

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506734 B

(45) 授权公告日 2012.04.11

(21) 申请号 200780031568.8

(22) 申请日 2007.08.15

(30) 优先权数据

06119455.1 2006.08.24 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.02.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/058422 2007.08.15

(87) PCT申请的公布数据

W02008/022952 EN 2008.02.28

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 K·斯图德 T·琼格 K·迪特利克

U·雷曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

G03C 1/685(2006.01)

G03C 1/73(2006.01)

G01T 1/08(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

(56) 对比文件

US 5237059 A, 1993.08.17, 说明书第1栏45行至第2栏15行、第4栏33行至44行, 实施例1-3.

US 5296275 A, 1994.03.22, 说明书全文.

US 6406914 B1, 2002.06.18, 说明书全文.

US 6004724 A, 1999.12.21, 说明书第1栏5至9行、第17栏57至65行、第29栏26至51行, 权利要求1、7、13.

US 4736055 A, 1988.04.05, 说明书第18栏52行至60行, 权利要求1.

审查员 黄金龙

权利要求书 2 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

UV 量指示剂

(57) 摘要

本申请提供一种根据所吸收的辐射量而显示颜色变化的组合物, 其包含 (a) 酸响应性着色剂; (b) 光潜酸; 特征在于 (b) 是磺酰基脲酯化合物; 以及该组合物作为辐射量指示剂的用途。

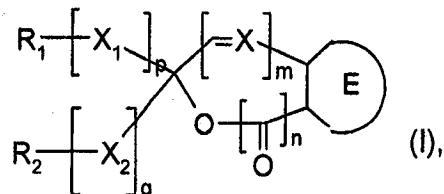
1. 根据所吸收的辐射量而显示颜色变化的组合物,其包含

(a) 酸响应性着色剂;

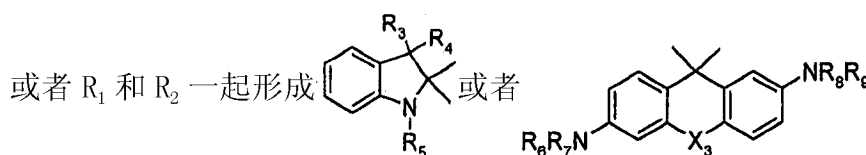
(b) 光潜酸;

混合有烯键式不饱和单体的、低聚的和 / 或聚合的化合物 (c) 或者热固性树脂 (d);

特征在于 (a) 是式 I 的化合物



其中 R_1 和 R_2 是吡啶或者吡唑,二者都任选用 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 二烷基氨基, C_1-C_{12} 烷基氨基或卤素进行取代,



R_3 、 R_4 和 R_5 是 C_1-C_{22} 烷基,

R_6-R_9 是氢, C_1-C_{22} 烷基, 未取代的苯基或未取代的苄基, 或者是被 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基, 羟基或卤素中的一个或多个取代的苯基或苄基;

X_3 是 O;

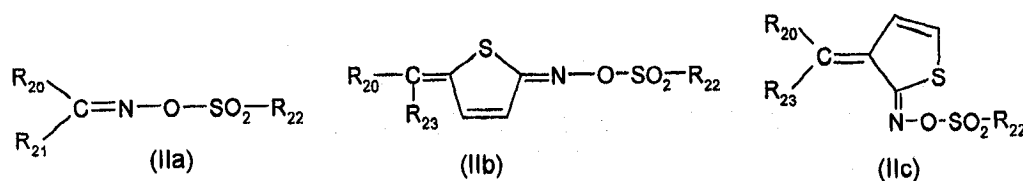
m 和 n 彼此独立的是 0 或者 1 整数, 条件为 $n+m$ 的和是 1;

p 和 q 彼此独立的是 0 或者 1 的整数;

X 是 CH 或者 N;

X_1 和 X_2 彼此独立的是 C_2-C_8 亚烯基; 和

E 表示苯基或者萘基; 和 (b) 是式 IIa、IIb 或者 IIc 的磺酰基肟酯化合物:



其中

R_{20} 是 $\left[\text{CO} \right]_u \text{R}_{23}$ 、 $(\text{CO})\text{O}-C_1-C_{20}$ 烷基、CN 或者 C_1-C_{20} 卤代烷基;

R_{21} 具有 R_{20} 的定义之一或者是

R_{22} 是 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、樟脑基、苯基- C_1-C_6 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、苯基、萘基、蒽基或者菲基, 所述 C_3-C_{30} 环烷基、苯基、萘基、蒽基和菲基是未被取代的或者是用卤素、 C_1-C_{12} 卤代烷基、CN、 NO_2 、 C_1-C_{20} 烷基、苯基、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯氧基、 C_1-C_{12} 烷基- $\text{O}(\text{CO})-$ 、 C_1-C_{12} 烷基- $(\text{CO})\text{O}-$ 、 $\text{R}_{24}\text{OSO}_2-$ 和 / 或 $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ 中的一种或多种取代的;

u 是 0 或者 1;

v 是 2-6 的整数；

R_{23} 是 C_1-C_{20} 烷基、环戊基、环己基、樟脑基、未被取代的苯基、或者用卤素、 C_1-C_{12} 烷基、 OR_{27} 、 SR_{27} 或者 $NR_{25}R_{26}$ 中的一种或多种取代的苯基；

R_{24} 是氢、 C_1-C_{20} 烷基、苯基或者被 C_1-C_{20} 烷基取代的苯基；

R_{25} 和 R_{26} 彼此独立的是氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基，或者 R_{25} 和 R_{26} 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5- 或者 6- 元环，其任选的包含一个或多个 O 或者 NR_{28} ；

R_{27} 是 C_1-C_{20} 烷基、苯基、苯基- C_1-C_6 烷基或者 C_2-C_{12} 羟基烷基；和

R_{28} 是氢、苯基、苯基- C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{20} 烷基或者 C_2-C_{12} 羟基烷基。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其混合有烯键式不饱和单体的、低聚的和 / 或聚合的化合物 (c) 和光引发剂 (e)。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其混合有热固性树脂 (d) 和热引发剂 (f)。

4. 一种测量涂覆底材所吸收的辐射量的方法，该方法通过如下进行：测量涂层的颜色强度，通过从未经照射的涂覆底材到照射的涂覆底材的颜色变化给出与辐射量的直接相关性，特征在于该涂层包含权利要求 1 所述的组合物。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中颜色变化包括从无色涂层到着色涂层。

6. 根据权利要求 1 的组合物用于测量辐射量的用途。

7. 辐射量指示剂，其包含用权利要求 1 所述的组合物涂覆的底材。

8. 根据权利要求 7 的辐射量指示剂，其中该底材是聚合物膜。

9. 根据权利要求 7 的辐射量指示剂，其中用权利要求 1 所述的组合物涂覆的底材是由透明聚合物膜层压的。

UV 量指示剂

[0001] 本发明涉及 UV 量指示剂及其用途。

[0002] 在 WO 02/101462 中公开了一种激光标记方法,其使用包含着色剂和光潜酸的组合物。通过曝光而着色的组合物从 WO 02/100914、US7091257 和 WO 04/052654 中是已知的。WO 05/097876 提供了着色涂料组合物的方法。

[0003] 对于辐射加工,更具体的对于辐射固化来说,一个反复出现的问题是确定在辐射敏感层覆盖的底材上的辐射(例如 UV 光或者 EB 量)的能线图。所述的能线图的重要的,这是因为在可辐射固化涂层上的能量再分配决定了在整个涂覆表面上的固化曲线和涂层性能。一些已经市售的光指示剂条主要的缺点是它几乎不可能表征在具有复杂形状的 3D 底材上的能线图。此外,着色强度通常取决于固化温度。

[0004] 根据本发明的 UV 量或者 EB 量指示剂目的是提供给定的涂料体系(或者更通常的对于处理程度,特别是对于涂料、粘合剂和油墨配方的固化以及对于在三维底材上的涂料)的着色强度、所吸收的能量量和固化度之间的关系。

[0005] 已经发现了一种组合物,其包含:

[0006] (a) 酸响应性着色剂;

[0007] (b) 光潜酸;

[0008] 特征在于 (b) 是磺酰基肟酯 (sulfonyloxime) 化合物;该组合物特别适于确定已经被照射的涂层吸收的辐射的量。

[0009] 因此,所述的组合物用作辐射能量量指示剂。在本发明的组合物中,光潜着色剂被用作 UV 量指示剂或者 EB 量指示剂。该着色剂被例如混入到常规的辐射可固化配方中并被施涂到白色底材上。当其受到辐射时,根据相应的着色剂,这种施涂到底材上的辐射可固化配方形成颜色或者颜色淡化(漂白)。一旦固化过程完成,则根据所吸收的能量量,涂层的着色会或多或少的显现出来。因此,能够快速辨别涂层的临界位置,即这里辐射不足以强到实现充分的固化的位置。

[0010] 根据本发明的组合物特别适于确定例如在等离子体腔中有待被等离子体固化的涂覆底材,特别是三维涂覆底材带有的能量量。

[0011] 等离子体固化方法例如公开在 WO 03/089479 和 WO 03/89155 中。根据本发明的能量量指示剂优选被用来确定在所述的参考文献中公开的方法中的能量量,该参考文献在此引入作为参考。

[0012] 根据本发明的组合物包含酸响应性着色剂,“酸响应性”指的是一种着色剂,其在酸的作用下形成颜色或者漂白。

[0013] 因此,底材所吸收的辐射量的确定可以用这样无色的和仅仅在酸作用下形成颜色的着色剂来进行,或者该确定可以用这样着色的和在酸作用下漂白(颜色淡化)的着色剂来进行。

[0014] 在根据本发明的组合物以及根据本发明的方法中,与着色剂反应的酸是以潜在的形式存在于该组合物中,即该酸仅仅通过照射形成。所形成的酸的浓度直接影响着色剂颜色变化的程度,同时所形成的酸的浓度取决于辐射的量。所以上述的体系适于确定涂覆底

材所吸收的辐射的量。

[0015] 合适的着色剂选自螺吡喃,螺噁嗪,茛并吡喃和内酯。

[0016] 用于本发明的颜色前体的实例是荧烷类,三苯甲烷类,内酯类,茛并噁嗪类,螺吡喃类,2-茛并[c]呋喃酮类;优选荧烷类。

[0017] 合适的颜色前体包括但不限于:3-二丁基氨基-7-二苄基氨基荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基荧烷,3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2,4-二甲基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(二苄基氨基)荧烷,3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷,3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷,3-二乙基氨基-7-叔丁基荧烷,3-二乙基氨基-7-羧基乙基荧烷,3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-甲基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷,3-二乙基氨基-7-甲基荧烷,3-二乙基氨基-6,8-二甲基荧烷,3-二乙基氨基-7-氯荧烷,3-二乙基氨基-7-氯荧烷,3-二乙基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷,3-二乙基氨基-茛并[a]荧烷,3-二乙基氨基-茛并[c]荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2,4-二甲基苯胺基)-荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷,3-二丁基氨基-6-氯-苯胺基荧烷,3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷,3-二丁基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷,3-二戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-二戊基氨基-6-甲基-7-(4-2-氯苯胺基)荧烷,3-二-戊基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷,3-二戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷,3-二戊基氨基-7-(4-氯苯胺基)荧烷,3-吡咯烷-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-哌啶子基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-正己基氨基)-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-对甲苯氨基)-氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-对甲苯氨基)氨基-7-甲基荧烷,3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-7-(2-氯苯胺基)-荧烷,3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-四氢糠基-氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-丁基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-异丙基-N-3-戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷,3-环己基氨基-6-氯荧烷,2-甲基-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷,2-甲氧基-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷,2-氯-3-甲基-6-对-(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷,2-二乙基氨基-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基-苯胺基荧烷,

2- 苄基 -6- 甲基 -6- 对 - (对苄基氨基苄基) 氨基苯胺基荧烷, 2- 苄基 -6- 对 - (对苄基氨基苄基) 氨基苯胺基荧烷, 3- 甲基 -6- 对 - (对二甲基氨基苄基) 氨基 - 苯胺基荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 对 - (对二乙基氨基苄基) 氨基苯胺基荧烷, 3- 二乙基 - 氨基 -6- 对 - (对二丁基氨基苄基) 氨基苯胺基荧烷, 2,4- 二甲基 -6- [(4- 二甲基氨基) - 苯胺基] 荧烷。

[0018] 特别优选的荧烷化合物是 3- 二乙基氨基 -6- 甲基荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (2,4- 二甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基 - 氨基 -6- 甲基 -7- 氯荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (3- 三氟甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (2- 氯苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (4- 氯 - 苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (2- 氟苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (4- 正辛基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (二苄基氨基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 氯 -7- 甲基荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- 叔丁基荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- 羧基乙基荧烷, 3- 二 - 乙基氨基 -6- 氯 -7- 苯胺基荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (3- 甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- (4- 甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- 甲基荧烷, 3- 二乙基 - 氨基 -6,8- 二甲基荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- 氯荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (3- 三氟 - 甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (2- 氯苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (2- 氟 - 苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 - 苯并 [a] 荧烷 -6- 乙氧基乙基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 二丁基 - 氨基 -6- 氯 - 苯胺基荧烷, 3- 二戊基氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 甲基 -N- 丙基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 甲基 -N- 环己基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基 - 荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 环己基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 正己基 - 氨基) -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 - 对甲苯氨基) 氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 - 对甲苯氨基) 氨基 -7- 甲基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 异戊基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 四氢糠基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 异丁基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 丁基 -N- 异戊基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 异 - 丙基 -N-3- 戊基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 乙氧基丙基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 环己基氨基 -6- 氯荧烷, 7- (N- 乙基 -N- 异戊基氨基) -3- 甲基 -1- 苯基螺 [4H- 苯并吡喃 (chromeno) [2,3-c] 吡啶 -4(1H) -3' 苯并 [c] 呋喃酮。

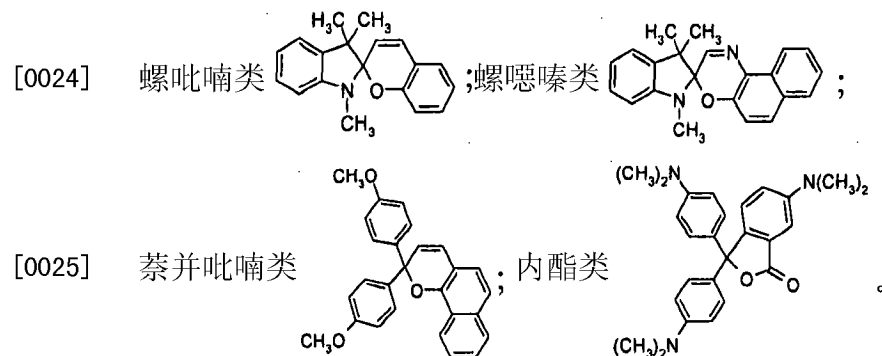
[0019] 非常优选的荧烷化合物是 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 二乙基 - 氨基 -6- 甲基 -7- (2,4- 二甲基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -6- 甲基 -7- 氯荧烷, 3- 二 - 乙基氨基 -7- (4- 正辛基苯胺基) 荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- (二苄基氨基) 荧烷, 3- 二乙基 - 氨基 -7- 叔丁基荧烷, 3- 二乙基氨基 -7- 羧基乙基荧烷, 3- 二乙基氨基 -6,8- 二甲基 - 荧烷, 3- 二乙基氨基 - 苯并 [a] 荧烷, 3- 二乙基氨基 - 苯并 [c] 荧烷, 3- 二丁基氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 二戊基氨基 -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 甲基 -N- 丙基 - 氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 甲基 -N- 环己基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 环己基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 - 对甲苯氨基) 氨基 -7- 甲基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 异戊基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 异丁基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- (N- 乙基 -N- 乙氧基丙基氨基) -6- 甲基 -7- 苯胺基荧烷, 3- 环己基氨基 -6- 氯荧烷, 7- (N- 乙基 -N- 异戊基氨基) -3- 甲基 -1- 苯基螺 [4H- 苯并吡喃 [2,3-c] 吡啶 -4(1H) -3' 苯并 [c] 呋喃酮。

[0020] 其它令人感兴趣的颜颜色前体公开于例如 US 7091257 中, 其在此引入作为参考。

[0021] 所述颜色前体可以作为单独的化合物或者彼此组合或者与另外的颜色前体化合物组合来使用。

[0022] 例如可以根据所期望的最终颜色来使用着色剂的混合物。这些实例是非限定的，并且显然其它公司的产品同样可以用于本发明的组合物和方法中。

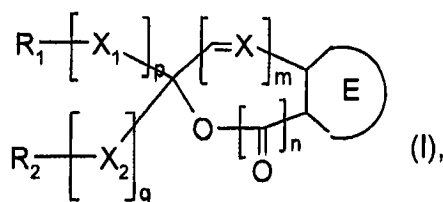
[0023] 令人感兴趣的是例如具有下面的基本结构的颜色前体：



[0026] 很显然用特定的取代基或者稠合的环改性的上述所示结构的颜色前体同样适于本发明的上下文中。

[0027] 合适的着色剂是例如式 I：

[0028]



[0029] 其中

[0030] R_1 和 R_2 彼此独立的是 C_6-C_{14} 芳基或者 C_5-C_{14} 杂芳基，二者都任选的是用一种或多种 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 二烷基氨基、 C_1-C_{12} 烷基氨基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_6-C_{14} 芳基氨基、二 (C_1-C_{14} 芳基) 氨基或者卤素取代的；

[0031] 或者 R_1 和 R_2 一起形成环或者环体系，该环任选的包含一种或多种选自 O、S 或 / 和 N 的杂原子；

[0032] m 和 n 彼此独立的是 0 或者 1 整数，条件为 $n+m$ 的和是 1；

[0033] p 和 q 彼此独立的是 0 或者 1 的整数；

[0034] X 是 CH 或者 N；

[0035] X_1 和 X_2 彼此独立的是 C_2-C_8 亚烯基；和

[0036] E 表示 C_6-C_{14} 芳基或者 C_5-C_{14} 杂芳基环或者环体系，其中该 C_6-C_{14} 芳基或者 C_5-C_{14} 杂芳基环或者环体系任选的是用一种或多种 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基氨基、 C_1-C_{12} 二烷基氨基、 NO_2 、CN 或者卤素取代的。

[0037] C_6-C_{14} 芳基是例如苯基、联苯基、萘基、蒽基或者菲基，特别是苯基或者萘基，优选苯基。

[0038] 取代的 C_6-C_{14} 芳基是例如在苯环上取代了 1-5 次，例如 1 次、2 次或者 3 次，特别是 1 次或 2 次。

[0039] 本发明上下文中的 C_5-C_{14} 杂芳基是一种芳族环或者环体系,除了碳原子之外包含至少一个杂原子。数字 5-14 表示成环原子的总数,计算碳原子和杂原子二者。所述的杂原子选自 O、S 或 / 和 N。

[0040] 实例是噻吩基,苯并 [b] 噻吩基,萘并 [2,3-b] 噻吩基,噻蒎基,二苯并呋喃基,苯并吡喃基,咕吨基,噻吨基,吩氧硫杂己二烯基 (phenoxathiinyl),吡咯基,咪唑基,吡唑基,吡嗪基,嘧啶基,哒嗪基,中氮茛基,异氮茛基,吡啶基,吡啶基,嘌呤基,喹啉基,异喹啉基,2,3-二氮杂萘基,1,5-二氮杂萘基,喹啉基,喹啉基,噌啉基,蝶啶基,咪唑基,β-咪唑基,菲啶基,吡啶基,萘嵌间二氮杂苯基,菲咯啉基,吩嗪基,异噻唑基,吩噻唑基,异噻唑基,呋呋基 (furazanyl),三联苯,芴基,吩噻唑基,9,10-二氧-9,10-二氢蒎-2-基,3-苯并 [b] 噻吩基,5-苯并 [b] 噻吩基,2-苯并 [b] 噻吩基,4-二苯并呋喃基,4,7-二苯并呋喃基,4-甲基-7-二苯并呋喃基,2-咕吨基,8-甲基-2-咕吨基,3-咕吨基,2-phenoxyathiinyl,2,7-吩氧硫杂己二烯基,2-吡咯基,3-吡咯基,5-甲基-3-吡咯基,2-咪唑基,4-咪唑基,5-咪唑基,2-甲基-4-咪唑基,2-乙基-4-咪唑基,2-乙基-5-咪唑基,3-吡唑基,1-甲基-3-吡唑基,1-丙基-4-吡唑基,2-吡嗪基,5,6-二甲基-2-吡嗪基,2-中氮茛基,2-甲基-3-异氮茛基,2-甲基-1-异氮茛基,1-甲基-2-吡啶基,1-甲基-3-吡啶基,1,5-二甲基-2-吡啶基,1-甲基-3-吡啶基,2,7-二甲基-8-嘌呤基,2-甲氧基-7-甲基-8-嘌呤基,2-喹啉基,3-异喹啉基,6-异喹啉基,7-异喹啉基,3-甲氧基-6-异喹啉基,2-喹啉基,6-喹啉基,7-喹啉基,2-甲氧基-3-喹啉基,2-甲氧基-6-喹啉基,6-2,3-二氮杂萘基,7-2,3-二氮杂萘基,1-甲氧基-6-2,3-二氮杂萘基,1,4-二甲氧基-6-2,3-二氮杂萘基,1,8-二氮杂萘-2-基,2-喹啉基,6-喹啉基,2,3-二甲基-6-喹啉基,2,3-二甲氧基-6-喹啉基,2-喹啉基,7-喹啉基,2-二甲基氨基-6-喹啉基,3-噌啉基,6-噌啉基,7-噌啉基,3-甲氧基-7-噌啉基,2-蝶啶基,6-蝶啶基,7-蝶啶基,6,7-二甲氧基-2-蝶啶基,2-咪唑基,3-咪唑基,9-甲基-2-咪唑基,9-甲基-3-咪唑基,β-咪唑-3-基,1-甲基-β-咪唑-3-基,1-甲基-β-咪唑-6-基,3-菲啶基,2-吡啶基,3-吡啶基,2-萘嵌间二氮杂苯基,1-甲基-5-萘嵌间二氮杂苯基,5-菲咯啉基,6-菲咯啉基,1-吩嗪基,2-吩嗪基,3-异噻唑基,4-异噻唑基,5-异噻唑基,2-吩噻唑基,3-吩噻唑基,10-甲基-3-吩噻唑基,3-异噻唑基,4-异噻唑基,5-异噻唑基,4-甲基-3-呋呋基,2-吩噻唑基或者 10-甲基-2-吩噻唑基。

[0041] C_1-C_{22} 烷基是线性或者支化的,并且是例如 C_1-C_{20} -, C_1-C_{18} -, C_1-C_{14} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - 或者 C_1-C_4 烷基。实例是甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,戊基,己基,庚基,2,4,4-三甲基戊基,2-乙基己基,辛基,壬基,癸基,十二烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十八烷基和二十烷基。

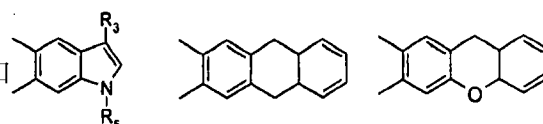
[0042] C_2-C_8 亚烯基是线性或者支化的,并且包含一个或多个,特别是一个或两个双键,并且是例如亚乙烯基,1-亚丙烯基,1,3-亚丙二烯基,1-亚丁烯基,3-亚丁烯基,2-亚丁烯基,1,3-亚戊二烯基,5-亚己烯基或者 7-亚辛烯基。

[0043] C_1-C_{12} 烷氧基是线性或者支化的,并且是例如 C_1-C_{10} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - 或者 C_1-C_4 - 烷氧基。实例是甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,仲丁氧基,异丁氧基,叔丁氧基,戊氧基,己氧基,庚氧基,2,4,4-三甲基戊氧基,2-乙基己氧基,辛氧基,壬氧基,癸氧基或者十二烷氧基,特别是甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,仲丁氧基,异丁氧基,

叔丁氧基,尤其是甲氧基。

[0044] C_1-C_{12} 二烷基氨基表示 $(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2-N-$, C_1-C_{12} 烷基氨基是 $(C_1-C_{12} \text{ 烷基})-NH-$, 其中该 C_1-C_{12} 烷基定义同上。

[0045] 本申请上下文中,特别是在“E”的定义中的术语“环体系”指的是多个碳环或者杂

环的环,其是缩合的,所述的环相似或者不同。例如 

等。E 优选表示苯基或者萘基。

[0046] 术语“和/或”目的是表示这样的事实,即,不仅仅是一个所述的选项(取代物)可以存在,而同样可能的是从所述的这些中的两个或者多个不同的选项(取代物),即不同的选项(取代物)混合物,可以一起存在。

[0047] 术语“至少”目的是表示一种或多于一种,多于一种的混合物,例如一种或者两种或者三种,优选一种或两种。

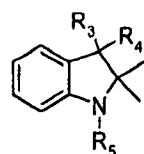
[0048] 在说明书和权利要求书中,措词“包含”被理解为表示包括所述的主题或者所述主题的组,但是除非另有明确指示,否则不排除任何其它的没有明确提及的物质。

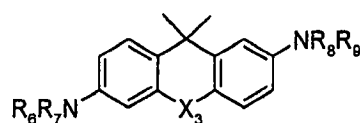
[0049] 作为 C_6-C_{14} 芳基的 R_1 和 R_2 例如特别是用下面的取代基取代的苯基: C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 二烷基氨基,例如甲氧基或者二甲基氨基。所述的取代基优选位于苯环的对位上。

[0050] 作为 C_5-C_{14} 杂芳基的 R_1 和 R_2 特别是吡啶或者吡唑,二者都任意的用 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 二烷基氨基, C_1-C_{12} 烷基氨基或/和卤素进行取代。优选 R_1 和 R_2 彼此独立的是吡啶,吡唑。

[0051] 如果 R_1 和 R_2 一起形成了环或者环体系,则其任意的包含杂原子,所述的杂原子例如是 O、N 或者 S,特别是 O 和 N,优选 O。

[0052] 优选的 X_1 和 X_2 是亚乙烯基和 1,3-亚丙二烯基。

[0053] R_1 和 R_2 一起形成的这样的环体系的实例是  或者



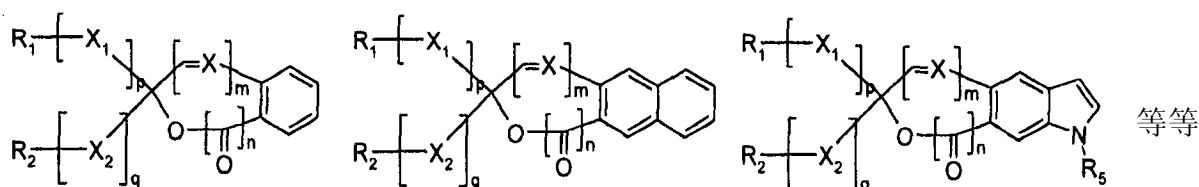
,其中 R_3 、 R_4 、 R_5 是 C_1-C_{22} 烷基,特别是 C_1-C_8 烷基, R_3 和 R_4 优选是

甲基或者乙基, R_6-R_9 是例如氢, C_1-C_{22} 烷基, C_6-C_{14} 芳基,特别是苯基,萘基或者蒽基,优选苯基,或者是苯基- C_1-C_6 烷基,特别是苄基; X_3 是直键, O, S 或者 NR_{10} ; NR_{10} 具有所给出的 R_9 的含义之一。在苯环上的取代基 C_6-C_{14} 芳基和苯基- C_1-C_3 烷基任意的用一种或多种 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基,羟基或/和卤素取代的。

[0054] 苯基- C_1-C_6 烷基是例如苄基,苯基乙基, α -甲基苄基,苯基戊基,苯基-己基或者 α , α -二甲基苄基,尤其是苄基。取代的苯基- C_1-C_5 烷基被取代 1-4 次,例如一次、两次或三次,尤其两次或者三次,优选在苯环上取代。

[0055] 如果式 I 中的 E 表示 C_6-C_{14} 芳基或者 C_5-C_{14} 杂芳基环或者缩合到式 I 的基本结构上的环体系,例如包括下面的结构

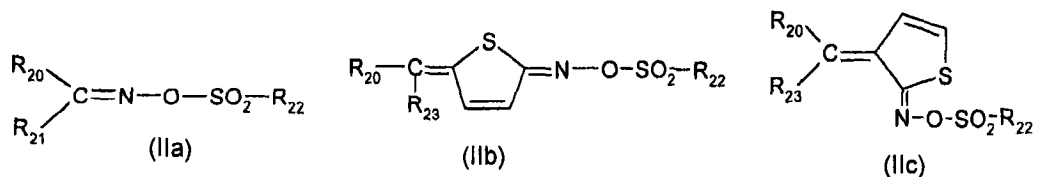
[0056]



[0057] 这样的化合物和其它物质的实例可以在 US 7091257 中,例如在第 9 和 10 栏找到。

[0058] 本发明的光潜酸是磺酰基肟酯化合物。特别优选的是含有式 IIa, IIb 或者 IIc 的磺酰基肟酯的组合物

[0059]



[0060] 其中

[0061] R_{20} 是 $\left[\text{CO} \right]_u R_{23}$ 、 $(\text{CO})\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基、 CN 或者 C_1-C_{20} 卤代烷基；

[0062] R_{21} 具有所给出的 R_{20} 的含义之一或者是 ；

[0063] R_{22} 是 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、樟脑基、苯基、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、苯基、萘基、蒽基或者菲基,基团环烷基、苯基、萘基、蒽基和菲基是未被取代的或者是用一种或多种的卤素、 C_1-C_{12} 卤代烷基、 CN 、 NO_2 、 C_1-C_{20} 烷基、苯基、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯氧基、 C_1-C_{12} 烷基 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 C_1-C_{12} 烷基 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $\text{R}_{24}\text{OSO}_2-$ 和 / 或 $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ 取代的；

[0064] u 是 0 或者 1；

[0065] v 是 2-6 的整数,优选 3；

[0066] R_{23} 是 C_1-C_{20} 烷基、环戊基、环己基、樟脑基、未被取代的苯基、或者用一种或多种的卤素、 C_1-C_{12} 烷基、 OR_{27} 、 SR_{27} 或者 $\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ 取代的苯基；

[0067] R_{24} 是氢、 C_1-C_{20} 烷基、苯基或者 C_1-C_{20} 烷基取代的苯基；

[0068] R_{25} 和 R_{26} 彼此独立的是氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基,或者 R_{25} 和 R_{26} 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5- 或者 6- 元环,其任选的包含一个或多个 O 或者 NR_{28} ；

[0069] R_{27} 是 C_1-C_{20} 烷基、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基或者 C_2-C_{12} 羟基烷基；和

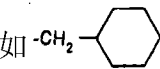
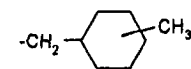
[0070] R_{28} 是氢、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基、 C_1-C_{20} 烷基或者 C_2-C_{12} 羟基烷基。

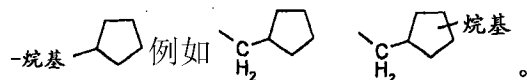
[0071] C_1-C_{20} 烷基,苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基和 C_1-C_{12} 烷氧基的含义在上面的式 I 中给出。

[0072] C_1-C_{20} 卤代烷基是例如用卤素单- 或者多- 取代的 $\text{C}_1-\text{C}_{18}-$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{12}-$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 、 C_1-C_8- 、 C_1-C_6- 或者 C_1-C_4- 烷基, $\text{C}_1-\text{C}_{20}-$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{18}-$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{12}-$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 、 C_1-C_8- 、 C_1-C_6- 和 C_1-C_4- 烷基是例如如上所述。该烷基基团是例如单- 或者多- 卤代的,高到全部的 H 原子被卤素所交换。实例是氯甲基,三氯甲基,三氟甲基或者 2- 溴丙基,尤其三氟甲基或者三氯甲基。卤素是氟、氯、溴和碘,尤其是氟、氯和溴,优选氟和氯。

[0073] C_2-C_{12} 羟基烷基例如是如上所述的 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}-$ 、 C_1-C_8- 、 C_2-C_8- 、 C_2-C_4- 或者 C_1-C_4 烷基,但是被 OH 单- 或者多- 取代。例如 1-6,例如 1-4,或者 1 或者 2 个 OH 取代基位于该

烷基上。实例是羟甲基,羟乙基,二羟丙基,羟丙基,二羟乙基,特别是羟乙基。

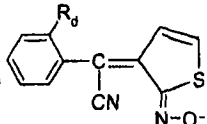
[0074] C_3-C_{30} 环烷基是单-或者多环的脂肪族环,例如单-,双-或者三环脂肪族环,例如 C_3-C_{20} -, C_3-C_{18} -, C_3-C_{12} -, C_3-C_{10} 环烷基。本申请上下文中的 C_3-C_{30} 环烷基被理解为至少包含一个环的烷基。单元环的实例是环丙基,环丁基,环戊基,环己基,或者环庚基,尤其是环戊基和环己基,多元环是例如金刚烷基。其它实例是结构如 $-\text{CH}_2-$  , $-\text{CH}_2-$  ,



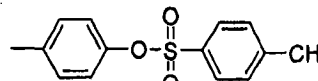
[0075] C_1-C_{12} 烷硫基是线性或者支化的,并且是例如 C_1-C_{10} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - 或者 C_1-C_4 烷硫基。实例是甲硫基,乙硫基,丙硫基,异丙硫基,正丁硫基,仲丁硫基,异丁硫基,叔丁硫基,戊硫基,己硫基,庚硫基,2,4,4-三甲基戊硫基,2-乙基己硫基,辛硫基,壬硫基,癸硫基或者十二烷硫基,特别是甲硫基,乙硫基,丙硫基,异丙硫基,正丁硫基,仲丁硫基,异丁硫基,叔丁硫基,优选甲硫基。

[0076] 如果 R_{25} 和 R_{26} 与它们结合的 N 原子一起形成 5- 或者 6- 元环 (其任选的包含一个或多个 O 或者 NR_{28}), 则形成饱和或者不饱和的环, 例如氮丙啶, 吡咯, 吡咯烷, 噁唑, 吡啶, 1, 3- 二嗪, 1, 2- 二嗪, 哌啶或者吗啉, 特别是吗啉。

[0077] 特别令人感兴趣的光潜酸化合物 (b) 是式 $\left[\text{R}_{22}\text{O}_2\text{S}-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_2 (\text{CH}_2)_3$, 其中 R_{22} 是

C_1-C_{20} 卤代烷基, 尤其是 CF_3 , 和 C_1-C_{20} 烷基, 尤其是丙基; 和式  , 其中 R_d

是 C_1-C_{20} 烷基, 尤其是甲基, 和 R_{22} 是 C_1-C_{20} 烷基, 尤其是甲基, 丙基, 辛基, 樟脑基, 对甲苯基

或者  等等。

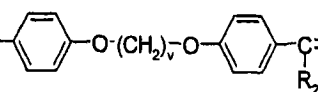
[0078] 具体的实例是 α - (辛基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰化物, 2-甲基- α -[3-[4-[[甲基-磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 2-甲基- α -[3-[4-[[正丙基]磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 2-甲基- α -[2-[4-[[樟脑基]磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 2-甲基- α -[3-[4-[[4-甲基苯基]磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 2-甲基- α -[3-[4-[[正-辛基]磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 2-甲基- α -[3-[[[4-[[4-甲基苯基]磺酰基]氧]苯基]磺酰基]氧]亚氨基]-2(3H)-亚噻吩基]-苯乙腈, 1, 1'-[1, 3-丙烷二基双(氧-4, 1-亚苯基)]双[2, 2, 2-三氟-双[0-(三氟甲基磺酰基)肟]-乙酮], 1, 1'-[1, 3-丙烷二基双(氧-4, 1-亚苯基)]双[2, 2, 2-三氟-双[0-(丙基磺酰基)肟]-乙酮], 1, 1'-[1, 3-丙烷二基双(氧-4, 1-亚苯基)]双[2, 2, 2-三氟-双[0-((4-甲基苯基)磺酰基)肟]-乙酮], 2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-十二氟-1-(九氟丁基磺酰基氧亚氨基)-庚基]-苄基, 2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟-1-(九氟-丁基磺酰基氧亚氨基)-戊基]-苄基, 2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-十二氟-1-(九氟-丁基

磺酰基氧亚氨基)-庚基]-9-硫代-芴,2-[2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(2-三氟-甲基苯磺酰基氧亚氨基)-戊基]-芴,2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(2-三氟-甲基苯磺酰基氧亚氨基)-戊基]-芴,α-(甲基磺酰基氧亚氨基)-4-甲氧基-苄基氰化物,α-(甲基磺酰基氧亚氨基)-3-甲氧基苄基氰化物,α-(甲基磺酰基氧亚氨基)-3,4-二甲基苄基氰化物,α-(甲基磺酰基氧亚氨基)-噻吩-3-乙腈,α-(异丙基磺酰基氧亚氨基)-噻吩-2-乙腈,顺/反-α-(十二烷基磺酰基氧亚氨基)-噻吩-2-乙腈。

[0079] 合适的脲磺酸盐和它们的制备可以在例如下面找到:WO 00/10972,WO 00/26219,GB 2348644,US 4450598,WO 98/10335,WO 99/01429,EP 780729,EP 821274,US 5237059,EP 571330,EP 241423,EP 139609,EP 361907,EP 199672,EP 48615,EP 12158,US 4136055,WO 02/25376,WO 02/98870,WO 03/067332 和 WO 04/074242。

[0080] 进一步的光潜酸给体的总结以综述的形式由 M. Shirai 和 M. Tsunooka 在 Prog. Polym. Sci. 第 21 卷 1-45(1996) 中以及在 J. Crivello, K. Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation" 第 2 版第 III 卷, 系列文章 "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", John Wiley/SITA Technology Limited, 伦敦, 1998, 第 III 章 (第 329-463 页) 中给出。

[0081] 优选的光潜酸是式 IIa 的脲磺酸盐化合物, 例如这样的化合物, 其中 R₂₀ 是 CN 或者 C₁-C₂₀, 特别是对甲氧基-或者

对甲基硫苯基, 或者 R₂₁ 是 ; 和 R₂₂ 是 C₁-C₂₀ 烷基, 特别是

丙基或者辛基, 或者是对甲基苯基。优选的是 α-(辛基磺酰基氧亚氨基)-4-甲氧基苄基氰化物, α-(对甲基苯基磺酰基氧亚氨基)-4-甲基硫苄基氰化物 and 1,1'-[1,3-丙烷二基双(氧-4,1-亚苯基)] 双[2,2,2-三氟-双[O-(丙基磺酰基)脲]-乙酮。

[0082] 很显然所述光潜酸化合物可以单独使用或者以任何的彼此组合来使用。

[0083] 例如根据所需要的敏感度, 可以使用光潜酸的混合物。如果需要, 改变或者拓宽光谱敏感性的光敏剂可以被加入。合适的敏化剂化合物的实例公开在 WO 06/008251 第 36 页第 30 行到第 38 页第 8 行中, 该公开在此引入作为参考。例如噻吨酮及其衍生物, 二苯甲酮和相应的衍生物, 香豆素和香豆素衍生物, 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉和其衍生物, 绕丹宁和相应的衍生物, 以及本领域技术人员已知的任何其它常规的敏化剂。

[0084] 对于应用到底材(其的能量吸收率待测量)来说, 合适的本发明的组合物(该组合物包含上述的(a)酸响应性着色剂和(b)光潜酸)被混入到通常的可紫外线固化(可UV固化)或者可电子束固化(可EB固化)配方或者热固性配方中。因此, 本发明的组合物例如混合有(c)烯键式不饱和单体的、低聚物的和/或聚合物的化合物; 或者混合有(d)醇酸树脂, 丙烯酸树脂, 聚酯树脂, 环氧树脂, 酚醛树脂, 包括蜜胺树脂的氨基树脂, 有机硅树脂或者聚氨酯; 或者是和(h)适于制备箔片的聚合物一起挤出。本领域技术人员熟知这样的聚合物。适于制备箔片的聚合物的实例是聚乙烯例如低密度聚乙烯(PE-LD)、高密度聚乙烯(PE-HD)、线性低密度聚乙烯(PE-LLD), 聚丙烯(PP), 聚异丁烯(PIB), 聚氯乙烯(PVC), 聚偏二氯乙烯(PCDC), 聚苯乙烯(PS), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS), 聚酰胺(PA), 聚氨酯(PUR), 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN), 聚碳酸酯(PC), 聚甲醛(POM), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 乙烯-乙酸乙烯酯(E/

VA) 等等, 以及相应的共聚物。

[0085] 因此主题还是一种上述的组合物, 其包含 (h) 适于制备箔片的聚合物。

[0086] 光潜酸和酸响应性着色剂混合物是例如在 (c), (d), (h) 中提供的或者是以浓缩形式在溶剂中来进一步混入到油墨、粘合剂或者涂料组合物中或者混入到油灰或者凝胶中。

[0087] (c) 可 UV- 和 EB- 固化配方包含聚合物、低聚物或者单体, 其选自例如 (甲基) 丙烯酸酯单体、低聚物和聚合物和共聚物, 包括氨基甲酸酯丙烯酸酯, 环氧丙烯酸酯, 聚酯丙烯酸酯, 弹性体 (甲基) 丙烯酸酯, 包括单、二、三和四官能单体或者相关的低聚物的或者聚合物的组合物, 其任选的可以用含有可聚合双键的单体单元进行封端, 尤其包括乙烯基或者乙烯基类型的单体、低聚物和聚合物, 包括基于氯乙烯、乙烯醇、乙酸乙烯酯和相关的乙烯基单体、低聚物和聚合物的这些。优选的是具有低酸值 ($< 15\text{mgKOH/g}$), 优选低于 3mgKOH/g 的丙烯酸树脂。

[0088] 自由基光聚合引发剂 (e) 可以和这些低聚物和单体组合使用, 特别是在可 UV- 固化的配方中。任选的在该配方中存在表面活性剂。

[0089] 合适的自由基光引发剂 (e) 是本领域技术人员已知的, 具有广泛的多种市售品, 并且是许多出版物的主题。实例是樟脑醌; 二苯甲酮, 二苯甲酮衍生物, 例如 2, 4, 6- 三甲基二苯甲酮, 2- 甲基二苯甲酮, 3- 甲基二苯甲酮, 4- 甲基二苯甲酮, 2- 甲氧基羰基二苯甲酮, 4, 4' - 双 (氯甲基) 二苯甲酮, 4- 氯二苯甲酮, 4- 苄基二苯甲酮, 3, 3' - 二甲基 -4- 甲氧基 - 二苯甲酮, [4-(4- 甲基苄基硫) 苄基] - 苄基甲酮, 甲基 -2- 苄甲酰苯甲酸酯, 3- 甲基 -4' - 苄基二苯甲酮, 2, 4, 6- 三甲基 -4' - 苄基二苯甲酮, 4, 4' - 双 (二甲基氨基) - 二苯甲酮, 4, 4' - 双 (二乙基氨基) 二苯甲酮; 缩酮化合物, 例如诸如苯偶酰二甲基缩酮 (IRGACURE® 651); 苯乙酮, 苯乙酮衍生物, 例如 α - 羟基环烷基苄基酮类或者 α - 羟基烷基苄基酮类, 例如诸如 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苄基 - 丙酮 (DAROCUR® 1173), 1- 羟基 - 环己基 - 苄基 - 酮 (IRGACURE® 184), 1-(4- 十二烷基苯甲酰) -1- 羟基 -1- 甲基 - 乙烷, 1-(4- 异丙基苯甲酰) -1- 羟基 -1- 甲基 - 乙烷, 1-[4-(2- 羟基乙氧基) - 苄基] -2- 羟基 -2- 甲基 -1- 丙 -1- 酮 (IRGACURE® 2959); 2- 羟基 -1- {4-[4-(2- 羟基 -2- 甲基 - 丙酰基) - 苄基] - 苄基} -2- 甲基 - 丙 -1- 酮 (IRGACURE® 127); 2- 羟基 -1- {4-[4-(2- 羟基 -2- 甲基 - 丙酰基) - 苄氧基] - 苄基} -2- 甲基 - 丙 -1- 酮; 二烷氧基苯乙酮, α - 羟基 - 或者 α - 氨基苯乙酮, 例如 (4- 甲基硫代苯甲酰基) -1- 甲基 -1- 吗啉基乙烷 (IRGACURE® 907), (4- 吗啉代苯甲酰基) -1- 苄基 -1- 二甲基 - 氨基丙烷 (IRGACURE® 369), (4- 吗啉代苯甲酰基) -1- (4- 甲基苄基) -1- 二甲基 - 氨基丙烷 (IRGACURE® 379), (4-(2- 羟基乙基) 氨基苯甲酰基) -1- 苄基 -1- 二甲基 - 氨基丙烷, 2- 苄基 -2- 二甲基氨基 -1-(3, 4- 二甲氧基苄基) 丁酮 -1; 4- 芳酰基 -1, 3- 二氧戊环, 苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮, 例如二甲基苯偶酰缩酮, 苄基乙醛酯及其衍生物, 例如氧代苄基乙酸 2-(2- 羟基 - 乙氧基) - 乙基酯, 二聚苄基乙醛酯, 例如氧代苄基乙酸 1- 甲基 -2-[2-(2- 氧代 -2- 苄基 - 乙酰氧基) - 丙氧基] - 乙基酯 (IRGACURE® 754); 脞酯类, 例如 1, 2- 辛二酮 1-[4-(苄基硫) 苄基] -2-(0- 苄甲酰脞) (IRGACURE® OXE01), 乙酮 1-[9- 乙基 -6-(2- 甲基苯甲酰基) -9H- 咪唑 -3- 基] -1-(0- 乙酰基脞) (IRGACURE® OXE02), 9H- 噻吨 -2- 羰醛 9- 氧代 -2-(0- 乙酰基脞), 过酸酯, 例如在例如 EP 126541 中

所述的二苯甲酮四羧基过酸酯,单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰)二苯基氧化膦(DAROCUR® TPO),乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰苯基)次膦酸酯;双酰基氧化膦,例如双(2,6-二甲氧基-苯甲酰)-(2,4,4-三甲基-戊基)氧化膦,双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦(IRGACURE® 819),双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-2,4-二戊氧基-苯基氧化膦,三酰基氧化膦,卤代甲基三嗪,例如2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烷基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(3,4-二甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-甲基-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,六芳基双咪唑/共引发剂体系,例如与2-巯基苯噻唑、二茂铁鎓(ferrocenium)化合物或者二茂钛组合的正氯六苯基双咪唑,例如双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基-苯基)钛(IRGACURE® 784)。此外,硼酸盐化合物可以用作共引发剂。

[0090] DAROCUR®和IRGACURE®化合物由Ciba Specialty Chemicals市售。

[0091] 热固性配方(d)包括醇酸树脂,丙烯酸树脂,聚酯树脂,环氧树脂,酚醛树脂,包括蜜胺的氨基树脂,有机硅树脂和聚氨酯树脂及其混合物。优选使用低酸值(< 15mgKOH/g)的丙烯酸热固性树脂。

[0092] 任选的可以在溶剂例如醋酸丁酯、丁醇、异丁醇或者芳烃例如诸如由Exxon Mobile Chemical制造的Solvesso 150。任选的流动改性剂可以在。

[0093] 醇酸树脂优选是长油度醇酸树脂并且可以包含催干剂。此外可以包含抗结皮剂和惰性溶剂例如诸如石油馏分例如Exxol或者Varsol(二者是Exxon的市售品),或者其它的惰性烃。整个树脂体系的酸值应当低于15mgKOH/g。

[0094] 醇酸树脂是通过多元酸和多羟基醇的酯化来产生热固性羟基羧基树脂而制备的。甘油和季戊四醇是醇酸树脂最常用的多羟基醇。还可以使用多元醇例如山梨糖醇和二甘醇。对醇酸树脂来说最重要的多元酸是苯二甲酸和间苯二甲酸。用于醇酸树脂中来赋予特定性能的其它二元酸是己二酸,壬二酸,癸二酸,四氯邻苯二甲酸酐和氯菌酸酐。甚至在该醇酸树脂具有2-15的酸值时,该醇酸树脂的酸性部分也不是活性的,换句话说,将着色剂与醇酸树脂混合不形成颜色。

[0095] 热固性配方(d)任选的包含本领域已知的热引发剂(f),例如偶氮化合物例如偶氮二异丁腈(AIBN),2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),三氮烯,二偶氮硫化物,戊二烯或者过氧化物,例如过氧化氢或者过氧化碳酸酯,例如叔丁基氢过氧化物,如例如在EP 245639中所述。

[0096] 适于作为组分(d)的特定的粘合剂的实例包括:

[0097] 1. 油漆,其基于冷-或者热可交联的醇酸,丙烯酸酯,聚酯,环氧,尿素树脂或者蜜胺树脂或者这样的树脂的混合物,具有或者不具有加入的固化催化剂;

[0098] 2. 双组分聚氨酯油漆,其基于含羟基丙烯酸酯,聚酯或者聚醚树脂和脂肪族或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯;

[0099] 3. 双组分聚氨酯油漆,其基于含硫醇的丙烯酸酯、聚酯或者聚醚树脂和脂肪族或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯;

[0100] 4. 单组分聚氨酯油漆,其基于封端异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯(其在烘烤过程中解封);如果适当,还可以加入蜜胺树脂;

[0101] 5. 单组分聚氨酯油漆,其基于脂肪族或者芳香族氨基甲酸酯或者聚氨酯和含羟基的丙烯酸酯,聚酯或者聚醚树脂;

[0102] 6. 单组分聚氨酯油漆,其基于脂肪族或者芳香族氨基甲酸酯丙烯酸酯或者聚氨酯丙烯酸酯(其在氨基甲酸酯结构中具有自由胺基)以及基于蜜胺树脂或者聚醚树脂,具有或者不具有加入的固化催化剂;

[0103] 7. 双组分油漆,其基于(聚)酮亚胺和基于脂肪族或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯;

[0104] 8. 双组分油漆,其基于(聚)酮亚胺和基于不饱和丙烯酸酯树脂或者聚乙酰乙酸酯树脂或者甲基丙烯酸酰胺基乙醇酸盐甲基酯;

[0105] 9. 双组分油漆,其基于含羧基-或者含氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物;

[0106] 10. 双组分油漆,其基于含有酸酐基团的丙烯酸酯树脂和基于多羟基或者多氨基组分;

[0107] 11. 双组分油漆,其基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物;

[0108] 12. 双组分油漆,其基于(聚)噁唑啉和基于含酸酐基团的丙烯酸酯树脂,或者不饱和丙烯酸酯树脂或者脂肪族或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯;

[0109] 13. 双组分油漆,其基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙烯二酸酯;

[0110] 14. 热塑性聚丙烯酸酯油漆,其基于热塑性丙烯酸酯树脂或者与醚化的蜜胺树脂相组合的外部交联的丙烯酸酯树脂;

[0111] 15. 油漆,其基于用硅氧烷或者氟改性的丙烯酸酯树脂;

[0112] 16. 油漆,特别是透明油漆,其基于用丙二酸酯封端的异氰酸酯,并且用蜜胺树脂(例如六甲氧基甲基蜜胺)作为交联剂(酸催化的);

[0113] 17. UV 固化体系,其基于低聚的氨基甲酸酯丙烯酸酯和/或酰基化的丙烯酸酯,任选的具有加入的其它低聚物或者单体;

[0114] 18. 双固化体系,其首先热固化,然后 UV 固化,或反之亦然,其中该油漆组合物的组分包含双键,其通过 UV 光和光引发剂和/或电子束来开始进行反应。

[0115] 19. 油漆体系,其基于含有(甲基)丙烯酰基团和自由异氰酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和基于一种或多种异氰酸酯反应性化合物,例如未酯化的或者酯化的多元醇。这样的体系公开在例如 EP 928800 中。

[0116] 另外合适的是基于硅氧烷的涂料。这样的涂料例如描述在 W098/56852、W098/56853、DE 2914427 和 DE 4338361 中。

[0117] 组分(a)酸响应性着色剂与(b)光潜酸的比例是例如大约 0.001 : 1 到 1 : 0.001,优选 0.01 : 1 到 1 : 0.01。

[0118] 同样令人感兴趣的是混合有烯键式不饱和单体的、低聚的和/或聚合化合物(c)或者热固性树脂(d)的上述的组合物。

[0119] 本发明的主题还是一种上述的组合物,其混合有烯键式不饱和单体的、低聚的和/或聚合的化合物(c)和光引发剂(e),以及一种上述的组合物,其混合有热固性树脂(d)和热引发剂(f)。

[0120] 组合物中着色剂的量通常是大约 0.001-99.999 重量%,例如 0.001-10 重量%,最优选 0.01-5 重量%,相对于该组合物的总重量。

[0121] 组合物中光潜酸的量通常是大约 0.001-99.999 重量%，例如 0.001-10 重量%，最优选 0.01-5 重量%，相对于该组合物的总重量。

[0122] 本发明还涉及一种测量涂覆底材所吸收的辐射量的方法，该方法通过如下进行：测量涂层的颜色强度，通过从未经照射的涂覆底材到照射的涂覆底材的颜色变化给出与辐射量的直接相关性，特征在于该涂层包含上述的组合物。

[0123] 因此，本发明另外的主题是上述组合物即包含 (a) 酸响应性着色剂和 (b) 光潜酸的组合物的用途，其用于测量辐射量。

[0124] 因此，包含上述的 (a) 酸响应性着色剂和 (b) 光潜酸的组合物还混合有上述的组分 (c) 和任选的 (e)，目的是形成涂料组合物。所述的涂料然后被施涂到底材上并经受照射。照射前后的颜色差异是通过常规的颜色测量方法来测定的。所述的差异与照射到底材上的能量量是直接相关的。

[0125] 换句话说，本发明的组合物被用已测量的能量量照射预定周期的时间，并测量颜色变化。所测量的颜色变化和所施加的能量量之间的相关性允许测量相应的施加到底材上的能量量。

[0126] 因此，一种根据本发明的测量涂覆底材所吸收的辐射量的方法包括：

[0127] 1. 制备一种组合物，其包含：

[0128] (a) 酸响应性着色剂，

[0129] (b) 上述的光潜酸，

[0130] (c) 烯键式不饱和单体的、低聚的和 / 或聚合的化合物，和任选的

[0131] (e) 自由基光引发剂；

[0132] 2. 施加所述的组合物到底材上；

[0133] 3. 使该涂覆底材经受规定能量辐射规定的时间段；

[0134] 4. 测量涂层的颜色变化。

[0135] 具体的，所述的方法包括：

[0136] 1. 制备一种组合物，其包含：

[0137] (a) 酸响应性着色剂，

[0138] (b) 上述的光潜酸，

[0139] (c) 烯键式不饱和单体的、低聚的和 / 或聚合的化合物，和任选的

[0140] (e) 自由基光引发剂；

[0141] 2. 施涂所述的组合物到底材上；

[0142] 3. 使该涂覆底材经受规定能量辐射规定的时间段；

[0143] 4. 测量涂层的颜色变化。

[0144] 5. 用不同的辐射量和时间段重复步骤 2-4 来确定辐射量与颜色变化程度之间的相关性；和

[0145] 6. 通过将所测量的颜色变化与根据步骤 5 所获得的辐射量 / 颜色相关性进行比较，来确定施加到根据步骤 1-2 所制备的样品上的未知的辐射量。

[0146] 在上述方法中，组分 (c) 和 (e) 任选用上述的组分 (d) 和 (f) 来代替。因此本发明主题还为一种根据本发明的测量涂覆底材所吸收的辐射量的方法，其包括：

[0147] 1. 制备一种组合物，其包含：

- [0148] (a) 酸响应性着色剂，
- [0149] (b) 上述的光潜酸，
- [0150] (d) 热固性配方，和任选的
- [0151] (f) 热引发剂；
- [0152] 2. 施涂所述的组合物到底材上；
- [0153] 3. 使该涂覆底材经受规定能量辐射规定的时间段；
- [0154] 4. 测量涂层的颜色变化。
- [0155] 具体的，所述的方法包括：
- [0156] 1. 制备一种组合物，其包含
- [0157] (a) 酸响应性着色剂，
- [0158] (b) 上述的光潜酸，
- [0159] (d) 热固性配方，和任选的
- [0160] (f) 热引发剂；
- [0161] 2. 施涂所述的组合物到底材上；
- [0162] 3. 使该涂覆底材经受规定能量辐射规定的时间段；
- [0163] 4. 测量涂层的颜色变化。
- [0164] 5. 用不同的辐射量和时间段重复步骤 2-4 来确定辐射量与颜色变化程度之间的相关性；和
- [0165] 6. 通过将所测量的颜色变化与根据步骤 5 所获得的辐射量 / 颜色相关性进行比较，来确定施加到根据步骤 1-2 所制备的样品上的未知的辐射量。
- [0166] 特别令人感兴趣的是上述的方法，其中在步骤 3 中所使用的辐射是等离子体，尤其在等离子体室中所产生的等离子体。
- [0167] 用于确定颜色变化的颜色测量可以用任何已知的可再现的方法来进行。优选使用 DIN 和 ASTM 测量方法。
- [0168] 非限定的实例是根据 ASTM D1925-70 的“黄度指数”(YI) 测量和根据 CIELAB 体系的测量。另外一个实例是根据 DIN 6174 或者 DIN 6176 的颜色变化的测量。
- [0169] 在本发明上下文中测量其量的辐射包括 UV- 辐射，例如波长为大约 150-800nm，优选 200-400nm，和能量为大约 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ - $50\text{J}/\text{cm}^2$ ，优选 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ - $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 辐射；电子束辐射 (EB)，例如能量为大约 0.1kGy-1000kGy，尤其是 1kGy-100kGy 的电子束辐射以及通过等离子体所发射的辐射，即通过等离子气（例如在等离子气体室内的等离子体）所发射的 UV 辐射。等离子气和等离子气体室例如被公开在 WO 03/089479 和 WO 03/89155 中，其在此引入作为参考。
- [0170] 因此令人感兴趣的是一种上述的方法，其中底材所吸收的辐射来自 UV 辐射源、UVA 荧光灯、电子束或者等离子气。
- [0171] 在一种本发明方法的实施方案中，颜色变化包括从无色到着色涂层的变化。
- [0172] 在根据本发明方法的另外一种实施方案中，颜色变化包括从着色涂层到漂白的或者甚至无色的涂层的变化。
- [0173] 用于施用本发明组合物的合适的底材是有机或者无机底材。该待涂覆的无机或者有机底材可以处于任何的固体形式。该底材是例如机织织物、纤维、薄膜或者三 - 二维工件

的形式。该底材可以是例如热塑性的、弹性体的、固有交联的或者交联的聚合物，金属，金属氧化物，陶瓷材料，玻璃，纸张，皮革或者织物。优选的底材是白色底材。在上述的挤出的组分 (h) 的情况下，聚合物箔片被施加到任何上述的底材上或者被用作自由薄膜。

[0174] 所述的组合物通过已知的涂覆技术被均匀的施涂到底材上，例如使用旋涂、浸涂、刮涂、幕涂、刷涂、喷涂例如静电喷涂或者充气喷涂、逆辊式涂布以及使用电泳沉积。还可以将该组合物施涂到一种临时的、柔性载体上，然后经由层压转移该层来涂覆到最终的底材例如三维 - 二维金属片上。

[0175] 施涂量（涂层厚度）和底材（层载体）的性能取决于所期望的应用领域。涂层厚度范围通常是大约 $0.1 \mu\text{m}$ - 大于 $200 \mu\text{m}$ ，例如 $40 \mu\text{m}$ 或者 0.02 - $10 \mu\text{m}$ ，优选 1 - $90 \mu\text{m}$ 。

[0176] 为了制备能量量指示剂条，将包含组分 (a) 和 (b) 的本发明的组合物施涂到底材例如聚合物膜上，并进行热固化，该本发明的组合物例如混合有组分 (d) 和任选的 (f)，或者混合有组分 (c) 和任选的 (e)。带有施涂的涂料的膜对于 UV 辐射是敏感的，该膜所经受的辐射量通过颜色变化程度来测量。

[0177] 所述的能量量指示剂组合物未必是液体。组分 (a) 和 (b) 例如还可以被包埋 (imbed) 到聚合物基质中。

[0178] 本发明另外的主题是一种辐射量指示剂，其包含用上述组合物，特别是用上述含有组分 (a) 和 (b) 的组合物涂覆的底材。

[0179] 令人感兴趣的是一种辐射量指示剂，其中底材是聚合物膜；以及一种辐射量指示剂，其中用上述组合物涂覆的底材是用透明聚合物膜层压的。

[0180] 本发明的组合物包含组分 (a) 和 (b) 或者组分 (a), (b), (c)；或者组分 (a), (b), (c) 和 (e)；或者组分 (a), (b) 和 (d)；或者组分 (a), (b), (d) 和 (f)；或者组分 (a), (b), (h) 还可以例如包含另外的添加剂 (g)，特别是涂料工业中常规的此类添加剂。

[0181] 另外的添加剂 (g) 非限定的实例是热抑制剂、抗静电剂、抗氧化剂、流动改进剂、粘合促进剂、荧光增白剂、填料、润湿剂、流平剂；如稳定剂用于提高例如铜化合物，磷化合物或者季铵化合物在黑暗中储存的稳定性，类似蜡物质用来排除聚合过程中的空气中的氧气，光稳定剂（其可以少量加入）是 UV 吸收剂，例如羟苯基苯并三唑，羟苯基二苯甲酮，草酰胺或者羟基苯基 -s- 三嗪类型的这些。这些化合物可以单独使用或者以混合物使用，具有或者不具有空间位阻胺 (HALS)。

[0182] 为了加速该光聚合作用，可以加入氧气清除剂，促进剂，共引发剂，自动氧化剂，链转移剂，光敏剂（其改变或者拓宽光谱敏感性）。

[0183] 本发明的能量量指示剂可以用于不同的方面，例如用于优化在三 - 二维底材上的照射曲线。这是例如一种物体，其用 UV 灯照射或者处于等离子体室中。所以该底材（所述的物体）全部用 UV 指示剂基质覆盖。颜色差异代表了照射到该三维物体的每个平方毫米上的底材上的 UV 量。

[0184] 或者该 UV 指示剂可以例如用作一种加工控制装置。对其来说，将一种小的条或者点施加到照射底材上。通过该能量量指示剂来监视每个用可 UV 固化涂料覆盖的物体，该物体已经用相同的量进行了照射。

[0185] 例如所述的可 UV 固化涂料是漆（例如透明的或者着色的漆）、印刷油墨、粘合剂等等。

[0186] 此外,该指示剂可以例如用作阳光指示剂和例如作为箔片结合到衣服例如游泳衣上。一旦该指示剂变成某个颜色,则应当遮蔽皮肤来避免危险的 UV 光的过量辐射。

[0187] 本发明的能量量指示剂另外一种应用领域是它作为食品或者药品的新鲜度指示剂,该食品或者药品对于光或者其它类型的照射是敏感的。

[0188] 还可以满足装饰和成像目的。

[0189] 该指示剂例如可以用于监视例如温室中的植物生长的最佳日光量。

[0190] 此外,可以量化由电子束所发射的量。

[0191] 特别令人感兴趣的是使用本发明的组合物来评价辐射加工例如诸如等离子体表面处理的能量的量。

[0192] 该辐射量指示剂还可以用来进行颜色与表面或者膜性能之间的直接关系。

[0193] 这个对于本发明的组合物和方法的可能应用的总结不是限制性的,通常,在任何应用中,该组合物和方法表现出在被照射物体的颜色变化与引起所述变化的能量量之间是直接相关的。

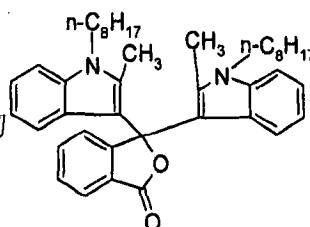
[0194] 用本发明的组合物和方法来测量其强度的辐射是例如紫外线 (UV) 辐射,例如大约 190nm-800nm,例如 190-600nm, (包括 UV- 可见光区)。UV 辐射源是例如阳光或者来自人造光源的光线。实例是碳棒弧光灯,氙弧灯,低-、中-、高-和超高-压水银灯,可能带有金属卤化物掺杂剂(金属-卤素等),微波激发的金属蒸汽灯,激态原子灯,超光化荧光灯,荧光灯,氙气白炽灯,电子手电筒,发光二极管(LED) 例如 UV 发光二极管(UV-LED),有机发光二极管(OLED),照相泛光灯,以及电子束和 X 射线。还可以用本发明所要求保护的方法和组合物来测量通过激光光源发射的能量量 / 所发射的辐射的强度,所述激光光源为例如准分子激光器,例如在 157nm 曝光的 F₂ 准分子激光器,在 248nm 曝光的 KrF 准分子激光器和在 193nm 曝光的 ArF 准分子激光器或者在可见光区发射的激光器。

[0195] 本发明的组合物表现出良好的热稳定性,并且对于不同的应用,通过产生可靠的和可再现的结果而具有高度的适应性,因此提供了所需的加工稳定性。

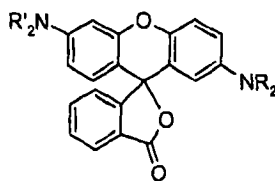
[0196] 下面的实施例更详细的说明本发明,而非将范围仅限制到所述的实施例。除非另有指示,否则在余下的说明书中以及权利要求书中,份数和百分比的单位是重量。这里在实施例中具有大于三个碳原子的烷基基团指的是没有任何提到的特定异构体,在每种情况中指的是正异构体。

[0197] 下面的着色剂用于实施例中:

[0198] CL-1 : 双吲哚基 2- 苯并 [c] 呋喃酮化合物

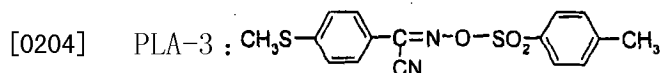
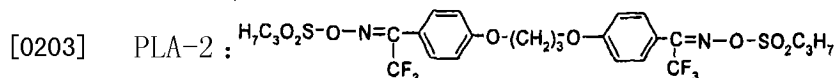
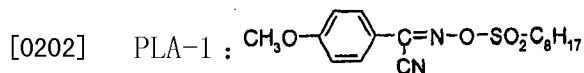


[0199] CL-2 : 二氨基苝烷化合物



[0200] PERGASCRIP[®] Green I-2GN, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供。

[0201] 下面的光潜酸用于实施例中：



[0205] 下面的配方 1-7 用于实施例中。

[0206] 配方 1

[0207] 18.700g 基于多元醇、异氰酸酯和丙烯酸酯的聚合物, Laromer UA9050V, 由 BASF AG 提供

[0208] 0.410g 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮, 作为光引发剂

[0209] 1.030g 醋酸丁酯, 作为溶剂, 由 Aldrich 提供

[0210] 0.040g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供

[0211] 0.198g CL-1, 作为潜在着色剂

[0212] 0.004g PLA-1, 作为光潜酸

[0213] 0.105g PLA-2, 作为光潜酸

[0214] 配方 2

[0215] 18.700g 基于多元醇、异氰酸酯和丙烯酸酯的聚合物, Laromer UA9050V, 由 BASF AG 提供

[0216] 0.410g 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦, 作为光引发剂

[0217] 1.030g 醋酸丁酯, 作为溶剂, 由 Aldrich 提供

[0218] 0.040g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供

[0219] 0.200g CL-1, 作为潜在着色剂

[0220] 0.098g PLA-1, 作为光潜酸

[0221] 配方 3

[0222] 18.700g 基于多元醇、异氰酸酯和丙烯酸酯的聚合物, Laromer UA9050V, 由 BASF AG 提供

[0223] 0.410g 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦, 作为光引发剂

[0224] 1.030g 醋酸丁酯, 作为溶剂, 由 Aldrich 提供

[0225] 0.040g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供

[0226] 0.198g CL-1, 作为潜在的着色剂

[0227] 0.200g PLA-1, 作为光潜酸

[0228] 0.200g PLA-2, 作为光潜酸

[0229] 配方 4

[0230] 9.35g 基于多元醇、异氰酸酯和丙烯酸酯的聚合物, Laromer UA9050V, 由 BASF AG 提供

[0231] 0.20g 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦, 作为光引发剂

[0232] 0.50g 醋酸丁酯, 作为溶剂, 由 Aldrich 提供

- [0233] 0.02g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供
- [0234] 0.10g CL-1, 作为潜在着色剂
- [0235] 0.10g PLA-2, 作为光潜酸
- [0236] 配方 5
- [0237] 18.700g 基于多元醇、异氰酸酯和丙烯酸酯的聚合物, Laromer UA9050V, 由 BASF AG 提供
- [0238] 0.410g 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化磷, 作为光引发剂
- [0239] 1.030g 醋酸丁酯, 作为溶剂, 由 Aldrich 提供
- [0240] 0.040g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供
- [0241] 0.198g CL-2, 作为潜在着色剂
- [0242] 0.100g PLA-2, 作为光潜酸
- [0243] 配方 6
- [0244] 组分 A :73.00g 在醋酸丁酯中的 70% 含羟基的聚丙烯酸酯, Desmophen A VP LS2350, 由 Bayer AG 提供
- [0245] 00.70g 在醋酸丁酯中 10% 的添加剂, Byk333, 由 Byk 提供
- [0246] 00.90g 添加剂, 50% 的供料形式, Byk355, 由 Byk 提供
- [0247] 00.70g 添加剂, 4% 的供料形式, Byk141, 由 Byk 提供
- [0248] 24.70g 溶剂, 1 : 1 : 1 的二甲苯 / 醋酸甲氧基丙基酯 / 醋酸丁酯
- [0249] 1.0g CL-1, 作为潜在的着色剂
- [0250] 0.50g PLA-3, 作为光潜酸
- [0251] 87.0g 组分 A
- [0252] 11.5g 脂肪族多异氰酸酯 (HDI 三聚体), **Desmodur®** N3390, BayerAG 提供
- [0253] 配方 7
- [0254] 组分 A :6.0g CL-1, 作为潜在着色剂
- [0255] 0.1g PLA-1, 作为光潜酸
- [0256] 3.0g PLA-2, 作为光潜酸
- [0257] 90.9g 单体, 二丙烯酸己二醇酯 (HDDA), BASF AG 提供
- [0258] 13.0g 组分 A
- [0259] 1.6g 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化磷, 作为光引发剂
- [0260] 0.2g 流平剂 Byk306, 由 Byk 提供
- [0261] 8.7g 六官能脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯, Ebecry 11290, 由 Cytec 提供
- [0262] 50.4g 氨基甲酸酯-丙烯酸酯低聚物, Ebecry 14858, 由 Cytec 提供
- [0263] 26.1g 溶剂, 醋酸丁酯 : 混合二甲苯 (7 : 3)
- [0264] 实施例 1 : 等离子体照射
- [0265] 将配方 1 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板 (Coil coat) 上来获得 40 μm 厚度的干膜。将该涂覆的板引入到等离子体室中。将该等离子体室中的压力降低到 0.02mbar, 并将该腔体用氮气 (气体流速 = 30sccm) 和氩气 (气体流速 = 24sccm) 的混合物进一步填充来达到 0.05mbar 的压力。施加 800W 的微波功率来产生等离子体, 固定微波发生器的功率来达到期望的 1.6mJ/cm² 的强度。总处理时间 (即照射时间) 是 20s。用不同的处理时间

来重复该试验。固化膜的颜色是依靠组合到Minolta分光光度计CM-3600d的软件(CGREC, 由Ciba Specialty Chemicals开发)来测量。在所述的测量中, a^* 是依照DIN6174方法, 通过比色法来测量的。颜色与处理时间和辐射量的依赖关系表示在表1中。对于给定的等离子体照射时间, 形成颜色的温度依赖性表示在表2中。无论是在室温还是在140°C进行照射, 都获得了类似的颜色值。表3中表示了在黑暗和日光下存储的膜在照射后的颜色稳定性。膜轻微对日光敏感, 但是在黑暗中稳定。

[0266] 表1: 施涂到白色卷材涂板上的配方1的40 μm 厚的膜的颜色强度 (a^*), 其作为等离子体照射时间的函数

[0267]

照射时间 (s)	UV 量 ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	颜色强度 a^*
20s	32	5
45s	72	11
90s	144	22
120s	192	27
180s	288	31

[0268] 表2: 施涂到白色卷材涂板上的配方1的40 μm 厚的膜在室温和140°C进行的90s等离子体处理之后的颜色强度 (a^*)

[0269]

固化温度	颜色强度 a^*
室温	19
140°C	17

[0270] 表3: 施涂到白色卷材涂板上的配方1的40 μm 厚的膜在90s等离子体处理并在黑暗或日光储存之后的颜色强度 (a^*)

[0271]

	颜色强度 a^*		
	t=0	曝光后 t=1h	曝光后 t=22h
日光储存	18	21	24
黑暗储存	18	18	21

[0272] 利用配方1的不同的膜厚度的颜色变化。表4表示了用25、40和55 μm 厚的膜获得的结果。

[0273] 表4: 施涂到白色卷材涂板上的不同厚度的配方1的膜的颜色强度 (a^*), 其作为等离子体照射时间的函数

[0274]

膜厚	颜色强度 a*
25 μ m	23
40 μ m	23
55 μ m	24

[0275] 用配方 2 进行类似的试验 : 表 5 表示了依赖于照射时间的颜色。配方 2 非常适于少的等离子体量。

[0276] 表 5 : 施涂到白色卷材涂板上的配方 2 的 40 μ m 厚的膜的颜色强度 (a*), 其作为等离子体照射时间的函数

[0277]

照射时间 (s)	UV 量 (mJ. cm ⁻²)	颜色强度 a*
5s	8	4
20s	32	19
45s	72	32
60s	96	36

[0278] 实施例 2 : UV 灯照射

[0279] 将配方 3 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板上来获得 40 μ m 厚度的干膜。将该涂覆的板曝光于不同的 UV 量。表 6 汇总了在不同的照射条件下所测量的颜色值。

[0280] 表 6 : 施涂到白色卷材涂板上并用不同 UV 量照射的配方 3 的 40 μ m 厚的膜的颜色强度 (a*)

[0281]

UV 照射条件	颜色 a*
2 个灯, 80W/cm 5m/min	44.2
1 个灯, 80W/cm 40m/min	28.7
1 个灯, 40W/cm 60m/min	24.9
1 个灯, 40W/cm 80m/min	20.9

[0282] 实施例 3 : 电子束照射

[0283] 将配方 4 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板上来获得 40 μ m 厚度的干膜。将该涂覆的板曝光于不同的电子束量。表 7 表示了作为 EB 量函数的颜色的形成。

[0284] 表 7 施涂到白色卷材涂板上并曝露于不同的 EB 量的配方 4 的 40 μ m 厚的膜的颜色强度 (a*)

[0285]

EB-量	颜色 a*
5kGy	21
10kGy	40
20kGy	54

[0286] 实施例 4:等离子体照射

[0287] 将配方 5 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板上来获得 40 μm 厚度的干膜。将该涂覆的样品以不同的时间段曝露于等离子体。结果收集在表 8 中。

[0288] 表 8:施涂到白色卷材涂板上的配方 5 的 40 μm 厚的膜的颜色强度 (a*), 其作为等离子体照射时间的函数

[0289]

照射时间 (s)	UV 量 (mJ. cm ⁻²)	颜色强度 a*
5	8	-3.1
20	32	-3.9
42	67	-5.5
60	96	-6.4
90	144	-8.4
120	192	-10.2
180	288	-11.2

[0290] 实施例 5:等离子体照射

[0291] 将配方 6 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板上来获得 40 μm 厚度的干膜。将该涂覆的板在 130°C 加热 15min, 在冷却到室温后, 将其引入到等离子体室中。将该等离子体室中的压力降低到 0.02mbar, 并将该腔体用氮气 (气体流速 = 30sccm) 和氦气 (气体流速 = 24sccm) 的混合物进一步填充来达到 0.05mbar 的压力。施加 800W 的微波功率来产生等离子体, 固定微波发生器的功率来达到期望的强度。

[0292] 用不同的处理时间来重复该试验。固化膜的颜色是依靠组合到 Minolta 分光光度计 CM-3600d 的 CGREC 软件来测量的。表 9 表示了依赖于处理时间和辐射量的颜色。

[0293] 表 9:施涂到白色卷材涂板上的配方 6 的 40 μm 厚的膜的颜色强度 (a*), 其作为等离子体照射时间的函数

[0294]

照射时间 (s)	UV 量 ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	颜色强度 a^*
5s	8	11.1
20s	32	38.8
90s	144	43.6

[0295] 实施例 6 :UV 灯照射

[0296] 将配方 7 通过绕线棒涂敷机施涂到白色卷材涂板上来获得 $40 \mu\text{m}$ 厚度的干膜。将该涂覆的板在 60°C 干燥 10min, 并且一旦到达室温, 将其使用结合的两个中压水银灯 (每个 $80\text{W}/\text{cm}$) 以不同的带速进行照射。固化膜的颜色是依靠组合到 Minolta 分光光度计 CM-3600d 的 CGREC 软件来测量的。表 10 表示了依赖于曝光条件的颜色。

[0297] 表 10 :施涂到白色卷材涂板上的配方 6 的 $40 \mu\text{m}$ 厚的膜的颜色强度 (a^*), 其作为曝光条件的函数

[0298]

照射时间 (s)	颜色强度 a^*
通过 1 次, $2*80\text{W}/\text{cm}$ $30\text{m}/\text{min}$	23.6
通过 2 次, $2*80\text{W}/\text{cm}$ $30\text{m}/\text{min}$	28.4
通过 1 次, $2*80\text{W}/\text{cm}$ $5\text{m}/\text{min}$	33.9
通过 2 次, $2*80\text{W}/\text{cm}$ $5\text{m}/\text{min}$	34.8