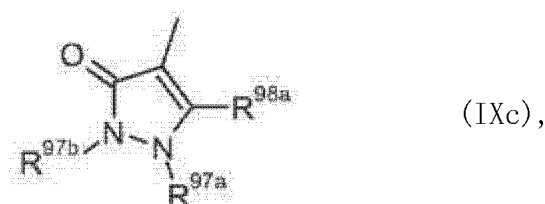
R^{78} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基或两个相邻的 R^{78} 基团表示 $-CH=CH-CH=CH-$,

m^1 表示 0-4 的整数。

[0062] 通式 F^+ 的阳离子染料优选地还包括下式的那些:



其中 Y^{91} 表示下式 (IXc) 的基团



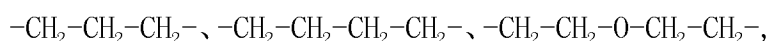
R^{91} 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基,

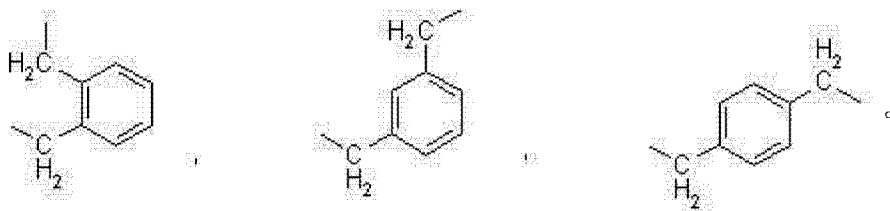
j 表示 0 或 1,

R^{97a} 和 R^{97b} 彼此独立地表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基、 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,

R^{98a} 表示 C_1-C_4 -烷基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基。

[0063] 合适的桥例如是下式的那些:





[0064] 非离子基团是 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基、 C_1-C_4 -烷氧基羰基、 C_1-C_4 -烷基硫、 C_1-C_4 -烷酰基氨基、苯甲酰基氨基、单-或二- C_1-C_4 -烷基氨基。

[0065] 烷基、烷氧基、环烷基、芳基和杂环基团可以任选地带有其它基团例如烷基、卤素、硝基、氰基、 $CO-NH_2$ 、烷氧基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷氧基或苯基，所述烷基和烷氧基基团可以是直链或支化的，所述烷基基团可以是部分卤代或全卤代的，所述烷基和烷氧基基团可以是乙氧基化的或丙氧基化的或甲硅烷基化的，在芳基或杂环基团上的相邻烷基和/或烷氧基基团可以联合地形成三元或四元的桥，和所述杂环基团可以是苯并稠合和/或季化的。

[0066] 卤素是指氟、氯、溴或碘，优选氟、氯或溴。

[0067] 取代烷基基团的实例有三氟甲基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基。支化烷基基团的实例有异丙基、叔丁基、2-丁基、新戊基。烷氧基基团的实例有甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基。

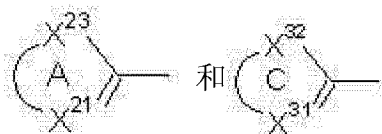
[0068] 优选的任选地取代的 C_1-C_4 -烷基基团是甲基、乙基、正丙基、异丙基、n-丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、全氟甲基、全氟乙基、2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟乙基、全氟丁基、氰基乙基、甲氧基乙基、氯乙基。

[0069] 优选的芳烷基可以是例如苄基、苯乙基或苯丙基。

[0070] C_6-C_{10} -芳基的实例有苯基和萘基。取代的芳基基团的实例有甲苯基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、硝基苯基、氰基苯基、二甲基氨基苯基、二乙基氨基苯基。

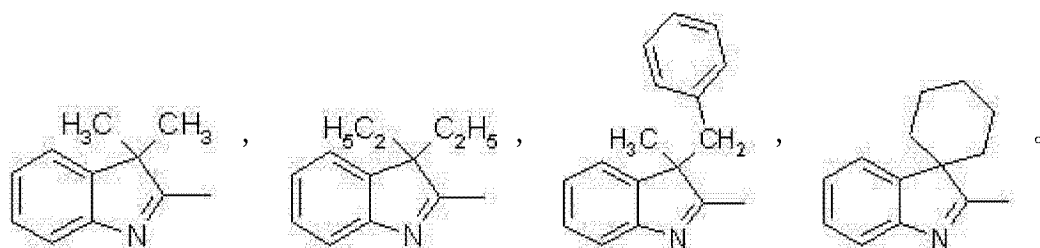
[0071] 杂芳基基团，特别是五元或六元杂环基团的实例有吡啶基、吡啶基、喹啉基、苯并噻唑基。取代的杂环基团的实例有1,2-二甲基吡啶-3-基、1-甲基-2-苯基吡啶-3-基。

[0072] 下式的环A和C的实例

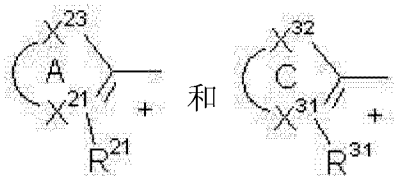


分别有：2-或4-吡啶基、2-或4-喹啉基、2-或4-嘧啶基、嘧啶-2-酮-4-基、2-吡嗪基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、1,3-噁唑-2-基、1,3-噁唑啉-2-基、苯并噁唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基、吡咯-2-基、3-H-吡啶-2-基、3-H-苯并吡啶-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基、1,2,4-噻二唑-3-基、苯并-1,4-噻嗪-3-基、喹啉-2-基或喹啉-3-酮-2-基，它们分别可以是被 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、 C_1-C_6 -烷氧基羰基、 C_1-C_6 -烷基硫、 C_1-C_6 -酰基氨基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -芳基氧基、 C_6-C_{10} -芳基羰基氨基、单-或二- C_1-C_6 -烷基氨基、N- C_1-C_6 -烷基-N- C_6-C_{10} -芳基氨基、吡咯烷基、吗啉代、哌啶子基或哌嗪基取代的。

[0073] 3-H-吡啶-2-基特别是指3,3-二烷基衍生物，例如下式的那些

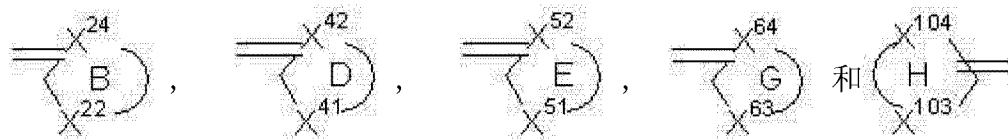


[0074] 下式的环 A 和 C 的实例



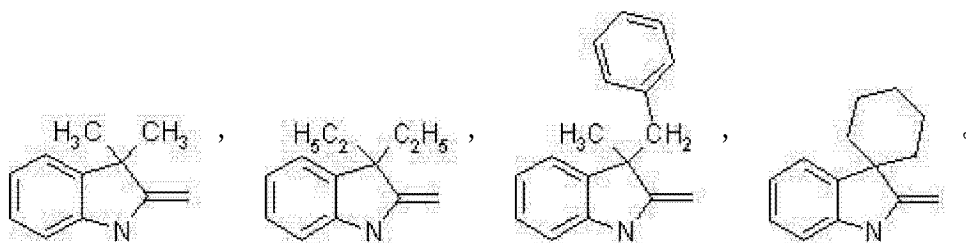
分别有：吡喃鎓 -2- 或 -4- 基、噻喃鎓 -2- 或 -4- 基、它们分别可以被 C_1-C_6 - 烷基或 C_6-C_{10} - 芳基取代。

[0075] 下式的环 B、D、E、G 和 H 的实例

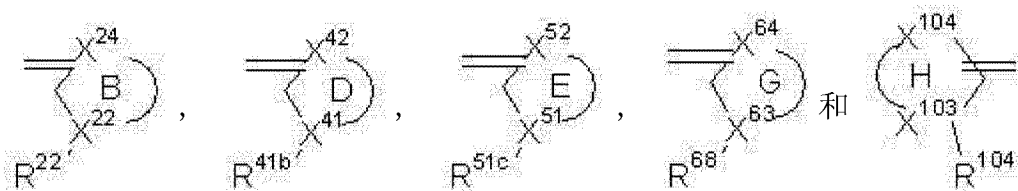


分别有：吡啶 -2- 或 -4- 亚基、喹啉 -2- 或 -4- 亚基、嘧啶 -2- 或 -4- 亚基、嘧啶 -2- 酮 -4- 亚基、吡嗪 -2- 亚基、1,3- 噻唑 -2- 亚基、1,3- 噻唑啉 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、1,3- 噁唑 -2- 亚基、1,3- 噁唑啉 -2- 亚基、苯并噁唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基、吡咯 -2- 亚基、3-H- 吲哚 -2- 亚基、3-H- 苯并吲哚 -2- 亚基、苯并 [c, d] 吲哚 -2- 亚基、1,3,4- 噻二唑 -2- 亚基、1,2,4- 噻二唑 -3- 亚基、苯并 -1,4- 噻嗪 -3- 亚基、喹喔啉 -2- 亚基或喹喔啉 -3- 酮 -2- 亚基，它们分别可以是被 C_1-C_6 - 烷基、 C_1-C_6 - 烷氧基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、 C_1-C_6 - 烷氧基羰基、 C_1-C_6 - 烷基硫、 C_1-C_6 - 酰基氨基、 C_6-C_{10} - 芳基、 C_6-C_{10} - 芳基氧基、 C_6-C_{10} - 芳基羰基氨基、单-或二- C_1-C_6 - 烷基氨基、N- C_1-C_6 - 烷基 -N- C_6-C_{10} - 芳基氨基、吡咯烷基、吗啉代、哌啶子基或哌嗪基取代的。

[0076] 3-H- 吲哚 -2- 亚基特别是指 3,3- 二烷基衍生物，例如下式的那些

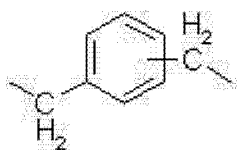
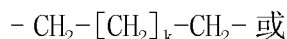


[0077] 下式的环 B、D、E、G 和 H 的实例



分别有：2H-吡喃-2-亚基、4H-吡喃-4-亚基、2H-噻喃-2-亚基、4H-噻喃-4-亚基，它们分别可以被 C_1-C_6 -烷基或 C_6-C_{10} -芳基取代。

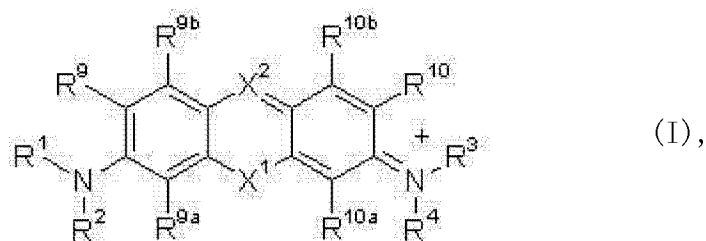
[0078] 也可以是通式(I)-(X)的两种或更多种染料，优选两种染料通过桥连接。优选地，两种相同的染料相互连接。这样的桥例如可以是下式之一



其中 k 表示 0-4 的整数，和

苯环上的两个亚甲基位于相互相对的邻、间或对位。

[0079] 非常特别优选的是通式(I)的阳离子染料



(I),

其中 X^1 表示 O、S 或 $CR^{6a}R^{6b}$,

X^2 表示 $C-R^5$,

R^5 表示氢、氰基、甲基、乙基、环己基、苯基、2-甲氧基羰基苯基、2-乙氧基羰基苯基或 4-(R^7R^8N)-苯基,

R^{6a} 和 R^{6b} 表示甲基,

R^1-R^4 、 R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,或

NR^1R^2 、 NR^3R^4 和 NR^7R^8 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌啶基,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢或在每种情况下 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 之一和 / 或 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 之一表示甲基,或

R^1 ; R^9 、 R^2 ; R^{9a} 、 R^3 ; R^{10} 和 R^4 ; R^{10a} 彼此独立地形成 $-CH_2CH_2-$ 、

$-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$ 桥,它们可以带有最多三个甲基。

[0080] 特别优选的是通式(I)的阳离子染料,

其中 X^1 表示 O、S 或 $CR^{6a}R^{6b}$,

X^2 表示 $C-R^5$,

R^5 表示氢、氰基、苯基、2-甲氧基羰基苯基、

2-乙氧基羰基苯基或 4-(R^7R^8N)-苯基,

R^{6a} 和 R^{6b} 表示甲基,

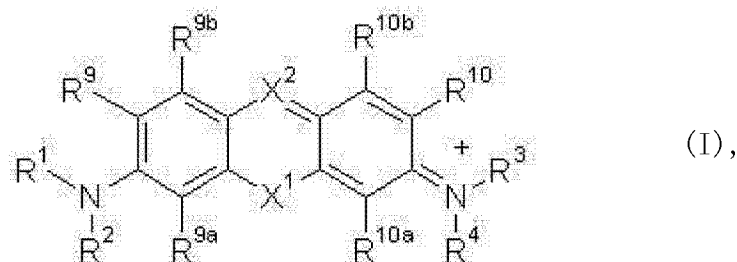
R^1 - R^4 、 R^7 和 R^8 彼此独立地表示甲基、乙基、氰基乙基、苄基或苯基, 和

R^1 、 R^3 和 R^7 另外可以表示氢, 或

NR^1R^2 、 NR^3R^4 和 NR^7R^8 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢或每种情况下 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 之一和 / 或 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 之一表示甲基。

[0081] 非常特别优选的还有通式(I)的阳离子染料,



其中 X^1 表示 O、S 或 $N-R^6$,

X^2 表示 N,

R^6 表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

R^1 - R^4 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基, 苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基, 或

NR^1R^2 和 NR^3R^4 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢或每种情况下 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 之一和 / 或 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 之一表示甲基, 或

R^1 ; R^9 、 R^2 ; R^{9a} 、 R^3 ; R^{10} 和 R^4 ; R^{10a} 彼此独立地形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥, 它们可以带有最多三个甲基。

[0082] 特别优选的是通式(I)的阳离子染料,

其中 X^1 表示 O、S 或 $N-R^6$,

X^2 表示 N,

R^6 表示苯基,

R^1 - R^4 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、氰基乙基或苯基,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢或每种情况下 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 之一和 / 或 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 之一表示甲基。

[0083] 同样特别优选的是通式(I)的阳离子染料,

其中 X^1 表示 O,

X^2 表示 N,

NR^1R^2 表示二甲基氨基或二乙基氨基,

NR^3R^4 表示二甲基氨基、二乙基氨基、N-甲基-N-(2-氰基乙基)氨基、双(2-氰基乙基)氨基或苯胺基,

R^9 表示氢或甲基, 和

R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢。

[0084] 优选的还有通式(I)的染料的混合物, 其中 X^2 表示 N。

[0085] 特别优选的是通式(I)的染料的那些混合物

其中 X^1 表示 S 或 N-R⁶,

X^2 表示 N,

R⁶ 表示苯基,

R¹ - R⁴ 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、氰基乙基或苯基, 或

NR¹R² 和 NR³R⁴ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代或 N- 甲基哌嗪基, 和

在每种情况下基团 R⁹、R^{9a}、R^{9b} 和 R¹⁰、R^{10a}、R^{10b} 基团之一表示甲基和其它两个表示氢。

[0086] 特别优选的还有通式(I)的染料的那些混合物

其中 X^1 表示 S 或 N-R⁶,

X^2 表示 N,

R⁶ 表示苯基或甲基,

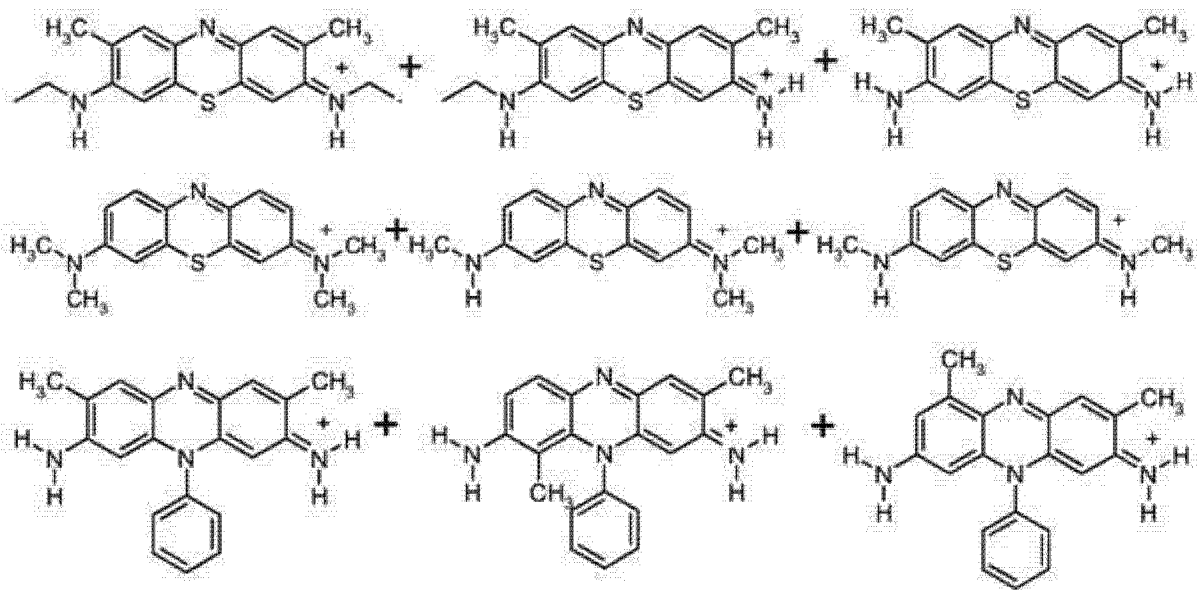
R¹ 和 R³ 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、氰基乙基或苯基,

R² 和 R⁴ 彼此独立地表示氢、甲基 或乙基,

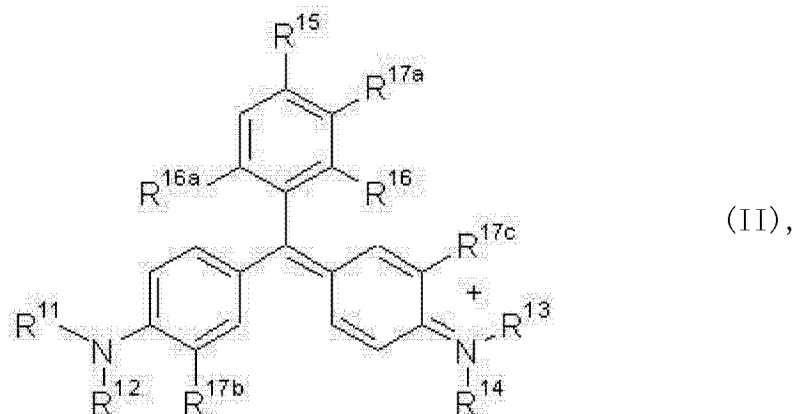
R⁹ 和 R¹⁰ 表示氢或甲基和是相互相同的, 和

R^{9a}、R^{9b}、R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢。

[0087] 这些化合物实例有:



也非常特别优选的是通式(II)的阳离子染料



其中 R^{15} 表示氢、氯、甲基、甲氧基、 $NR^{18}R^{19}$ 或 $N^+ R^{18}R^{19}N^{20} An^-$,

$R^{11}-R^{14}$ 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基, 或 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 和 $NR^{18}R^{19}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基, 或

R^{12} ; R^{17b} 、 R^{13} ; R^{17c} 和 R^{18} ; R^{17a} 彼此独立地形成可以带有最多三个甲基的 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥,

An^- 表示阴离子,

R^{16} 表示氢、氯、甲氧基羰基或乙氧基羰基,

R^{16a} 表示氢或氯, 和

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 彼此独立地表示氢或甲基。

[0088] 特别优选的是通式(II)的阳离子染料,

其中 R^{15} 表示氢或 $NR^{18}R^{19}$,

$NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 和 $NR^{18}R^{19}$ 彼此独立地表示氨基、甲基氨基、乙基氨基、氰基乙基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、双(2-氰基乙基)氨基或苯胺基,

R^{16} 和 R^{16a} 表示氢, 或

当 R^{15} 表示氢时

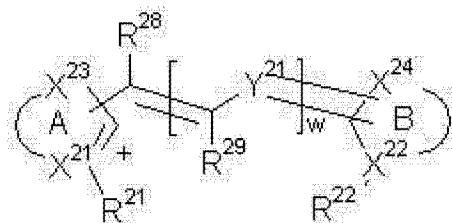
R^{16} 另外可以表示氯,

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 表示氢, 或

当各相邻的基团 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 或 $NR^{18}R^{19}$ 表示氨基、甲基氨基、乙基氨基 或氰基乙基氨基时,

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 彼此独立地另外可以表示甲基。

[0089] 也非常特别优选的是通式(III)的阳离子染料



(III),

其中 A 与 X^{21} 和 X^{23} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 喹啉基、1, 3- 噻唑 -2- 基、1, 3- 噻唑啉 -2- 基、苯并噻唑 -2- 基、1, 3- 噁唑啉 -2- 基、苯并噁唑 -2- 基、咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基、苯并咪唑 -2- 基、吡咯啉 -2- 基、3H- 吡啶 -2- 基或喹喔啉 -2- 基, 它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基和苯并咪唑 -2- 基情况下两个氮原子可以被 R^{21} 取代, 或

A 与 $X^{21}-R^{21}$ 和 X^{23} 和连接它们的原子一起表示吡喃鎓 -2- 或 -4- 基、噻喃鎓 -2- 或 -4- 基, 它们被来自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代,

B 与 X^{22} 和 X^{24} 和连接它们的原子一起表示吡啶 -2- 或 -4- 亚基、喹啉 -2- 或 -4- 亚基、1, 3- 噻唑 -2- 亚基、1, 3- 噻唑啉 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、1, 3- 噁唑啉 -2- 亚基、苯并噁唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基、3-H- 吡啶 -2- 亚基、1, 3, 4- 噻二唑 -2- 亚基、1, 2, 4- 噻二唑 -3- 亚基或喹喔啉 -2- 亚基, 它

们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基、甲氧基羰基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、吡咯烷基、吗啉代或哌啶子基取代,而在咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基和苯并咪唑-2-亚基情况下两个氮原子可以被 R^{22} 取代,

Y^{21} 表示 N 或 $C-R^{27}$,

w 表示 0 或 1,

R^{21} 和 R^{22} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基,

R^{27} 和 R^{28} 彼此独立地表示氢或氰基,和

R^{29} 表示氢。

[0090] 特别优选的是通式(III)的阳离子染料,

其中 A 与 X^{21} 和 X^{23} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 喹啉基、1,3- 噻唑-2- 基、1,3- 噻唑啉-2- 基、苯并噻唑-2- 基、咪唑-2- 基、咪唑啉-2- 基、苯并咪唑-2- 基、吡咯啉-2-y1 或 3H- 吡啶-2- 基,它们分别可以被甲基,甲氧基、氯、硝基或甲氧基羰基取代,而在咪唑-2- 基、咪唑啉-2- 基和苯并咪唑-2- 基的情况下两个氮原子被 R^{21} 取代,

B 与 X^{22} 和 X^{24} 和连接它们的原子一起表示喹啉-2- 或 -4- 亚基、1,3- 噻唑-2- 亚基、1,3- 噻唑啉-2- 亚基、苯并噻唑-2- 亚基、咪唑-2- 亚基、咪唑啉-2- 亚基、苯并咪唑-2- 亚基、吡咯啉-2- 亚基或 3H- 吡啶-2- 亚基,它们分别可以被甲基,甲氧基、氯、硝基或甲氧基羰基取代,而在咪唑-2- 亚基、咪唑啉-2- 亚基和苯并咪唑-2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{22} 取代,

Y^{21} 表示 $C-R^{27}$,

w 表示 0 或 1 和优选地表示 1,

R^{21} 和 R^{22} 彼此独立地表示甲基、乙基或苄基,

R^{27} 表示氢或氰基,和

R^{28} 和 R^{29} 表示氢。

[0091] 也特别优选的是通式(III)的阳离子染料,

其中 A 与 X^{21} 和 X^{23} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 喹啉基、1,3- 噻唑-2- 基、1,3- 噻唑啉-2- 基、苯并噻唑-2- 基、咪唑-2- 基、咪唑啉-2- 基、苯并咪唑-2- 基、吡咯啉-2- 基或 3H- 吡啶-2- 基,它们分别可以被甲基,甲氧基、氯、硝基或甲氧基羰基取代,而在咪唑-2- 基、咪唑啉-2- 基和苯并咪唑-2- 基情况下两个氮原子被 R^{21} 取代,

B 与 X^{22} 和 X^{24} 和连接它们的原子一起表示 1,3- 噻唑-2- 亚基、苯并噻唑-2- 亚基、咪唑-2- 亚基、苯并咪唑-2- 亚基,它们分别被甲基、乙基、甲氧基、氯、氰基、苯基、甲氧基羰基取代,表示 1,3,4- 噻二唑-2- 亚基,它可以被甲基,甲氧基、甲基硫、溴、二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、N- 甲基-N-(2- 氰基乙基) 氨基、N- 甲基苯胺基、吡咯烷基、吗啉代或哌啶子基取代,或表示 1,2,4- 噻二唑-3- 亚基,它可以被甲基、乙基、甲基硫或苯基取代,而在咪唑-2- 亚基和苯并咪唑-2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{22} 取代,

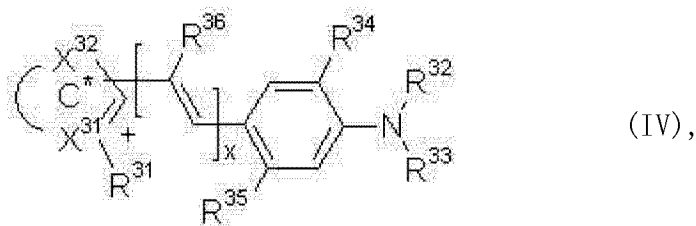
Y^{21} 表示 N,

w 表示 1,

R^{21} 和 R^{22} 彼此独立地表示甲基、乙基或苄基,和

R^{28} 和 R^{29} 表示氢。

[0092] 也非常特别优选的是通式(IV)的阳离子染料



其中 C 与 X^{31} 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 吡啶基、2- 或 4- 喹啉基、1, 3- 噻唑 -2- 基、1, 3- 噻唑啉 -2- 基、苯并噻唑 -2- 基、1, 3- 噁唑啉 -2- 基、苯并噁唑 -2- 基、咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基、苯并咪唑 -2- 基、吡咯啉 -2- 基、3H- 吲哚 -2- 基或喹喔啉 -2- 基, 它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基和苯并咪唑 -2- 基情况下两个氮原子被 R^{31} 取代, 或

C 与 X^{31} - R^{31} 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示吡喃鎓 -2- 或 -4- 基、噻喃鎓 -2- 或 -4- 基, 它们被来自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代,

R^{31} 表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基,

R^{32} 和 R^{33} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基, 氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基, 苄基、苯基、甲苯基、茴香基、4- 乙氧基苯基或氯苯基, 和

R^{32} 另外可以表示氢, 或

$NR^{32}R^{33}$ 表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N- 甲基哌嗪基,

R^{34} 表示氢、氯、甲基或甲氧基、或

R^{34} 与 R^{32} 结合形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥, 其中最多三个氢原子可以被甲基代替,

R^{35} 表示氢、氯、甲基, 甲氧基、乙酰氨基、丙酰氨基或甲烷磺酰基氨基、

R^{36} 表示氢或氰基、

x 表示 1, 和

当 C 表示 1, 3- 噻唑 -2- 基、1, 3- 噻唑啉 -2- 基、苯并噻唑 -2- 基、1, 3- 噁唑啉 -2- 基、苯并噁唑 -2- 基、咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基或苯并咪唑 -2- 基时,

x 另外可以表示 0

特别优选的是通式 (IV) 的阳离子染料,

其中 C 与 X^{31} 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 喹啉基、1, 3- 噻唑 -2- 基、1, 3- 噻唑啉 -2- 基、苯并噻唑 -2- 基、咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基、苯并咪唑 -2- 基、吡咯啉 -2- 基或 3H- 吲哚 -2- 基, 它们分别可以被甲基, 甲氧基、氯、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 基、咪唑啉 -2- 基和苯并咪唑 -2- 基情况下两个氮原子被 R^{21} 取代, 或

C 与 X^{31} - R^{31} 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示吡喃鎓 -2- 基、被两个苯基基团取代的噻喃鎓基,

R^{31} 表示甲基、乙基或苄基,

R^{32} 和 R^{33} 彼此独立地表示甲基、乙基、氯乙基、氰基甲基, 氰基乙基、苄基、苯基、茴香基或 4- 乙氧基苯基或

$NR^{32}R^{33}$ 表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代,

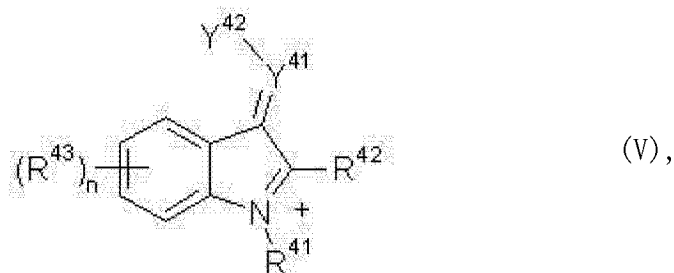
R^{34} 表示氢,

R^{35} 表示氢或甲基,

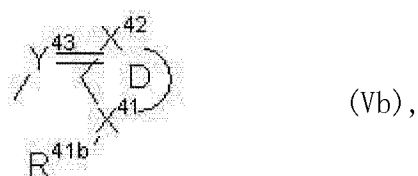
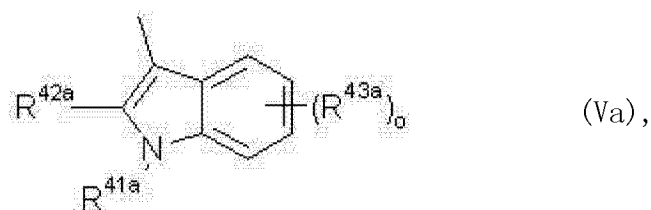
R^{36} 表示氢或氰基、和

x 表示 1。

[0093] 也非常特别优选的是通式 (V) 的阳离子染料



其中 Y^{42} 表示通式 (Va) 或 (Vb) 的基团



R^{41} 、 R^{41a} 和 R^{41b} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基和 R^{41} 和 R^{41a} 另外可以表示氢，

R^{42} 和 R^{42a} 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{43} 和 R^{43a} 彼此独立地表示氢、甲基、甲氧基或氯，或两个相邻的 R^{43} 或 R^{43a} 表示 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

n 和 o 彼此独立地表示 0-2 的整数，

当 Y^{42} 表示通式 (Va) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} 或 $=\text{CR}^{45a}-\text{CR}^{46}=\text{CR}^{45b}-$ ，或

当 Y^{42} 表示通式 (Vb) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} ，

Y^{43} 表示 CH，或

Y^{41} 和 Y^{43} 均表示 N，

R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 和 R^{46} 表示氢，和

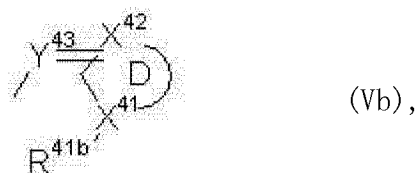
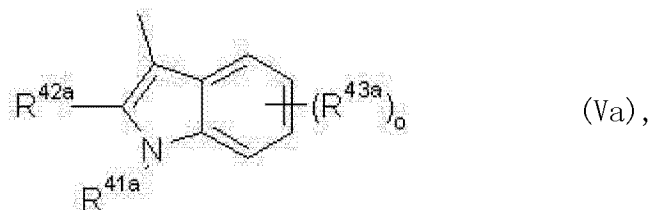
D 与 X^{41} 和 X^{42} 和连接它们的原子一起表示吡啶-2-或-4-亚基、喹啉-2-或-4-亚基、1,3-噻唑-2-亚基、1,3-噻唑啉-2-亚基、苯并噻唑-2-亚基、1,3,4-噻二唑-2-亚基、1,3-噁唑啉-2-亚基、苯并噁唑-2-亚基、咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基、苯并咪唑-2-亚基、吡咯啉-2-亚基、1,3,4-三唑-2-亚基、3-H-吡啶-2-亚基或喹喔啉-2-亚基，它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代，而在咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基和苯并咪唑-2-亚基情况下两个氮原子被 R^{41b} 取代，和在 1,3,4-噻二唑-2-亚

基情况下可能的另外的取代基是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、N-甲基, N-氰基乙基氨基、双(氰基乙基)氨基、N-甲基-N-苯基氨基、吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代,或

D 与 X^{41} - R^{41b} 和 X^{42} 和与连接它们的原子一起表示 2H-吡喃-2-亚基、4H-吡喃-4-亚基、2H-噻喃-2-亚基、4H-噻喃-4-亚基、它们是被选自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代的。

[0094] 特别优选的是通式(V)的阳离子染料,

其中 Y^{42} 表示下式 (Va) 或 (Vb) 的基团



R^{41} 、 R^{41a} 和 R^{41b} 彼此独立地表示甲基、乙基或苄基,

R^{42} 和 R^{42a} 彼此独立地表示氢、甲基或苯基,

R^{43} 和 R^{43a} 表示氢,

n 和 o 彼此独立地表示 1,

当 Y^{42} 表示通式 (Va) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} 或 $=CR^{45a}-CR^{46}=CR^{45b}-$, 或

当 Y^{42} 表示通式 (Vb) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} ,

Y^{43} 表示 CH,

R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 和 R^{46} 表示氢, 和

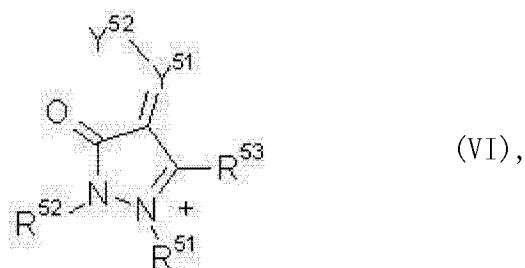
D 与 X^{41} 和 X^{42} 和连接它们的原子一起表示喹啉-2-或-4-亚基、1,3-噻唑-2-亚基、苯并噻唑-2-亚基、咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基、苯并咪唑-2-亚基、吡咯啉-2-亚基或 3-H-吡啶-2-亚基, 它们分别可以被甲基, 甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基和苯并咪唑-2-亚基情况下两个氮原子被 R^{41b} 取代, 或

D 与 X^{41} - R^{41b} 和 X^{42} 和连接它们的原子一起表示 2H-吡喃-2-亚基、4H-吡喃-4-亚基、2H-噻喃-2-亚基、4H-噻喃-4-亚基, 它们被两个苯基基团取代。

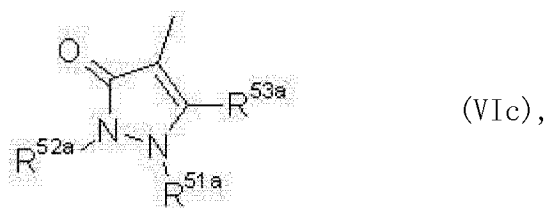
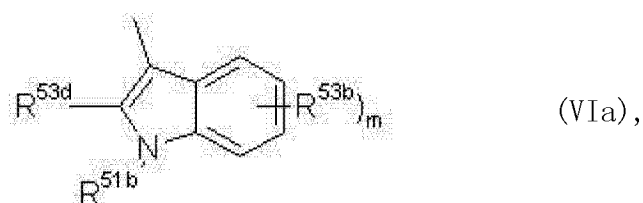
[0095] 也特别优选的是通式(V)的阳离子染料,

其中基团对 R^{41} 和 R^{41a} 、 R^{42} 和 R^{42a} 、 R^{43} 和 R^{43a} 以及 n 和 o 在每种情况下具有相同的含义。

[0096] 也非常特别优选的是通式(VI)的阳离子染料



其中 Y^{52} 表示下式 (VIa)、(VIb) 或 (VIc) 的基团



R^{51} 、 R^{51a} 、 R^{51b} 和 R^{51c} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

R^{52} 和 R^{52a} 彼此独立地表示环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{53} 和 R^{53a} 彼此独立地表示甲基、氰基、甲氧基羰基或乙氧基羰基，

R^{53d} 表示甲基、乙基、环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{53b} 表示氢、甲基、甲氧基或氯或两个相邻的 R^{53b} 表示 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

m 表示 0-2 的整数，

当 Y^{52} 表示下式的基团 (VIa) 或 (VIc) 时， Y^{51} 表示 CR^{54} 或 $=\text{CR}^{55a}-\text{CR}^{56}=\text{CR}^{55b}-$ ，或

当 Y^{52} 表示通式 (VIb) 的基团时， Y^{51} 表示 CR^{54} ，

Y^{53} 表示 CH ，或

Y^{51} 和 Y^{53} 均表示 N ，

R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 和 R^{56} 表示氢，

E 与 X^{51} 和 X^{52} 和连接它们的原子一起表示吡啶-2-或-4-亚基、喹啉-2-或-4-亚基、1,3-噻唑-2-亚基、1,3-噻唑啉-2-亚基、苯并噻唑-2-亚基、1,3,4-噻二唑-2-亚基、1,3-噁唑啉-2-亚基、苯并噁唑-2-亚基、咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基、苯并咪唑-2-亚基、吡咯啉-2-亚基、1,3,4-三唑-2-亚基、3-H-吡啶-2-亚基或喹喔啉-2-亚基，它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代，而在咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基和苯并咪唑-2-亚基情况下两个氮原子被 R^{51c} 取代，和在 1,3,4-噻二唑-2-亚基情况下可能的另外取代基是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、N-甲

基, N- 氰基乙基氨基、双(氰基乙基) 氨基、N- 甲基 -N- 苯基氨基、吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代, 或

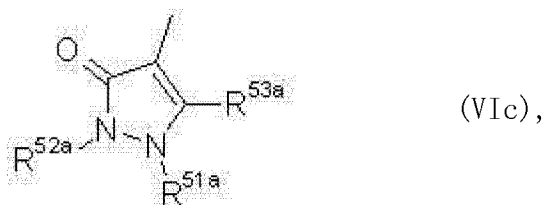
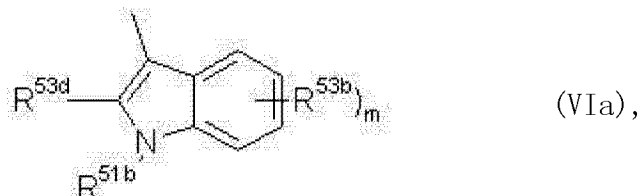
E 与与 $X^{51}-R^{51c}$ 和 X^{52} 和连接它们的原子一起表示 2H- 吡喃 -2- 亚基、4H- 吡喃 -4- 亚基、2H- 噻喃 -2- 亚基、4H- 噻喃 -4- 亚基, 它们被来自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代。

[0097] 特别优选的是通式(VI) 的阳离子染料,

其中基团对 R^{51} 和 R^{51a} 、 R^{52} 和 R^{52a} 以及 R^{53} 和 R^{53a} 分别具有相同的含义。

[0098] 特别优选的是通式(VI) 的阳离子染料,

其中 Y^{52} 表示下式 (VIa)、(VIb) 或 (VIc) 的基团



R^{51} 、 R^{51a} 、 R^{51b} 和 R^{51c} 彼此独立地表示甲基、乙基或苄基,

R^{52} 和 R^{52a} 彼此独立地表示苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

R^{53} 和 R^{53a} 彼此独立地表示甲基或甲氧基羰基,

R^{53d} 表示甲基或苯基,

R^{53b} 表示氢,

m 表示 1,

当 Y^{52} 表示下式 (VIa) 或 (VIc) 的基团时,

Y^{51} 表示 CR^{54} 或 $=CR^{55a}-CR^{56}=CR^{55b}-$, 或

当 Y^{52} 表示通式 (VIb) 的基团时

Y^{51} 表示 CR^{54} ,

Y^{53} 表示 CH,

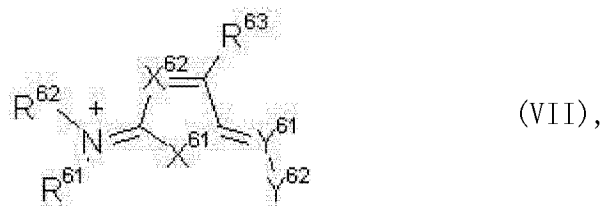
R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 和 R^{56} 表示氢,

E 与 X^{51} 和 X^{52} 和连接它们的原子一起表示噻啉 -2- 或 -4- 亚基、1, 3- 噻唑 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基或 3-H- 吡啶 -2- 亚基, 它们分别可以被甲基, 甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基和苯并咪唑 -2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{41b} 取代, 或

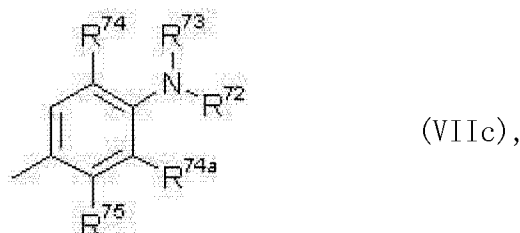
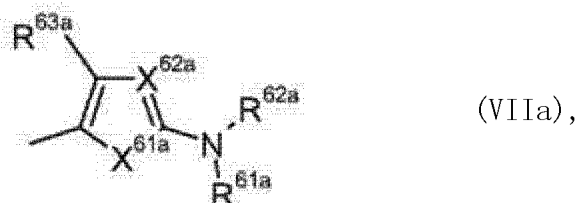
E 与与 $X^{51}-R^{51c}$ 和 X^{52} 和连接它们的原子一起表示 2H- 吡喃 -2- 亚基、4H- 吡喃 -4- 亚基、

2H-噻喃-2-亚基、4H-噻喃-4-亚基,它们被两个苯基基团取代。

[0099] 也非常特别优选的是通式(VII)的阳离子染料



其中 Y⁶² 表示下式的基团



X⁶¹ 和 X^{61a} 彼此独立地表示 O 或 S,

X⁶² 和 X^{62a} 彼此独立地表示 CR⁶⁶ 或 N,

R⁶³ 和 R^{63a} 彼此独立地表示氢、甲基、2-丙基、叔丁基、氯、苯基、甲苯基、茴香基、氯苯基或 NR⁶⁴R⁶⁵,

R⁶¹、R^{61a}、R⁶²、R^{62a}、R⁶⁴ 和 R⁶⁵ 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,或 NR⁶¹R⁶² 和 NR⁶⁴R⁶⁵ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基,

Y⁶¹ 表示 =CR⁶⁷- 或 N,

R⁶⁷ 表示氢或通式 (VIIa) 的基团,

G 与 X⁶³ 和 X⁶⁴ 和连接它们的原子一起表示吡啶-2-或-4-亚基、喹啉-2-或-4-亚基、1,3-噻唑-2-亚基、1,3-噻唑啉-2-亚基、苯并噻唑-2-亚基、1,3-噁唑啉-2-亚基、苯并噁唑-2-亚基、咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基、苯并咪唑-2-亚基、吡咯啉-2-亚基、3-H-吡啶-2-亚基或喹喔啉-2-亚基,它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代,而在咪唑-2-亚基、咪唑啉-2-亚基和苯并咪唑-2-亚基情况下两个氮原子被 R⁶⁸ 取代,

R⁶⁸ 表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基,

X⁶⁵ 表示 N 或 C-R⁶⁷,

R^{66} 和 R^{67} 彼此独立地表示氢或氰基、

R^{72} 和 R^{73} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，和

R^{72} 另外可以表示氢，或

$NR^{72}R^{73}$ 表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N- 甲基哌嗪基，

R^{74a} 表示氢，

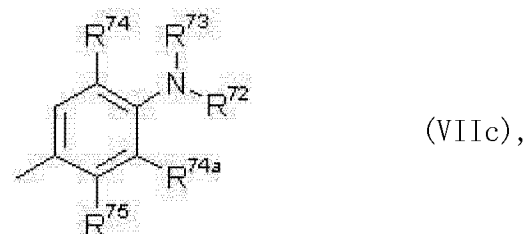
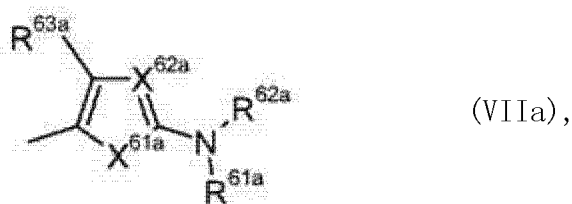
R^{74} 表示氢、甲基、甲氧基或氯，或

R^{74} 、 R^{73} 形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥，其中最多三个氢原子可以被甲基代替，

R^{75} 表示氢、氯、甲基、甲氧基、乙酰氨基、丙酰氨基或甲烷磺酰基氨基。

[0100] 特别优选的是通式 (VII) 的阳离子染料，

其中 Y^{62} 表示下式的基团



X^{61} 和 X^{61a} 彼此独立地表示 S，

X^{62} 和 X^{62a} 彼此独立地表示 CR^{66} 或 N，

R^{63} 和 R^{63a} 彼此独立地表示氢、甲基、苯基或 $NR^{64}R^{65}$ ，

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 和 R^{65} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氰基乙基、苄基或苯基，或

$NR^{61}R^{62}$ 和 $NR^{64}R^{65}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代，

Y^{61} 表示 $=CR^{67}-$ ，

R^{67} 表示氢或通式 (VIIa) 的基团，

G 与 X^{63} 和 X^{64} 和连接它们的原子一起表示噻啉 -2- 或 -4- 亚基、1, 3- 噻唑 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基或 3-H- 吡啶 -2- 亚基，它们分别可以是被甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代的，而在咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基和苯并咪唑 -2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{41b} 取代，

R^{68} 表示甲基、乙基或苄基，

X^{65} 表示 $C-R^{67}$,

R^{66} 和 R^{67} 表示氢,

R^{72} 和 R^{73} 彼此独立地表示甲基、乙基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、苄基或苯基, 或 $NR^{72}R^{73}$ 表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代,

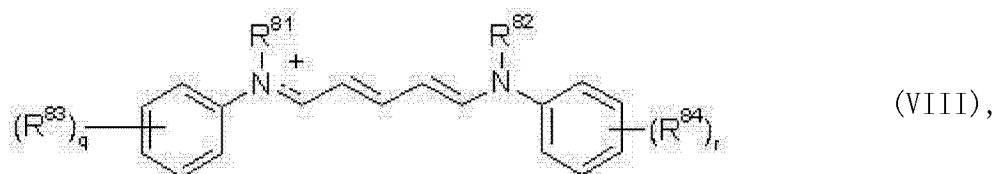
R^{74} 和 R^{74a} 表示氢,

R^{75} 表示氢或甲基。

[0101] 也特别优选的是通式(VII)的阳离子染料,

其中 X^{61} 和 X^{61a} 、 X^{62} 和 X^{62a} 、 R^{61} 和 R^{61a} 、 R^{62} 和 R^{62a} 、 R^{63} 和 R^{63a} 每种情况下是成对地相同的。

[0102] 也非常特别优选的是通式(VIII)的阳离子染料



其中 R^{81} 和 R^{82} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

R^{83} 和 R^{84} 彼此独立地表示氢、甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基、甲氧基羰基或乙氧基羰基, 或两个相邻的 R^{83} 或 R^{84} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$, 或

R^{83} ; R^{81} 和 / 或 R^{84} ; R^{82} 形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥, 其中最多三个氢可以被甲基取代,

q 和 r 彼此独立地表示 0 — 2 的整数。

[0103] 特别优选的是通式(VIII)的阳离子染料,

其中 R^{81} 和 R^{82} 彼此独立地表示甲基或乙基,

R^{83} 和 R^{84} 彼此独立地表示氢、甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基、甲氧基羰基或乙氧基羰基, 或两个相邻的 R^{83} 或 R^{84} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$, 或

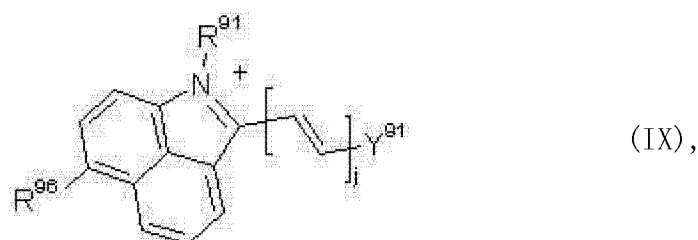
R^{83} ; R^{81} 和 / 或 R^{84} ; R^{82} 形成 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 桥, 和

q 和 r 表示 1。

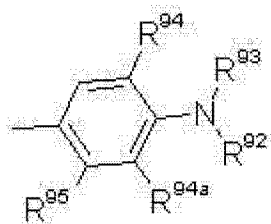
[0104] 也特别优选的是通式(VIII)的阳离子染料,

其中基团对 R^{81} 和 R^{82} 、 R^{83} 和 R^{84} 以及 q 和 r 是相同的。

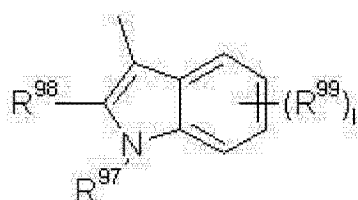
[0105] 也非常特别优选的是通式(IX)的阳离子染料



其中 Y^{91} 表示下式 (IXa) 或 (IXb) 的基团



(IXa),



(IXb),

R⁹¹ 表示甲基、乙基、丙基、丁基、氰基乙基、苄基或苯乙基，

R⁹² 和 R⁹³ 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基、4-乙氧基苯基或氯苯基，或 NR⁹²R⁹³ 表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌啶基，

R^{94a} 表示氢，

R⁹⁴ 表示氢、甲基、甲氧基或氯，或

R⁹⁴; R⁹³ 形成 -CH₂CH₂- 或 -CH₂CH₂CH₂- 桥，其中最多三个氢原子可以被甲基代替，

R⁹⁵ 表示氢、氯、甲基、甲氧基、乙酰氨基、丙酰氨基、或甲磺酰基氨基，

R⁹⁶ 表示氢或溴，

R⁹⁷ 表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

R⁹⁸ 表示氢、甲基、乙基、环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R⁹⁹ 表示氢、甲基、甲氧基或氯，或两个相邻的 R⁹⁹ 表示 -CH=CH-CH=CH-，

l 表示 0-2 的整数，和

j 表示 0 或 1。

[0106] 特别优选的是通式 (IX) 的阳离子染料，

其中 R⁹¹ 表示甲基或乙基，

R⁹² 和 R⁹³ 彼此独立地表示甲基、乙基、氯乙基、氰基乙基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或 4-乙氧基苯基，或

NR⁹²R⁹³ 表示吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代，

R⁹⁴ 和 R^{94a} 表示氢，或

R⁹⁴; R⁹³ 形成 -CH₂CH₂- 或 -CH₂CH₂CH₂- 桥，其中其中最多三个氢原子可以被甲基替代，

R⁹⁵ 表示氢或甲基，

R⁹⁶ 表示氢或溴，

R⁹⁷ 表示甲基、乙基或苄基，

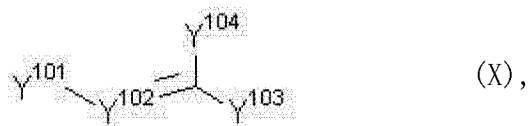
R⁹⁸ 表示氢、甲基或苯基，

R⁹⁹ 表示氢、

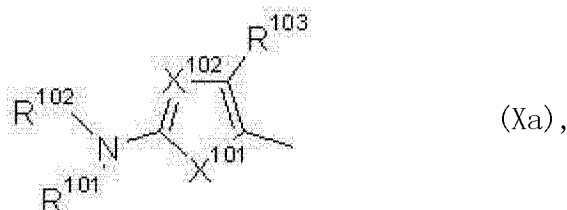
l 表示 1，和

j 表示 0 或 1。

[0107] 也非常特别优选的是通式 (X) 的阳离子染料



其中 Y^{101} 表示下式的基团



X^{101} 表示 O 或 S,

X^{102} 表示 CR^{107} 或 N,

R^{103} 表示氢、甲基、2-丙基、叔丁基、氯、苯基、甲苯基、茴香基、氯苯基或 $NR^{101a}R^{102a}$,

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{101a} 、 R^{102a} 、 R^{105} 和 R^{106} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,或

$NR^{101}R^{102}$ 和 / 或 $NR^{101a}R^{102a}$ 和 / 或 $NR^{105}R^{106}$ 表示吡咯烷基、吗啉代、哌嗪基或哌啶子基,

R^{107} 表示氢或氰基、

H 与 X^{103} 和 X^{104} 和连接它们的原子一起表示吡啶 -2- 或 -4- 亚基、喹啉 -2- 或 -4- 亚基、1,3-噻唑 -2- 亚基、1,3-噻唑啉 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、1,3-噁唑啉 -2- 亚基、苯并噁唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基、3-H-吡啶 -2- 亚基或喹喔啉 -2- 亚基,它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代,而在咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基和苯并咪唑 -2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{104} 取代,

R^{104} 和 R^{114} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基,

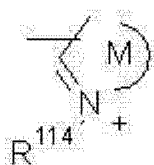
Y^{102} 表示 CH,

Y^{105} 表示 N 或 CH,

Y^{103} 表示 CN,

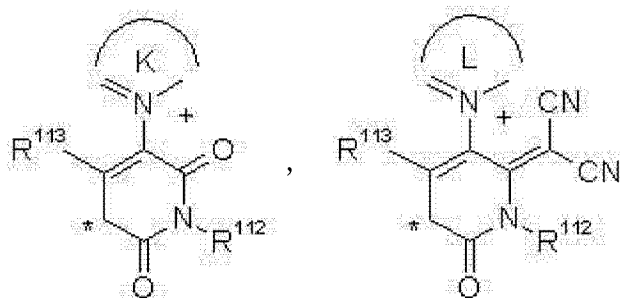
Y^{104} 表示下式的阳离子基团





或

CY¹⁰³Y¹⁰⁴ 一起表示下式的基团

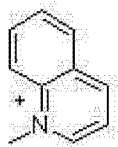
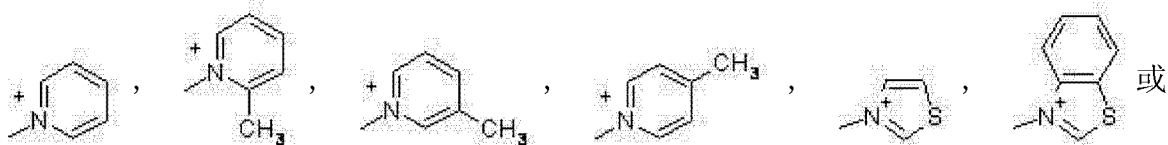


其中星号(*)表示由之发出双键的环原子,

R¹¹² 表示氢、甲基、乙基、氰基乙基、苄基或苯基,

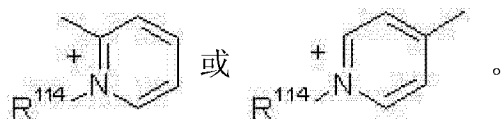
R¹¹³ 表示甲基、氰基、甲氧基羰基或乙氧基羰基,

J、K 和 L 表示下式的基团



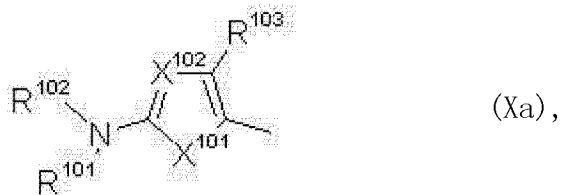
和

M 表示下式的基团

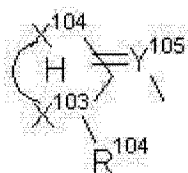


[0108] 特别优选的是通式(X)的阳离子染料,

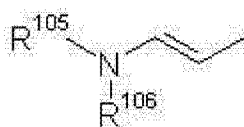
其中 Y¹⁰¹ 表示下式的基团



(Xa),



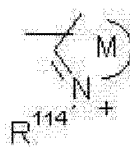
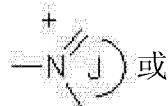
(Xb) 或



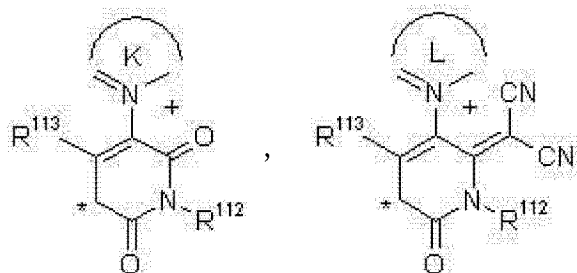
(Xc),

 X^{101} 表示 S, X^{102} 表示 CR^{107} 或 N, R^{103} 表示氢、甲基、苄基或 $NR^{101a}R^{102a}$, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{101a} 、 R^{102a} 、 R^{105} 和 R^{106} 彼此独立地表示甲基、乙基、氰基乙基、苄基或苯基, 或 $NR^{101}R^{102}$ 和 / 或 $NR^{101a}R^{102a}$ 和 / 或 $NR^{105}R^{106}$ 表示吡咯烷基、吗啉代或哌嗪基, R^{107} 表示氢或氰基,

H 与 X^{103} 和 X^{104} 和连接它们的原子一起表示噻啉 -2- 或 -4- 亚基、1, 3- 噻唑 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基或 3-H- 吡啶 -2- 亚基, 它们分别可以被甲基, 甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基和苯并咪唑 -2- 亚基情况下两个氮原子被 R^{104} 取代,

 R^{104} 和 R^{114} 彼此独立地表示甲基、乙基或苄基, Y^{102} 表示 CH, Y^{105} 表示 CH, Y^{103} 表示 CN, Y^{104} 表示下式的阳离子基团

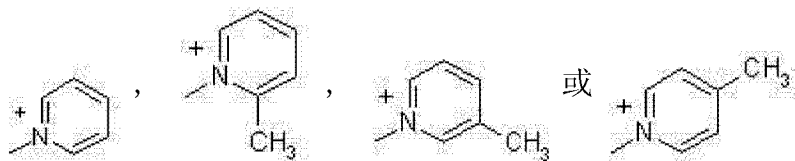
或

 $CY^{103}Y^{104}$ 一起表示下式的基团

其中星号 (*) 表示由之发出双键的环原子,

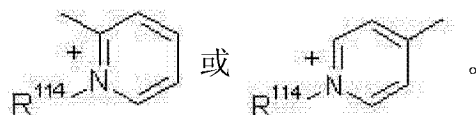
 R^{112} 表示甲基、乙基、氰基乙基或苄基,

R^{113} 表示甲基, 氰基或甲氧基羰基,
J、K 和 L 表示下式的基团



和

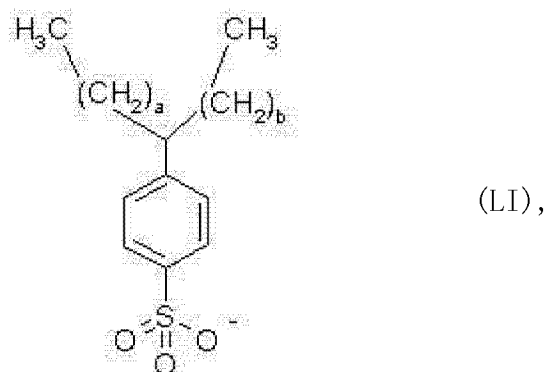
M 表示下式的基团



[0109] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义, 特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示式 (LI) 的 4-(仲烷基) 苯磺酸盐

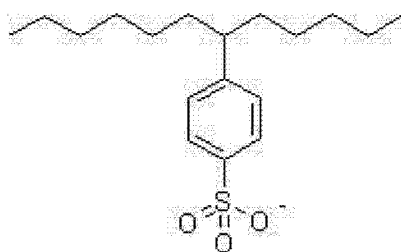


a 和 b 彼此独立地表示 0-20 的整数, 条件是 $a + b \geq 3$ 。

[0110] a + b 优选地为 ≥ 5 , 更优选 ≥ 7 和甚至非常优选 ≥ 9 。

[0111] 通式 (LI) 也包括具有不同 a 和 b 的值的阴离子混合物, 其中 a+b 相同。然而, 通式 (LI) 还包括具有不同 a 和 b 的值的阴离子混合物。

[0112] 通式 (LI) 的阴离子的实例有:

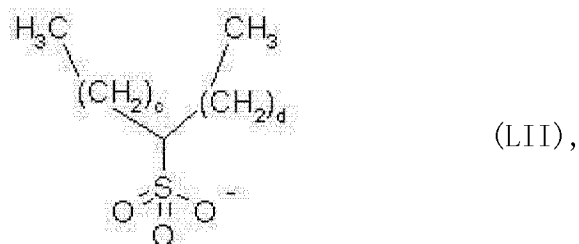


以及作为所有五种可想到的异构体的混合物。

[0113] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义, 特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An⁻ 表示式 (LII) 的仲烷基磺酸盐

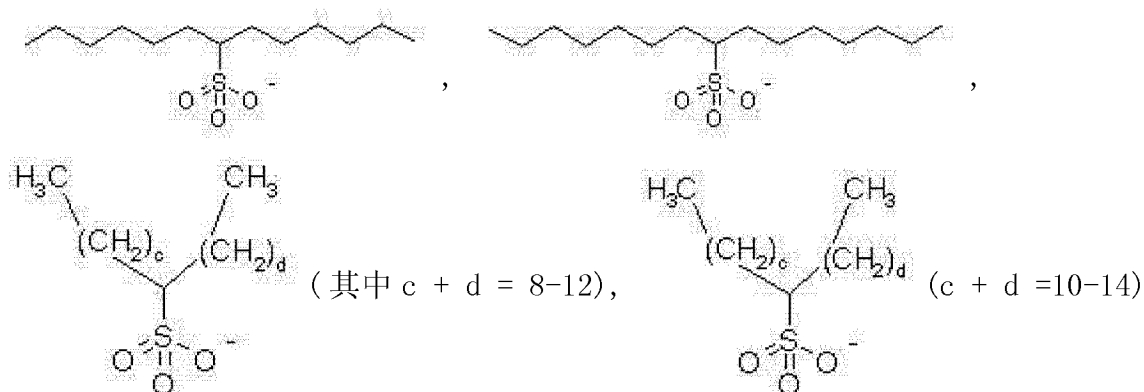


c 和 d 彼此独立地表示 0-20 的整数,条件是 $c + d \geq 5$ 。

[0114] c + d 优选地为 ≥ 7 ,更优选 ≥ 9 和甚至非常优选 ≥ 11 。

[0115] 通式 (LII) 也包括具有不同 c 和 d 的值的阴离子混合物,其中 c+d 相同。然而,通式 (LII) 还包括具有不同 c 和 d 的值的阴离子混合物。

[0116] 通式 (LII) 的阴离子的实例有:

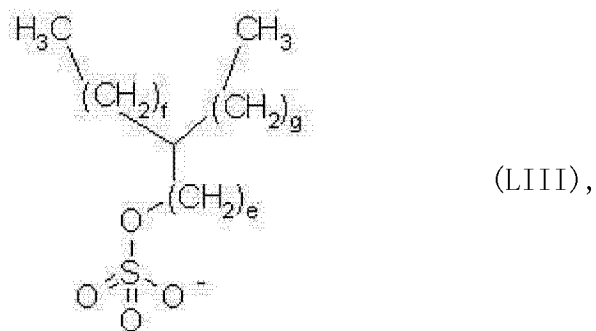


以及作为所有可想到的异构体的混合物。

[0117] 本发明进一步提供通式 F⁺ An⁻ 的染料,

其中 F⁺ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An⁻ 表示通式 (LIII) 的支化烷基硫酸盐



e) 表示 0-5 的整数,

f 和 g 彼此独立地表示 0-15 的整数,条件是 $e + f + g \geq 5$,和
所述 CH₂ 基团可以另外被其它的甲基或乙基取代。

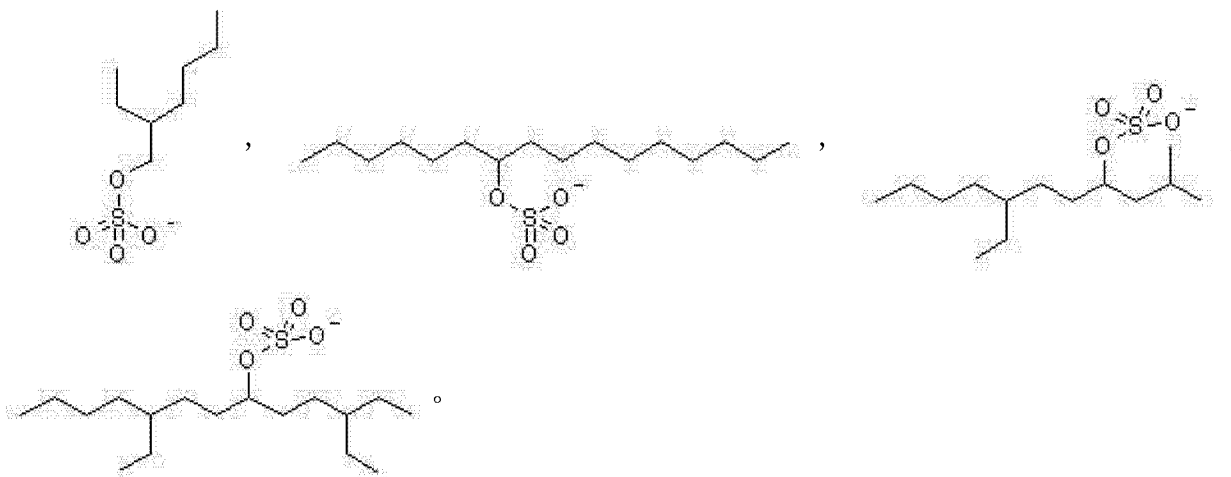
[0118] e + f + g 优选地为 ≥ 7 ,更优选 ≥ 9 和甚至非常优选 ≥ 11 。

[0119] e 优选地表示 0 或 1。

[0120] 优选地两个 CH₂ 基团是被甲基和 / 或乙基取代的。

[0121] 通式 (LIII) 也包括具有不同 e 、 f 和 g 的值的阴离子混合物, 其中 $e + f + g$ 相同。然而, 通式 (LIII) 还包括具有不同 e 、 f 和 g 的值的阴离子混合物。

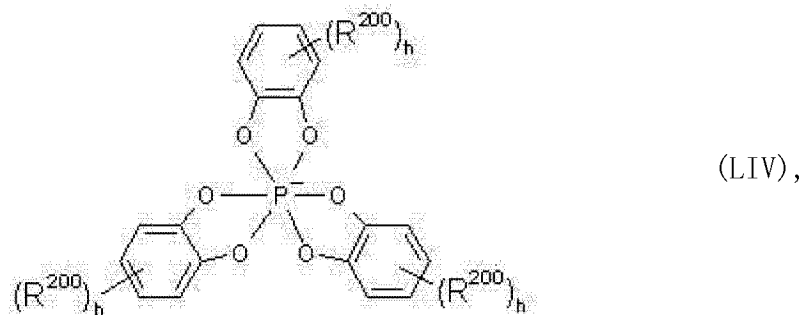
[0122] 通式 (LIII) 的阴离子的实例有:



[0123] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义, 特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示通式 (LIV) 的环状磷酸酯

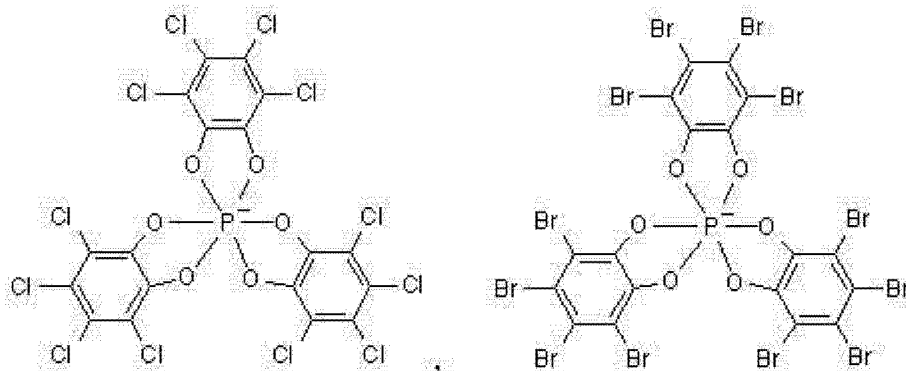


R^{200} 表示氢或卤素、

h 表示 1-4 的整数,

优选地, R^{200} 表示氯或溴, h 表示 4。

[0124] 通式 (LIV) 的阴离子的实例有:

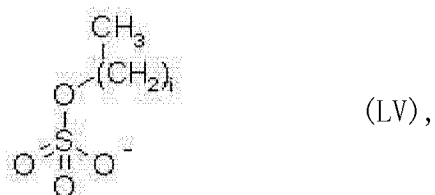


本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义, 特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别

优选的含义,

An⁻ 表示通式 (LV) 的烷基硫酸盐

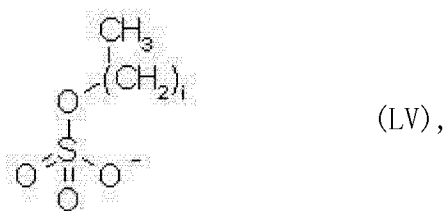


i 表示 8-25 的整数。

[0125] 本发明进一步提供通式 F⁺ An⁻ 的染料,

其中 F⁺ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(II) 表明的一般到特别优选的含义,

An⁻ 表示通式 (LV) 的烷基硫酸盐



i 表示 12-25 的整数,或

i 表示 18-25 的整数,如果

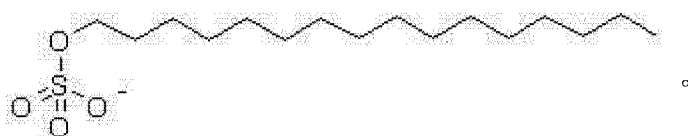
F⁺ 表示通式 (I), X² 表示 N, X¹ 表示 O 或 S 和 R¹-R⁴ 是相同的和表示甲基 或乙基,或

F⁺ 表示通式 (II) 和 NR¹¹R¹²、NR¹³R¹⁴ 和 R¹⁸R¹⁹ 是相同的和表示二甲基氨基,和

所有其它的基团具有所指明的一般性至特别优选的含义。

[0126] 优选地, i 表示 18-25 的整数。

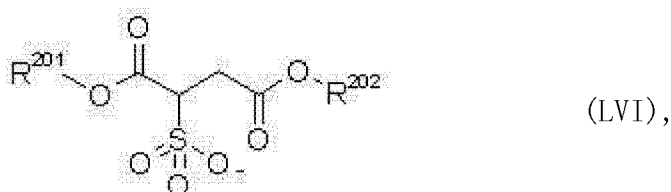
[0127] 通式 (LV) 的阴离子的实例有:



[0128] 本发明进一步提供通式 F⁺ An⁻ 的染料,

其中 F⁺ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An⁻ 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



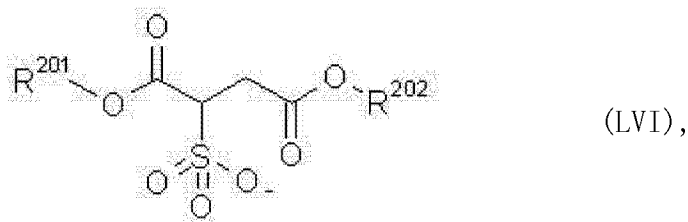
R²⁰¹ 和 R²⁰² 彼此独立地表示未支化的 C₄-C₁₆-烷基基团。

[0129] 优选地, R²⁰¹ 和 R²⁰² 是相同的。

[0130] 本发明进一步提供通式 F⁺ An⁻ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



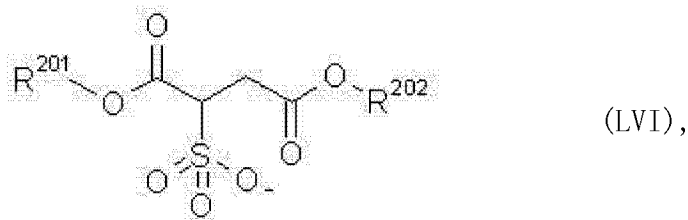
R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2-C_{12} -烷基基团、 C_5-C_7 -环烷基基团或 C_7-C_{10} -芳烷基基团。

[0131] 优选地, R^{201} 和 R^{202} 是相同的。

[0132] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I) (其中 $X^2 = C-R^5$) 和 (III)、(VI)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示可以是支化的 C_4-C_{16} -烷基基团、被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2-C_{12} -烷基基团、 C_5-C_7 -环烷基基团或 C_7-C_{10} -芳烷基基团。

[0133] 优选地, R^{201} 和 R^{202} 是相同的。

[0134] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 表示通式 (I), 其中 $X^2 = N$, 和通式 (II), 其中

X^1 表示 O、S、N- R^6 或 $CR^{6a}R^{6b}$,

R^6 表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

R^{6a} 和 R^{6b} 是相同的和表示甲基、乙基或联合地为 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 桥

R^1-R^4 彼此独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基, 氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基, 苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基, 尽管当 X^1 表示 S 时, R^1-R^4 中至少一个不表示甲基, 或当 X^1 表示 O 时, NR^1R^2 不表示二乙基氨基,

NR^1R^2 和 NR^3R^4 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基,

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 表示氢或在每种情况下 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 之一和 / 或 R^{10} 、 R^{10a} 和 R^{10b} 之一表示甲基, 或

R^1 ; R^9 、 R^2 ; R^{9a} 、 R^3 ; R^{10} 和 R^4 ; R^{10a} 彼此独立地形成 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 桥,

R^{15} 表示氢、氯、甲基、甲氧基或 $NR^{18}R^{19}$,

$R^{11}-R^{14}$ 、 R^{18} 和 R^{19} 彼此独立地表示氢、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基, 氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基, 苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基, 和

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{18} 和 R^{19} 另外可以表示甲基, 或

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ 和 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基，或

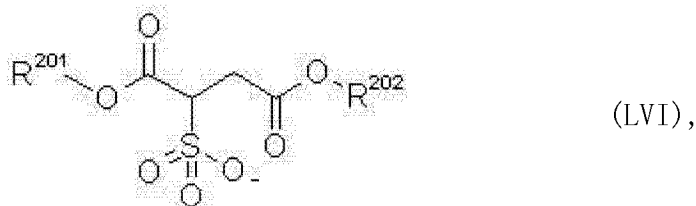
R^{12} ； R^{17b} 、 R^{13} ； R^{17c} 和 R^{18} ； R^{17a} 彼此独立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 桥，其中最多三个氢原子可以被甲基替代，

R^{16} 表示氢、氯、甲氧基羰基或乙氧基羰基，

R^{16a} 表示氢，和

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 彼此独立地表示氢或甲基，

An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示可以是支化的 C_4 - C_{16} -烷基基团、被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2 - C_{12} -烷基基团、 C_5 - C_7 -环烷基基团或 C_7 - C_{10} -芳烷基基团。

[0135] 本发明进一步提供通式 $\text{F}^+ \text{An}^-$ 的染料，

其中 F^+ 表示通式 (II)，

R^{15} 表示氢、氯、甲基、甲氧基或 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ ，

R^{11} - R^{14} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 彼此独立地表示氢、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基，苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基、或

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ 和 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ 彼此独立地表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基，或

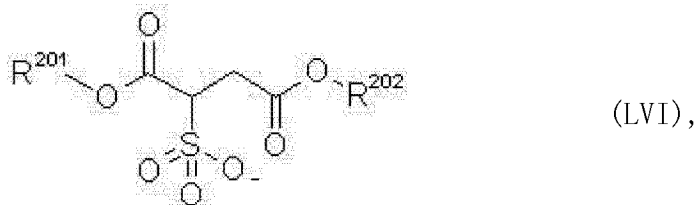
R^{12} ； R^{17b} 、 R^{13} ； R^{17c} 和 R^{18} ； R^{17a} 彼此独立地形成可以带有最多三个甲基的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 桥，

R^{16} 表示氢、氯、甲氧基羰基或乙氧基羰基，

R^{16a} 表示氢，和

R^{17a} 、 R^{17b} 和 R^{17c} 彼此独立地表示氢或甲基。

[0136] An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示可以是支化的 C_4 - C_{16} -烷基基团、被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2 - C_{12} -烷基基团、 C_5 - C_7 -环烷基基团或 C_7 - C_{10} -芳烷基基团。

[0137] 本发明进一步提供通式 $\text{F}^+ \text{An}^-$ 的染料，

其中 F^+ 表示通式 (IV) 和 (V)，其中

C 与 X^{31} 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示 2- 或 4- 吡啶基、2- 或 4- 喹啉基、1, 3- 噻唑 -2- 基、1, 3- 噻唑啉 -2- 基、苯并噻唑 -2- 基、1, 3- 噁唑啉 -2- 基、苯并噁唑 -2- 基、咪

唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基、3H-吡啶-2-基或喹啉-2-基，它们分别可以是被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代的，而在咪唑-2-基、咪唑啉-2-基和苯并咪唑-2-基情况下两个氮原子被 R^{31} 取代，或

C 与 $X^{31}-R^{31}$ 和 X^{32} 和连接它们的原子一起表示被来自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代的吡喃鎓-2-或-4-基、噻喃鎓-2-或-4-基，

R^{31} 表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

R^{32} 和 R^{33} 彼此独立地表示甲基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基，甲氧基乙基、环戊基、环己基、环己基甲基，苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，和

R^{32} 另外可以表示氢或乙基，或

$NR^{32}R^{33}$ 表示吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代或 N-甲基哌嗪基，

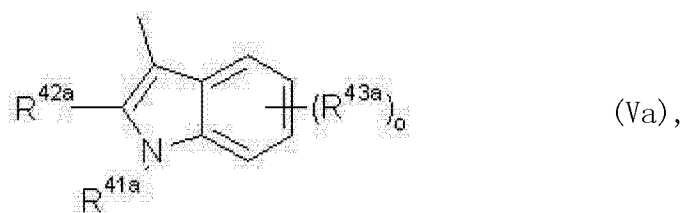
R^{34} 表示氢、氯、甲基或甲氧基，或

R^{34} 与 R^{32} 结合形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 桥，其中最多三个氢原子可以被甲基替代，

R^{35} 表示氢、氯、甲基，甲氧基、乙酰氨基、丙酰氨基或甲烷磺酰基氨基，

R^{36} 表示氢或氰基，

Y^{42} 表示下式 (Va) 或 (Vb) 的基团



R^{41} 、 R^{41a} 和 R^{41b} 彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基和 R^{41} 和 R^{41a} 另外可以表示氢，

R^{42} 和 R^{42a} 彼此独立地表示氢、乙基、环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{43} 和 R^{43a} 彼此独立地表示氢、甲基、甲氧基或氯，或两个相邻的 R^{43} 或 R^{43a} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$ ，

n 和 o 彼此独立地表示 0-2 的整数，

当 Y^{42} 表示通式 (Va) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} 或 $=CR^{45a}-CR^{46}=CR^{45b}-$ ，或

当 Y^{42} 表示通式 (Vb) 的基团时

Y^{41} 表示 CR^{44} ，

Y^{43} 表示 CH，或

Y^{41} 和 Y^{43} 均表示 N，

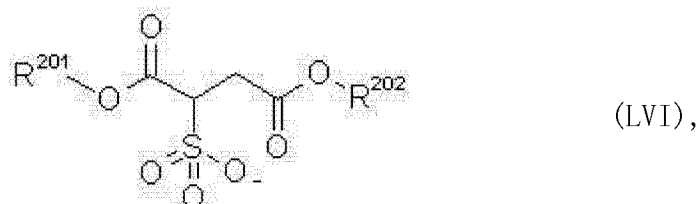
R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 和 R^{46} 表示氢，和

D 与 X^{41} 和 X^{42} 和连接它们的原子一起表示吡啶-2-或-4-亚基、喹啉-2-或-4-亚基、

1, 3- 噻唑 -2- 亚基、1, 3- 噻唑啉 -2- 亚基、苯并噻唑 -2- 亚基、1, 3, 4- 噻二唑 -2- 亚基、1, 3- 噁唑啉 -2- 亚基、苯并噁唑 -2- 亚基、咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基、苯并咪唑 -2- 亚基、吡咯啉 -2- 亚基、1, 3, 4- 三唑 -2- 亚基、3-H- 吡啶 -2- 亚基或喹啉 -2- 亚基, 它们分别可以被甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧基羰基取代, 而在咪唑 -2- 亚基、咪唑啉 -2- 亚基和苯并咪唑 -2- 亚基的情况下两个氮原子被 R^{41b} 取代, 和在 1, 3, 4- 噻二唑 -2- 亚基的情况下可能的另外的取代基是二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、N- 甲基, N- 氰基乙基氨基、双(氰基乙基)氨基、N- 甲基 -N- 苯基氨基、吡咯烷基、哌啶子基或吗啉代, 或

D 与 X^{41} - R^{41b} 和 X^{42} 和连接它们的原子一起表示 2H- 吡喃 -2- 亚基、4H- 吡喃 -4- 亚基、2H- 噻喃 -2- 亚基、4H- 噻喃 -4- 亚基, 它们被来自苯基、甲苯基或茴香基的两个基团取代,

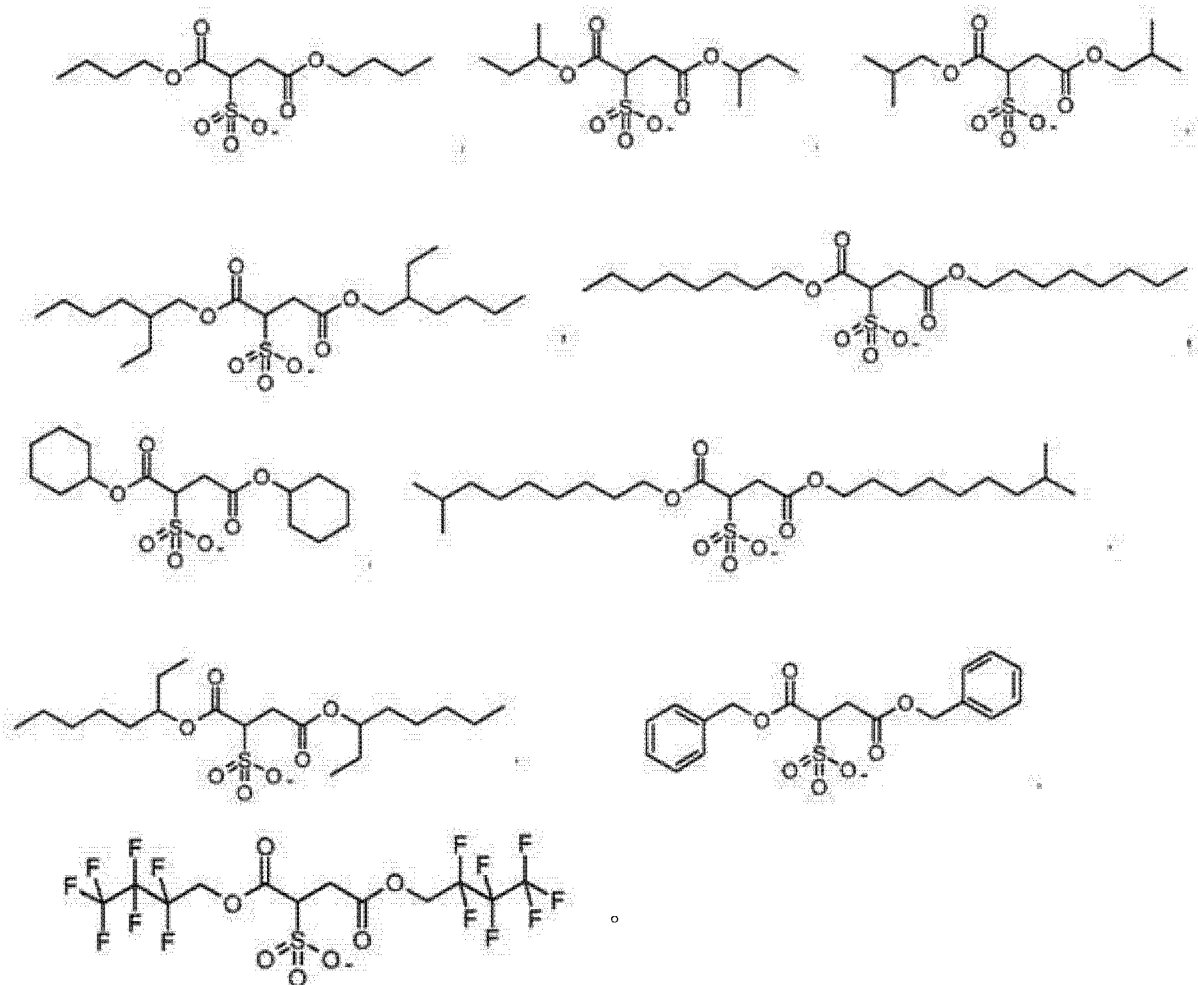
An^- 表示通式 (LVI) 的磺基琥珀酸盐



R^{201} 和 R^{202} 彼此独立地表示可以是支化的 C_4 - C_{16} - 烷基基团、被 4 个或更多个氟原子取代的 C_2 - C_{12} - 烷基基团、 C_5 - C_7 - 环烷基基团或 C_7 - C_{10} - 芳烷基基团。

[0138] 特别优选的是 R^{201} 和 R^{202} 表示可以是支化的 C_6 - C_{12} - 烷基基团, 或表示环己基或苄基。非常特别优选的是 R^{201} 和 R^{202} 表示正己基、正辛基或 2- 乙基己基。非常特别优选的是 R^{201} 和 R^{202} 表示 2, 2, 3, 3- 四氟丙基、1H, 1H- 七氟丁基、全氟辛基、1H, 1H, 7H- 十二氟庚基或 1H, 1H, 2H, 2H- 十三氟辛基。

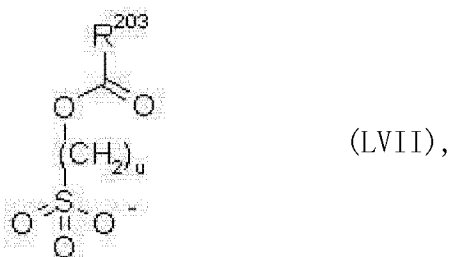
[0139] 通式 (LVI) 的阴离子的实例有:



[0140] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料，

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义，特别是针对通式 (I)–(X) 表明的一般到特别优选的含义，

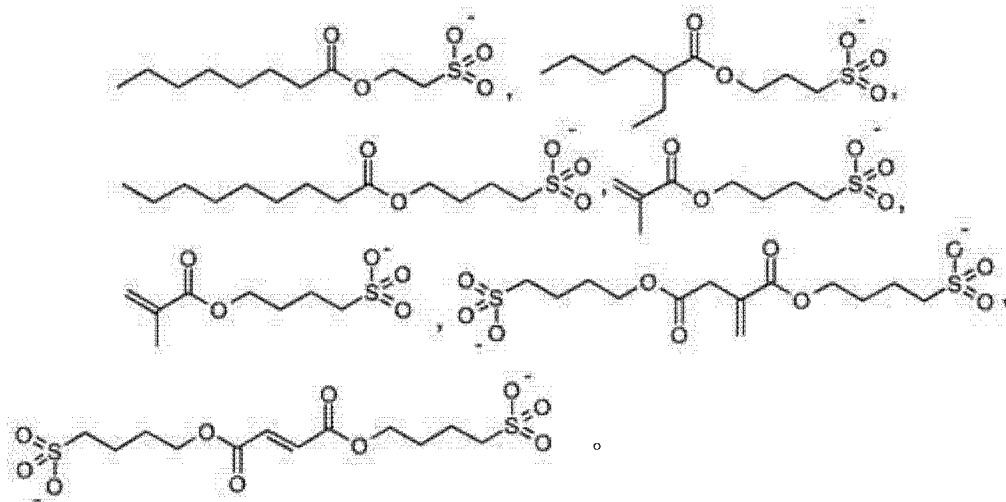
An^- 表示通式 (LVII) 的酯磺酸盐



R^{203} 表示 C_2 – C_{22} –烷基或链烯基基团，它们可以是支化的或被取代的，和

u 表示 2–4 的整数。

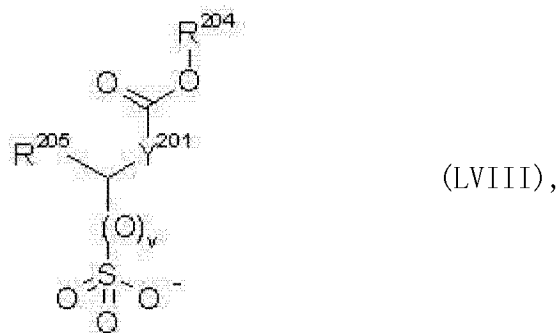
[0141] 通式 (LVII) 的阴离子的实例有：



[0142] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示通式 (LVIII) 的酯磺酸盐或酯硫酸盐



v 表示 0 或 1,

R^{204} 表示 C_1-C_{18} -烷基,它们可以是支化的和 / 或被取代的,

R^{205} 表示氢或 C_1-C_8 -烷基,和

Y^{201} 表示直接键、脂族 C_1-C_{22} 桥或烯烃 C_2-C_{22} 桥,

其中 Y^{201} 和 R^{204} 一起具有 7 个或更多个碳原子。

[0143] 本发明进一步提供通式 $F^+ An^-$ 的染料,

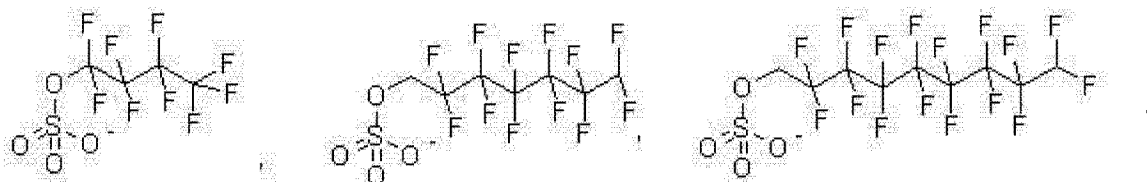
其中 F^+ 具有上述一般性的或优选的含义,特别是针对通式 (I)-(X) 表明的一般到特别优选的含义,

An^- 表示通式 (LX) 的氟代烷基硫酸盐

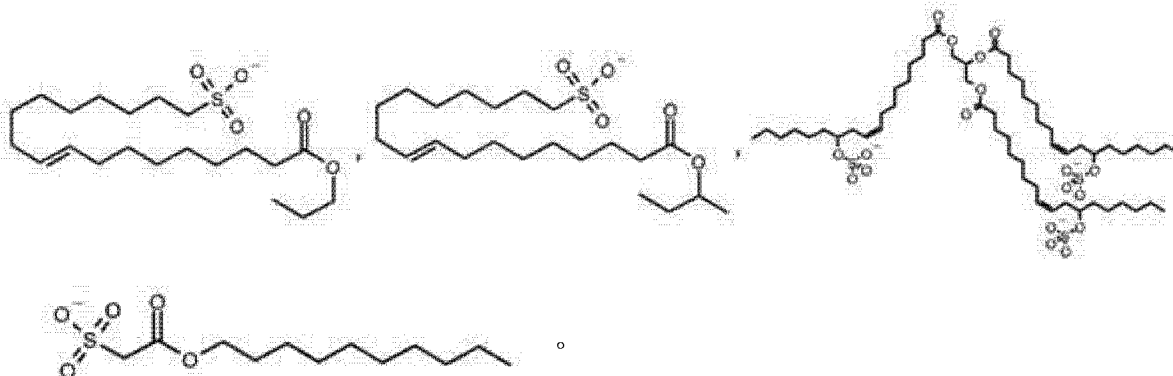


其中 R^{209} 表示带有 4 个或更多个氟原子的 C_4-C_{18} -烷基基团。

[0144] 通式 (LX) 的阴离子的实例有:



[0145] 通式 (LVIII) 的阴离子的实例有：



[0146] 本发明进一步提供了根据本发明的通式 $F^+ An^-$ 的染料的溶液。

[0147] 优选在酯和酮以及它们的混合物中的那种溶液。合适的酯是甲酸、乙酸和丙酸的乙基酯、丙基酯和丁基酯。丙基是指 1-丙基和 2-丙基，丁基是指 1-丁基、2-丁基以及 2-甲基-1-丙基。优选的酯是乙酸乙基酯和乙酸 1-丁基酯。合适的酮是丙酮、丁酮和戊酮。丁酮是优选的酮。优选的混合物由乙酸乙酯和 / 或乙酸 1-丁基酯和 / 或丁酮组成。在这种混合物中的丁酮含量优选为 $\leq 50\%$ 和更优选为 $\leq 20\%$ 。

[0148] 根据本发明的染料在这种溶液中的浓度为 1-50 重量%，优选 5-40 重量% 和更优选 10-30 重量%。

[0149] 优选的这种溶液具有 $<0.3\%$ ，更优选 $<0.2\%$ 和甚至更优选 $<0.1\%$ 的水含量。

[0150] 本发明进一步涉及用于制备通式 (I) 的染料的方法，其特征在于将所述染料从悬浮液中分离。

[0151] 在这种方法中，将通式 $F^+ An'^-$ 的染料溶解或悬浮在合适的溶剂或溶剂混合物中，其中 F^+ 如上所定义和 An'^- 表示来自染料合成或分离的阴离子。将根据本发明的阴离子的盐 $M^+ An^-$ 同样溶解在一种溶剂或溶解混合物中，而用于染料和盐的溶剂不需要是相同的，但必须是可混溶的，其中 M^+ 表示阳离子或阳离子等同物和 An^- 具有上述的阴离子的含义。然后在室温或升高的温度下将盐 $M^+ An^-$ 的这种溶液加入到染料 $F^+ An'^-$ 的溶液或悬浮液中，和根据本发明的通式 $F^+ An'^-$ 的染料沉淀出来。进行过滤、洗涤和如果需要可以用在其中仅仅微溶的溶剂研磨，或从这种溶剂重结晶。这样提供了通式 $F^+ An^-$ 的染料，其中 F^+ 和 An^- 具有上述含义。

[0152] 阴离子 An'^- 的实例有氯化物、溴化物、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、硫酸二甲酯。

[0153] 阳离子 M^+ 的实例有 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

[0154] 所述温度可以在室温和混合物沸点之间。特别优选在室温和 $50^\circ C$ 之间。

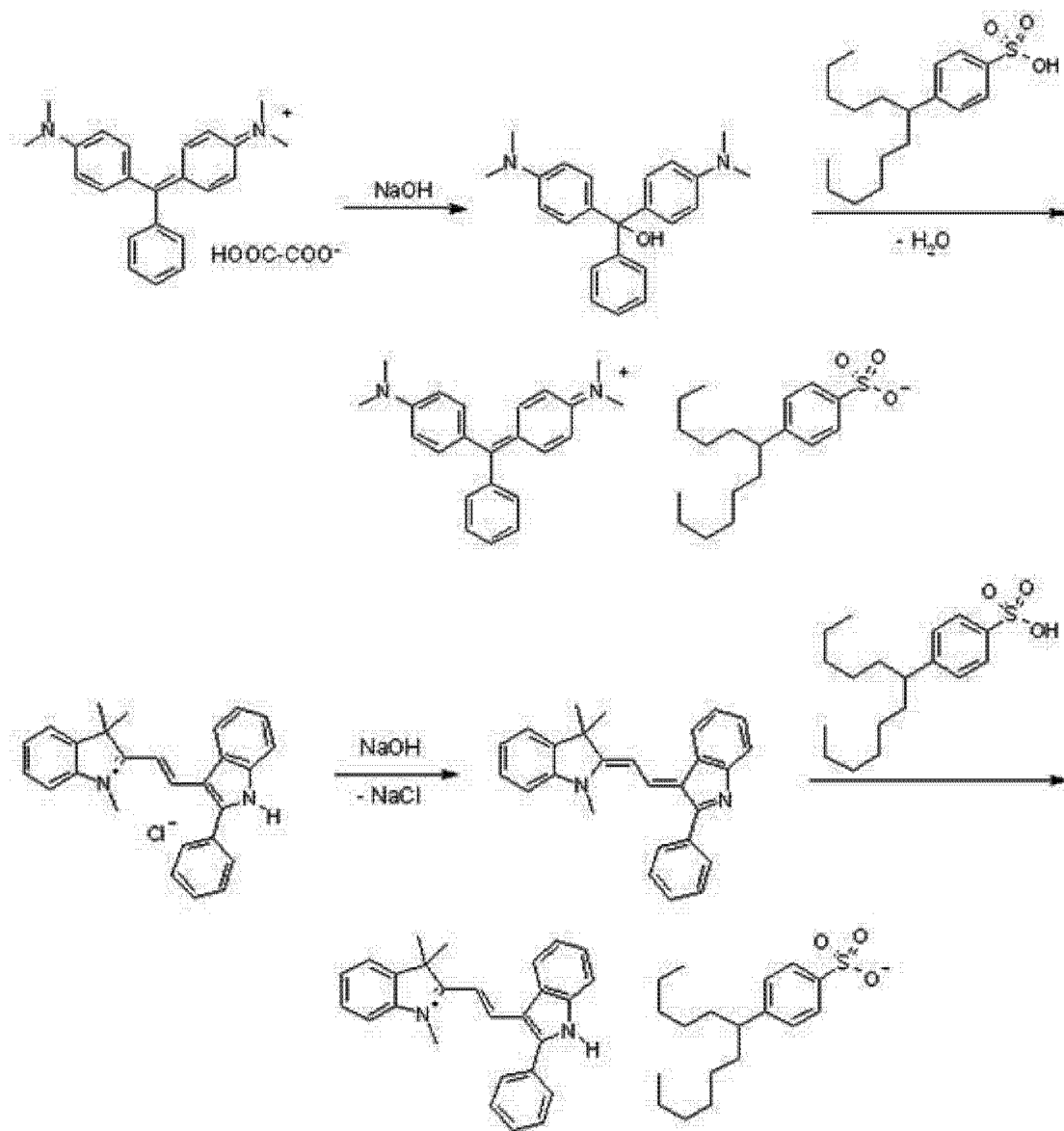
[0155] 合适的溶剂是醇类例如甲醇、乙醇、2-丙醇，腈类例如乙腈，酸类例如冰醋酸，偶极性溶剂例如 N-乙基吡咯烷酮，醚类例如四氢呋喃或水。

[0156] 适合用于研磨的溶剂的实例有乙醚和叔丁基甲醚。适合用于重结晶的溶剂的实例

是冰醋酸和乙腈。可能的情况是可以通过加入例如甲醇或水改善所述沉淀。

[0157] 当通式 $F^+An'^-$ 的染料可脱质子化为无水碱或形成通式 $F-OH$ 的甲醇碱时,可以是这种方法的另一种变型。通式 $F^+An'^-$ 的可脱质子化的染料是通式 $F'-H^+An'^-$ 的那些,其中 $F'-H^+$ 具有与 F^+ 相同的含义。这些染料可以用碱转化为中性无水碱 F' ,它用酸 H^+An^- 转化为本发明的染料 $F'-H^+An^- = F^+An^-$ 。

[0158] 实例有:



本发明进一步提供用于制备通式(I)的染料的方法,其特征在于使用水和与水不混溶的溶剂的两相混合物。

[0159] 在这种方法中,将通式 $F^+An'^-$ 的染料,其中 F^+ 如上所定义和 An'^- 表示来自染料合成或分离的阴离子,在水和与水不混溶的溶剂的混合物中在室温或更高的温度下与根据本发明的阴离子的盐 M^+An^- 一起搅拌,其中 M^+ 表示阳离子或阳离子等同物和 An^- 具有上述磺基琥珀酸盐的含义。分离出水相。这可以在室温或更高的温度下完成。有利地,将含有通式 F^+An^- 的有机相与新鲜水一起搅拌一次或多次。每次分离出水相。有机相进行适当的干燥和最后蒸发。如果需要,干燥的残余物另外可以用在其中仅仅微溶的溶剂研磨,或从这种溶

剂重结晶。这样提供了通式 F^+An^- 的染料,其中 F^+ 和 An^- 具有上述含义。

[0160] 阴离子 An'^- 的实例有氯化物、溴化物、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、硫酸二甲酯。

[0161] 阳离子 M^+ 的实例有 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。

[0162] 所述温度可以在室温和混合物沸点之间。特别优选在室温和 40–50°C 之间。

[0163] 合适的与水不混溶的溶剂是卤代烷烃例如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯乙烷和芳族化合物例如甲苯或氯苯。

[0164] 适合用于研磨的溶剂的实例有乙醚和叔丁基甲醚。适合用于重结晶的溶剂的实例是冰醋酸和乙腈。

[0165] 本发明还提供制备磺基琥珀酸盐的方法,其特征在于使用水和酯的两相混合物。

[0166] 在这种方法中,将通式 $F^+An'^-$ 的染料,其中 F^+ 如上所定义和 An'^- 表示来自染料合成或分离的阴离子,在水和酯的混合物中在室温或更高的温度下与根据本发明的阴离子的盐 M^+An^- 一起搅拌,其中 M^+ 表示阳离子或阳离子等同物和 An^- 具有上述磺基琥珀酸盐的含义。分离出水相。这可以在室温或更高的温度下完成。有利地,将含有通式 F^+An^- 的染料的酯相与新鲜水一起搅拌一次或多次。每次分离出水相。将酯相适当地干燥。这样提供了通式 F^+An^- 的染料的溶液,其中 F^+ 和 An^- 具有上述含义。

[0167] 阴离子 An'^- 的实例有氯化物、溴化物、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、硫酸二甲酯。

[0168] 酯是指甲酸、乙酸、丙酸和丁酸的酯,优选地是乙酸和丙酸的酯。

[0169] 酯的实例有甲酸丙基酯、甲酸丁基酯、乙酸乙基酯、乙酸丁基酯、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸乙氧基丙基酯、丙酸甲基酯、丙酸乙基酯、丁酸甲基酯。优选乙酸乙基酯和乙酸丁基酯。

[0170] 阳离子 M^+ 的实例有 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。

[0171] 所述温度可以在室温和混合物沸点之间。特别优选在室温和 50°C 之间。

[0172] 酯相的干燥理解为是除去夹带的和 / 或溶解的水。夹带的水可以例如通过合适的膜或疏水性的滤纸进行过滤而除去。合适的干燥方法是在无水盐例如硫酸钠或硫酸镁上或在分子筛上干燥。其它的干燥方法是作为共沸物蒸馏除去水。有利地,许多这些方法连续地进行。

[0173] 本发明还提供了制备磺基琥珀酸盐的方法,其特征在于在无水存在下使用酯。

[0174] 在这种方法中,将通式 $F^+An'^-$ 的染料,其中 F^+ 如上所定义和 An'^- 表示来自染料合成或分离的阴离子,在酯中在室温或更高的温度下与根据本发明的阴离子的盐 M^+An^- 一起搅拌,其中 M^+ 表示阳离子或阳离子等同物和 An^- 具有上述磺基琥珀酸盐的含义,和滤去不溶解的物质。这样提供了通式 F^+An^- 的染料的溶液,其中 F^+ 和 An^- 具有上述含义,不用进一步干燥就可使用。然而,在个别情况下,例如当使用的起始原料不是完全无水时,还可能需要额外的干燥,这如上所述进行。

[0175] 阴离子 An'^- 的实例有氯化物、溴化物、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、硫酸二甲酯。

[0176] 酯是指上述酯。

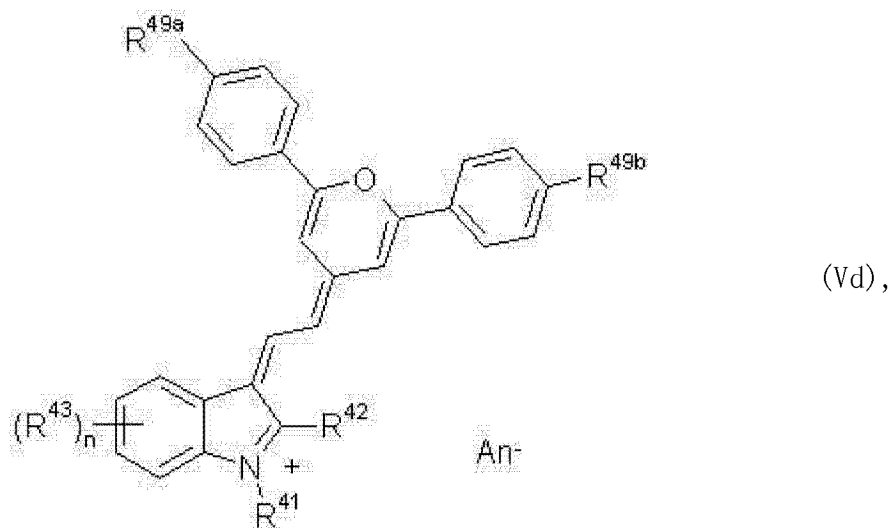
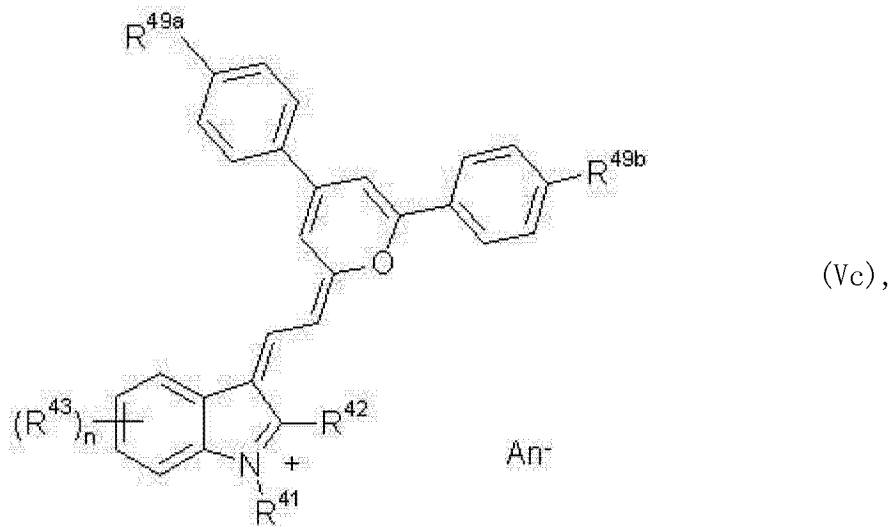
[0177] 优选的酯是乙酸乙基酯和乙酸丁基酯。

[0178] 阳离子 M^+ 的实例有 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。

[0179] 所述温度可以在室温和乙酸酯沸点之间。特别优选在室温和 60°C 之间。

[0180] 未溶解的物质主要包括组成为 $M^+An'^-$ 的盐。

[0181] 本发明进一步提供通式 (Vc) 和 (Vd) 的染料,



其中 R^{49a} 和 R^{49b} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、氰基或卤素,并优选是相同的,
 R^{41} 表示氢、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基或 C_6-C_{10} -芳基,
 R^{42} 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_6 -链烯基、 C_5-C_7 -环烷基或 C_7-C_{16} -芳烷基、 C_6-C_{10} -芳基或杂芳基,

R^{43} 表示氢、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、卤素、氰基、硝基或 C_1-C_4 -烷氧基羰基或两个相邻的 R^{43} 表示 $-CH=CH-CH=CH-$,

n 表示 0-2 的整数,

An^- 表示阴离子,优选地根据本发明的阴离子。

[0182] 优选通式 (Vc) 和 (Vd) 的染料,

其中

R^{49a} 和 R^{49b} 表示氢,

R^{41} 表示氢、甲基、乙基、氰基乙基、烯丙基或苄基,

R^{42} 表示甲基、乙基、环己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基,

R^{43} 表示氢、氯、氰基、甲基、甲氧基、甲氧基羰基或乙氧基羰基,

n 表示 1,

An⁻ 表示阴离子, 优选地根据本发明的阴离子。

[0183] 作为多异氰酸酯组分 a), 可以使用本身对于本领域技术人员已知的各种化合物, 或它们的混合物, 它们每分子平均含两个或多个 NCO 官能团。这些可以是芳族、芳脂族、脂族或环脂族基础的。也可以以较小量使用单异氰酸酯和 / 或含有不饱和基团的多异氰酸酯。

[0184] 合适的例子有亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、2,2,4-和 / 或 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷异构体和具有任何所需异构体含量的它们的混合物、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-环己二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯异构体、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和 / 或 2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 / 或三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯是合适的。

[0185] 也可以使用具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮和 / 或亚氨基噁二嗪二酮结构的单体二-或三异氰酸酯的衍生物。

[0186] 优选使用基于脂族和 / 或环脂族二-或三异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0187] 组分 a) 的多异氰酸酯特别优选包括二聚或低聚脂族和 / 或环脂族二-或三异氰酸酯。

[0188] 基于 HDI、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷或其混合物的异氰脲酸酯、脲二酮和 / 或亚氨基噁二嗪二酮是非常特别优选的。

[0189] 也可以使用具有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和 / 或酰胺基团的 NCO- 官能预聚物作为组分 a)。组分 a) 的预聚物以本身为本领域技术人员公知的方式通过使单体型、低聚或多异氰酸酯 a1) 与异氰酸酯反应性化合物 a2) 以合适的化学计量比在任选使用催化剂和溶剂的情况下反应来获得。

[0190] 合适的多异氰酸酯 a1) 是本身为本领域技术人员已知的所有脂族、环脂族、芳族或芳脂族二-和三异氰酸酯, 这些是通过光气化还是通过无光气法获得并不重要。此外, 也可以使用具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮结构的单体二-和 / 或三异氰酸酯的较高分子量二次产物, 在每种情况下独立使用或以相互的任何所需混合物使用, 所述二次产物本身是本领域技术人员公知的。

[0191] 可用作组分 a1) 的合适的单体二-或三异氰酸酯的实例是亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(TIN)、2,4-和 / 或 2,6-甲苯二异氰酸酯。

[0192] 用于合成预聚物的异氰酸酯反应性化合物 a2) 优选地是使用 OH- 官能化合物。这些类似于如下文对组分 b) 描述的 OH- 官能化合物。

[0193] 胺也可用于预聚物制备。例如, 乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二氨基环己烷、二氨基苯、二氨基联苯、双官能多胺, 例如 Jeffamine[®]、数均摩尔质量为最多 10 000 g/mol 的胺封端聚合物或它们相互的任何所需混合物是合适的。

[0194] 为了制备含有缩二脲基团的预聚物,使过量异氰酸酯与胺反应,在该过程中形成缩二脲基团。在这种情况下适合与所提到的二-、三-和多异氰酸酯反应的胺是上述类型的所有低聚或聚合的、伯或仲双官能胺。

[0195] 优选的预聚物是由脂族异氰酸酯-官能化合物和数均摩尔质量为 200 至 10 000 g/mol 的低聚或聚合异氰酸酯反应性化合物获得的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲;由脂族异氰酸酯-官能化合物和数均摩尔质量为 500 至 8500 g/mol 的低聚或聚合多元醇或多胺获得的氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲特别优选,由 HDI 或 TMDI 和数均摩尔质量为 1000 至 8200 g/mol 的双官能聚醚多元醇获得的脲基甲酸酯是非常特别优选的。

[0196] 上述预聚物优选具有小于 1 重量%,特别优选小于 0.5 重量%,非常特别优选小于 0.2 重量%的游离单体异氰酸酯残留含量。

[0197] 当然,该异氰酸酯组分除所述预聚物外还可成比例地含有其它异氰酸酯组分。芳族、芳脂族、脂族和环脂族二-、三-或多异氰酸酯适合此用途。也可以使用这样的二-、三-或多异氰酸酯的混合物。合适的二-、三-或多异氰酸酯的实例是亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、异构双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷和具有任何所需异构体含量的它们的混合物、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-环己二异氰酸酯、异构环己烷二亚甲基二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、三苯甲烷4,4',4,4'-三异氰酸酯或具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮结构的它们的衍生物及其混合物。通过合适的方法除去过量二异氰酸酯的基于低聚和/或衍生二异氰酸酯的多异氰酸酯是优选的,特别是六亚甲基二异氰酸酯的那些。HDI的低聚异氰脲酸酯、脲二酮和亚氨基噁二嗪二酮及其混合物是特别优选的。

[0198] 异氰酸酯组分 a) 任选也可以成比例地含有与异氰酸酯反应性烯属不饱和化合物部分反应的异氰酸酯。 α , β -不饱和羧酸衍生物,如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺和乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚和含有二环戊二烯基单元并具有至少一个异氰酸酯反应性基团的化合物优选在此用作异氰酸酯反应性烯属不饱和化合物。这些特别优选是具有至少一个异氰酸酯反应性基团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。例如,如下化合物:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、聚环氧乙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丁烷单(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己内酯)单(甲基)丙烯酸酯,例如 Tone[®] M100 (Dow, USA)、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-2,2-二甲基丙酯、多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇或它们的工业混合物的羟基-官能的单-、二-或四(甲基)丙烯酸酯适合作为羟基-官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。此外,单独或与上述单体化合物结合的含有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的异氰酸酯反应性低聚或聚合不饱和化合物是合适的。基于异氰酸酯组分 a),与异氰酸酯反应性烯属不饱和化合物部分反应的异氰酸酯的比例为 0 至 99%,优选 0 至 50%,特别优选 0 至 25%,非常特别优选 0 至 15%。

[0199] 上述异氰酸酯组分 a) 任选还可以完全或成比例地含有完全或部分与本领域技术

人员从涂覆技术中已知的封端剂反应的异氰酸酯。可提到下列作为封端剂的实例：醇、内酰胺、肟、丙二酸酯、乙酰乙酸烷基酯、三唑、酚、咪唑、吡唑和胺，例如丁酮肟、二异丙基胺、1, 2, 4- 三唑、二甲基 -1, 2, 4- 三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮肟、3, 5- 二甲基吡唑、 ϵ -己内酰胺、N-叔丁基苄基胺、环戊酮羧乙酯或这些封端剂的任何所需混合物。

[0200] 特别优选的是多异氰酸酯组分是脂族多异氰酸酯或脂族预聚物和优选地具有伯 NCO 基团的脂族多异氰酸酯或预聚物。

[0201] 原则上，每分子平均具有至少 1.5 个异氰酸酯反应性基团的所有多官能的异氰酸酯反应性化合物可用作多元醇组分 b)。

[0202] 异氰酸酯反应性基团在本发明中优选是羟基、氨基或巯基；羟基化合物是特别优选的。

[0203] 合适的多官能的异氰酸酯反应性化合物是例如聚酯-、聚醚-、聚碳酸酯-、聚（甲基）丙烯酸酯-和/或聚氨酯多元醇。

[0204] 合适的聚酯多元醇是例如由脂族、环脂族或芳族二-或多羧酸或它们的酐与具有 ≥ 2 的 OH 官能度的多元醇以已知方式获得的线型聚酯二醇或支化聚酯多元醇。

[0205] 这样的二-或多羧酸或酐的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或偏苯三酸和酸酐，如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐或琥珀酸酐，或它们相互的任何所需混合物。

[0206] 这样的合适的醇的实例是乙二醇、二-、三-和四乙二醇、1, 2- 丙二醇、二-、三-和四丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 3- 丁二醇、2, 3- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、1, 6- 己二醇、2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇、1, 4- 二羟基环己烷、1, 4- 二羟基甲基环己烷、1, 8- 辛二醇、1, 10- 癸二醇、1, 12- 十二烷二醇、三羟甲基丙烷、甘油或它们相互的任何所需混合物。

[0207] 聚酯多元醇也可以基于天然原材料，如蓖麻油。聚酯多元醇也可以基于优选通过内酯或内酯混合物（如丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯）与羟基-官能化合物，如例如上述类型的具有 ≥ 2 的 OH 官能度的多元醇的加成反应获得的内酯均聚物或共聚物。

[0208] 这种聚酯多元醇优选具有 400 至 4000 g/mol，特别优选 500 至 2000 g/mol 的数均摩尔质量。它们的 OH 官能度优选为 1.5 至 3.5，特别优选 1.8 至 3.0。

[0209] 合适的聚碳酸酯多元醇可以以本身已知的方式通过有机碳酸酯或光气与二醇或二醇混合物的反应获得。

[0210] 合适的有机碳酸酯是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二苯酯。

[0211] 合适的二醇或混合物包含本身在聚酯部分上下文中获知的并具有 ≥ 2 的 OH 官能度的多元醇，优选 1, 4- 丁二醇、1, 6- 己二醇和/或 3- 甲基戊二醇，或可以将聚酯多元醇转化成聚碳酸酯多元醇。

[0212] 这种聚碳酸酯多元醇优选具有 400 至 4000 g/mol，特别优选 500 至 2000 g/mol 的数均摩尔质量。这些多元醇的 OH 官能度优选为 1.8 至 3.2，特别优选 1.9 至 3.0。

[0213] 合适的聚醚多元醇任选是环醚与 OH- 或 NH- 官能起始物分子的加聚物，所述加聚物具有嵌段结构。

[0214] 合适的环醚是例如氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇和它们的任何所需混合物。

[0215] 在聚酯多元醇上下文中提到并具有 ≥ 2 的OH官能度的多元醇和伯胺或仲胺和氨基醇可用作起始物。

[0216] 优选的聚醚多元醇是仅基于环氧丙烷的上述类型的那些或基于环氧丙烷与其它1-环氧烷的无规或嵌段共聚物,其中1-环氧烷的比例不高于80重量%。环氧丙烷均聚物和具有氧乙烯、氧丙烯和/或氧丁烯单元的无规或嵌段共聚物是特别优选的,其中氧丙烯单元在所有氧乙烯、氧丙烯和氧丁烯单元的总量中的比例为至少20重量%,优选至少45重量%。在此,氧丙烯和氧丁烯包含各自所有的线型 and 支化C₃和C₄异构体。

[0217] 这样的聚醚多元醇优选具有250至10 000 g/mol,特别优选500至8500 g/mol,非常特别优选600至4500 g/mol的数均摩尔质量。OH官能度优选为1.5至4.0,特别优选1.8至3.1。

[0218] 此外,具有低分子量,即具有小于500 g/mol的分子量和具有短链(即含有2至20个碳原子)的脂族、芳脂族或环脂族二-、三-或多官能醇也适合作为多元醇组分b)的成分,作为多官能的异氰酸酯反应性化合物。

[0219] 这些可以是例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、二乙基辛二醇的位置异构体、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-和1,4-环己二醇、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羟基丙酸(2,2-二甲基-3-羟基丙酯)。合适的三醇的实例是三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷或甘油。合适的高官能醇是双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇或山梨糖醇。

[0220] 特别优选的是多元醇组分是含有伯OH官能团的二官能的聚醚、聚酯或聚醚-聚酯嵌段共聚酯或聚醚-聚酯嵌段共聚物。

[0221] 在生产由丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基 ϵ -己内酯在具有官能度为1.8-3.1和数均摩尔质量为200-4000g/mol结合异氰脲酸酯、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮和/或基于HDI的其它低聚物上的加成产物组成的基质聚合物中特别优选组分a)和b)的组合。特别优选地, ϵ -己内酯与具有1.9至2.2的官能度和500至2000 g/mol(特别是600至1400 g/mol)的数均摩尔质量的聚(四氢呋喃)的加成产物,其数均总摩尔质量为800至4500 g/mol,特别是1000至3000 g/mol,与基于HDI的低聚物、异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮组合。

[0222] 所用光引发剂通常是可通过光化辐射活化的引发相应的可聚合基团进行聚合的引发剂。光引发剂是市场可得的本身已知的化合物,它们被分类为单一分子的(I型)和双分子的(II型)的引发剂。II型光引发剂更特别地可以包含阳离子染料和共引发剂。有用的共引发剂包括例如在EP-A 0223587中描述的芳基硼酸铵。合适的芳基硼酸铵是例如,三苯基己基硼酸四丁铵、三苯基丁基硼酸四丁铵、三萘基己基硼酸四丁铵、三(4-叔丁基)苯基丁基硼酸四丁铵、三(3-氟苯基)己基硼酸四丁铵、三苯基苄基硼酸四丁铵、(仲丁基)三苯基硼酸四(正己基)铵、二戊基二苯基硼酸1-甲基-3-辛基咪唑鎓和三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁铵(Cunningham等人,RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998)。

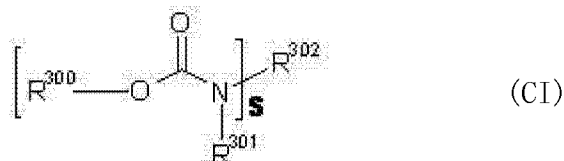
[0223] 也可以有利地使用这些化合物的混合物。根据用于固化的辐射源,必须以本领域技术人员已知的方式调节光引发剂的类型和浓度。例如在P. K. T. Oldring (Ed.),

Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, 第 3 卷, 1991, SITA Technology, London, 第 61-328 页中描述了更多细节。

[0224] 优选的光引发剂是四己基硼酸四丁铵、三苯基己基硼酸四丁铵、三(3-氟苯基)己基硼酸四丁铵([191726-69-9], CGI 7460, BASF SE, Basel 的产品)和三(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁铵([1147315-11-4], CGI 909, 来自 BASF SE, Basel 的产品)与本发明的通式 F^+An^- 的染料的混合物。

[0225] 根据另一个优选的实施方式提供了, 该光聚合物制剂另外包含氨基甲酸酯作为增塑剂, 其中该氨基甲酸酯可尤其被至少一个氟原子取代。

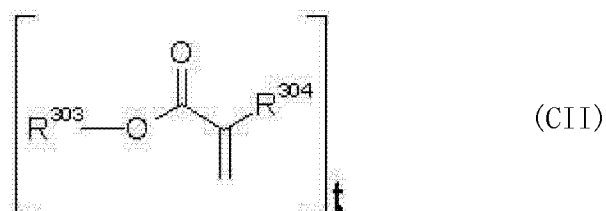
[0226] 氨基甲酸酯可以优选地具有通式 (CI)



其中 s 为 ≥ 1 和 ≤ 8 , R^{300} 、 R^{301} 、 R^{302} 彼此独立地氢、线性, 支化、环状或杂环的未取代或任选地杂原子取代的有机基团, 其中优选地 R^{300} 、 R^{301} 、 R^{302} 中至少一个是被至少一个氟原子取代的, 更优选地 R^{300} 是具有至少一个氟原子的有机基团。特别优选地是 R^{302} 是线性, 支化、环状或杂环的未取代或任选地被杂原子例如氟取代的有机基团。

[0227] 在另一个优选的实施方式中, 书写单体包括至少一种单和 / 或多官能的书写单体, 更特别地可以包括单和多官能的丙烯酸酯书写单体。特别优选地所述书写单体可以包括至少一种单官能和多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0228] 丙烯酸酯书写单体更特别地可以是通式 (CII) 的化合物



其中在每一情况下 t 为 ≥ 1 和 $t \leq 4$, R^{303} 、 R^{304} 彼此独立地为氢、线性, 支化、环状或杂环的未取代或任选地被杂原子取代的有机基团。特别优选地, R^{304} 为氢或甲基和 / 或 R^{303} 为线性, 支化、环状或杂环的未取代或任选地被杂原子取代的有机基团。

[0229] 类似地可以添加其它不饱和化合物, 如 α , β -不饱和羧酸衍生物, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、马来酰亚胺、丙烯酰胺以及乙烯基醚、丙烯基醚、烯丙基醚和含有二环戊二烯基单元的化合物, 以及烯属不饱和化合物, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯, 烯炔例如 1-辛烯和 / 或 1-癸烯, 乙烯基酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸。然而优选丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0230] 通常, 丙烯酸或甲基丙烯酸的酯分别被称作丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸

月桂基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸对氯苯酯、甲基丙烯酸对氯苯酯、丙烯酸对溴苯酯、甲基丙烯酸对溴苯酯、丙烯酸 2, 4, 6- 三氯苯酯、甲基丙烯酸 2, 4, 6- 三氯苯酯、丙烯酸 2, 4, 6- 三溴苯酯、甲基丙烯酸 2, 4, 6- 三溴苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苄酯、甲基丙烯酸五溴苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸苯基硫乙酯、甲基丙烯酸苯基硫乙酯、丙烯酸 2- 萘基酯、甲基丙烯酸 2- 萘基酯、丙烯酸 1, 4- 双 (2- 硫萘基) -2- 丁基酯、甲基丙烯酸 1, 4- 双 (2- 硫萘基) -2- 丁基酯、丙烷 -2, 2- 二基双 [(2, 6- 二溴 -4, 1- 亚苯基) 氧基 (2- {[3, 3, 3- 三 (4- 氯苯基) 丙酰] 氧基} 丙烷 -3, 1- 二基) 氧乙烷 -2, 1- 二基] 二丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、双酚 A 二甲基丙烯酸酯、四溴双酚 A 二丙烯酸酯、四溴双酚 A 二甲基丙烯酸酯和它们的乙氧基化类似化合物、丙烯酸 N- 呋唑酯, 目的仅在于提到可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯选项。

[0231] 当然也可以使用其它氨基甲酸酯丙烯酸酯。氨基甲酸酯丙烯酸酯被理解为是指另外具有至少一个氨酯键的具有至少一个丙烯酸酯基团的化合物。这种化合物已知可通过羟基 - 官能的丙烯酸酯与异氰酸酯 - 官能的化合物反应获得。

[0232] 为此可使用的异氰酸酯官能化合物的实例是芳族、芳脂族、脂族和环脂族的二 -、三 - 或多异氰酸酯。也可以使用这样的二 -、三 - 或多异氰酸酯的混合物。合适的二 -、三 - 或多异氰酸酯的实例是亚丁基异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、1, 8- 二异氰酸根合 -4- (异氰酸根合甲基) 辛烷、2, 2, 4- 和 / 或 2, 4, 4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双 (4, 4' - 异氰酸根合环己基) 甲烷异构体和具有任何所需异构体含量的它们的混合物、异氰酸根合甲基 -1, 8- 辛烷二异氰酸酯、1, 4- 环己二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯异构体、1, 4- 苯二异氰酸酯、2, 4- 和 / 或 2, 6- 甲苯二异氰酸酯、1, 5- 萘二异氰酸酯、2, 4' - 或 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯、1, 5- 萘二异氰酸酯、间甲基硫苯异氰酸酯、三苯甲烷 -4, 4', 4'' - 三异氰酸酯和三 (对异氰酸根合苯基) 硫代磷酸酯或具有氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺、酰基脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、噁二嗪三酮、脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮结构的它们的衍生物及其混合物。优选芳族或芳脂族的二 -、三 - 或多异氰酸酯。

[0233] 适用于制备氨基甲酸酯丙烯酸酯的羟基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯例如是如下化合物:(甲基)丙烯酸 2- 羟乙酯、聚环氧乙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、聚环氧丙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、聚环氧丁烷单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (ε - 己内酯) 单 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 Tone® M100 (Dow, Schwalbach, 德国)、(甲基)丙烯酸 2- 羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4- 羟丁酯、(甲基)丙烯酸 3- 羟基 -2, 2- 二甲基丙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、丙烯酸 (2- 羟基 -3- 苯氧基丙) 酯、多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇或它们的工业混合物的羟基官能的单 -、二 - 或四丙烯酸酯。丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸 4- 羟丁酯和聚 (ε - 己内酯) 单 (甲基) 丙烯酸酯是优选的。此外, 单独或与上述单体化合物结合的含有丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团的异氰酸酯反应性低聚或聚合不饱和化合物是合适的。也可以使用含有羟基并具有 20 至 300 mg KOH/g 的 OH 含量的本身已知的环氧 (甲基) 丙烯酸酯或含有羟基并具有 20 至 300 mg KOH/g 的 OH 含量的聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯或具

有 20 至 300 mg KOH/g 的 OH 含量的丙烯酸化聚丙烯酸酯和它们相互的混合物和与含有羟基的不饱和聚酯的混合物和与聚酯（甲基）丙烯酸酯的混合物或含有羟基的不饱和聚酯与聚酯（甲基）丙烯酸酯的混合物。

[0234] 尤其优选的是可由三（对异氰酸酯根合苯基）硫代磷酸酯和间甲基硫苯基异氰酸酯与醇官能的丙烯酸酯如（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯和（甲基）丙烯酸羟丁酯的反应获得的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0235] 本发明还提供了含有根据本发明的光聚合物制剂的全息介质，或使用本发明的光聚合物制剂能够获得的全息介质。本发明还提供根据本发明的光聚合物制剂用于制造全息介质的用途。

[0236] 本发明的全息介质可以通过用于光学领域适当的曝光方法加工成在整个可见光和近紫外区域（300–800nm）中的全息图。视觉全息图包含所有可通过本领域技术人员已知的方法记录的全息图，其中尤其包括同轴（Gabor）全息图、离轴全息图、全孔径转移全息图、白光透射全息图（彩虹全息图）、丹尼苏克（Denisyuk）全息图、离轴反射全息图、边缘照明全息图和全息立体图。优选反射全息图、丹尼苏克全息图、透射全息图。

[0237] 可使用本发明的光聚合物制剂获得的全息图的可能的光学功能相应于光学元件例如透镜、镜子、偏转镜、滤光器、漫射屏、衍射元件、光导体、波导管、投影屏和 / 或掩模的光学功能。这些光学元件常常根据如何照射全息图和全息图的尺寸表现出频率选择性。

[0238] 此外，也可借助于根据本发明的光聚合物制剂生产例如用于个人肖像、安全文件中的生物识别表示的全息图像或描述，或通常用于广告、安全标签、商标保护、商标品牌、标签、设计元素、装饰、插图、多程车票、图像和这一类的，以及可描述数字数据的图像，尤其也与上述产品结合。全息图像可具有三维图像的印象，但它们可能也根据从什么角度、用什么光源（包括移动光源）照射等描述图像序列、短片或许多不同的物体。由于这些各式各样的设计可能性，全息图，特别是体全息图是用于上述用途的有吸引力的技术解决方案。

[0239] 光聚合物制剂更特别地可以用于制备薄膜形式的全息介质。作为载体，在一面或两面上对于可见光谱范围内的光（在 400 至 780nm 波长范围内的透射率大于 85%）而言透明的材料或复合材料层进行涂覆以及任选在光聚合物层上施加覆盖层。

[0240] 载体的优选材料或复合材料基于聚碳酸酯（PC）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、乙酸纤维素、纤维素水合物、硝酸纤维素、环烯烃聚合物、聚苯乙烯、聚环氧化物、聚砜、三乙酸纤维素（CTA）、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛或聚双环戊二烯或其混合物。它们更优选是基于 PC、PET 和 CTA。复合材料可以是膜层压材料，或共挤出物。优选的复合材料是根据方案 A/B、A/B/A 或 A/B/C 之一构建的双重和三重膜。特别优选 PC/PET、PET/PC/PET 和 PC/TPU（TPU= 热塑性聚氨酯）。

[0241] 作为上述塑料载体的替代品，也可以使用平面玻璃板，其尤其可用于大面积的精确成像曝光，例如用于全息光刻术（用于集成光学件的全息干涉光刻术。电子器件上 IEEE 交换（1978），ED-25（10），1193–1200，ISSN:0018-9383）。

[0242] 可以在该载体的材料或复合材料的一面或两面上配备防粘、抗静电、疏水化或亲水化饰面。在面向光聚合物层的一侧上，所提到的改进用于使得可以从载体上非破坏性地除去光聚合物层的目的。载体的背向光聚合物层的一侧的改性起到确保根据本发明的介质

满足例如在辊层压机中,尤其在双卷盘式工艺中加工的情况下的特定机械要求的作用。

[0243] 本发明进一步提供了通式 F^+An^- 的染料,其中 F^+ 表示阳离子染料和 An^- 表示阴离子,和其中阴离子 An^- 选自仲烷基苯磺酸盐、支化的烷基硫酸盐、正烷基硫酸盐、仲烷基磺酸盐、磺基琥珀酸盐、酯硫酸盐和酯磺酸盐。这里特别优选的是阳离子染料 F^+ 选自吡啶、口占吨、噻吨、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三(杂)芳基甲烷,特别是二氨基和三氨基(杂)芳基甲烷、单-、二和三次甲基花青、半花青、外阳离子部花青、外阳离子 neutro 花青、零次甲基,特别是萘内酰胺和链霉花青染料。

实施例

[0244] 下面的实施例用于解释本发明。

[0245] 测量方法:

根据 DIN 53240-2 测定报告的 OH 值。

[0246] 根据 DIN EN ISO 11909 测定报告的 NCO 值(异氰酸酯含量)。

[0247] 根据 DIN 51777 测定来自溶液的报告的水含量(KF)。

[0248] 根据 DIN/ISO 10283 (2007) 进行丙烯酸 2-羟乙酯(HEA)的含量的测定。将 1.41g 葱(校准物质)作为内标物质称入 1L 测量烧瓶中并用乙酸乙酯补充。称重大约 1g 样品,并加入 10mL 如上所述制成的内标的溶液和 10mL 乙酸乙酯,通过气相色谱法分离 2.0 μ L,并在面积校正下以重量 % 计算 HEA 含量。

[0249] 实例的吸水性通过首先将每种情况下 5-10g 的染料在敞口玻璃盘中在 200mbar 和 50 $^{\circ}$ C 的温度下干燥至恒定质量来测定。从真空干燥箱取出后在样品在 60 分钟内在无湿气下冷却到室温之后对其称重。为了确保在称重之前无湿气,将玻璃盘用 Parafilm M[®] (Pechiney Plastic Packaging, Chicago, IL 60631, USA, www.parafilm.com) 气密性密封和然后称重。接着将其置于室温(22 $^{\circ}$ C)和 90% 相对湿度的空气中 7 天至恒定质量和称重。吸水性是从式 (F-1) 得出的

$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\% \quad (F-1),$$

其中 m_f 是水饱和后染料的质量和 m_t 是干燥染料的质量。

[0250] 在本发明中借助振动式流变仪测量光聚合物基质网络的平台模量 G_0 。

为了制备用于测定基质网络的平台模量 G_0 的光聚合物制剂,将书写单体以及添加剂、对异氰酸酯呈反应活性的组分和染料结合在一起和在高速混合机中混合 5 分钟。染料事先溶解在 N-乙基吡咯烷酮中。然后,加入异氰酸酯,接着在高速混合机中混合 1 分钟。之后,加入催化剂在 N-乙基吡咯烷酮中的溶液,然后再在高速混合机中混合 1 分钟。催化剂在 N-乙基吡咯烷酮中的浓度为 10 重量 %。

[0251] 将仍为液体的制剂引入流变仪(来自 Anton Paar Physica Model MCR 301,配有预热至 80 $^{\circ}$ C 的炉型号 CTD 450)的板-板测量系统。然后在下列条件下测量光聚合物制剂的基质随时间的固化:

- 板间距 250 μ m
- 在 10 rad/s 的恒定角频率 ω_0 和 1% 的调节形变振幅下的振动测量模式
- 温度 80 $^{\circ}$ C, 设定为 0 牛顿的法向力调节
- 在至多 2 小时的测量时间内记录储能模量 G' 或直至达到 G' 的恒定值 G_{max} 。然后将

该值用来作为光聚合物基质网络的平台模量 G_0 。

[0252] 图 3 以储存模量 G' 对固化时间的图形形式显示了基质网络的固化过程。

[0253] 根据 M. Doi, S.F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications, 1986, 平台模量 G_0 可以与桥接两个聚合物链的链段的平均分子量 M_c 具有如下关系：

$$G_0 = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c}$$

R 是 Avogadro 常数, T 是绝对温度 (K) 和 ρ 是质量密度。用于桥接两个聚合物链的链段的低平台模量 G_0 或高平均分子量 M_c 表征了网络具有低交联密度。

[0254] 因此, 在用于光聚合物制剂的固体组合物情况下, 降低的平台模量 G_0 表明基质聚合物不完全交联。

[0255] 在反射布置中通过双光束干涉测量全息介质的全息性质 DE 和 Δn

使用如图 1 中所示的全息试验装置测量该介质的衍射效率 (DE)。借助空间滤波器 (SF) 并与准直透镜 (CL) 一起将 He-Ne 激光器的光束 (发射波长 633 纳米) 转化成平行均匀光束。通过虹彩光阑 (I) 确定信号和参照光束的最终横截面。虹彩光阑孔的直径为 0.4 厘米。偏振依赖性分束器 (PBS) 将激光束分成两个相干的相同偏振的光束。通过 $\lambda/2$ 板, 将参照光束的功率调节至 0.5 mW 并将信号束的功率调节至 0.65 mW。使用半导体检测器 (D) 在移除样品的情况下测定功率。参照光束的入射角 (α_0) 为 -21.8° , 信号束的入射角 (β_0) 为 41.8° 。由与光束方向的样品法向开始测量角度。因此根据图 1, α_0 具有负号且 β_0 具有正号。在样品 (介质) 位置, 两个重叠光束的干扰场产生与入射在样品上的两个光束的角平分线垂直的亮带和暗带的光栅 (反射全息图)。介质中的带间距 Λ , 也称作光栅周期, 为 ~ 225 nm (假设该介质的折射率为 ~ 1.504)。

[0256] 图 1 显示了在 $\lambda = 633$ nm (He-Ne 激光) 下的全息介质试验器 (HMT) 的几何: M = 镜子, S = 快门, SF = 空间滤波器, CL = 准直透镜, $\lambda/2$ = $\lambda/2$ 板, PBS = 偏振敏感分束器, D = 检测器, I = 虹彩光阑, $\alpha_0 = -21.8^\circ$, $\beta_0 = 41.8^\circ$ 是在样品外 (介质外) 测得的相干光束的入射角。RD = 转盘的基准方向。

[0257] 以下列方式将全息图书写到介质中：

- 两个快门 (S) 都打开, 持续曝光时间 t 。

[0258] • 此后, 在快门 (S) 关闭下, 给介质留出 5 分钟时间以供仍未聚合的书写单体扩散。

[0259] 以下列方式读取所记录的全息图。信号光束的快门保持关闭。打开参考光束的快门。将参考光束的虹彩光阑关闭至 < 1 mm 的直径。这确保该光束在介质的所有旋转角度 (Ω) 下始终完全在之前书写的全息图中。转盘在计算机控制下以 0.05° 的角度步宽覆盖 $\Omega_{\min}$ 至 $\Omega_{\max}$ 的角范围。由与转盘的参考方向的样品法向测量 Ω 。当在全息图记录过程中参考光束和信号光束的入射角具有相等量级, 即 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 和 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 时, 为转盘的参考方向。 $\Omega_{\text{记录}}$ 随之为 0° 。在 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 和 $\beta_0 = 41.8^\circ$ 时, $\Omega_{\text{记录}}$ 因此为 10° 。在全息图记录过程中对干扰场而言通常满足如下方程：

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{记录}}$$

[0260] θ_0 是在实验室系统中在介质外的半角且在全息图记录过程中满足如下方程：

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}。$$

[0261] 在这种情况下, θ_0 因此为 -31.8° 。在接近的各旋转角 Ω 下, 借助相应的检测器 D 测量零阶透射的光束的功率, 并借助检测器 D 测量一阶衍射的光束的功率。在接近的各角度 Ω 下, 衍射效率作为下列商获得:

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

P_D 是衍射光束在该检测器中的功率, P_T 是透射光束在该检测器中的功率。

[0262] 借助上述方法, 测量记录的全息图的布拉格曲线 (其描述依赖于旋转角 Ω 的衍射效率 η) 并储存在计算机中。此外, 也对照旋转角 Ω 绘制零阶透射强度并储存在计算机中。

[0263] 在 $\Omega_{\text{重构}}$ 下测定全息图的最大衍射效率 ($DE = \eta_{\text{max}}$), 即其峰值。为此, 可能必须改变衍射光束的检测器位置以测定这种最大值。

[0264] 现在借助耦合波理论 (参考 H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, 第 48 卷, 1969 年 11 月, 第 9 期第 2909 页 - 第 2947 页) 由测得的布拉格曲线和透射强度的角变化测定光聚合物层的折射率反差 Δn 和厚度 d 。在此应该注意, 由于因光聚合而发生的厚度收缩, 全息图的带间距 Λ' 和带取向 (倾斜度) 可偏离干涉图的带间距 Λ 及其取向。相应地, 角度 α_0' 或实现最大衍射效率时的转盘相应角度 $\Omega_{\text{重构}}$ 也分别偏离 α_0 或相应的 $\Omega_{\text{记录}}$ 。因此, 布拉格条件改变。在评测法中将这种变化计入考虑。下面描述评测法:

与记录的全息图相关并与干涉图无关的所有几何量以虚线量表示。

[0265] 根据 Kogelnik, 对反射全息图的布拉格曲线 $\eta(\Omega)$ 而言, 满足:

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{1 - (\xi/\nu)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - \nu^2})}}, & \text{其中 } \nu^2 - \xi^2 < 0 \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/\nu)^2}{\sinh^2(\sqrt{\nu^2 - \xi^2})}}, & \text{其中 } \nu^2 - \xi^2 \geq 0 \end{cases}$$

其中:

$$\nu = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}}$$

$$\xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP$$

$$c_s = \cos(\theta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'}$$

$$c_r = \cos(\theta')$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left(2 \cdot \cos(\psi' - \theta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right)$$

$$\psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2}$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')}$$

当读取全息图(“重构”)时,情况类似于上述情况:

$$\theta'_0 = \theta_0 + \Omega$$

$$\sin(\theta'_0) = n \cdot \sin(\theta')$$

在布拉格条件下,移相 DP 为 0。因此,满足:

$$\alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{重构}}$$

$$\sin(\alpha'_0) = n \cdot \sin(\alpha')$$

假设仅发生厚度收缩,可以由全息图记录过程中的干扰场的布拉格条件与全息图读取过程中的布拉格条件的比较测定仍未知的角度 β' 。然后遵循:

$$\sin(\beta') = \frac{1}{n} \cdot [\sin(\alpha_0) + \sin(\beta_0) - \sin(\theta_0 + \Omega_{\text{重构}})]$$

v 是光栅厚度, ξ 是失谐参数且 ψ' 是记录的折射率光栅的取向(倾斜度)。 α' 和 β' 对应于在全息图记录过程中干扰场的角度 α_0 和 β_0 ,但在介质中测量并有益于全息图的光栅(在厚度收缩后)。 n 是光聚合物的平均折射率并设定为 1.504。 λ 是激光在真空中的波长。

[0266] $\xi = 0$ 下的最大衍射效率($DE = \eta_{\max}$)随之为:

$$DE = \tanh^2(v) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}}\right).$$

[0267] 图 1 显示对角失谐 $\Delta\Omega$ 绘制的作为实心线的测得透射功率 P_T (右 y 轴)、对角失谐 $\Delta\Omega$ 绘制的作为实心圆的测得衍射效率 η (左 y 轴)(如果检测器的有限尺寸允许),和作为虚线的 Kogelnik 理论的拟合(左 y 轴)。

[0268] 如图 2 中所示对照中心旋转角绘制衍射效率、理论布拉格曲线和透射强度的测量数据 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{重构}} - \Omega = \alpha'_0 - \theta'_0$, 也称作角失谐。

[0269] 由于 DE 已知,仅通过光聚合物层的厚度 d' 测定根据 Kogelnik 的理论布拉格曲线的形状。在给定厚度 d' 下通过 DE 校正 Δn 以使 DE 的测量和理论始终相符。现在调节 d' 直至理论布拉格曲线的第一次极小值的角位置符合透射强度的第一次极大值的角位置,此外理论布拉格曲线和透射强度的半高全宽(FWHM)相符。

[0270] 由于反射全息图的方向在通过 Ω 扫描重构时一起旋转,但衍射光检测器仅检测有限的角范围,宽全息图(小 d')的布拉格曲线并没有完全用 Ω 扫描获取,而是仅在中心区域中用合适的检测器位置获取。与布拉格曲线互补的透射强度的形状因此另外用于调节层厚度 d' 。

[0271] 图 2 显示根据耦合波理论的理论布拉格曲线 η (虚线)、测得的衍射效率(实心圆)和透射功率(黑色实线)的对照角失谐 $\Delta\Omega$ 的曲线图。

[0272] 对一种制剂而言,这一程序可能在不同介质上以不同曝光时间 t 重复数次,以测定在全息图记录过程中在多大的入射激光束平均能量剂量下 DE 达到饱和值。由与角度 α_0 和 β_0 配合的两个部分光束的功率($P_r = 0.50$ mW 的参考光束和 $P_s = 0.63$ mW 的信号光束)、曝光时间 t 和虹彩光阑的直径(0.4 厘米)如下获得平均能量剂量 E :

$$E (\text{mJ/cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

调节部分光束的功率以便在所用角度 α_0 和 β_0 下,在介质中达到相同功率密度。

[0273] 作为备选方案 I,也使用在真空中发射波长 λ 为 532 纳米的绿色激光器进行与图 1 中所示的布置等效的试验。在此, $\alpha_0 = -11.5^\circ$ 和 $\beta_0 = 33.5^\circ$, 且 $P_r = 1.84$ mW 和 $P_s = 2.16$ mW。

[0274] 作为备选方案 II,也使用在真空中发射波长 λ 为 473 纳米的蓝色激光器进行与图 1 中所示的布置等效的试验。在此, α_0 为 -22.0° 和 β_0 为 42.0° , 且 P_r 为 1.78 mW 和 P_s 为 2.22 mW。

[0275] 物质:

使用的染料和盐以及溶剂和试剂在化学品商业上获得。

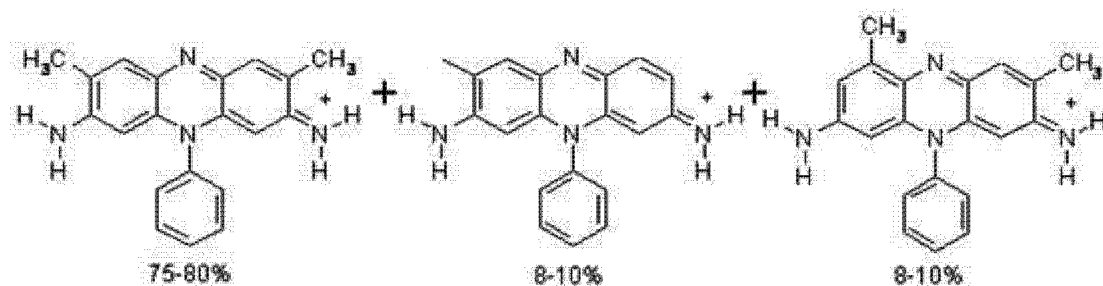
[0276] CGI-909 (三(3-氯-4-甲基苯基)(己基)硼酸四丁铵, [1147315-11-4]) 是 BASF SE, 巴塞尔, 瑞士生产的产品。

[0277] Desmorapid Z 二月桂酸二丁基锡 [77-58-7], 来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品,

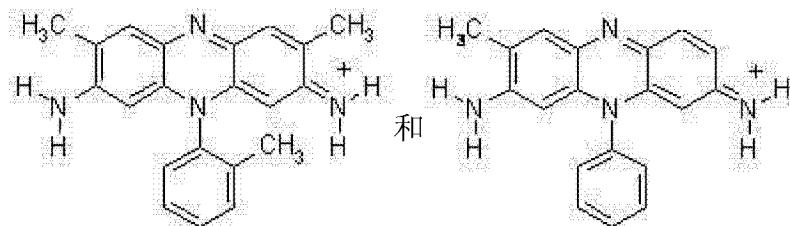
Desmodur® N 3900 来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品,基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮比例至少 30%, NCO 含量:23.5%。

[0278] Fomrez UL 28 氨基甲酸酯化催化剂,来自美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品。

[0279] Safranin O/T 发现市场上的 Safranin O/T 是由六种颜色组分组成。其中三种可以进行解释:



第四种是具有 2 个甲基的进一步异构体。其它两个根据质谱表明如下结构

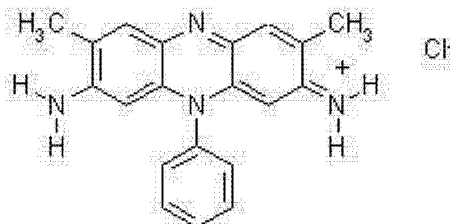


或其异构体貌似合理的。为简化起见,当使用 Safranin O 时,仅仅将主组分的通式示

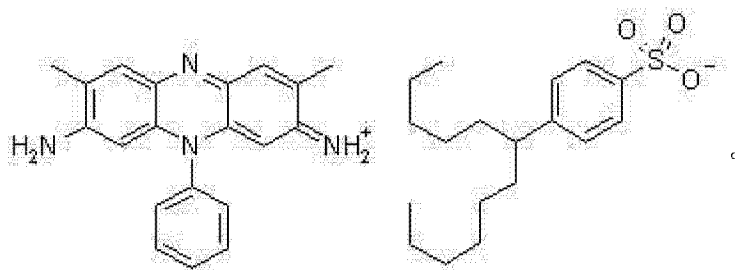
意如下。但这总是要理解为所有六种组分的混合物 – 包括与本发明的阴离子的组合。

[0280] 实施例 1

3.00g 的 Safranin 0 相应于含有如下通式的染料作为主组分的混合物



(在 2010 年从德国 Chemos GmbH 获得, 产品号 1308) 溶解在 20ml 甲醇和 30ml 水的混合物中。从 3.10g 的 90% 纯的 4-(仲十二烷基) 苯磺酸(在 2010 年从 Fluka 获得, 产品号 44198) 通过用 1M 的氢氧化钠的水溶液中和和在 50ml 水中的溶液制备 2.98g 的 4-(仲十二烷基) 苯磺酸钠(具有所述五种不同种十二烷基基团的混合物) 的溶液。该溶液在室温下在 30 分钟内在有效的搅拌下滴加到染料溶液中。在 30 分钟期间滴加 100ml 的水。将红色的悬浮液在室温下搅拌 5 小时, 抽吸过滤, 用 200ml 水分批洗涤和在 50℃ 在减压下干燥。获得 5.99g (理论值的 91.2%) 的红色粉末形式的混合物, 其结构式(染料: 主组分, 阴离子: 理想化) 相应于

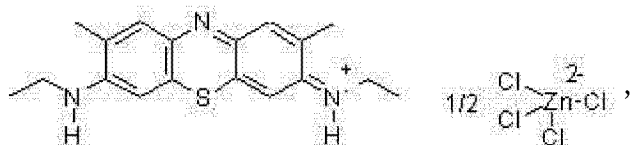


[0281] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 528 nm。

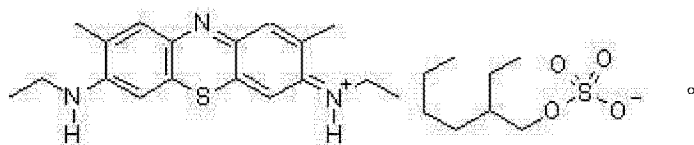
[0282] 合适的激光波长: 532 nm。

[0283] 实施例 2

5.00g 的下式的染料



(新亚甲蓝, 在 2008 年从 TCI Europe b.v. 获得) 溶解在 60ml 水和 10ml 冰醋酸的混合物中。该溶液用 100ml 水和 20ml 甲醇稀释。5.44g 的 50% 的 2-乙基己基硫酸钠溶液(在 2009 年从 Aldrich 获得) 用 17ml 水稀释。该溶液在室温下在 60 分钟内在有效的搅拌下滴加到染料溶液中, 获得悬浮液, 随后再搅拌 2 小时。接着抽吸过滤和用 200ml 水分批洗涤。在 50℃ 下减压干燥获得 4.85g (理论值的 79.4%) 下式的蓝色粉末

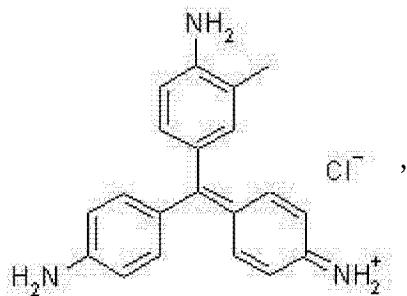


[0284] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 625nm。

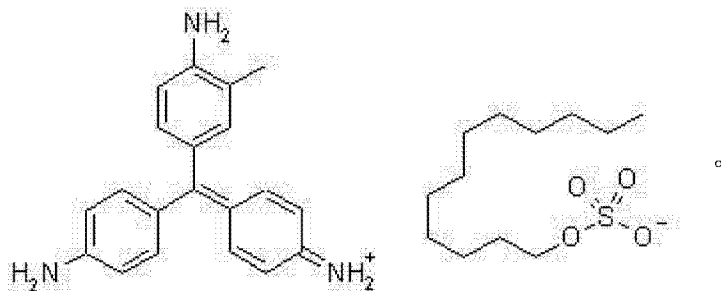
[0285] 合适的激光波长：633nm。

[0286] 实施例 3

3.00g 的下式的染料



(Fuchsin, 从 Alfa-Aesar 在 2009 年获得) 溶解在 70ml 的甲醇中。2.56g 的十二烷基硫酸钠 (从 Applichem 在 2009 年获得) 溶解在 25 ml 水中。该溶液在室温下在 30 分钟内有效的搅拌下滴加到染料溶液中。获得深紫红色的溶液, 通过在 5 小时期间内逐步加入总共 40ml 水进行沉淀。将沉淀物抽吸过滤, 用 60ml 的 1:1 水 / 甲醇混合物洗涤, 最后用 150ml 水洗涤并在 50°C 下减压干燥获得获得 3.38g (理论值的 67.0%) 下式的紫色粉末

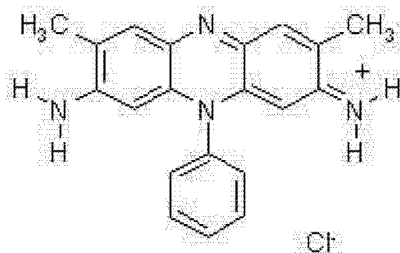


[0287] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 551nm。

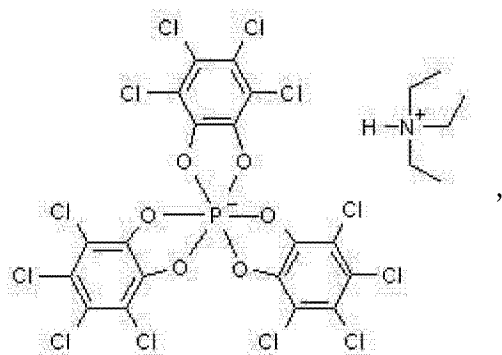
[0288] 合适的激光波长：532nm。

[0289] 实施例 4

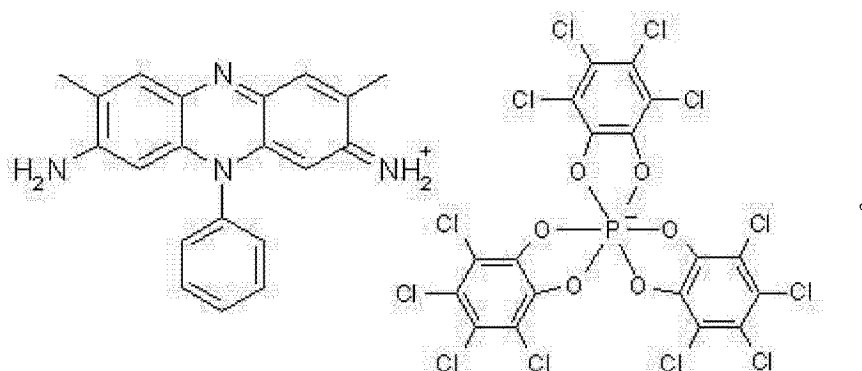
2.00 g 的 Safranin O (供应源参见实施例 1) 相应于含有如下通式的染料作为主组分的混合物



在 50°C 溶解在 60ml 的乙腈中。4.96g 下式的三乙基铵盐



根据 J. Org. Chem. 2004, 69, 8521-8524 制备, 在 50℃ 溶解在 30ml 乙腈中。该溶液在 50℃ 下在 10 分钟期间在有效的搅拌下滴加到染料溶液中, 将混合物冷却到室温和用 150ml 水沉淀。将红色的悬浮液抽吸过滤, 用 150 ml 水分批洗涤和在 50℃ 在减压下干燥。获得 5.34g (理论值的 86.3%) 的下式的红色粉末, 其

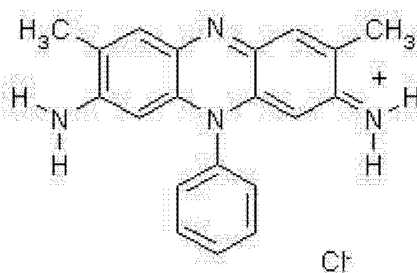


[0290] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 528nm。

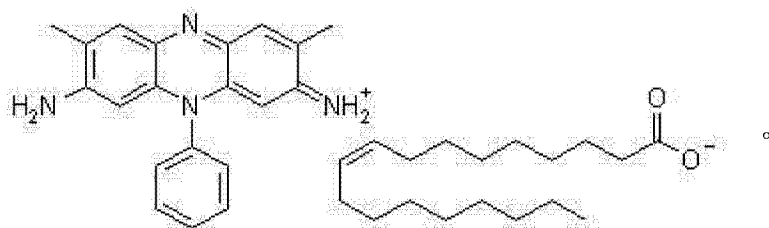
[0291] 合适的激光波长 : 532nm。

[0292] 实施例 5

2.00 g 的 Safranin O (供应源参见实施例 1) 相应于含有下式的染料作为主组分的混合物



部分溶解在 20ml 水中。1.74g 的油酸钠 (从 Riedel-de-Haen 在 1982 年获得) 溶解在 30ml 水中。该溶液加入到染料的部分溶液中, 然后在室温下搅拌 24 小时。形成树脂质的红色产物, 从其中滗析出水相。树脂与 30ml 新鲜水搅拌 24 小时。再次进行滗析。红色树脂在 50℃ 下减压干燥和最后与 30ml 的叔丁基甲醚一起搅拌。将形成的悬浮液抽吸过滤, 用 5 ml 叔丁基甲醚分批洗涤和在 50℃ 在减压下干燥。获得 2.72 g (理论值的 79.9%) 的下式的红色粉末

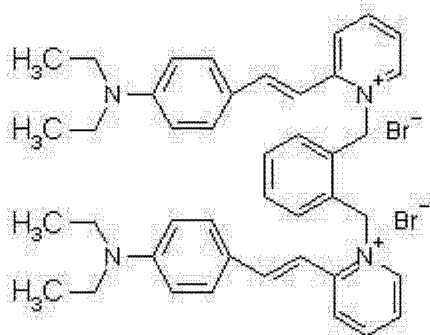


[0293] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 528nm。

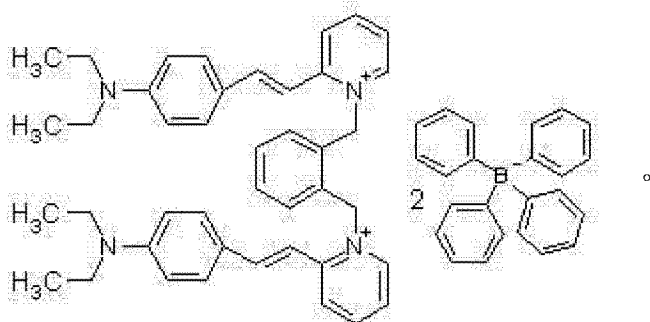
[0294] 合适的激光波长 : 532nm。

[0295] 实施例 6

2.00 g 的下式的染料



通过搅拌在沸腾热下溶解于 45ml 甲醇中。加入 1.78g 四苯基硼酸钠(从 ABCR 在 2010 年获得)。所得的悬浮液进行沸腾 15 分钟,冷却,抽吸过滤,用 20ml 甲醇和 100ml 水洗涤和在 50℃减压干燥。为了纯化,将粗的染料在室温下溶解在所需要的最少量的 N-乙基吡咯烷酮中,用五倍量的甲醇稀释和最后用水沉淀直至浅色的母液。将沉淀物抽吸过滤,用 50 ml 甲醇分批洗涤和在 50℃在减压下干燥。获得 2.45 g (理论值的 75.5%)的下式的红色稍微发绿荧光色的粉末



[0296] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 486nm。

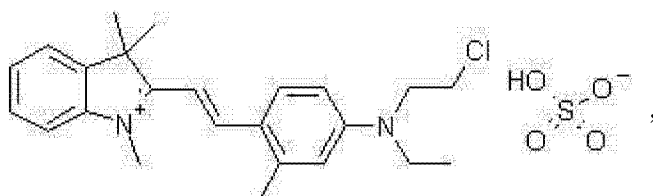
[0297] 合适的激光波长 : 473nm。

[0298] 起始染料类似于已知的方法进行如下制备 :

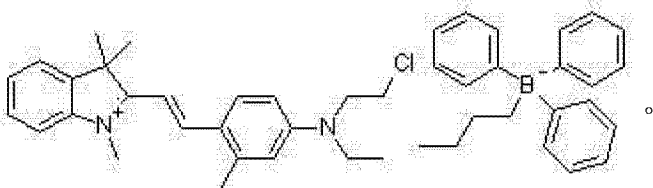
5.78g 的 2-甲基吡啶和 8.20g 的 α, α' -二溴-邻二甲苯在 60ml 的 γ -丁内酯中在 80℃下搅拌 2 小时。将混合物冷却和抽吸过滤,将过滤残余物干燥。12.0g 该材料放入 27ml 冰醋酸和 27ml 吗啉的混合物中,缓慢地与 9.45g 的 4-二乙基氨基苯甲醛混合,然后在 80℃下搅拌 2 小时。冷却后将混合物排放到水中,将产物分离和干燥。

[0299] 实施例 7

2.00g 的下式的染料



(C. I. 碱性紫 7) 溶解在 30ml 乙醇中。在避光下,在室温搅拌下滴加 6.39g 的 20% 的丁基三苯基硼酸锂水溶液中(在 2009 年从日本的 Hokko Chemical Ind. 获得)。将浓稠的红色悬浮液搅拌 4 小时,抽吸过滤,用 15 ml 乙醇和 100ml 水分批洗涤和在 50℃在减压下避光干燥,获得 2.78 g (理论值的 97.7%) 的下式的紫色粉末

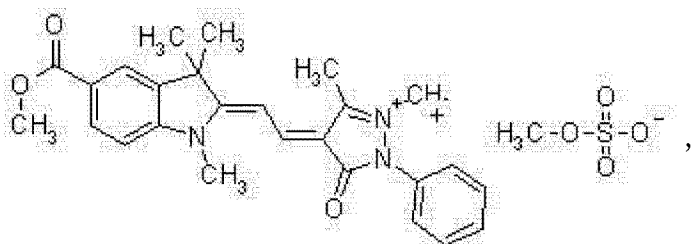


[0300] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 549nm。

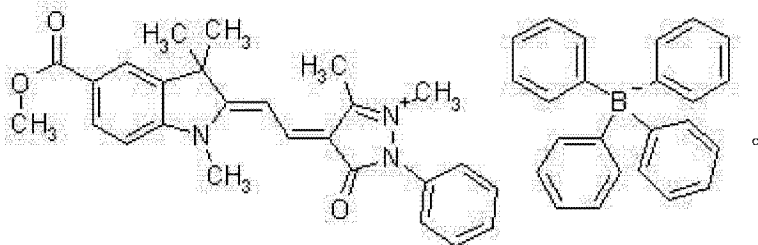
[0301] 合适的激光波长 : 532nm。

[0302] 实施例 8

3.00g 的下式的染料



按照德国专利 DE1 158 646 中所述进行制备,部分地溶解在 50ml 甲醇中。1.90 g 的四苯基硼酸钠(从 ABCR 在 2010 年获得)溶解在 15 ml 甲醇中。该溶液在室温下在 30 分钟内在搅拌下滴加到染料悬浮液中。在该过程中,红色悬浮液变成橙色悬浮液。搅拌 2 小时,抽吸过滤,用 10 ml 甲醇和 100ml 水分批洗涤和在 50℃在减压下干燥,获得 2.00 g (理论值的 28.2%) 的下式的橙红色粉末

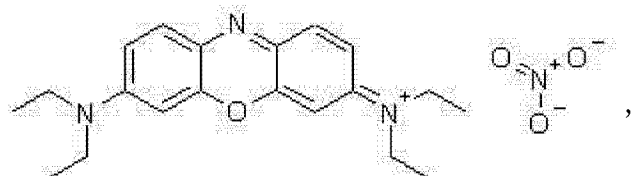


[0303] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 467nm。

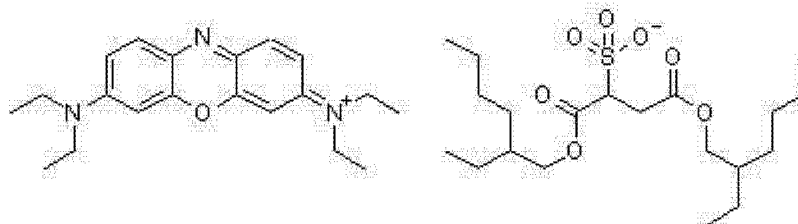
[0304] 合适的激光波长 : 473nm。

[0305] 实施例 9

15.0g 的双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(在 2010 年从 Aldrich 获得)在 50℃溶解在 350ml 水中。24.5g 下式的染料



(碱性蓝 3) 作为 53 重量 % 的材料形式和 220ml 乙酸丁酯加入并在 50℃ 搅拌 4 小时。分离出水相, 将有机相与 50ml 新鲜水在 50℃ 搅拌三次。最后每次分离出水相, 最后一次在室温下。深蓝色的有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤和通过在 150mbar 共沸蒸馏除去残余水。加入无水乙酸丁酯, 最后获得 250g 的深蓝色溶液, 为 9.68 重量 % 下式的染料



(理论值的 96.4%)。

[0306] 水含量(KF): 0.1%

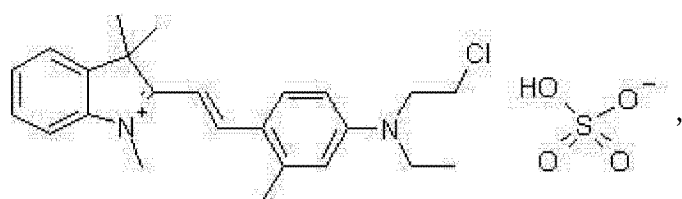
在甲醇中的 λ_{max} : 643nm。

[0307] 合适的激光波长: 633nm。

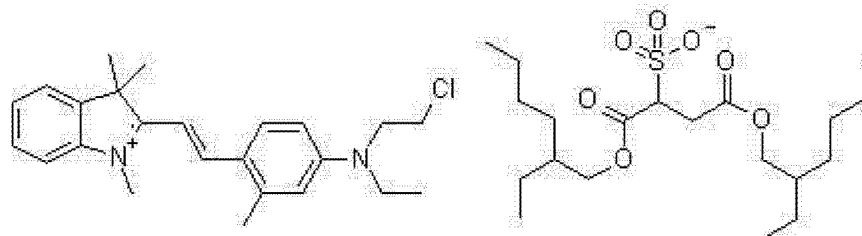
[0308] 将溶液蒸发得到 24.2g 深蓝色玻璃, 其以金色光泽的棱晶形式逐渐结晶。它们接着可以用于制备例如 20 重量 % 的在丁酮或 7:3 乙酸乙酯 / 丁酮中的溶液。

[0309] 实施例 10

3.71g 的无水双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(在 2010 年从 Aldrich 获得)溶解在 50 ml 无水乙酸乙酯中。加入 4.00g 的下式的无水染料



(碱性紫 7)。将深红色混合物在室温搅拌 3 小时和通过凹槽(Falten)过滤器进行过滤, 获得 49.3g 的宝石红色的溶液, 其为 13.5 重量 % 下式的染料



(理论值的 99.2%)。

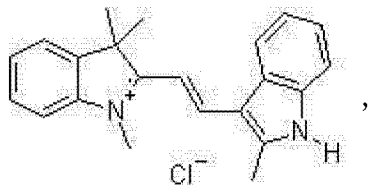
[0310] 水含量(KF): 0.08%

在甲醇中的 λ_{max} : 549nm。

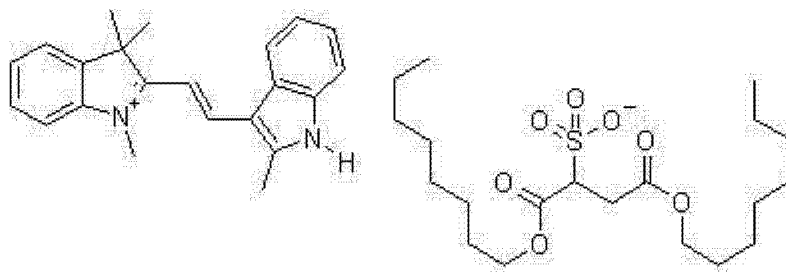
[0311] 合适的激光波长: 532nm。

[0312] 实施例 11

2.78g 的二正辛基磺基琥珀酸钠如 Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 4395 中所述进行制备, 将其溶解在 20ml 乙酸乙酯中。加入 2.20g 的下式的染料



(碱性橙 21)。将深橙色的混合物在 45℃ 搅拌 8 小时, 冷却到室温和通过凹槽过滤器进行过滤, 获得深橙色的溶液, 将其首先通过在大气压力下共沸蒸馏除去夹带的水和接着通过加入无水乙酸乙酯调节到 23.0g 质量。该是 20.0 重量 % 下式的染料。



(理论值的 99.5%)。

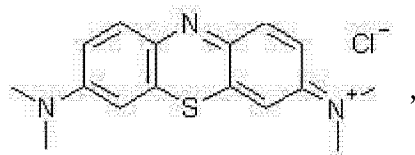
[0313] 水含量(KF): 0.04%

在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 492nm。

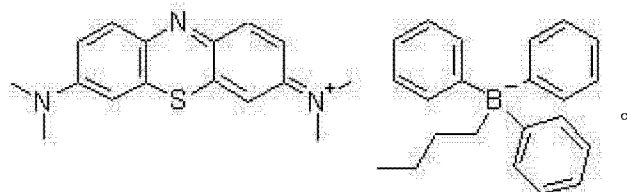
[0314] 合适的激光波长: 473nm。

[0315] 实施例 12

3.33g 的下式的染料



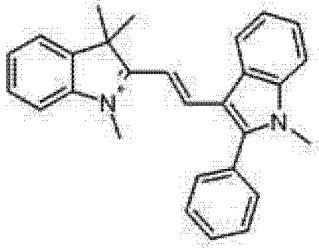
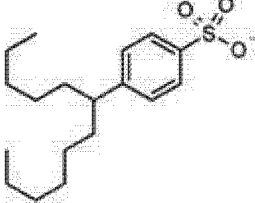
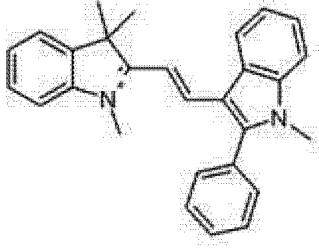
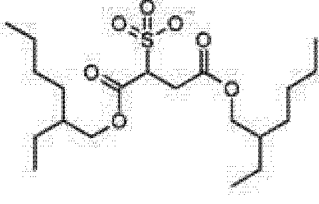
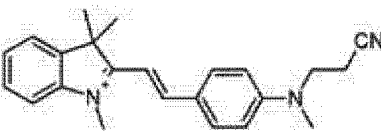
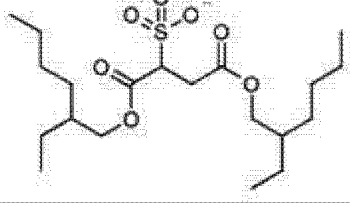
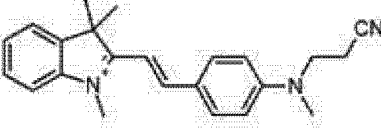
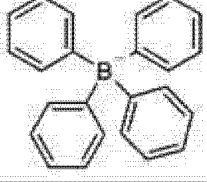
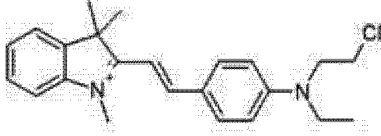
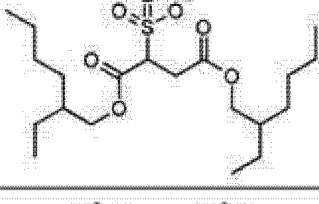
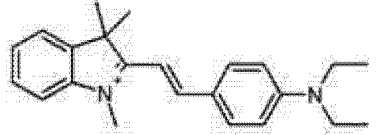
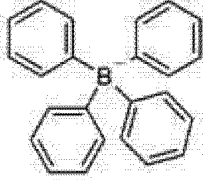
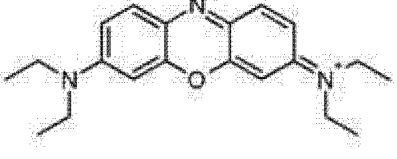
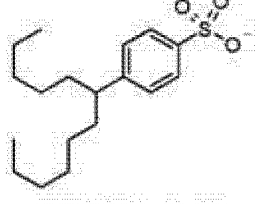
(亚甲蓝, 在 2010 年从 Applichem 获得, 90% 纯) 溶解在 72 ml 水和 9 ml 甲醇的混合物中, 过滤除去少量的不溶物。在避光下, 在搅拌下滴加 14.36 g 的 20% 的正丁基三苯基硼酸锂水溶液(在 2009 年从日本的 Hokko Chemical Ind. 获得)。搅拌 1 小时后接着在避光下抽吸过滤, 用 50 ml 水洗涤和在 50℃ 在减压下干燥, 获得 4.73g (理论值的 86.4%) 的下式的蓝色粉末,

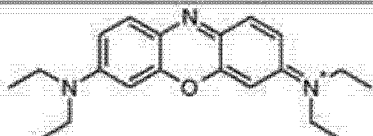
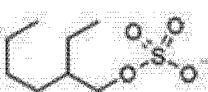
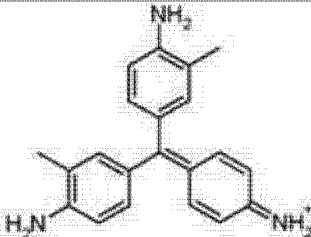
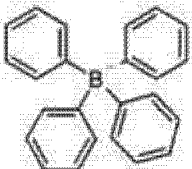
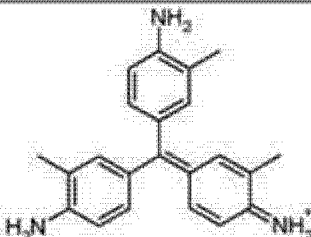
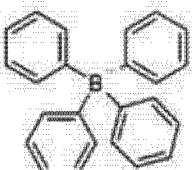
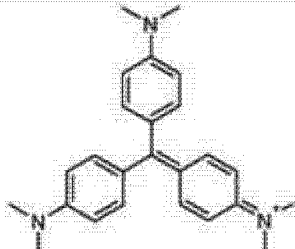
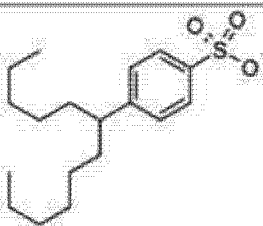
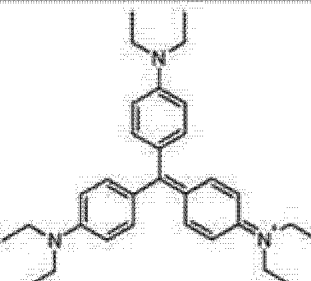
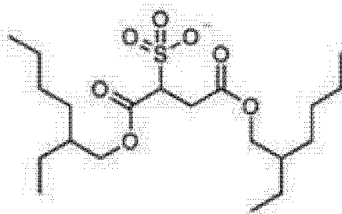
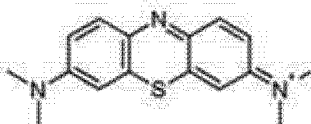
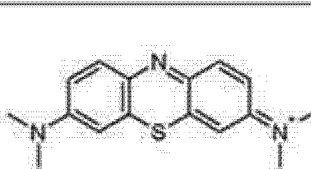
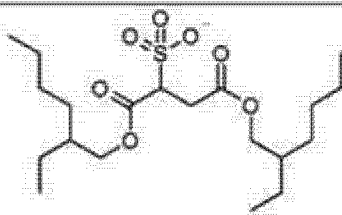


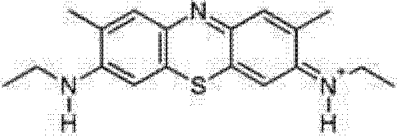
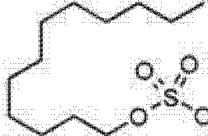
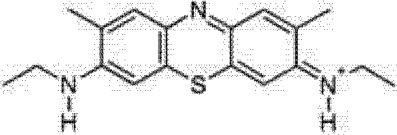
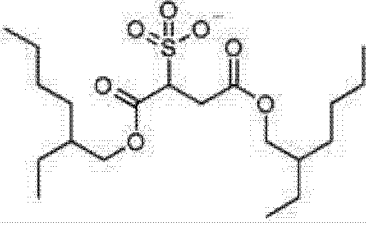
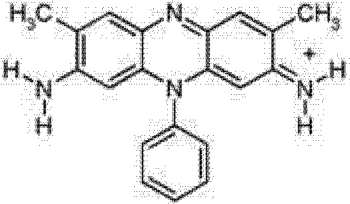
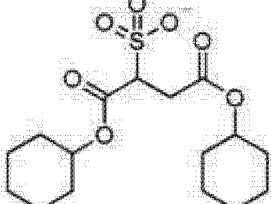
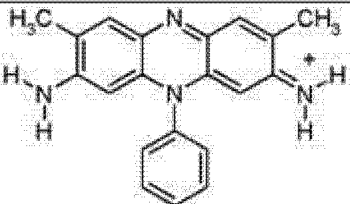
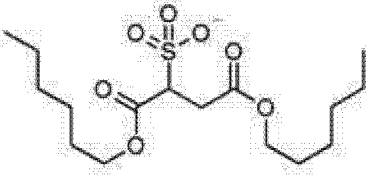
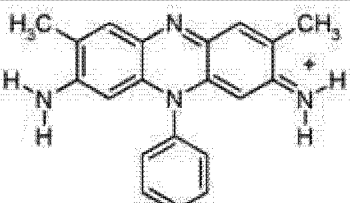
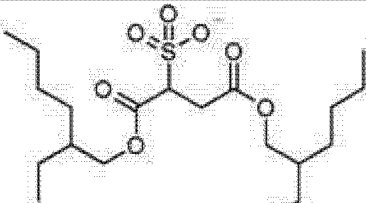
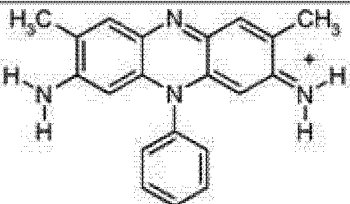
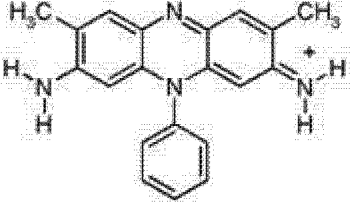
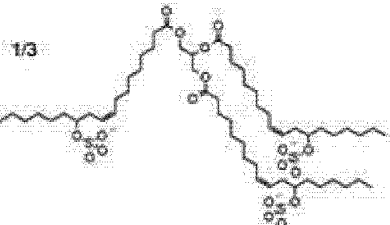
[0316] 在甲醇中的 $\lambda_{\max}$: 653 nm, 612 (sh) nm。

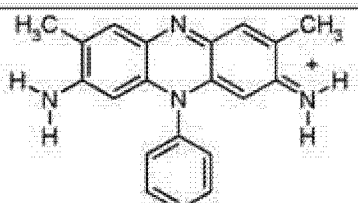
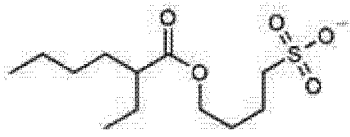
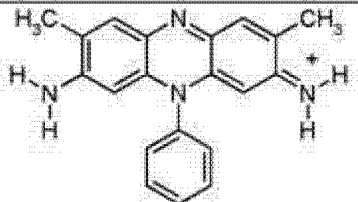
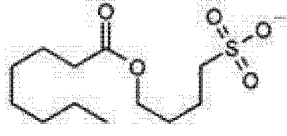
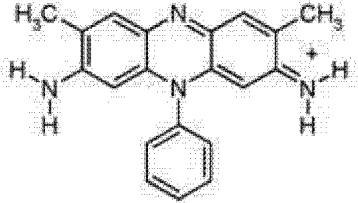
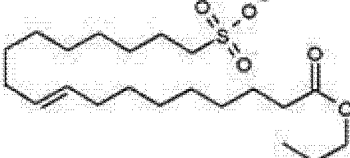
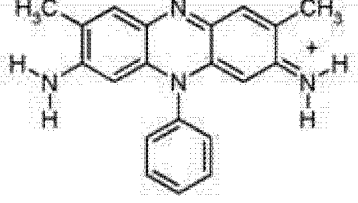
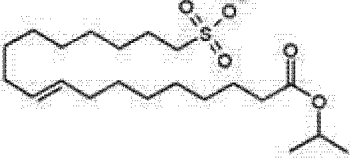
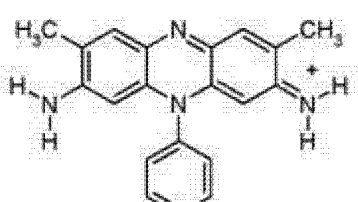
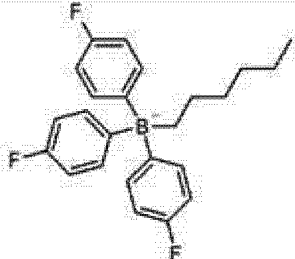
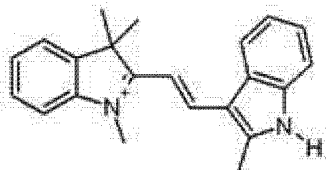
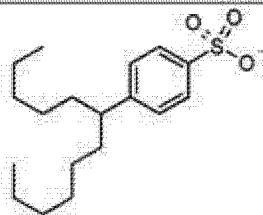
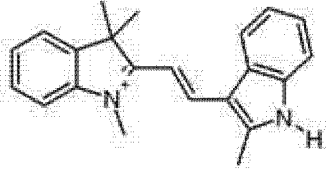
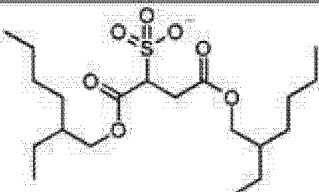
[0317] 合适的激光波长: 633nm。

[0318] 下面表 2 中的染料可以以类似的方式获得。

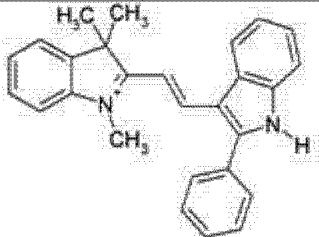
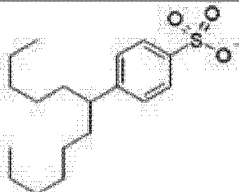
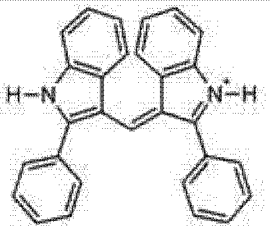
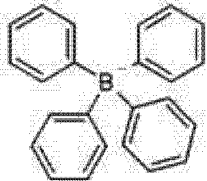
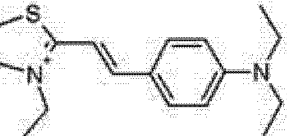
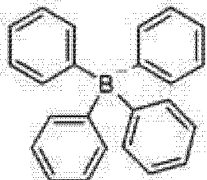
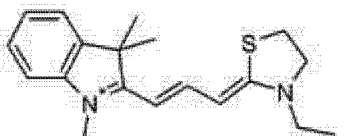
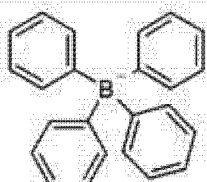
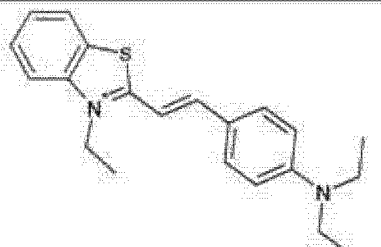
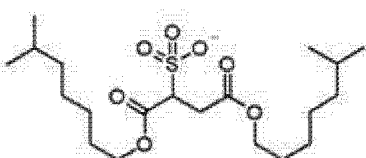
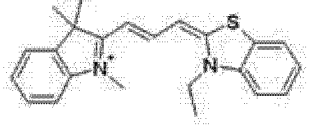
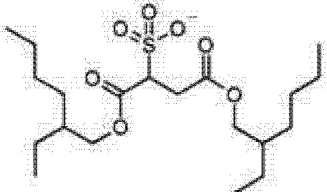
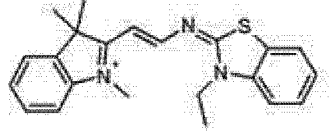
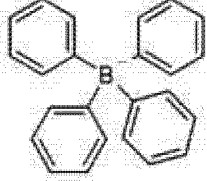
实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
13		 异构体混合物	473 532
14			473 532
15			532
16			532
17			532
18			532
19		 异构体混合物	633

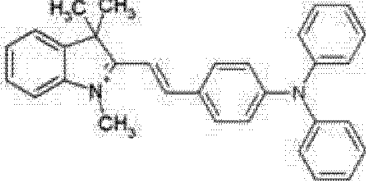
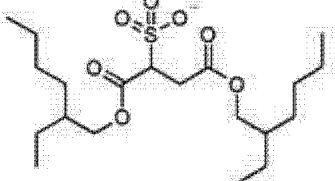
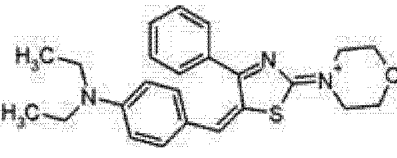
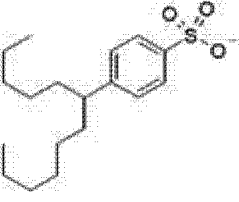
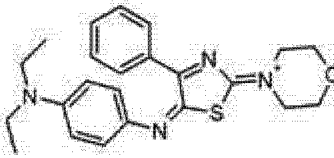
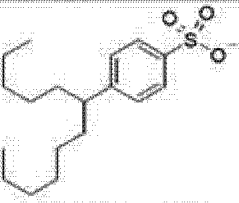
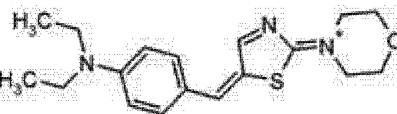
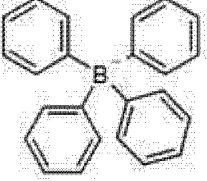
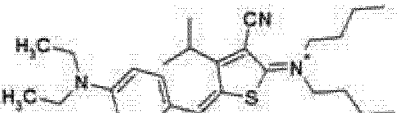
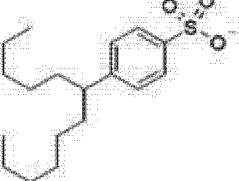
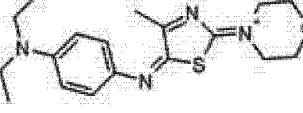
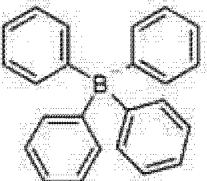
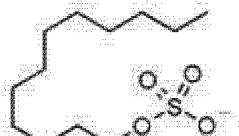
实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
20			633
21			532
22			532
23		 异构体混合物	532
24			532
25			633
26			633

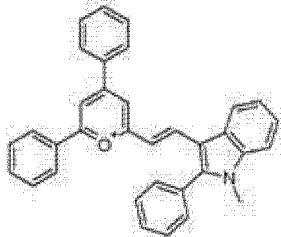
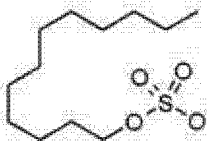
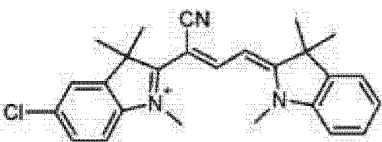
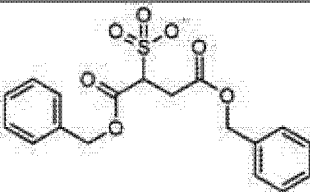
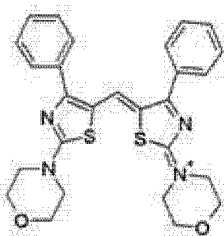
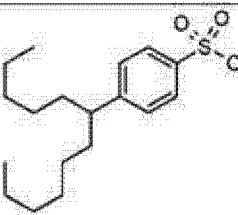
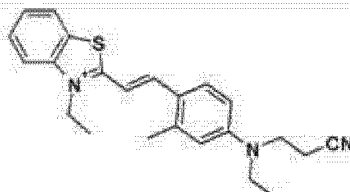
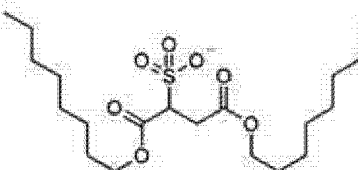
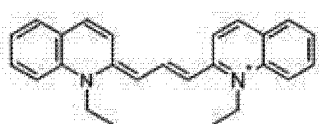
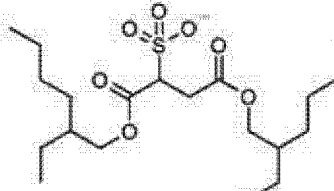
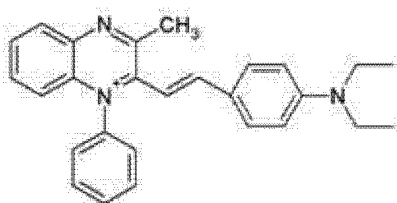
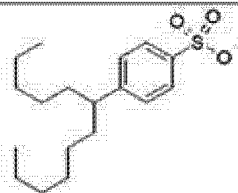
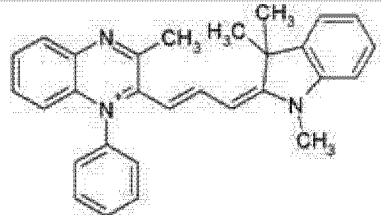
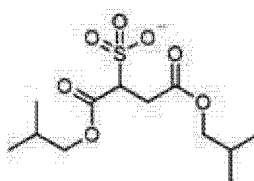
实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
27			633
28			633
29			532
30			532
31			532
32			532
33			532

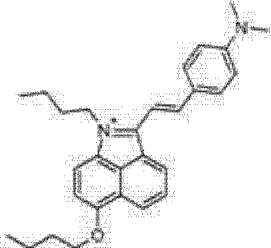
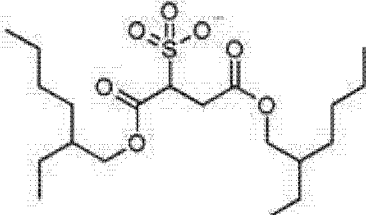
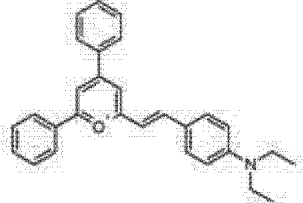
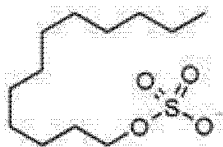
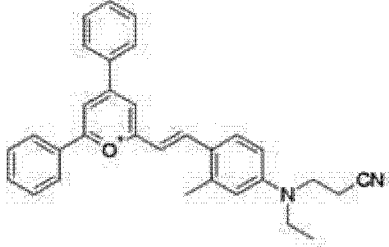
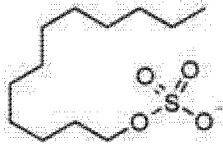
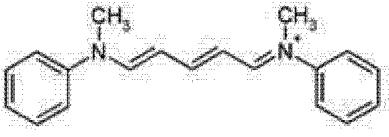
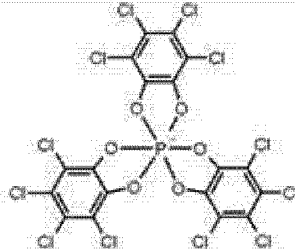
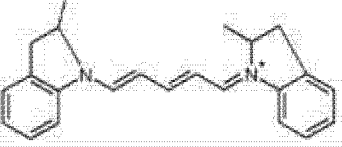
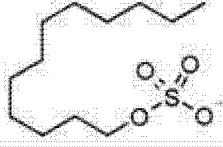
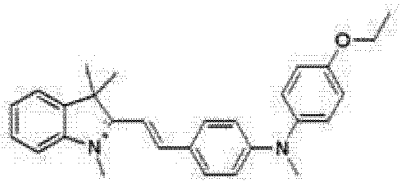
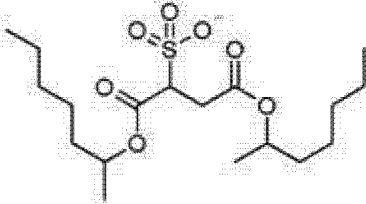
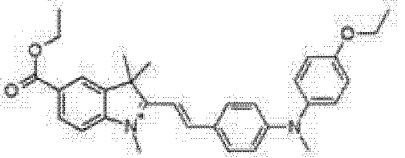
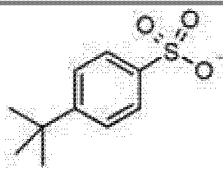
实施例	F^+	An^-	合适的激光波长 (nm)
34			532
35			532
36			532
37			532
38			532
39		 异构体混合物	473
40			473

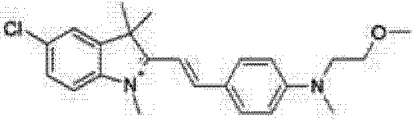
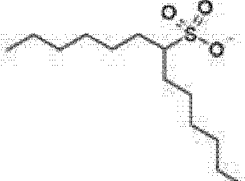
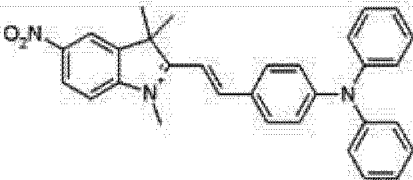
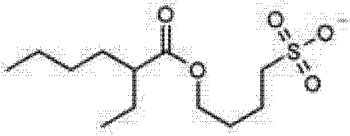
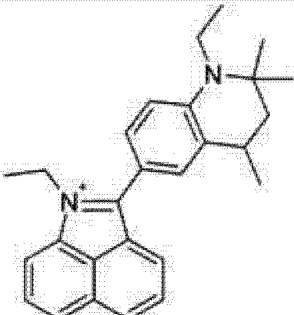
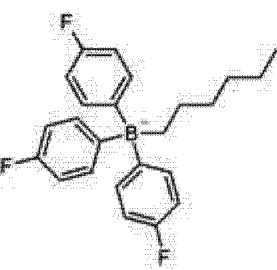
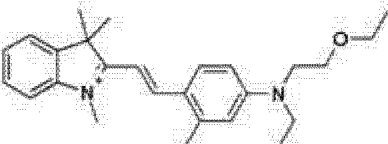
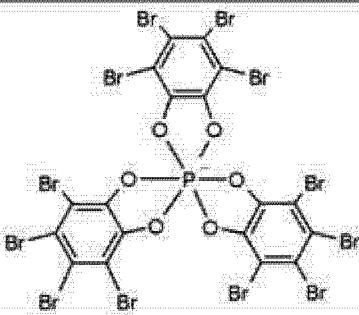
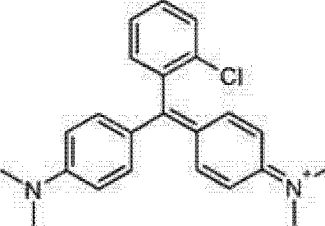
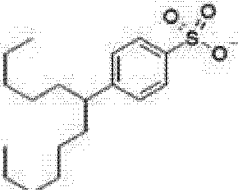
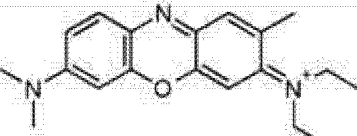
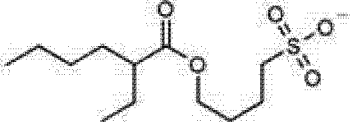
实施例	P ⁺	An	合适的激光波长 (nm)
41			473
42			473
		异构体混合物	
43			473
		异构体混合物	
44			473
45			633
46			633
47			473
		异构体混合物	
48			473

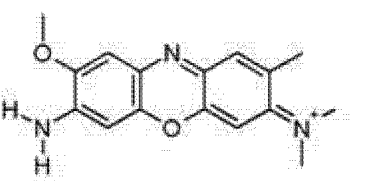
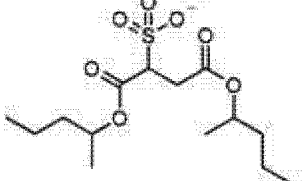
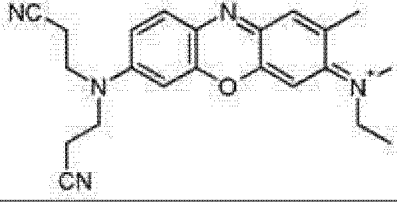
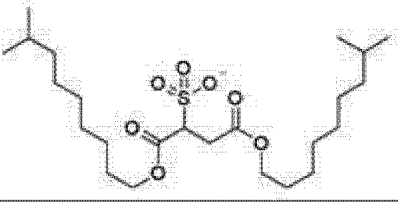
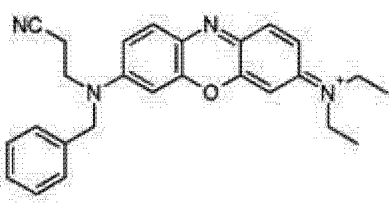
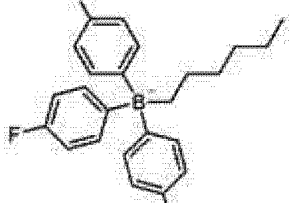
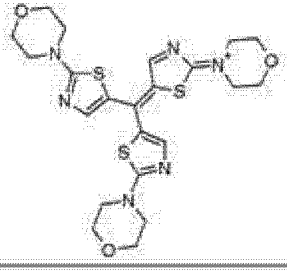
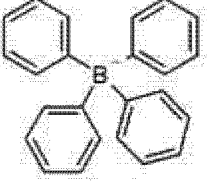
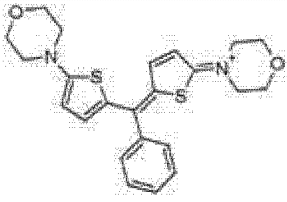
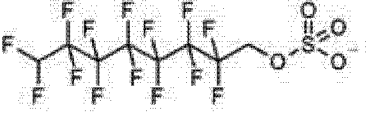
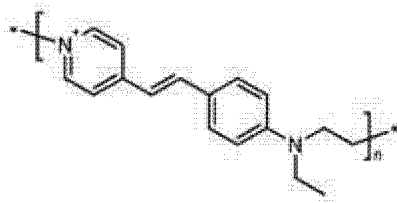
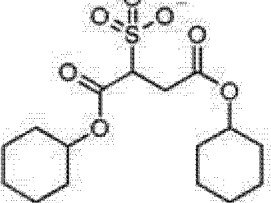
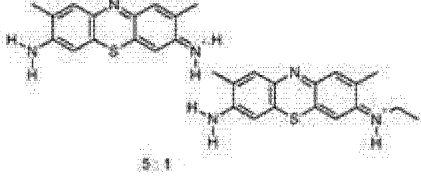
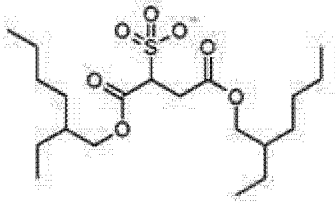
实施例	F ⁺	An	合适的激光 波长 (nm)
49		 异构体混合物	473
50			473
51			473
52			473
53			532
54			532
55			532

实施例	F^+	An^-	合适的激光 波长 (nm)
56			532
57		 异构体混合物	532
58		 异构体混合物	633
59			532
60		 异构体混合物	532
61			633
62			532

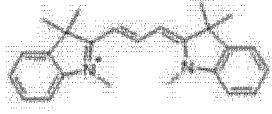
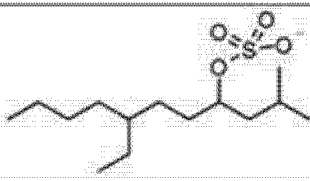
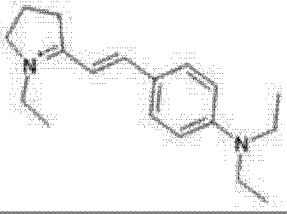
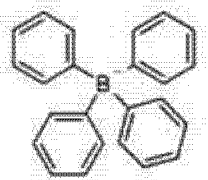
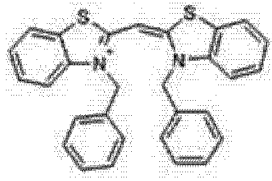
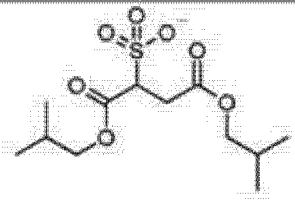
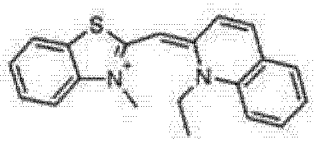
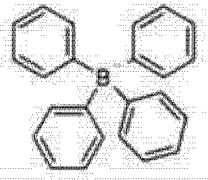
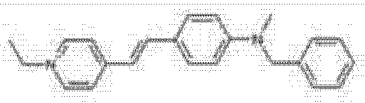
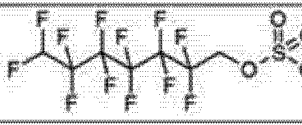
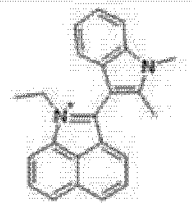
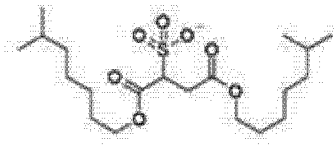
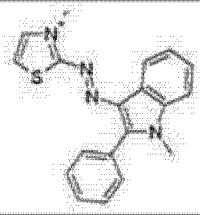
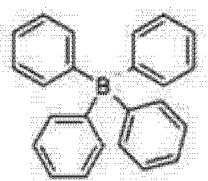
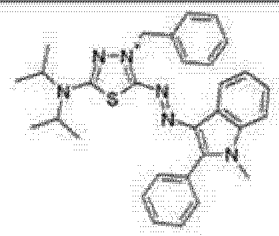
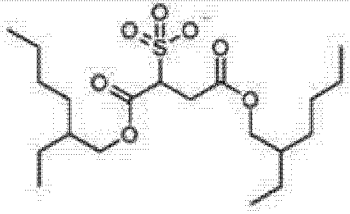
实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
63			532
64			532
65		 异构体混合物	532
66			532
67			633
68		 异构体混合物	633
69			633

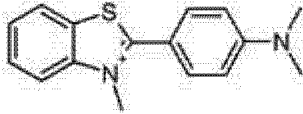
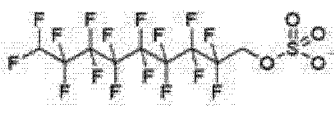
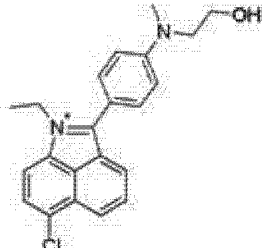
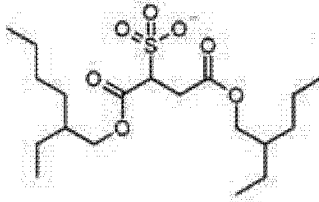
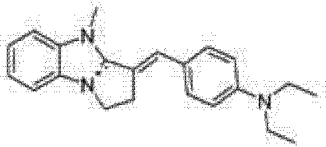
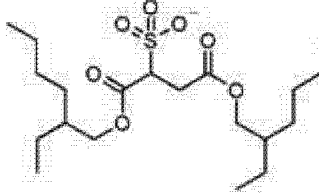
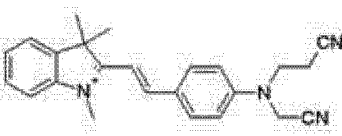
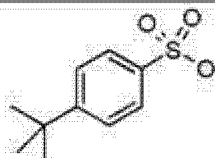
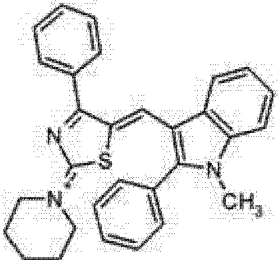
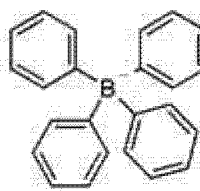
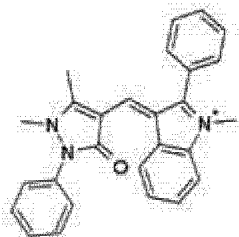
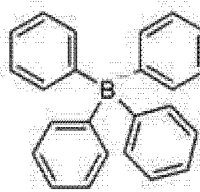
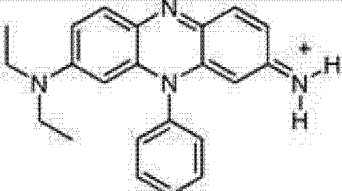
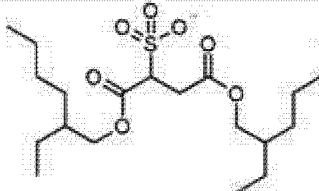
实施例	P ⁺	An	合适的激光波长 (nm)
70			633
71			633
72			633
73			473
74			473
75			532
76			532

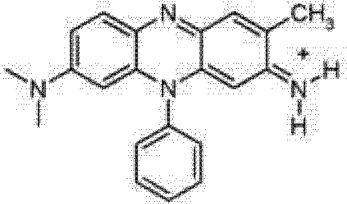
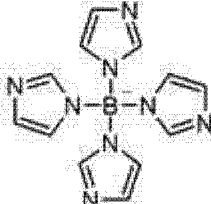
实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
77		 异构体混合物	532
78			532
79			532
80			532
81		 异构体混合物	633
82			633

实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光波长 (nm)
83			633
84			633
85			633
86			633
87			633
88			473
89			633

实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
90			532
91			532
92			532
93			532
94			532
95			532
96			532
97			633

实施例	F ⁺	An	合适的激光 波长 (nm)
98			532
99			473
100			473
101			473
102			473
103			473
104			523
105			532

实施例	F^+	An^-	合适的激光波长 (nm)
106			473
107			532
108			473
109			473
110			473
111			473
112			532

实施例	F ⁺	An ⁻	合适的激光 波长 (nm)
113			532

[0319] 表 2 :本发明染料。

[0320] 表 3 汇总了对于所选择的实施例观察到的吸水性 W

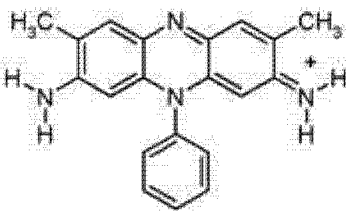
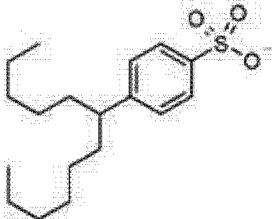
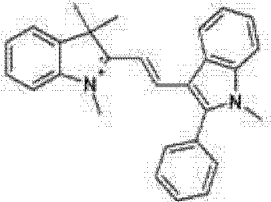
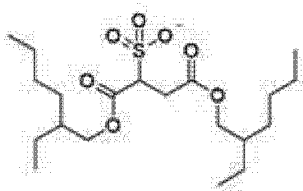
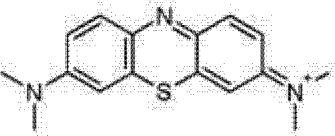
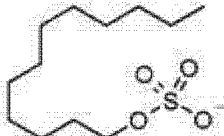
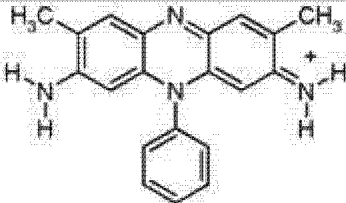
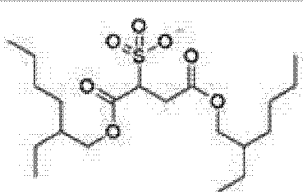
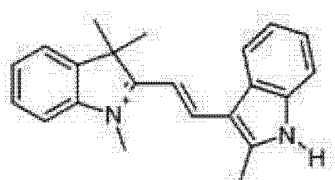
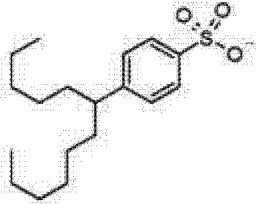
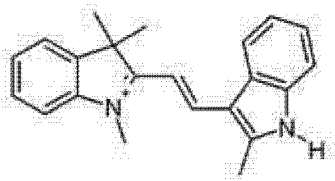
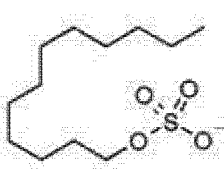
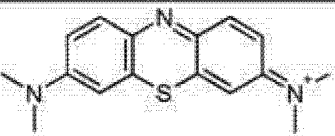
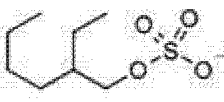
实施例	F ⁺	An ⁻	W [%]
1		 异构体混合物	2.7
14			0.03
25			0.1
30			1.9
39		 异构体混合物	1.6
41			0.49
46			2.3

表 3 :所选实施例的吸水性。

[0321] 对比例 V1-2 是市购的染料 Safranin O/T 和亚甲蓝。对比例 V3 是碱性橙 21, 通过 H. Berneth 在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes 和 Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008 中的方法制备。V-4 从亚甲蓝和高氯酸锂按如下所述获得。表 4 汇总了对于对比例 V1-4 观察到的吸水性 W。

对比例	F ⁺	An ⁻	W [%]
-----	----------------	-----------------	-------

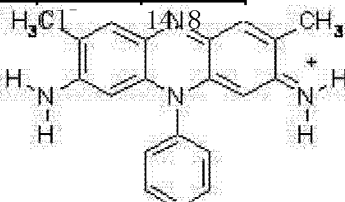
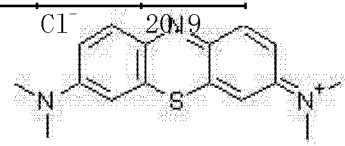
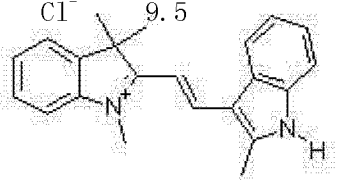
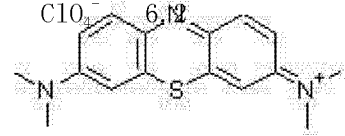
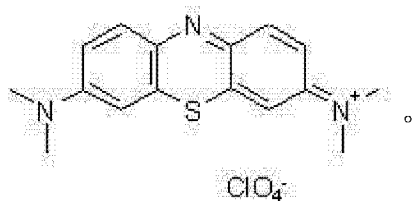
V-1	
V-2	
V-3	
V-4	

表 4 :所选对比比例的吸水性。

[0322] 对比例 V4 的制备

5.55 g 的亚甲蓝水合物 (90% 纯, 从 Fluka 在 2010 年获得) 部分地溶解在 90 ml 水中。向其中在室温下在 1 小时期间在有效搅拌下滴加 1.66g 高氯酸锂 (在 2009 年从 Acros 获得) 在 15ml 水中的溶液。接着搅拌 3 小时, 抽吸过滤和用 2×25 ml 的水洗涤。在 50℃ 下减压干燥获得 5.97 g (理论值的 99.5%) 下式的蓝色粉末



[0323] 制备各组分

多元醇 1 的制备：

在 1L 烧瓶中预先引入 0.18g 辛酸锡、374.8g ϵ -己内酯和 374.8g 双官能聚四氢呋喃聚醚多元醇 (当量重量 500 g/mol OH) 并加热至 120℃ 和保持在此温度下直至固含量 (非挥发性成分的比例) 为 99.5 重量 % 或更高。此后, 进行冷却并获得蜡质固体形式的产物。

[0324] 丙烯酸酯 1 的制备 (硫代磷酸基三 (氧基-4, 1-亚苯基亚氨基羰氧基乙烷-2, 1-二基) 三丙烯酸酯)：

在 500mL 圆底烧瓶中, 预先引入 0.1g 2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、0.05g 二月桂酸二丁基锡 (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国) 和 213.07g 三 (对异氰酸根合苯基) 硫代磷酸酯在乙酸乙酯中的 27% 浓度溶液 (Desmodur® RFE, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的产品) 并加热至 60℃。此后, 逐滴加入 42.37g 丙烯酸 2-羟乙酯并使该混合物进一步保持在 60℃ 下直至异氰酸酯含量降至低于 0.1%。此后, 进行冷却并在真空中完全除去乙酸乙酯。获得半结晶固体形式的产物。

[0325] 丙烯酸酯 2 的制备：2-([3-(甲基硫烷基)苯基]氨基甲酰基)氧基)乙基丙-2-烯酸酯：

在 100mL 圆底烧瓶中，预先引入 0.02g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、0.01g 的 Desmorapid® Z、11.7g 的 3-(甲基硫代)苯基异氰酸酯并加热至 60℃。此后，逐滴加入 8.2g 丙烯酸 2-羟乙酯并使该混合物进一步保持在 60℃ 下直至异氰酸酯含量降至低于 0.1%。然后进行冷却，获得浅黄色液体形式的产物。

[0326] 添加剂 1 的制备：(双(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基)2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)双氨基甲酸酯)：

在圆底烧瓶中，预先引入 0.02g 的 Desmorapid Z 和 3.6g 的 2,4,4-三甲基己烷 1,6-二异氰酸酯并加热至 70℃。此后，逐滴加入 11.39g 的 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚烷-1-醇并使该混合物进一步保持在 70℃ 下直至异氰酸酯含量降至低于 0.1%。然后进行冷却，获得无色油形式的产物。

[0327] 制备制剂用于确定模量积累(Aufbau)和平台模量 G_0 。

[0328] 实施例制剂 1

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.465 g 多元醇 1、和 0.026g 来自实施例 25 的染料在 0.512g 的 N-乙基吡咯烷酮中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟，获得均匀溶液。随后向如上所述的多元醇溶液中加入 0.667g 的 Desmodur® N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品)，在高速混合器中再混合 1 分钟。接着加入 0.01g 的 10 重量%的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂，是美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)在 N-乙基吡咯烷酮中的溶液，在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板-板测量系统中。

[0329] 对比制剂 1：

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.471 g 多元醇 1、和 0.015 g 来自对比比例 V-2 的染料在 0.512g 的 N-乙基吡咯烷酮中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟，获得均匀溶液。随后向如上所述的多元醇溶液中加入 0.668 g 的 Desmodur® N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品)，在高速混合器中再混合 1 分钟。接着加入 0.01g 的 10 重量%的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂，美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)在 N-乙基吡咯烷酮中的溶液，在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板-板测量系统中。

[0330] 实施例制剂 2

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.465 g 多元醇 1、和 0.026g 来自实施例 41 的染料在 0.512g 的 N-乙基吡咯烷酮中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟，获得均匀溶液。随后向如上所述的多元醇溶液中加入 0.667g 的 Desmodur® N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品)，在高速混合器中再混合 1 分钟。接着加入 0.01g 的 10 重量%的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂，美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)在 N-乙基吡咯烷酮中的溶液，在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板-板测量系统中。

[0331] 对比制剂 2：

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.471 g 多元醇 1 和 0.015 g

来自对比比例 V-3 的染料在 0.512g 的 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟, 获得均匀溶液。如上所述的多元醇溶液然后与 0.668 g 的 Desmodur[®] N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品) 通过在高速混合器中再混合 1 分钟进行混合。接着加入 0.01g 的 10 重量 % 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂, 美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品) 在 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液, 在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板 - 板测量系统中。

[0332] 实施例制剂 3

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.465 g 多元醇 1、0.512g 的 N- 乙基吡咯烷酮和 0.125g 的 20.7 重量 % 的来自实施例 30 的染料在乙酸丁酯和 2- 丁酮 (80 重量 % 的乙酸丁酯, 20 重量 % 的 2- 丁酮) 中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟, 获得均匀溶液。如上所述的多元醇溶液然后与 0.667 g 的 Desmodur[®] N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品) 通过在高速混合器中再混合 1 分钟进行混合。接着加入 0.01g 的 10 重量 % 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂, 美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品) 在 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液, 在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板 - 板测量系统中。

[0333] 对比制剂 3 :

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.471 g 多元醇 1、和 0.015 g 来自对比比例 V-1 的染料在 0.512g 的 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟, 获得均匀溶液。随后向如上所述的多元醇溶液中加入 0.668 g 的 Desmodur[®] N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品), 在高速混合器中再混合 1 分钟。接着加入 0.01g 的 10 重量 % 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂, 美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品) 在 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液, 在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板 - 板测量系统中。

[0334] 实施例制剂 4

2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 2、1.50g 添加剂 1 与 3.465 g 多元醇 1 和 0.125g 的 20.7 重量 % 的来自实施例 30 的染料在乙酸丁酯和 2- 丁酮 (80 重量 % 的乙酸丁酯, 20 重量 % 的 2- 丁酮) 中的溶液在高速搅拌器中混合 5 分钟, 获得均匀溶液。向如上所述的多元醇溶液中加入 0.667 g 的 Desmodur[®] N 3900 (来自德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的产品), 在高速混合器中再混合 1 分钟。接着加入 0.01g 的 10 重量 % 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂, 美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品) 在 N- 乙基吡咯烷酮中的溶液, 在高速搅拌器中再混合一分钟。获得的液体物料引入振动流变仪的板 - 板测量系统中。

[0335] 平台模量 G_0 和模量积累 :

如上所述获得的制剂以上面所述的方式随后测试其流变性质。获得的平台模量 G_0 的下述测量结果 :

制剂	平台模量 G_0 (Pa)	温度 (°C)
实施例制剂 1	430 000	80
对比制剂 1 :	400 000	80
实施例制剂 2	357 000	80
对比制剂 2 :	336 000	80

实施例制剂 3	372 000	80
对比制剂 3:	303 000	80
实施例制剂 4	480 000	80

表 5:所选实施例的平台模量 G_0 。

[0336] 表 5 中所述的实施例制剂证明了它们的平台模量总是大于相应对比制剂。因此,根据本发明选择的染料提供了比具有高吸水性的染料更好的聚合物基质交联。基质聚合物的不完全交联对于其中记录的全息图的稳定性有不利影响。

[0337] 图 4 显示了实施例制剂 1 和对比制剂 1 之间模量积累随时间的比较。图 5 显示了实施例制剂 2 和对比制剂 2 之间模量积累随固化时间的比较。图 6 显示了实施例制剂 3 和对比制剂 3 和实施例制剂 4 之间模量积累随固化时间的比较。显然的是实施例制剂通常显示出比相应比较制剂更快的模量积累,即固定的固化时间后更高的储存模量 G' 。这例如对于使用用于制备全息图薄膜的光聚合物制剂更有效地涂覆基材箔是有利的,因为本发明的光聚合物制剂使得可以实现更短的固化时间以达到抗粘连性(即该光聚合物制剂在达到抗粘连性时机械性如此地稳定,以至于涂覆的介质可以进一步加工,通常是在连续的卷对卷方法中卷绕起来)。本发明的光聚合物制剂也使得可以省去使用 N- 乙基吡咯烷酮,由此提供了平台模量的进一步增加和随固化时间的增加,正如从实施例制剂 4 证实的。

[0338] 制备介质以确定全息图性质

实施例介质 1

3. 38g 多元醇组分 1 与 2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 1、1.50g 添加剂 1、0.10g 的 CGI 909 (来自瑞士 BASF SE, Basel 的产品)、0.017g 来自实施例 25 的染料和 0.35g 的 N- 乙基吡咯烷酮在 60°C 混合,获得透明溶液。将溶液冷却到 30°C,加入 0.65g 的 Desmodur[®] N3900 (德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的市场产品,基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮的比例至少 30%, NCO 含量:23.5%)和重新混合。

[0339] 最后加入 0.01g 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂,美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)和再次简短混合。获得的液体物料然后加到玻璃板上和在其上用另一块玻璃板覆盖。该样品试样放置在室温 12 小时进行固化。

[0340] 实施例介质 2

3. 38g 多元醇组分 1 与 2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 1、1.50g 添加剂 1、由 0.10g 的 CGI 909 (来自瑞士 BASF SE, Basel 的产品)在乙酸乙酯中的 30 重量%的溶液和 0.103g 来自实施例 9 的 9.68 重量%的染料溶液在 60°C 混合,获得透明溶液。将溶液然后冷却到 30°C,在重新混合之前加入 0.65g 的 Desmodur[®] N3900 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的市场产品,基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮的比例至少 30%, NCO 含量:23.5%)。最后,加入 0.01g 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂,美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)和再次简短混合。获得的液体物料然后施加到玻璃板上和在其上用另一块玻璃板覆盖。该样品试样放置在室温 12 小时进行固化。

[0341] 实施例介质 3

重复实施例介质 1,除了使用 0.01g 的来自实施例 13 的染料代替 0.017g 的来自实施例 25 的染料。

[0342] 实施例介质 4

重复实施例介质 1,除了使用 0.01g 的来自实施例 31 的染料代替 0.017g 的来自实施例 25 的染料。

[0343] 对比介质 1

3.38g 多元醇组分 1 与 2.00g 丙烯酸酯 1、2.00g 丙烯酸酯 1、1.50g 添加剂 1、0.10g 的 CGI 909 (来自瑞士 BASF SE, Basel 的产品)、0.010 g 来自实施例 V-2 的染料和 0.35g 的 N-乙基吡咯烷酮在 60℃混合,获得透明溶液。将溶液然后冷却到 30℃,加入 0.65g 的 Desmodur® N3900 (德国 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen 的市场产品,基于己烷二异氰酸酯的多异氰酸酯,亚氨基噁二嗪二酮的比例至少 30%,NCO 含量:23.5%)和重新混合。最后,加入 0.01g 的 Fomrez UL 28 (氨基甲酸酯化催化剂,美国 Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT 的市场产品)和再次简短混合。获得的液体物料然后施加到玻璃板上和在其上用另一块玻璃板覆盖。该样品试样放置在室温 12 小时进行固化。

[0344] 全息图测试:

使用图 1 中的测量装置,对如上所述获得的介质以上面所述的方式随后测试其流变性质。在剂量 E [mJ/cm²] 时获得针对 Δn_{sat} 的下述测量结果:

染料实施例	介质	波长 [nm]	DE	Δn_{sat}	剂量 E [mJ/cm ²]
25	1	633	0.98	0.033	9
9	2	633	0.98	0.035	36
13	3	473	0.99	0.036	48
31	4	532	0.98	0.033	8

表 6:所选实施例的全息图评价。

[0345] 测得的值表明在光聚合物制剂中使用的本发明染料由于高的 Δn_{sat} 值而非常适合于全息图介质中,在固化基质网络时提供了更快速的模量积累和使用它们实现了基质聚合物更高的平台模量和因此更完全的交联。

[0346] 另外,本发明的光聚合物制剂也显示出在全息介质中更高的光敏感性。如图 7 所示,它对取得的 Δn 针对曝光剂量 E 作图,全息图书写确保了在实施例介质 1 中以比对比比例介质 1 更低的剂量 E。

[0347] 以类似于实施例介质 1-4 的方式,利用实施例 1-8、10-12、14-24、26-30 和 32-106 的本发明染料使得可以获得具有可比的全息图数据的全息介质。

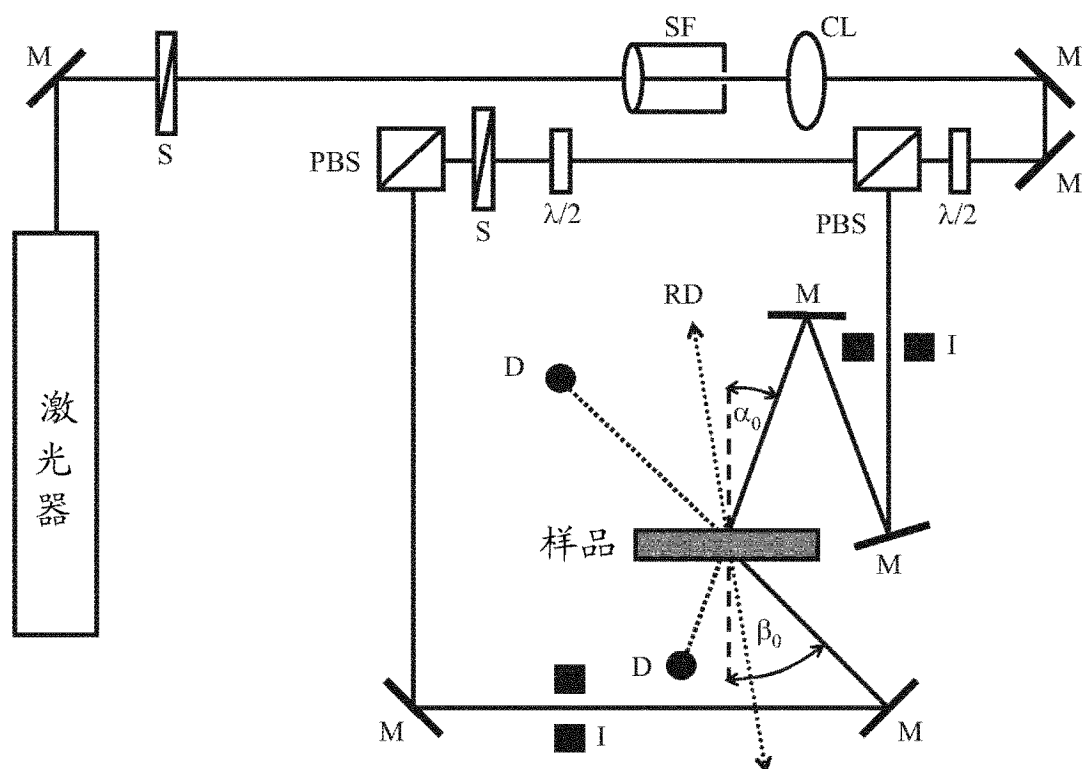


图 1

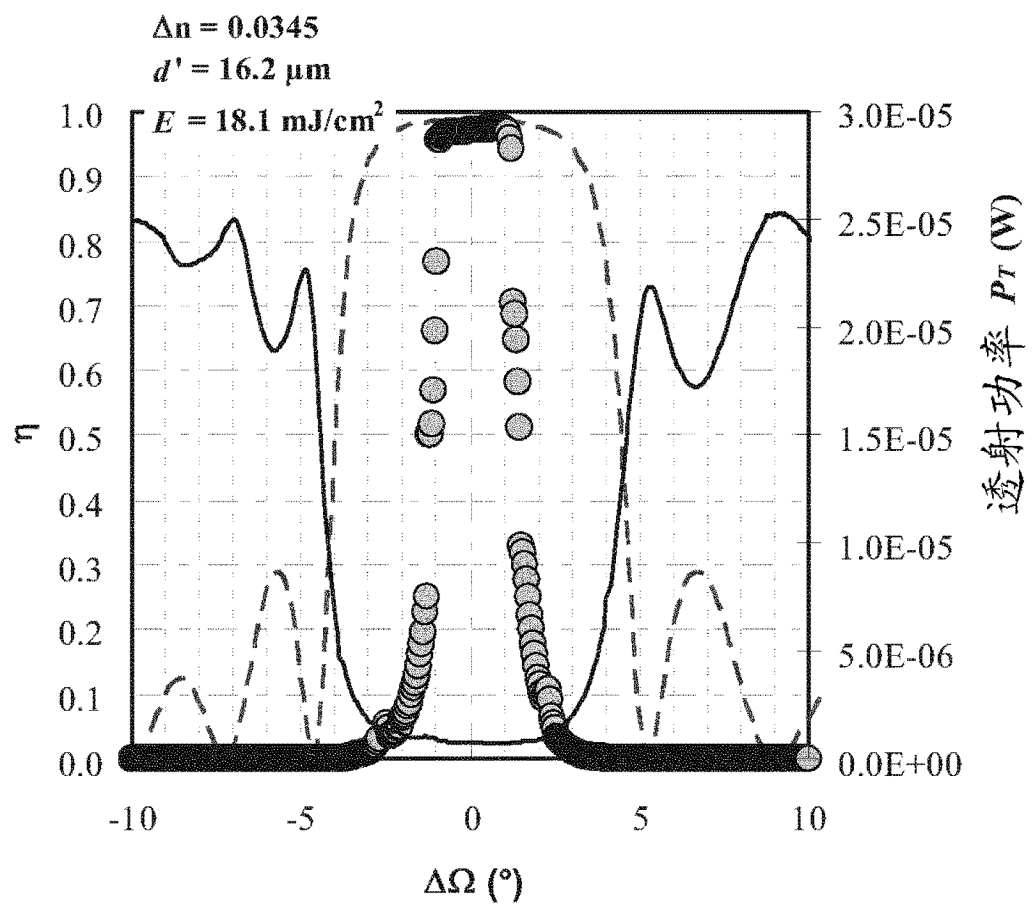


图 2

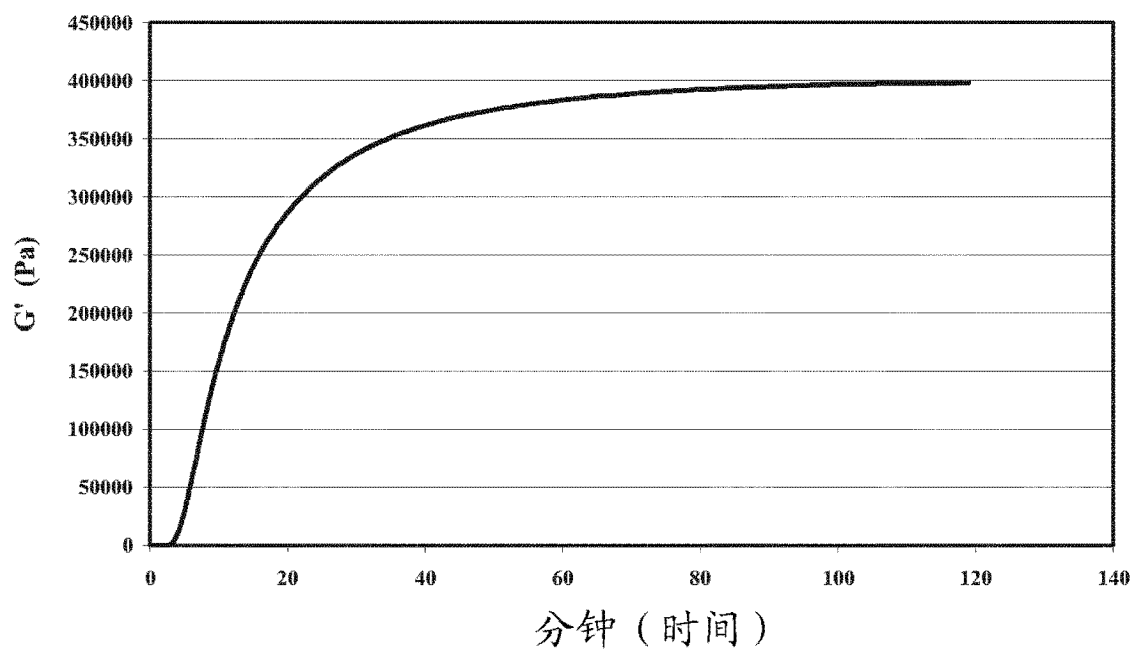


图 3

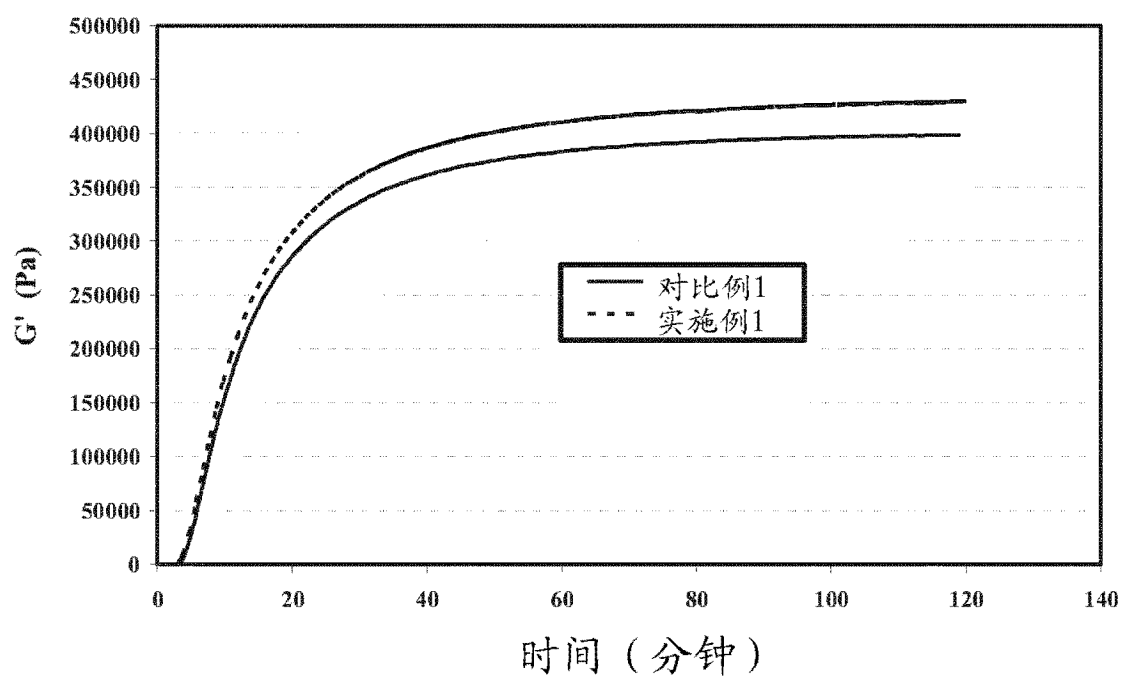


图 4

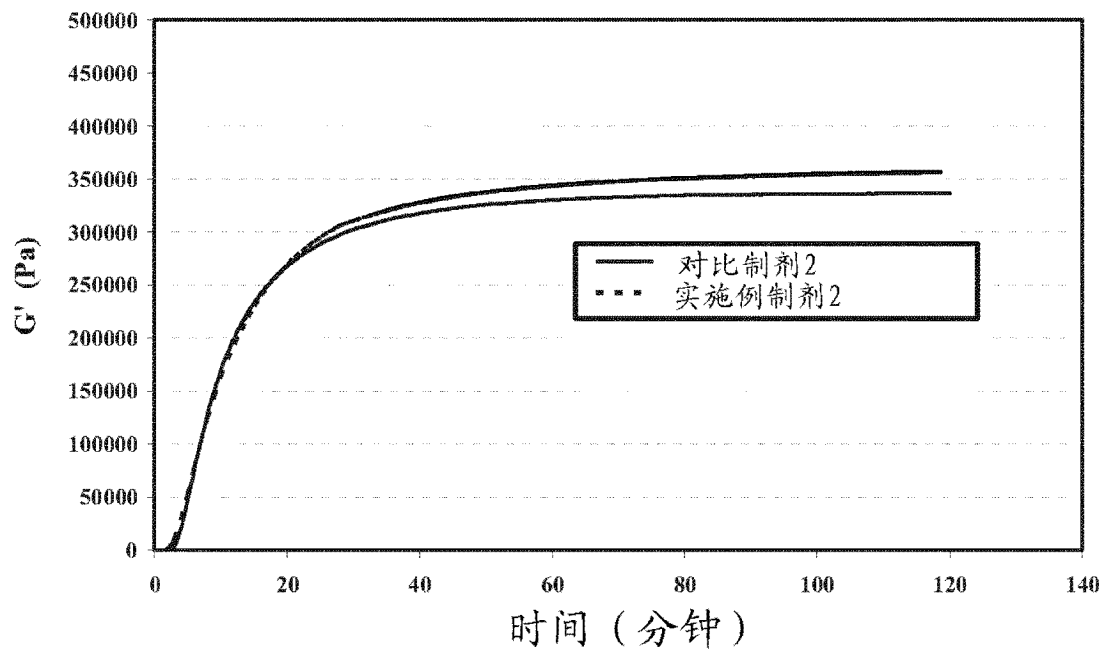


图 5

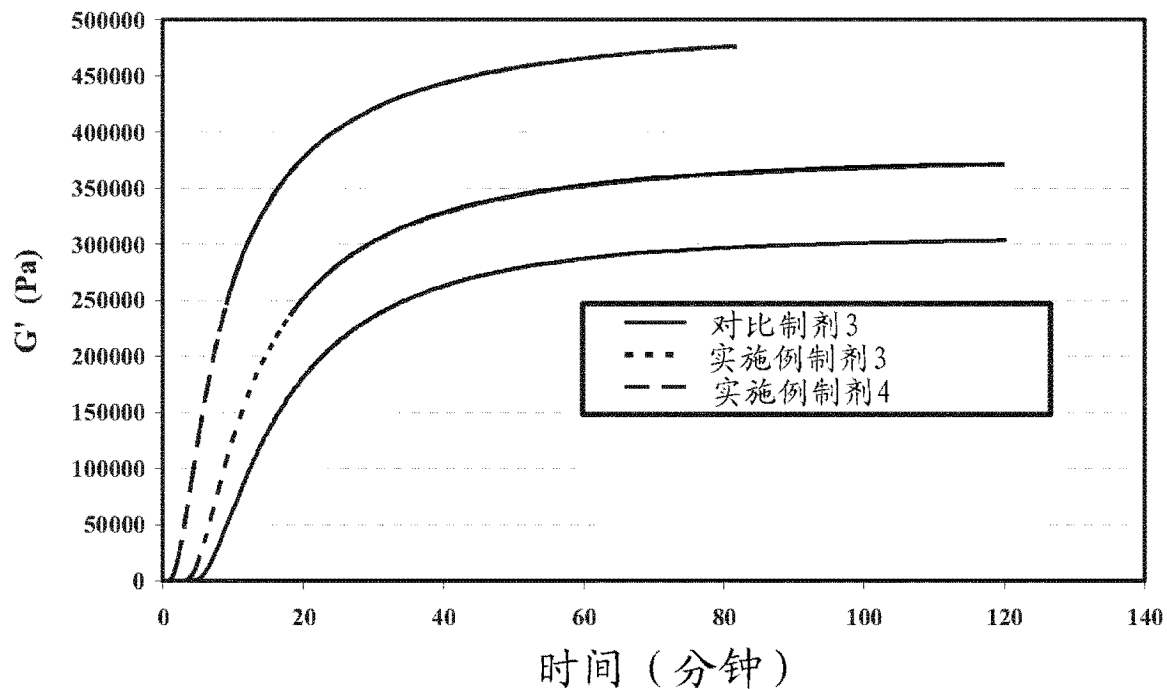


图 6

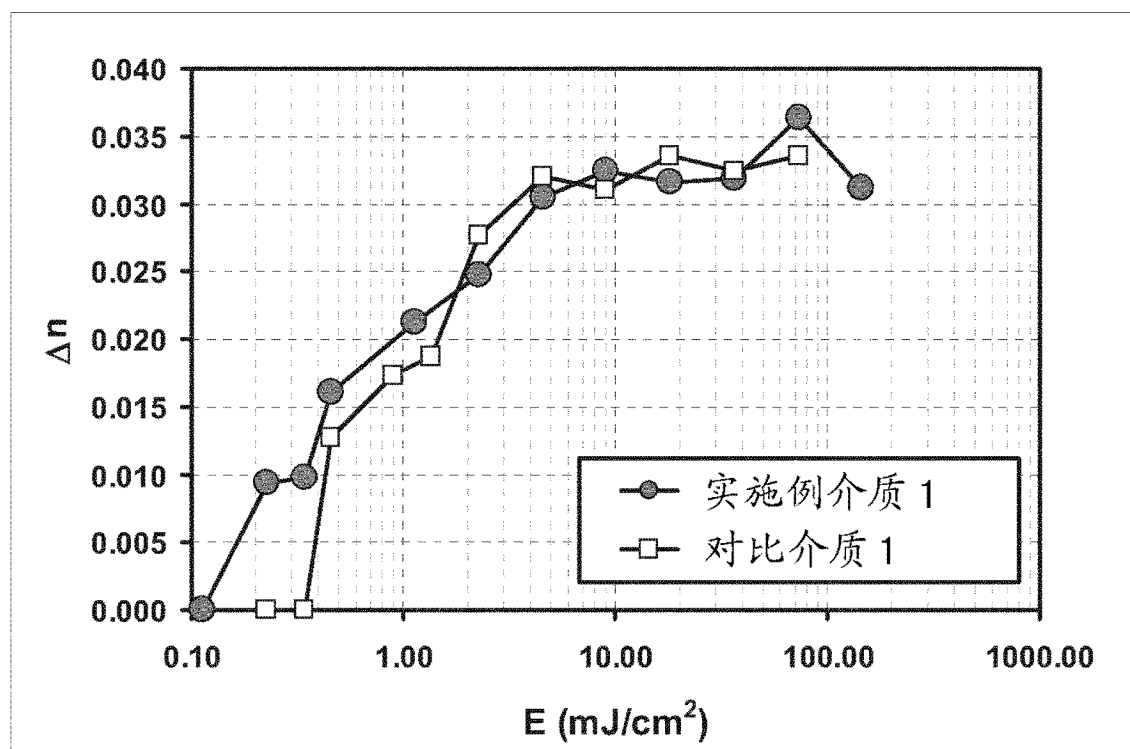


图 7