

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2025 年 7 月 10 日 (10.07.2025)



(10) 国际公布号  
**WO 2025/145504 A1**

(51) 国际专利分类号:

**C09B 11/24** (2006.01) **C09K 9/02** (2006.01)  
**D06P 1/00** (2006.01) **C07D 311/82** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/086554

(22) 国际申请日: 2024 年 4 月 8 日 (08.04.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202410002502.1 2024年1月2日 (02.01.2024) CN

(71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道  
1800号 214122 (CN)。

(72) 发明人: 张丽平 (ZHANG, Liping); 中国江苏省无锡市  
滨湖区蠡湖大道 1800 号 214122 (CN)。 吴伟  
泽 (WU, Weize); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道  
1800 号 214122 (CN)。 付少海 (FU, Shaohai); 中  
国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号 214122  
(CN)。 关玉 (GUAN, Yu); 中国江苏省无锡市滨  
湖区蠡湖大道 1800 号 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司  
(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY  
AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北  
区科技一街 99 号 18 栋 E 区 501 150028 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家  
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,  
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,  
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,  
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,  
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区  
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,  
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,  
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,  
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: PREPARATION AND USE OF LIGHTFAST FLUORAN COLOR-CHANGING DYE

(54) 发明名称: 一种耐光型荧烷类变色染料的制备及其应用

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of fine chemicals. Disclosed are preparation and a use of a lightfast fluoran color-changing dye. According to the present invention, by optimizing the structure of a commercial fluoran dye, a preparation method for a full-color-spectrum fluoran dye having good lightfast performance is provided; and on the basis of keeping the properties of the dye, such as the color development and color changing sensitivity and the color changing fatigue resistance, the lightfast performance of the dye is improved, the lightfast duration is prolonged by 8-28 hours and is increased by 50%-80%, and the main problem of the use of such temperature-sensitive materials in the field of functional textiles is solved, thereby expanding the application field and increasing economic benefits.

(57) 摘要: 本发明公开一种耐光型荧烷类变色染料的制备及其应用, 属于精细化工技术领域。本发明通过优化商品化荧烷染料的结构, 提供一种全色谱、耐光性能好荧烷染料的制备方法, 在保持该类染料的显色、变色灵敏度和变色抗疲劳性等性能的基础上, 提升了其耐光性能, 耐光时间提高了 8-28 个小时, 提升了 50%-80%, 解决了该类温敏材料在功能纺织品领域应用的主要问题, 拓展了应用领域, 有利于经济效益。



WO 2025/145504 A1

## 一种耐光型荧烷类变色染料的制备及其应用

### 技术领域

本发明涉及一种耐光型荧烷类变色染料的制备及其应用，属于精细化工技术领域。

### 背景技术

变色染料在材料表面或内部着色后，能赋予材料随光、热或其他物理因素等外界因素发生变色的特性。根据结构特征，变色染料主要有七类，分别为酚酞染料、荧烷染料、三芳甲烷类染料、吩嗪、噻嗪、醌类、四氮唑盐类和螺环吡喃类。

荧烷染料因其多响应特性（如温度响应、光响应、湿度响应、电致响应、pH 响应和多刺激响应），被广泛应用于智能纺织品、装饰品、传感器、显示器等领域。然而，荧烷染料耐光性能较差，限制了其在长期户外产品中的开发和应用。因此，开发耐光型荧烷染料变色体系一直是研究的重点。

目前，紫外线吸收剂因对紫外光的吸收能力被引入热致变色微胶囊外壳或智能纺织品表面，达到保护染料结构免受光损伤的作用。例如 *Applied Surface Science* 442 (2018): 71-77 文章报道了以 2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]甲基丙烯酸乙酯 (BHEM)、乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS) 和甲基丙烯酸六氟丁酯 (HFMA) 为改性单体，采用溶液聚合法成功制备了具有紫外线吸收性能的氟硅丙烯酸树脂聚合物，提升其耐光性能；中国专利 CN114808472A 采用乳液聚合法制备了核壳结构的温致变色微胶囊，其中微胶囊壳层聚合物具有抗紫外线特性，使得温致变色微胶囊褪色率比常规变色微胶囊低 60.9%。然而，仅仅对荧烷染料进行简单的封装和涂层保护在改善其耐光性能方面不具有长效性。因此，除了借助外力提高耐光性，许多学者还尝试通过设计和优化分子结构来获得耐光性。例如，*Dyes and Pigments* 190(2021): 109294 文章中合成具有刚性分子结构的荧光阳离子香豆素染料以提高耐光性；*Dyes and Pigments* 197 (2022): 109924 文章报道了一种含有长烷基链荧光团的荧烷染料，具有良好的耐光性能。所以，针对荧烷类变色染料的分子结构需要进行优化和设计使其获得优异的耐光性。

### 发明内容

#### 【技术问题】

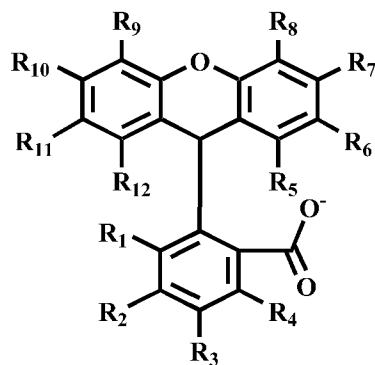
荧烷变色染料耐光性差，在太阳光下暴晒一周就失去了显色和变色能力，无法满足人们的使用要求。为此，需要设计并合成出具有耐光优良结构的荧烷变色染料。

#### 【技术方案】

本发明主要设计了一种含有烷胺基的荧烷类变色染料，即在现有荧烷染料母体结构的基础上，引入烷胺基，利用其易发生团聚性能，改变染料分子结构的团聚状态，提升其耐光性

能。其中，烷基为不同碳原子个数的烷基链（ $C_2-C_{12}$ ）、不同碳原子个数的环烷烃、含有一些极性基团的烷基烃类基团（极性基团如 O、CO、NH、CO-NH 等）。

本发明的第一个目的是提供一种耐光性能良好的荧烷类变色染料，其结构如下式 I 所示：



式 I

其中：

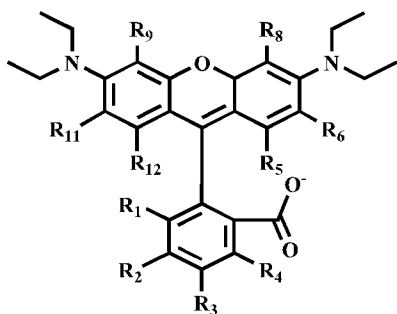
$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基、取代的氨基、环己烷和卤素；

$R_7$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、氯基；

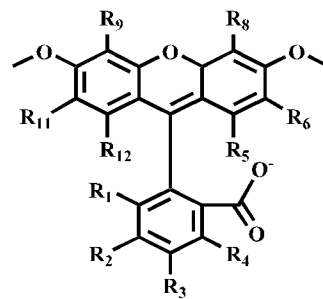
$R_{10}$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、N-环己烷基；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中任选 1-2 个为不同碳原子个数的烷基胺基，其中烷基胺基中烷基为碳原子数为  $C_2-C_{12}$  的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团（极性基团包括 O（醚键）、CO（羰基）、NH（亚氨基）或者 CO-NH<sub>2</sub>（酰胺基）等）的烷烃；剩余基团选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基和取代的杂环烷基中的一种或多种。

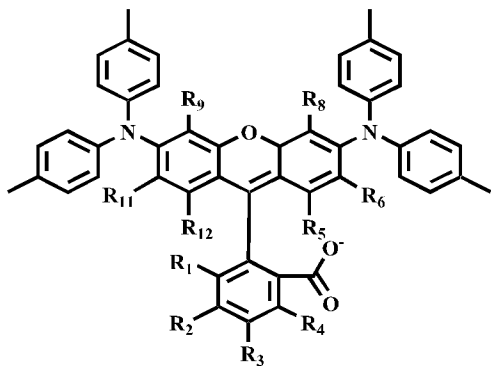
在本发明的一种实施例中，所述荧烷类变色染料结构通式如下式 II 所示：



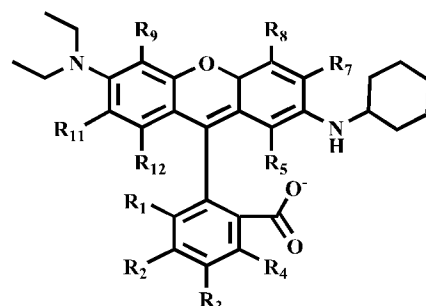
Red 红1-红4



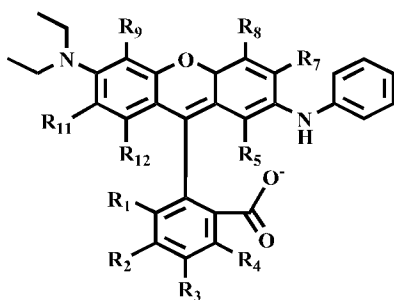
Yellow 黄1-黄4



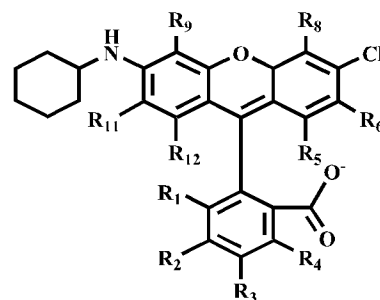
Blue 蓝1-蓝4



Black 黑1-黑4



Green 绿1-绿4



Origin 橙1-橙4

## 式 II

其中：

R5、R6、R7、R8、R9、R11 和 R12 各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基和卤素；

R1 和 R4 为 H。

R2 和 R3 独自选自氢、不同碳原子个数烷基，其中烷基中烷基为碳原子数为 C2-C12 的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃（C2-C12）；且 R2 和 R3 不同时为氢。

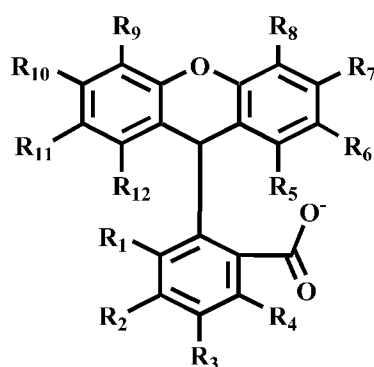
优选的，R2 和 R3 独自选自氢或烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有极性基团的烷

基 (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)；且 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 不同时为氢。

进一步优选的，R<sub>2</sub> 或 R<sub>3</sub> 独自选自氢或烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有羟基、羧基中任一种的烷基 (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)；且 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 不同时为氢。

本发明所提供的耐光性能良好的荧烷类变色染料在染料、纺织、服装、印刷、绘画领域的应用。

本发明第二个目的是提供一种提高变色材料耐晒性能的方法，所述方法是采用荧烷类变色染料对材料进行着色，所述荧烷类变色染料结构通式如下式III所示：



式III

其中：

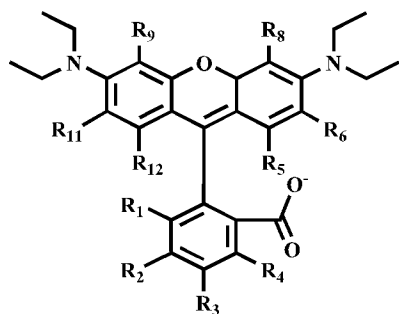
R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub> 和 R<sub>12</sub> 各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基、取代的氨基、环己烷和卤素；

R<sub>7</sub> 独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、氯基；

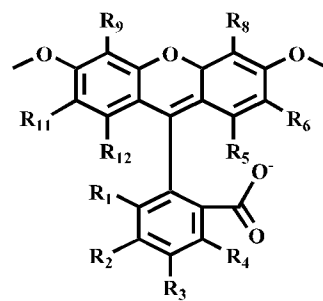
R<sub>10</sub> 独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、N-环己烷基；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 中任选 1-2 个为不同碳原子个数的烷基，其中烷基中烷基为碳原子数为 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团（极性基团包括 O（醚键）、CO（羰基）、NH（亚氨基）或者 CO-NH<sub>2</sub>（酰胺基）等）的烷烃；剩余基团选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基和取代的杂环烷基中的一种或多种。

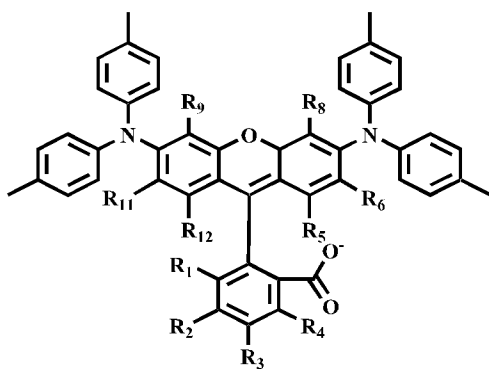
在本发明的一种实施例中，所述荧烷类变色染料结构通式如下式IV所示：



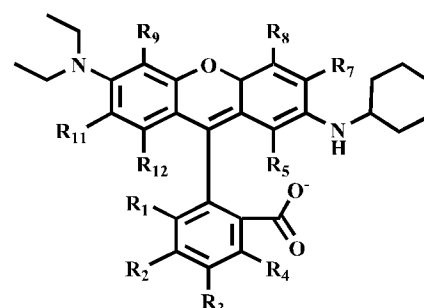
Red 红1-红4



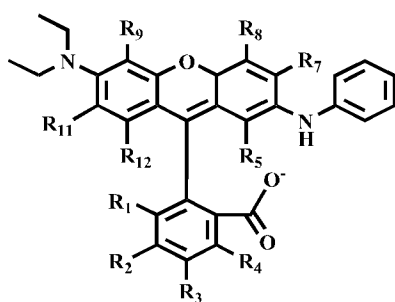
Yellow 黄1-黄4



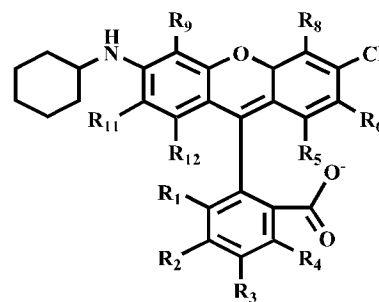
Blue 蓝1-蓝4



Black 黑1-黑4



Green 绿1-绿4



Origin 橙1-橙4

式IV

其中：

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>和R<sub>12</sub>各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基和卤素；

R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>为H。

R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自选自氢、不同碳原子个数的烷基，其中烷基中烷基为碳原子数为C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃（C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>）；且R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>不同时为氢。

优选的，R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自选自氢或烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有极性基团的烷基（C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>）；且R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>不同时为氢。

进一步优选的， $R_2$  或  $R_3$  独自选自氢或烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有羟基、羧基中任一种的烷基 ( $C_2-C_{10}$ )；且  $R_2$  和  $R_3$  不同时为氢。

在本发明的一种实施方式中，所述材料包括纺织材料、复合材料、显示材料、传感材料以及画材等。

在本发明的一种实施方式中，所述纺织材料是指纤维及纤维制品，包括纤维、纱线、织物、无纺布及其复合物。

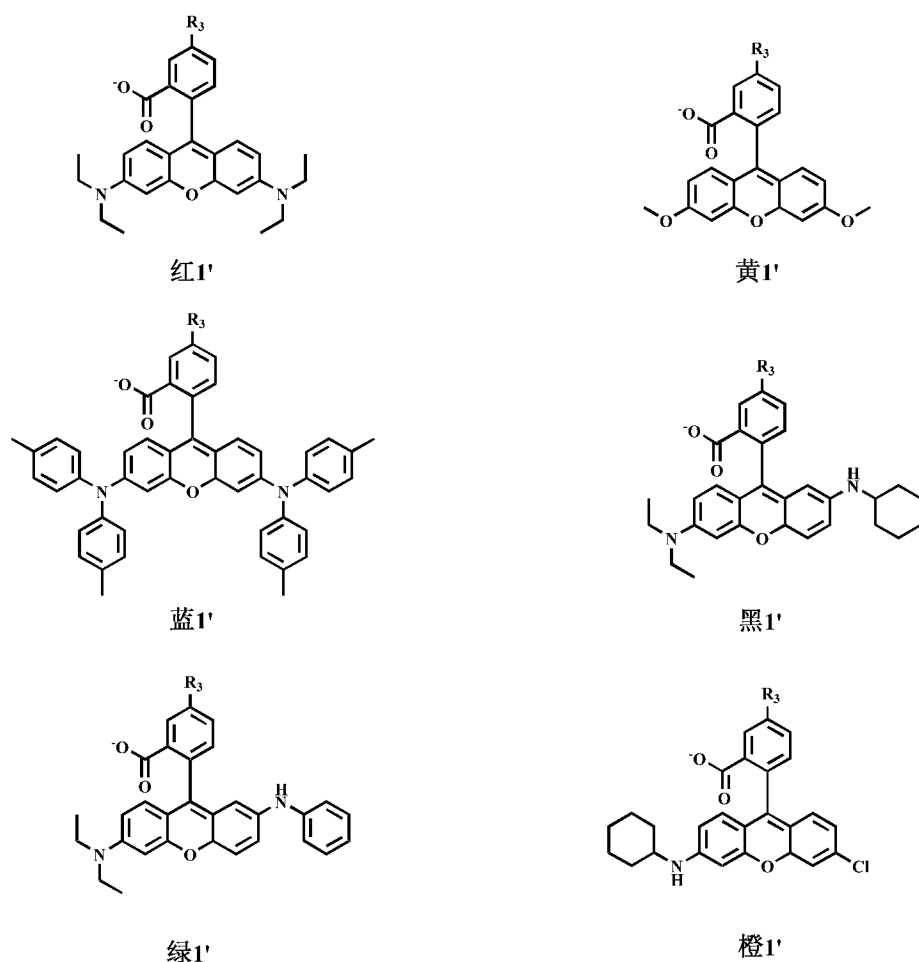
本发明第三个目的是提供一种上述荧烷类变色染料的合成方法，包括以下步骤：

荧烷类变色染料结构中间体和烷基胺混合，再加入有机溶剂和催化剂，搅拌，调节 pH 为 8~9，之后升温反应，待反应结束后，纯化，获得荧烷类变色染料。

在本发明的一种实施例，所述合成方法需要在保护气环境下进行。

在本发明的一种实施例，保护气包括惰性气体、氮气中的一种或多种。

在本发明的一种实施例，所述荧烷类变色染料结构中间体的结构通式如下式 V 所示：

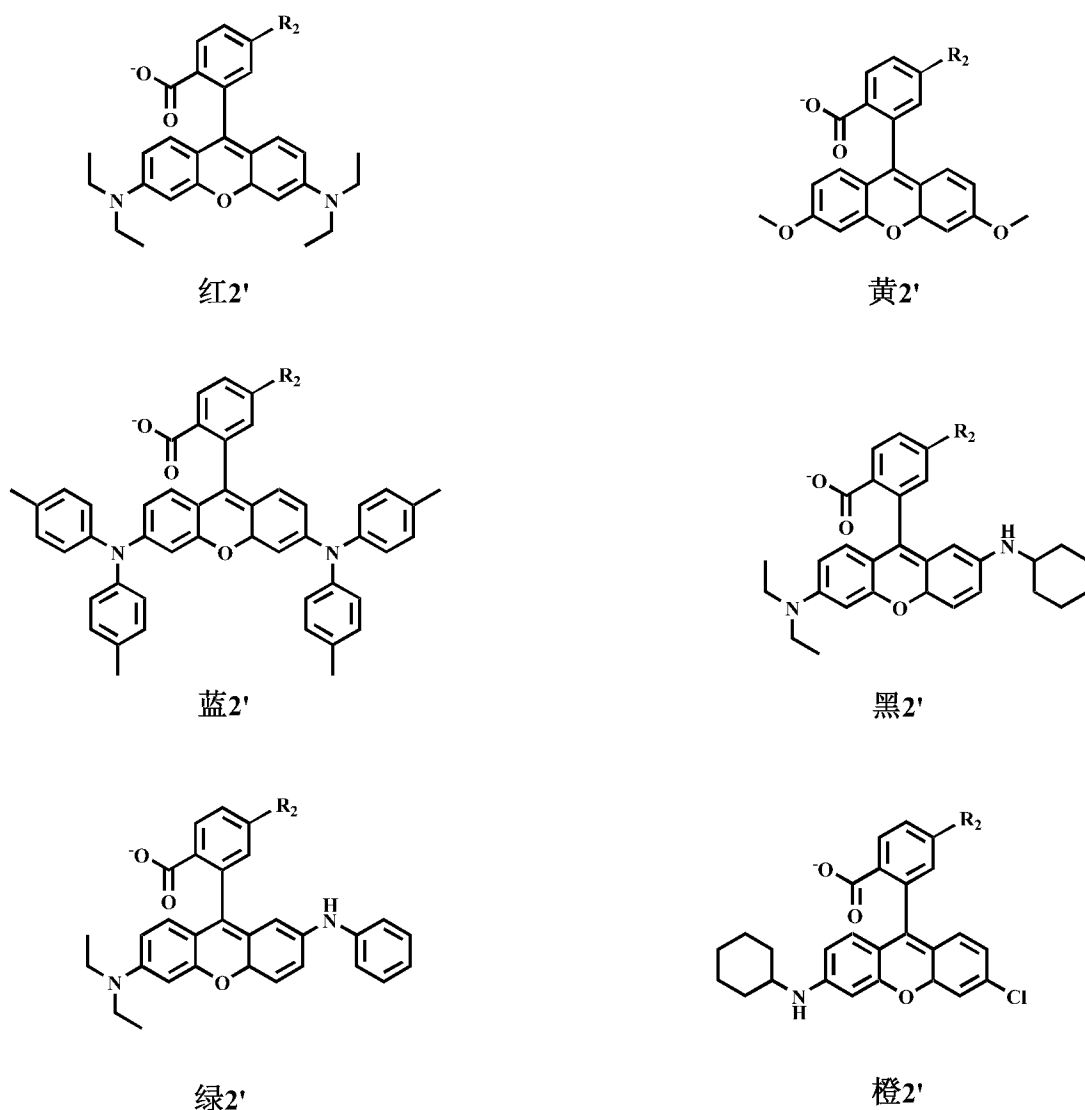


式 V

其中： $R_3$  为卤素。

进一步的，卤素为 Cl、Br、F。

在本发明的一种实施例中，所述荧烷类变色染料结构中间体的结构通式还可以如下式 VI 所示：



式 VI

其中： $R_2$  为卤素。

进一步的，卤素为 Cl、Br、F。

在本发明的一种实施例中，所述烷基胺中的烷基包括  $C_2$ - $C_{12}$  直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷基烃类基团。

在本发明的一种实施例中，极性基团包括 O（醚键）、CO（羰基）、NH（亚氨基）或者 CO-NH<sub>2</sub>（酰胺基）。

在本发明的一种实施例中，所述有机溶为甲苯。

在本发明的一种实施例中，所述催化剂为五氧化二妮。

在本发明的一种实施例中，荧烷类变色染料结构中间体和烷基胺的摩尔比 1:1~2。

在本发明的一种实施例中，荧烷类变色染料结构中间体的摩尔量和有机溶剂的体积之比为 1 mol : 0.05~0.1 mL。

在本发明的一种实施例中，荧烷类变色染料结构中间体和催化剂的摩尔比为 1:0.5~0.7。

在本发明的一种实施例中，所述升温反应为在 75~85℃ 下，反应 6~9 h。

在本发明的一种实施例中，所述纯化可以使用柱层析法或气相色谱法进行纯化。

本发明第四个提供一种耐晒变色微胶囊，所述耐晒变色体微胶囊是以上述荧烷变色染料为芯材，以高分子聚合物、无机粒子或者无机粒子掺杂聚合物为壁材。

在本发明的一种实施方式中，所述变色体微胶囊的制备方法，包括以下步骤：

(1) 预聚体的制备：取尿素和甲醛溶液混合，再加入三乙醇胺调节 pH 值为 8~9，升温反应，得粘稠透明脲-甲醛预聚体；

(2) 囊芯的分散：将上述荧烷变色染料、双酚 A 和溶剂混合，制得囊芯，然后取囊芯和水混合，剪切分散乳化，降温之后继续分散，形成 O/W 型乳化液；

(3) 微胶囊化及其后处理：将粘稠透明脲-甲醛预聚体与 O/W 型乳化液混合，得到混合液，再加入氯化钠和二氧化硅，充分搅拌，然后在加入乙酸调 pH 为 3~4，之后加热反应，待反应结束后冷却，洗涤、过滤、干燥后即得变色微胶囊。

进一步的，步骤 (1) 中所述加热反应为升温至 70~80℃，反应 1~2 h。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，溶剂为十四醇和十六醇的混合液，混合的质量比为 4~5 : 5~6。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，荧烷变色染料和双酚 A 的质量比为 1 : 2~8。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，荧烷变色染料和溶剂的质量比为 1 : 50~70。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，囊芯和水的体积比为 1 : 4~7。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，剪切的速度为 1000~3000 r/min，时间为 1~2 h。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，所述剪切分散乳化是在 60~70℃ 下进行的；所述的降温是降温到 30~40℃。

进一步的，上述制备方法的步骤 (2) 中，所述继续分散的时间为 1~2 h。

进一步的，上述制备方法的步骤 (3) 中，粘稠透明脲-甲醛预聚体与 O/W 型乳化液的体积比为 5~10 : 1。

进一步的，上述制备方法的步骤 (3) 中，加入的氯化钠占混合液总质量的 0.2~0.25wt%。

进一步的，上述制备方法的步骤 (3) 中，加入的二氧化硅占混合液总质量的 0.2~0.25wt%。

进一步的，上述制备方法的步骤 (3) 中，所述加热反应为在 60~65℃ 下反应 30~50 min。

本发明提供的变色微胶囊在纺织、染色领域的应用。

本发明第五个提供一种耐晒变色织物的制备方法，所述方法是先利用以上述荧烷类变色染料制备的微胶囊制备温致变色色浆，然后再使用温致变色色浆对织物进行着色，最后获得具有耐晒性能的变色织物。

在本发明的一种实施方式中，所述织物包括纤维、棉织物、丝织物或聚酯纺织品。

在本发明的一种实施方式中，所述温致变色色浆的组成包括增稠剂、粘合剂、变色体微胶囊和水。

在本发明的一种实施方式中，增稠剂和粘合剂的质量比为 1 : 5~15。

在本发明的一种实施方式中，增稠剂和变色体微胶囊的质量比为 1 : 60~100。

在本发明的一种实施方式中，增稠剂和水的质量比为 1 : 5~15。

在本发明的一种实施方式中，耐晒变色织物的制备过程为：

将织物固定，然后使用丝网印刷技术对其进行印花处理，再将印花织物在 70~90℃ 下烘干，90~100℃ 条件下固化 2~5min 得到耐晒变色织物。

本发明提供根据上述方法制得一种具有耐晒性能的变色织物。

本发明提供的具有耐晒性能的变色织物在服装、纺织领域的应用。

本发明的有益效果：

本发明通过优化商品化荧烷染料的结构，提供一种全色谱、耐光性能好荧烷染料的制备方法，在保持该类染料的显色、变色灵敏度和变色抗疲劳性等性能的基础上，提升了其耐光性能，耐光时间提高了 8-28 个小时，提升了 50%-80%，解决了该类温敏材料在功能纺织品领域应用的主要问题，拓展了应用领域，有利于经济效益。

## 具体实施方式

以下对本发明的优选实施例进行说明，应当理解实施例是为了更好地解释本发明，不用于限制本发明。

### 1、实验材料

实施例中所采用的单体分别为 4-溴邻苯二甲酸酐和间羟基-N,N-二乙基苯胺，CAS 号分别为 86-90-8 和 91-68-9，购于上海麦克林生化科技有限公司；其他化学品均为市售产品。

### 2、测试方法

(1) 荧烷变色染料的耐晒性能测试：按美国 AATCC TM16 耐光牢度测试标准对自制染料相变材料的耐晒牢度进行测试，观测其颜色变化情况，并采用 UltraScanXE 电脑侧色仪测定其表观深度 (K/S 值)，然后计算出平均值。测试时采用 D65 光源，观察角 10°。

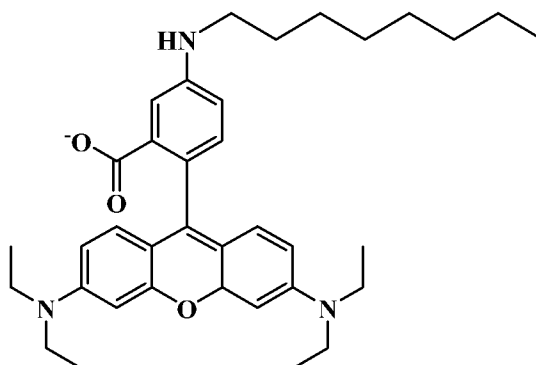
(2) 褪色率：使用日晒气候试验机对变色织物进行人工模拟日晒老化，结合不同日晒时

间织物的 K/S 值，按照如下公式计算：

$$\text{褪色率} = \left[ \frac{K/S_0 - K/S_t}{K/S_0} \right] \times 100\%$$

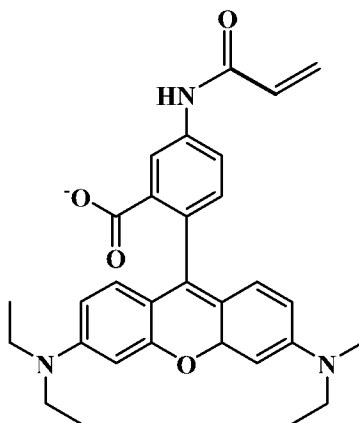
式中：K/S<sub>0</sub> 是初始时织物的 K/S 值，K/S<sub>t</sub> 是 t 小时后织物的 K/S 值。

**实施例 1：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在 N<sub>2</sub> 保护下向 100mL 三口烧瓶内加入摩尔比 1:1.5 的红 1'（其中 R 为 -Cl）和辛氨，再加入甲苯使红 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L，并加入对红 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂，然后使用三乙胺调节 pH 至 8，持续机械搅拌，升温至 80℃，反应 8h，反应期间不断 TLC 检测（V<sub>MeOH</sub>:V<sub>DCM</sub>=1:10 作为展开剂），当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点（R<sub>f</sub>: 0.35）消失且有新的橙黄色荧光点（R<sub>f</sub>: 0.45）出现，即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM（V<sub>MeOH</sub>:V<sub>DCM</sub>=1:10）作为洗脱溶剂，采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料红 1。

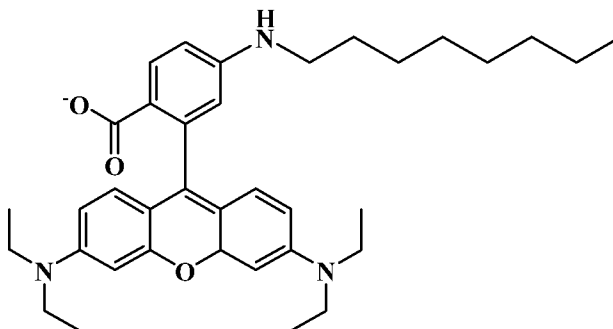
**实施例 2：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在 N<sub>2</sub> 保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的红 1'（其中 R 为 -Cl）和丙烯酰胺，再加入甲苯使红 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L，并加入对红 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂，然后使用三乙胺调节 pH 至 8，持续机械搅拌，升温至 80℃，反应 8h，反应期间不断 TLC 检测（V<sub>MeOH</sub>:V<sub>DCM</sub>=1:10 作为展开剂），当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点（R<sub>f</sub>: 0.35）消失且有新的橙黄色荧光点（R<sub>f</sub>: 0.45）出现，即为反应

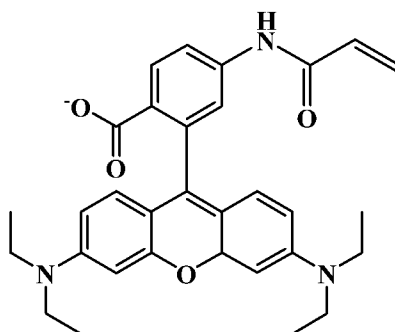
的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料红 2。

### 实施例 3: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的红 2' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使红 2' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对红 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂和 50mL 的甲苯有机溶剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料红 3。

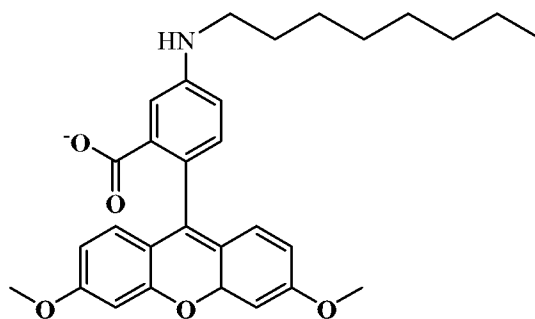
### 实施例 4: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的红 2' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使红 2' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对红 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料红 4。

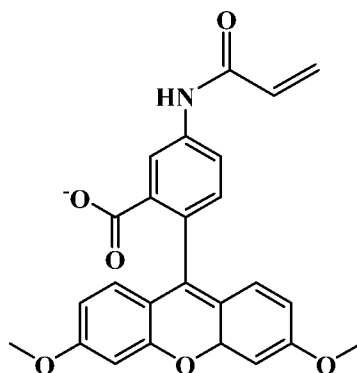
### 实施例 5: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法

12



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黄 1' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使黄 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入加入对黄 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黄 1。

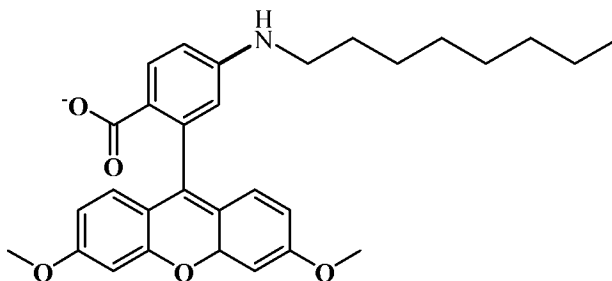
#### 实施例 6: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黄 1' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使黄 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黄 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黄 2。

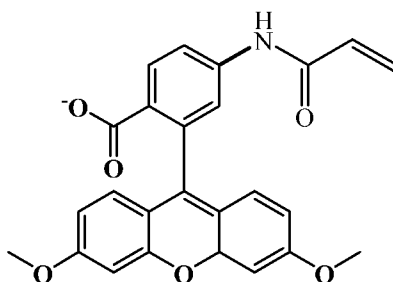
#### 实施例 7: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法

13



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黄 2' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使黄 2' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黄 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黄 3。

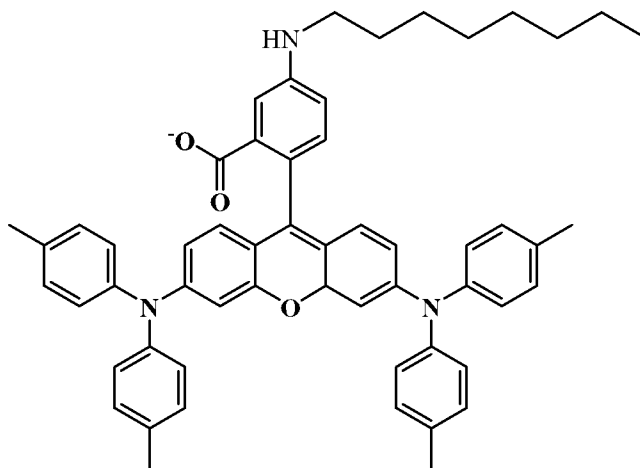
#### 实施例 8: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黄 2' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使黄 2' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黄 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黄 4。

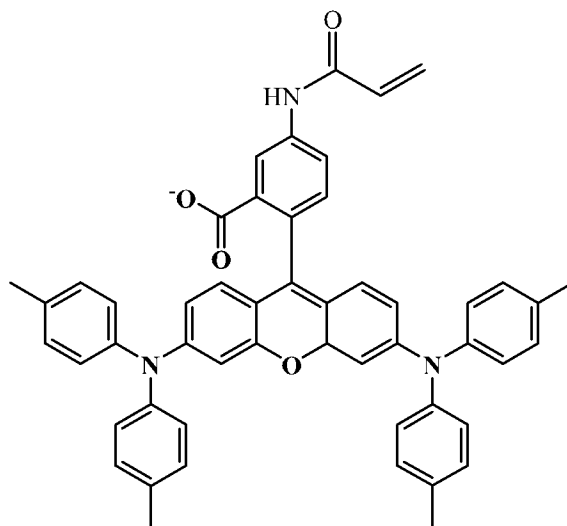
#### 实施例 9: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法

14



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的蓝 1' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使蓝 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对蓝 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料蓝 1。

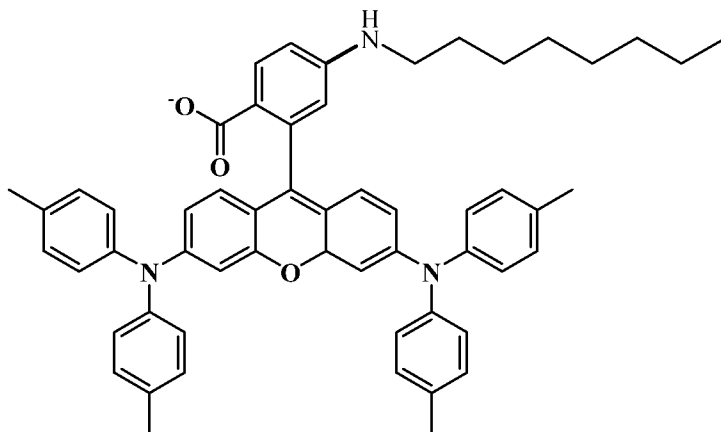
#### 实施例 10: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的蓝 1' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使蓝 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对蓝 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获

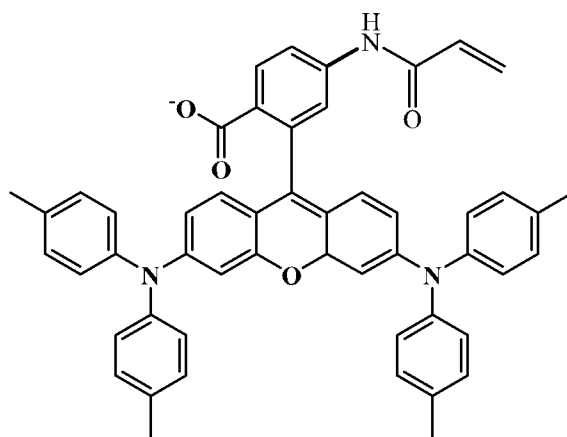
得辛胺基取代的荧烷变色染料蓝 2。

**实施例 11：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的蓝 2'（其中 R 为 -Cl）和辛氨，再加入甲苯使蓝 2'和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L，并加入对蓝 2'为 50%摩尔当量的五氧化二砷催化剂，然后使用三乙胺调节 pH 至 8，持续机械搅拌，升温至 80℃，反应 8h，反应期间不断 TLC 检测（ $V_{MeOH}:V_{DCM}=1:10$  作为展开剂），当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点（ $R_f$ : 0.35）消失且有新的橙黄色荧光点（ $R_f$ : 0.45）出现，即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM（ $V_{MeOH}:V_{DCM}=1:10$ ）作为洗脱溶剂，采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料蓝 3。

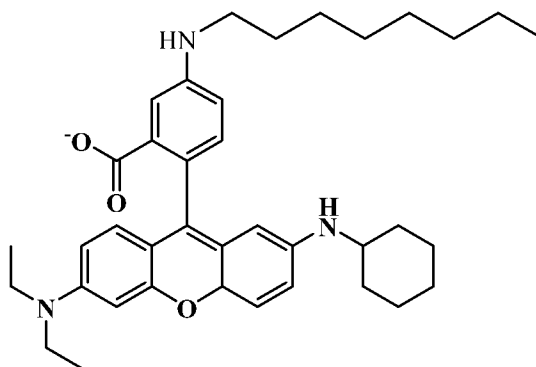
**实施例 12：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的蓝 2'（其中 R 为 -Cl）和丙烯酰胺，再加入甲苯使蓝 2'和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L，并加入对蓝 2'为 50%摩尔当量的五氧化二砷催化剂，然后使用三乙胺调节 pH 至 8，持续机械搅拌，升温至 80℃，反应 8h，反应期间不断 TLC 检测（ $V_{MeOH}:V_{DCM}=1:10$  作为展开剂），当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点（ $R_f$ : 0.35）消失且有新的橙黄色荧光点（ $R_f$ : 0.45）出现，即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM（ $V_{MeOH}:V_{DCM}=1:10$ ）作为洗脱溶剂，采用柱层析法纯化获

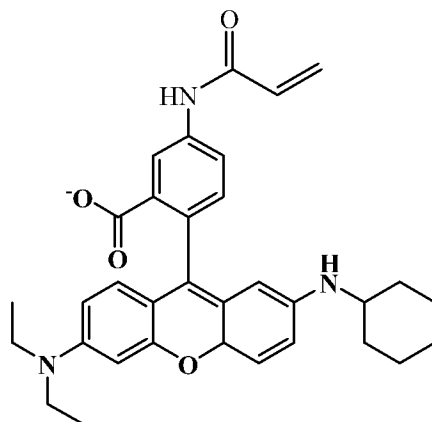
得辛胺基取代的荧烷变色染料蓝 4。

**实施例 13：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法

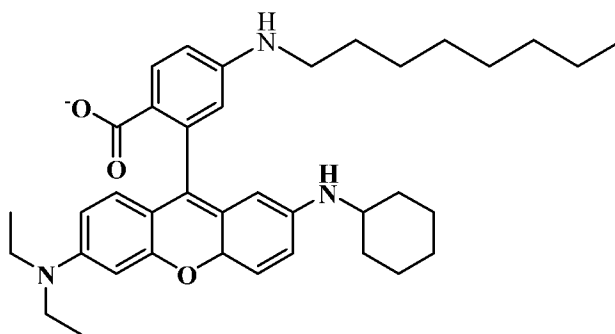


在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黑 1' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使黑 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黑 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黑 1。

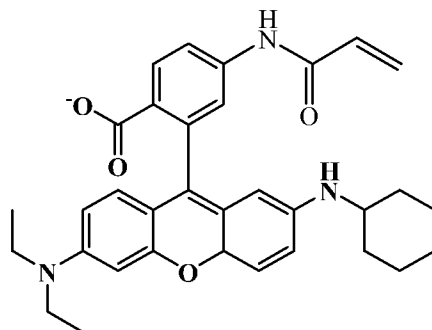
**实施例 14：**一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黑 1' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使黑 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黑 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黑 2。

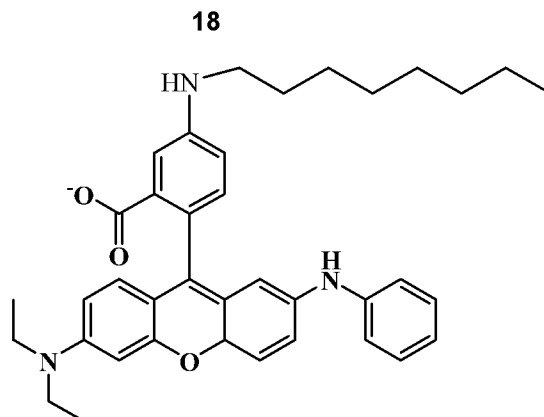
**实施例 15：一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法**

在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黑 2' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使黑 2' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黑 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黑 3。

**实施例 16：一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法**

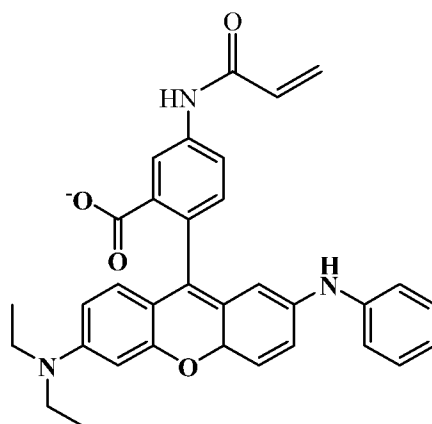
在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的黑 2' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使黑 2' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对黑 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料黑 4。

**实施例 17：一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法**



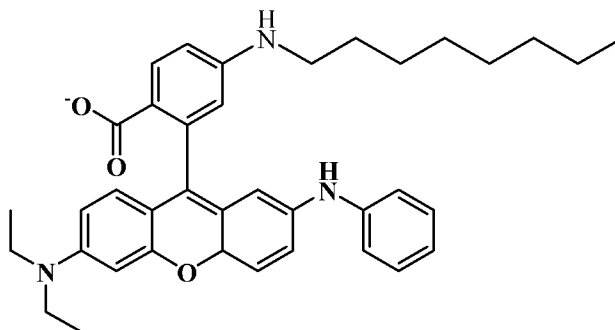
在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的绿 1' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使绿 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对绿 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料绿 1。

#### 实施例 18: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



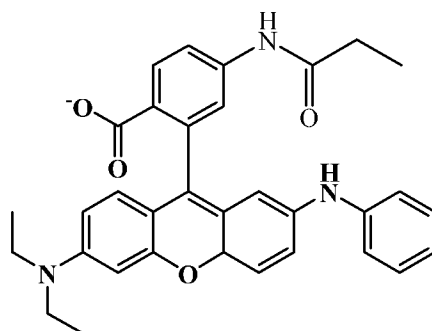
在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的绿 1' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使绿 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对绿 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料绿 2。

#### 实施例 19: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的绿 2' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使绿 2' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对绿 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料绿 3。

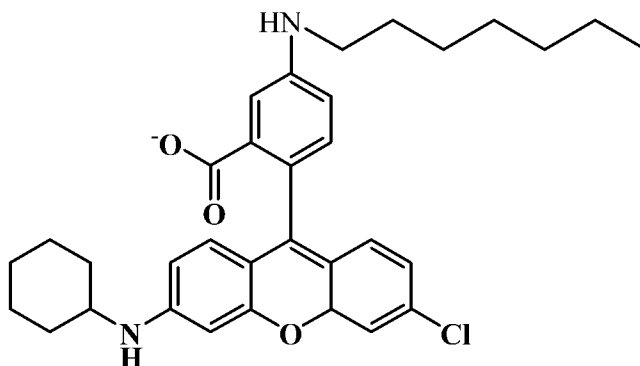
#### 实施例 20: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的绿 2' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使绿 2' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对绿 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料绿 4。

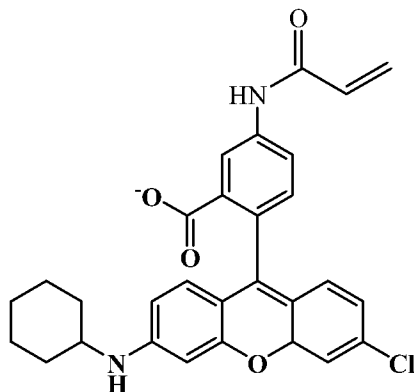
#### 实施例 21: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法

20



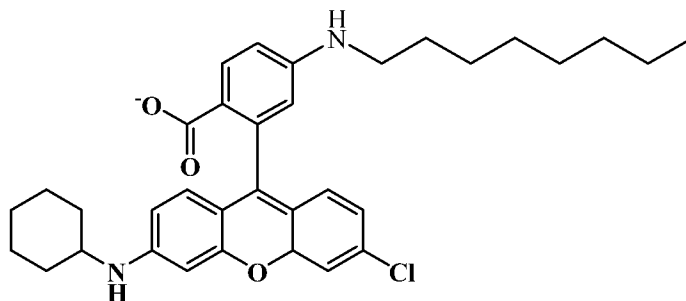
在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的橙 1' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使橙 1' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对橙 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料橙 1。

#### 实施例 22: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



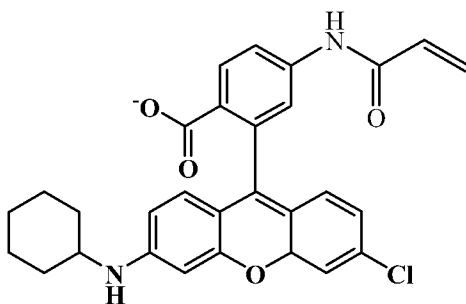
在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的橙 1' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使橙 1' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对橙 1' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料橙 2。

#### 实施例 23: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的橙 2' (其中 R 为 -Cl) 和辛氨, 再加入甲苯使橙 2' 和辛氨的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对橙 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料橙 3。

#### 实施例 24: 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料结构及其合成方法



在  $N_2$  保护下向 100mL 三口烧瓶内加入加入摩尔比 1:1.5 的橙 2' (其中 R 为 -Cl) 和丙烯酰胺, 再加入甲苯使橙 2' 和丙烯酰胺的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.03 mol/L, 并加入对橙 2' 为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂, 然后使用三乙胺调节 pH 至 8, 持续机械搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 反应 8h, 反应期间不断 TLC 检测 ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$  作为展开剂), 当在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点 ( $R_f$ : 0.35) 消失且有新的橙黄色荧光点 ( $R_f$ : 0.45) 出现, 即为反应的结束。之后采用 MeOH 和 DCM ( $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{DCM}}=1:10$ ) 作为洗脱溶剂, 采用柱层析法纯化获得辛胺基取代的荧烷变色染料橙 4。

#### 实施例 25: 一种变色微胶囊

一种变色微胶囊的制备方法, 所述方法包括以下步骤:

(1) 预聚体的制备: 取摩尔比为 1:1 的尿素和甲醛溶液放入三颈烧瓶内, 搅拌使尿素溶解后滴加三乙醇胺调节 pH 值为 8.5, 缓慢升温至  $80^\circ\text{C}$ , 保持恒温反应 1h, 得粘稠透明脲-甲醛预聚体;

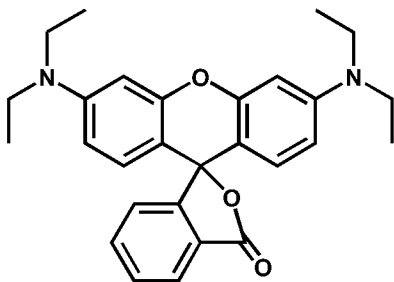
(2) 囊芯的分散：所用囊芯即是热敏染料复配物，其组成为实施例 1~24 制得的荧烷变色染料：双酚 A：溶剂（质量比）=1:4:60，其中溶剂是十四醇和十六醇的混合液，两者的体积比为 4：6。取囊芯和水，体积比为 1：5 放入烧瓶内，在 60℃ 水浴下用高速剪切分散机以 2000r/min 的速度乳化分散 1h，再转入 30℃ 水浴下继续分散 1h，形成 O/W 型乳化液；

(3) 微胶囊化及其后处理：将粘稠透明脲-甲醛预聚体与 O/W 型乳化液按 7:1 的体积比混合，得到混合液，再加入占混合液总质量 0.5wt% 的氯化钠和二氧化硅混合物，其中氯化钠和二氧化硅的质量比为 1：1，充分搅拌，然后在 40℃ 条件下缓慢加入乙酸调 pH 为 3，反应 1h，后加热至 65℃ 继续反应 30min，之后冷却至室温，洗涤、过滤、干燥后即得变色微胶囊。

### 实施例 26：一种耐晒变色织物的制备方法

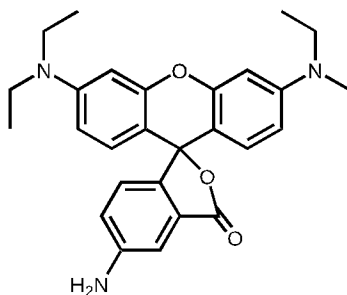
用根据实施例 25 由实施例 1~24 合成的荧烷变色染料制得的变色微胶囊对织物进行染色，染色条件为将增稠剂、粘结剂、80 % 变色微胶囊和去离子水，按质量比为 1：10：80：9 共混，搅拌 30min 制备温致变色色浆。将织物固定，然后使用丝网印刷技术对其进行印花处理，再将印花织物在 80℃ 烘箱中烘干，100℃ 条件下固化 5 min 得到耐晒变色织物。

#### 对比例 1：罗丹明 B 的合成及提纯



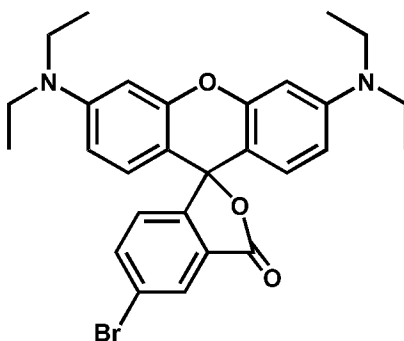
在 N<sub>2</sub> 保护下加入 2.96 g 邻苯二甲酸酐和 6.61g 间羟基-N,N-二乙基苯胺，并加入对邻苯二甲酸酐为 50% 摩尔当量的五氧化二砷催化剂，之后持续搅拌并升温至 160℃，反应 3h，反应期间不断 TLC 检测，并在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点消失且有新的橙黄色荧光点出现，即为反应的结束。之后破碎固体，用热饱和食盐水洗涤两次固体，用甲醇溶解过滤除去催化剂后旋蒸浓缩有机相。加入二氧化硅柱层析粉搅匀，旋蒸干燥，经柱层析分离提纯可得到罗丹明 B。

#### 对比例 2：氨基荧烷染料的合成及提纯



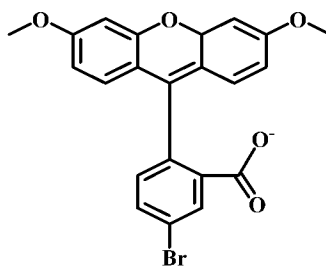
在  $N_2$  保护下加入 3.26 g 4-氨基邻苯二甲酸酐和 6.61 g 间羟基-N,N-二乙基苯胺，并加入对 4-氨基邻苯二甲酸酐为 50%摩尔当量的五氧化二砷催化剂，之后持续搅拌并升温至  $160^{\circ}C$ ，反应 3h，反应期间不断 TLC 检测，并在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点消失且有新的橙黄色荧光点出现，即为反应的结束。之后破碎固体，用热饱和食盐水洗涤两次固体，用甲醇溶解过滤除去催化剂后旋蒸浓缩有机相。加入二氧化硅柱层析粉搅匀，旋蒸干燥，经柱层析分离提纯可得到 5-氨基荧烷染料。

### 对比例 3：5-溴代红系荧烷染料的合成及提纯

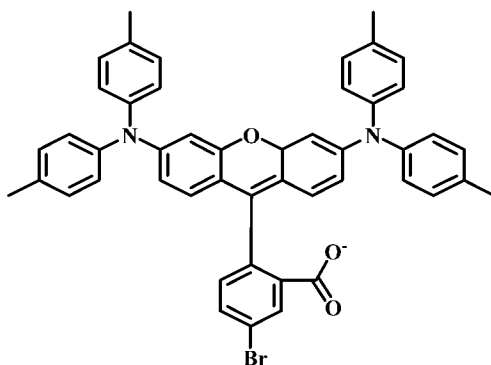


在  $N_2$  保护下加入 4.54 g 4-溴邻苯二甲酸酐和 6.61g 间羟基-N,N-二乙基苯胺，并加入对 4-溴邻苯二甲酸酐为 50%摩尔当量的五氧化二砷催化剂，之后持续搅拌并升温至  $160^{\circ}C$ ，反应 3h，反应期间不断 TLC 检测，并在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点消失且有新的荧光点出现，即为反应的结束。之后破碎固体，用热饱和食盐水洗涤两次固体，用甲醇溶解过滤除去催化剂后旋蒸浓缩有机相。加入二氧化硅柱层析粉搅匀，旋蒸干燥，经柱层析分离提纯可得到 5-溴代红系荧烷染料。

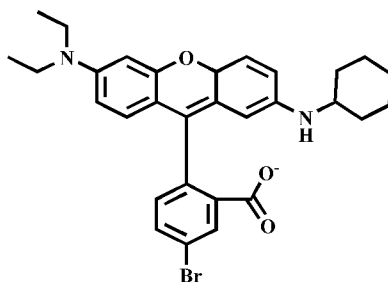
### 对比例 4：5-溴代黄系荧烷染料的合成及提纯



在  $N_2$  保护下加入 4.54 g 4-溴邻苯二甲酸酐和 2.48 g 间甲氧基苯酚，并加入对 4-溴邻苯二甲酸酐为 50% mol 当量的五氧化二砷催化剂，之后持续搅拌并升温至  $160^{\circ}C$ ，反应 3h，反应期间不断 TLC 检测，并在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点消失且有新的荧光点出现，即为反应的结束。之后破碎固体，用热饱和食盐水洗涤两次固体，用甲醇溶解过滤除去催化剂后旋蒸浓缩有机相。加入二氧化硅柱层析粉搅匀，旋蒸干燥，经柱层析分离提纯可得到 5-溴代黄系荧烷染料。

**对比例 5：5-溴代蓝系荧烷染料的合成及提纯**

在  $N_2$  保护下加入 4.54 g 4-溴邻苯二甲酸酐和 11.61 g 间羟基-N,N-二对甲苯基苯胺，并加入对 4-溴邻苯二甲酸酐为 50% mol 当量的五氧化二砷催化剂，之后持续搅拌并升温至  $160^\circ\text{C}$ ，反应 3h，反应期间不断 TLC 检测，并在 365 波段的紫外暗箱中发现原料点消失且有新的荧光点出现，即为反应的结束。之后破碎固体，用热饱和食盐水洗涤两次固体，用甲醇溶解过滤除去催化剂后旋蒸浓缩有机相。加入二氧化硅柱层析粉搅匀，旋蒸干燥，经柱层析分离提纯可得到 5-溴代黄系荧烷染料。

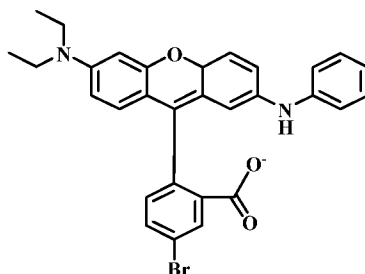
**对比例 6：5-溴代黑系荧烷染料的合成及提纯**

步骤（1）：在氮气的环境气氛中，取 0.662 g 间羟基-N,N-二乙基苯胺和 0.908 g 4-溴邻苯二甲酸酐（摩尔比为 1:1），加入 50mL 甲苯溶剂和 0.5 g 五氧化二砷催化剂，升温至回流然后反应 4 小时。反应结束后将混合物冷却至  $50^\circ\text{C}$ ，并向混合物中加入 5 mL 的 35% NaOH 水溶液。然后将混合物加热至  $90^\circ\text{C}$ ，并保温 6 小时。最后将混合物倒入冰中，用浓盐酸酸化所得到的混合物，之后在室温下放置 2 小时。过滤悬浮液，使固体从乙醇中重结晶，把固体烘干后便可得到中间体 1。

步骤（2）：按摩尔比 1:1.5 称量 0.392 g 中间体 1 和 0.263 g ODB-1，在 50mL 甲苯溶剂中搅拌均匀，加入 0.5g 五氧化二砷催化剂，然后将混合物升温至回流，反应 5h，过程中分去生成的水分，反应结束后所得有机相与 20 mL 25% NaOH 水溶液浓缩回收溶剂，残余物用乙醇重结晶，得到 5-溴代黑系荧烷染料。

**对比例 7：5-溴代绿系荧烷染料的合成及提纯**

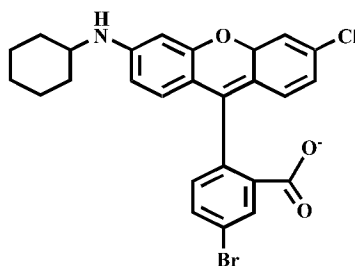
25



步骤（1）：在氮气的环境气氛中，取 0.662 g 间羟基-N,N-二乙基苯胺和 0.908 g 4-溴邻苯二甲酸酐（摩尔比为 1:1），随后加入 50mL 甲苯溶剂和 0.5 g 五氧化二砷催化剂，升温至回流然后反应 4 小时。反应结束后将混合物冷却至 50℃，并向混合物中加入 5 mL 35% NaOH 水溶液。然后将混合物加热至 90℃，并保温 6 小时。最后将混合物倒入冰中，用浓盐酸酸化所得到的混合物，让得到的混合物在室温下放置 2 小时。过滤悬浮液，使固体从乙醇中重结晶，把固体烘干后便可得到中间体 2。

步骤（2）：按摩尔比 1:1.5 称量 0.392 g 中间体 2 和 0.254 g ODB-2，在 50mL 甲苯溶剂中搅拌均匀，加入 0.5 g 五氧化二砷催化剂，然后将混合物升温至回流，反应 5h，过程中分去生成的水分，反应结束后所得有机相与 20 mL 25% NaOH 水溶液 25% 浓缩回收溶剂，残余物用乙醇重结晶，得到 5-溴代绿系荧烷染料。

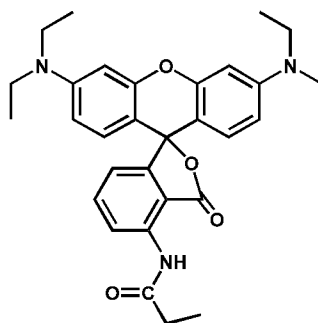
#### 对比例 8：5-溴代橙系荧烷染料的合成及提纯



步骤（1）：在氮气的环境气氛中，取 0.384 g PSD-1 和 0.454 g 4-溴邻苯二甲酸酐（摩尔比 1:1），加入 50mL 甲苯溶剂和 0.5 g 五氧化二砷催化剂，升温至回流然后反应 4 小时。反应结束后将混合物冷却至 50℃，并向混合物中加入适量的 35% NaOH 水溶液。然后将混合物加热至 90℃，并保温 6 小时。最后将混合物倒入冰中，用浓盐酸酸化所得到的混合物，让得到的混合物在室温下放置 2 小时。过滤悬浮液，使固体从乙醇中重结晶，把固体烘干后便可得到中间体 3。

步骤（2）：按摩尔比 1:1.5 称量 0.419 g 中间体 3 和 0.167 g ODB-3，在 50mL 甲苯溶剂中搅拌均匀，加入 0.5 g 五氧化二砷催化剂，然后将混合物升温至回流，反应 5h，过程中分去生成的水分，反应结束后所得有机相与适量的 25% 浓缩回收溶剂，残余物用乙醇重结晶得到 5-溴代橙系荧烷染料。

对比例 9：6-酰胺基取代橙系荧烷染料变色荧烷染料

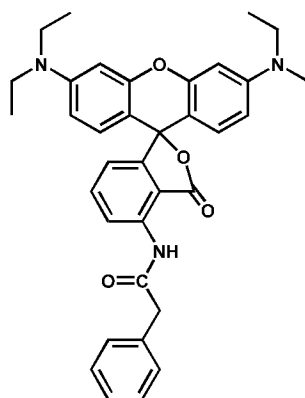


步骤（1）：取 50 mmol 3-(二乙氨基)苯酚、25 mmol 3-硝基邻苯二甲酸酐加入到 50 mL 的氯苯，完全溶解后，加入 25 mmol 三氟甲烷磺酸。然后在 135℃油浴锅中预热，在氮气的环境气氛中，回流反应 2 天，待反应完成后，冷却至室温，旋蒸法去除溶剂。以二氯甲烷/甲醇洗脱剂进行柱层析，得到紫红色粉末，即产物  $\text{ph-NO}_2$ 。

步骤（2）：取 1mmol  $\text{ph-NO}_2$ ，20 mg Pd/C，4 mL 乙酸乙酯，放入三口烧瓶中。1.5mmol  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和 4.5 mmol  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  均匀溶解在 4mL  $\text{H}_2\text{O}$  中后，倒入上述三口烧瓶中。然后将三口烧瓶放入 85℃油浴锅中反应 5h，冷却至室温后，用二氯甲烷提取。提取后的产物在无水硫酸钠中干燥，然后用石油醚/乙酸乙酯/三乙胺为洗脱剂进行柱层析，得到粉红色粉末，即产物  $\text{ph-NH}_2$ 。

步骤（3）：2mmol  $\text{ph-NH}_2$ ，3mmol 三乙胺溶解在 10mLDCM 中；冰水浴缓慢滴加 12mmol 丙酰氯，室温下反应 2h，旋蒸去除溶剂，将石油醚/乙酸乙酯/三乙胺作为洗脱剂进行柱层析，得到淡粉色粉末，即最终产物红色目标荧烷染料。

对比例 10：6-酰胺基取代变色荧烷染料



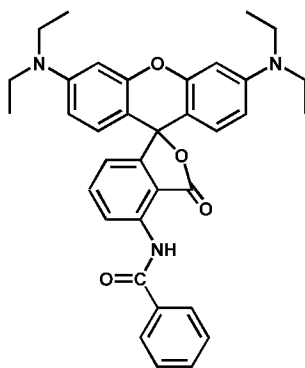
步骤（1）：50 mmol 3-(二乙氨基)苯酚、25 mmol 3-硝基邻苯二甲酸酐加入到装有 50mL 氯苯的三口烧瓶中，完全溶解后，加入 25 mmol 三氟甲烷磺酸。然后将三口烧瓶放入 135℃油浴锅中预热，在氮气的环境气氛中，回流反应 2 天，反应完成后，冷却至室温，旋蒸法去

除溶剂。以二氯甲烷/甲醇为洗脱剂进行柱层析,得到紫红色粉末,即产物 ph-NO<sub>2</sub>。

步骤(2): 1 mmol ph-NO<sub>2</sub>, 20mg Pd/C, 4mL 乙酸乙酯(EtOAc), 放入三口烧瓶中。1.5 mmol H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 和 4.5 mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 均匀溶解在 4mL H<sub>2</sub>O 中后, 倒入上述三口烧瓶中。然后将三口烧瓶放入 85℃油浴锅中反应 5h, 冷却至室温后, 用二氯甲烷提取。提取后的产物在无水硫酸钠中干燥, 然后用石油醚/乙酸乙酯/三乙胺为洗脱剂进行柱层析, 得到粉红色粉末, 即产物 ph-NH<sub>2</sub>。

步骤(3): 2mmol ph-NH<sub>2</sub>, 3mmol 三乙胺溶解在 10mL DCM 中; 冰水浴缓慢滴加 12mmol 苯乙酰氯, 室温下反应 2h, 旋蒸去除溶剂, 将石油醚/乙酸乙酯/三乙胺作为洗脱剂进行柱层析, 得到淡粉色粉末, 即最终产物红色目标荧光染料。

#### 对比例 11: 6-苯酰胺基取代变色荧光染料

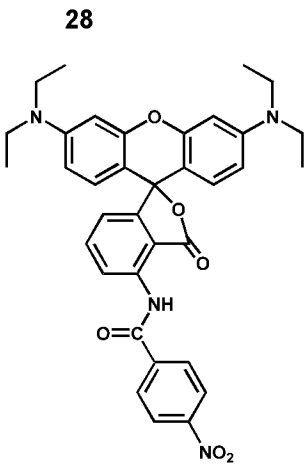


步骤(1): 50mmol 3-(二乙氨基)苯酚、25mmol 3-硝基邻苯二甲酸酐加入 50mL 氯苯中, 完全溶解后, 加入 25mmol 三氟甲烷磺酸。然后放入 135℃油浴锅中预热, 在氮气的环境气氛中, 回流反应 2 天, 反应完成后, 冷却至室温, 旋蒸法去除溶剂。以二氯甲烷/甲醇为洗脱剂进行柱层析, 得到紫红色粉末, 即产物 ph-NO<sub>2</sub>。

步骤(2): 1mmol ph-NO<sub>2</sub>, 20mg Pd/C, 4mL 乙酸乙酯, 放入三口烧瓶中。1.5mmol H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, 和 4.5mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 均匀溶解在 4mL H<sub>2</sub>O 中后, 倒入上述三口烧瓶中。然后将三口烧瓶放入 85℃油浴锅中反应 5h, 冷却至室温后, 用二氯甲烷提取。提取后的产物在无水硫酸钠中干燥, 然后用石油醚/乙酸乙酯/三乙胺为洗脱剂进行柱层析, 得到粉红色粉末, 即产物 ph-NH<sub>2</sub>。

步骤(3): 2mmol ph-NH<sub>2</sub>, 3mmol 三乙胺溶解在 10mL DCM 中; 冰水浴缓慢滴加 12mmol 苯甲酰氯, 室温下反应 2h, 旋蒸去除溶剂, 将石油醚/乙酸乙酯/三乙胺作为洗脱剂进行柱层析, 得到淡粉色粉末, 即最终产物红色目标荧光染料。

#### 对比例 12: 一种双稳态电致变色荧光染料



具体合成及提纯见专利《一种双稳态电致变色荧光染料及其器件的制备方法》。

步骤（1）：50mmol 3- (二乙氨基)苯酚、25mmol 3-硝基邻苯二甲酸酐加入 50mL 氯苯中，完全溶解后，加入 25mmol 三氟甲烷磺酸。然后放入 135℃油浴锅中预热，在氮气的环境气氛中，回流反应 2 天，反应完成后，冷却至室温，旋蒸法去除溶剂。以二氯甲烷/甲醇为洗脱剂进行柱层析，得到紫红色粉末，即产物 ph-NO<sub>2</sub>。

步骤（2）：1mmol ph-NO<sub>2</sub>，20mg Pd/C，4mL 乙酸乙酯，放入三口烧瓶中。1. 5mmol H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>，和 4.5mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 均匀溶解在 4mL H<sub>2</sub>O 中后，倒入上述三口烧瓶中。然后将三口烧瓶放入 85℃油浴锅中反应 5h，冷却至室温后，用二氯甲烷提取。提取后的产物在无水硫酸钠中干燥，然后用石油醚/乙酸乙酯/三乙胺为洗脱剂进行柱层析，得到粉红色粉末，即产物 ph-NH<sub>2</sub>。

步骤（3）：2 mmol ph-NH<sub>2</sub>， 3mmol 三乙胺溶解在 10 mL DCM 中；冰水浴缓慢滴加 12 mmol 对硝基苯甲酰氯，室温下反应 2h，旋蒸去除溶剂，将石油醚/乙酸乙酯/三乙胺作为洗脱剂进行柱层析，得到淡粉色粉末，即最终产物红色目标荧光染料。

表1 荧光染料耐日晒性能测试

|      | 日晒前K/S | 日晒20小时后1K/S | 日晒20小时后褪色率 |
|------|--------|-------------|------------|
| 实施例1 | 4.37   | 4.32        | 1.1%       |
| 实施例2 | 4.33   | 4.25        | 1.8%       |
| 实施例3 | 4.31   | 4.23        | 1.9%       |
| 实施例4 | 4.09   | 3.97        | 2.9%       |
| 实施例5 | 4.17   | 3.99        | 4.3%       |
| 实施例6 | 4.15   | 4.09        | 1.4%       |
| 实施例7 | 4.05   | 3.99        | 1.5%       |
| 实施例8 | 4.09   | 3.94        | 3.7%       |

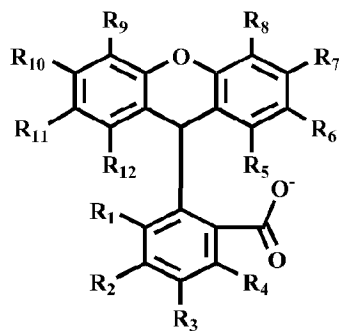
|       |      |      |       |
|-------|------|------|-------|
| 实施例9  | 4.31 | 4.24 | 1.6%  |
| 实施例10 | 4.47 | 4.33 | 3.1%  |
| 实施例11 | 4.15 | 4.08 | 1.7%  |
| 实施例12 | 4.30 | 4.21 | 2.1%  |
| 实施例13 | 4.15 | 4.08 | 1.7%  |
| 实施例14 | 4.54 | 4.45 | 2.0%  |
| 实施例15 | 4.32 | 4.19 | 3.00% |
| 实施例16 | 4.4  | 4.21 | 4.30% |
| 实施例17 | 4.38 | 4.31 | 1.60% |
| 实施例18 | 4.28 | 4.21 | 1.60% |
| 实施例19 | 4.32 | 4.16 | 3.70% |
| 实施例20 | 4.43 | 4.37 | 1.40% |
| 实施例21 | 4.59 | 4.46 | 2.80% |
| 实施例22 | 4.27 | 4.21 | 1.40% |
| 实施例23 | 4.42 | 4.34 | 1.80% |
| 实施例24 | 4.27 | 4.21 | 1.40% |
| 对比例1  | 4.34 | 2.96 | 31.8% |
| 对比例2  | 4.36 | 2.51 | 42.4% |
| 对比例3  | 4.27 | 3.45 | 19.2% |
| 对比例4  | 4.39 | 3.51 | 20.0% |
| 对比例5  | 4.56 | 3.60 | 21.0% |
| 对比例6  | 4.61 | 3.59 | 22.1% |
| 对比例7  | 4.58 | 3.62 | 21.0% |
| 对比例8  | 4.31 | 3.52 | 18.3% |
| 对比例9  | 4.23 | 3.36 | 21.0% |
| 对比例10 | 4.46 | 3.29 | 26.2% |
| 对比例11 | 4.67 | 3.27 | 30.0% |
| 对比例12 | 4.78 | 3.34 | 30.1% |

结果显示：在荧烷类变色染料的结构中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独自选自氢、乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体及其含有极性基团如 OH（羟基），COOH（羧基），NH（氨基），CO-NH<sub>2</sub>（酰氨基）的烷基；且 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 不同时为氢，染料耐晒性能都会相应有所提升。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

## 权 利 要 求 书

1. 一种耐光性能良好的荧烷类变色染料，其特征在于，结构如下式 I 所示：



式 I

其中：

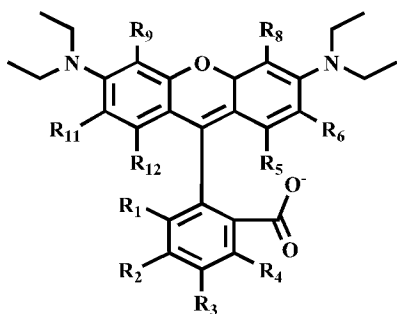
$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基、取代的氨基、环己烷和卤素；

$R_7$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、氯基；

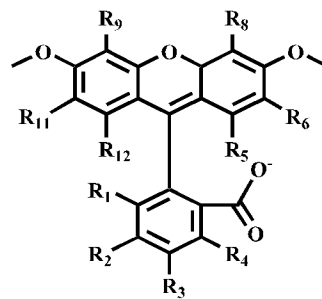
$R_{10}$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二（对甲苯）基、N-环己烷基；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中任选 1-2 个为不同碳原子个数的烷基基，其中烷基基中烷基为碳原子数为  $C_2$ - $C_{12}$  的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃；剩余基团选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基和取代的杂环烷基中的一种或多种。

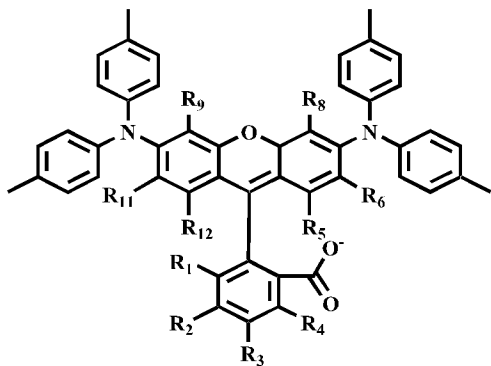
2. 根据权利要求 1 中所述的荧烷类变色染料，其特征在于，所述荧烷类变色染料结构通式如下式 II 所示：



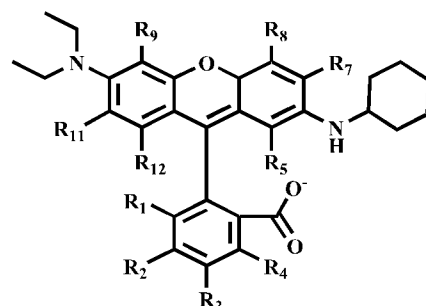
Red 红1-红4



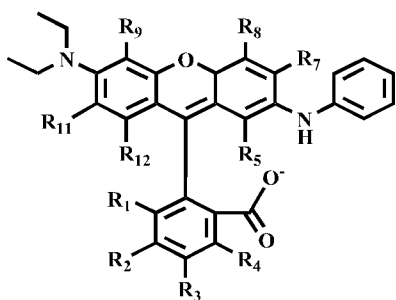
Yellow 黄1-黄4



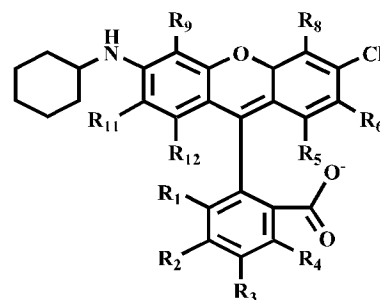
Blue 蓝1-蓝4



Black 黑1-黑4



Green 绿1-绿4



Origin 橙1-橙4

## 式II

其中：

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基和卤素；

$R_1$  和  $R_4$  为 H；

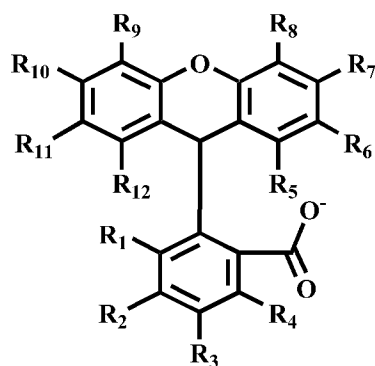
$R_2$  和  $R_3$  各自选自氢、不同碳原子个数的烷基，其中烷基中烷基为碳原子数为  $C_2-C_{12}$  的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃；且  $R_2$  和  $R_3$  不同时为氢。

3. 根据权利要求 2 中所述的荧烷类变色染料，其特征在于， $R_2$  和  $R_3$  各自选自氢或者烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体或含有极性基团的烷烃；且  $R_2$  和  $R_3$  不同时为氢。

4. 根据权利要求3中所述的茆烷类变色染料, 其特征在于,  $R_2$  或  $R_3$  独自选自氢或者烷基, 其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体或含有羟基、羧基中任一种的烷基; 且  $R_2$  和  $R_3$  不同时为氢。

5. 权利要求1~4任一项所述的耐光性能良好的茆烷类变色染料在染料、纺织、服装、印刷、绘画领域的应用。

6. 一种提高变色材料耐晒性能的方法, 其特征在于, 所述方法是采用茆烷类变色染料对材料进行着色, 所述茆烷类变色染料结构通式如下式III所示:



式III

其中:

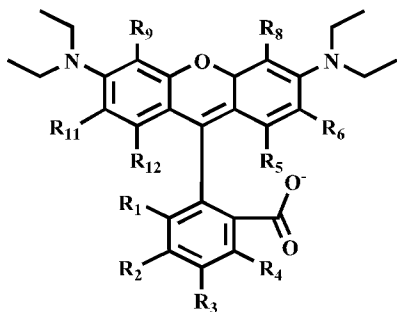
$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基、取代的氨基环己烷和卤素;

$R_7$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二(对甲苯)基、氯基;

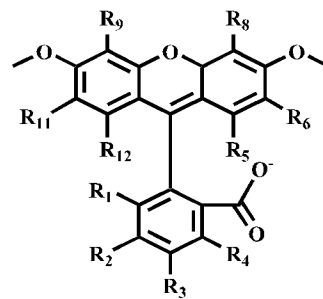
$R_{10}$  独立选自 N,N-二乙基、甲氧基、N,N-二(对甲苯)基、N-环己烷基;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中任选 1-2 个为不同碳原子个数的烷基, 其中烷基中烷基为碳原子数为  $C_2$ - $C_{12}$  的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃; 剩余基团选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基和取代的杂环烷基中的一种或多种。

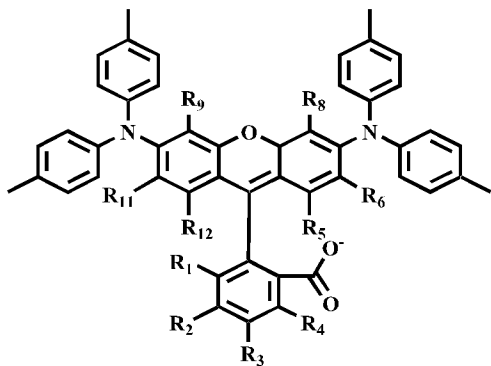
7. 根据权利要求6中所述的方法, 其特征在于, 所述茆烷类变色染料结构通式如下式IV所示:



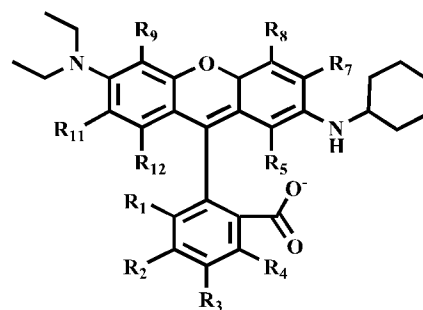
Red 红1-红4



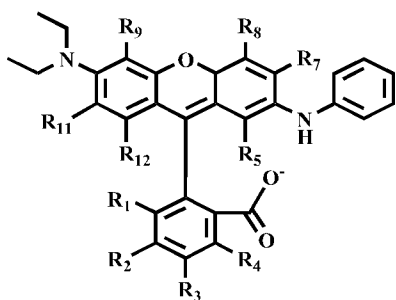
Yellow 黄1-黄4



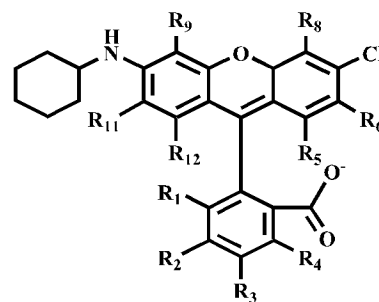
Blue 蓝1-蓝4



Black 黑1-黑4



Green 绿1-绿4



Origin 橙1-橙4

式IV

其中：

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>和R<sub>12</sub>各自独立选自氢、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、杂环烷基、取代的杂环烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的羰基、酰基氨基和卤素；

R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>为H；

R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自选自氢、不同碳原子个数的烷基，其中烷基中烷基为碳原子数为C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>的直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷烃；且R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>不同时为氢。

8. 根据权利要求7中所述的方法，其特征在于，R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自选自氢或烷基，其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有极性基团的烷基；且R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>不同时为氢。

9. 根据权利要求 8 中所述的方法, 其特征在于,  $R_2$  或  $R_3$  选自选自氢或烷基, 其中烷基中烷基包括乙基、丙基及异丙基、丁基及其同分异构体、戊基及其同分异构体、己基及其同分异构体、庚基及其同分异构体、辛基及其同分异构体、壬基及其同分异构体、癸基及其同分异构体、及其含有羟基、羧基中任一种的烷基; 且  $R_2$  和  $R_3$  不同时为氢。

10. 根据权利要求 6~9 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述材料包括纺织材料、复合材料、显示材料、传感材料以及画材等。

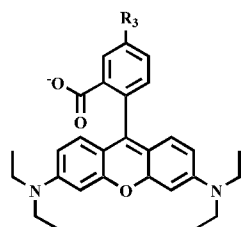
11. 根据权利要求 10 中所述的方法, 其特征在于, 所述纺织材料是指纤维及纤维制品, 包括纤维、纱线、织物、无纺布及其复合物。

12. 一种权利要求 1~4 任一项所述的荧烷类变色染料的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

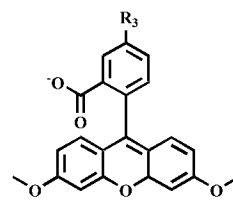
荧烷类变色染料结构中间体和烷基胺混合, 再加入有机溶剂和催化剂, 搅拌, 调节 pH 为 8~9, 之后升温反应, 待反应结束后, 纯化, 获得荧烷类变色染料。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述合成方法需要在保护气环境下进行。

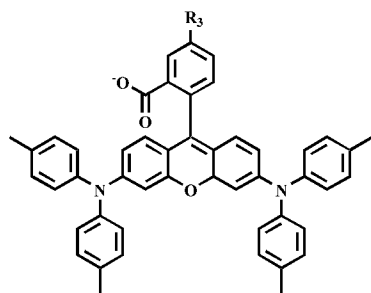
14. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 所述荧烷类变色染料结构中间体的结构通式如下式 V 所示:



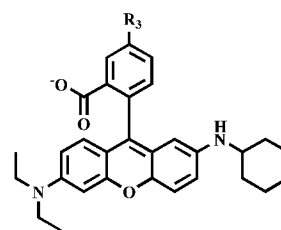
红1'



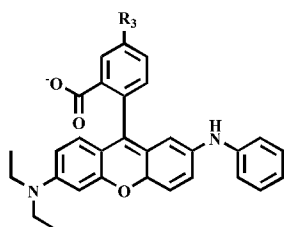
黄1'



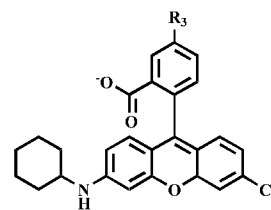
蓝1'



黑1'



绿1'

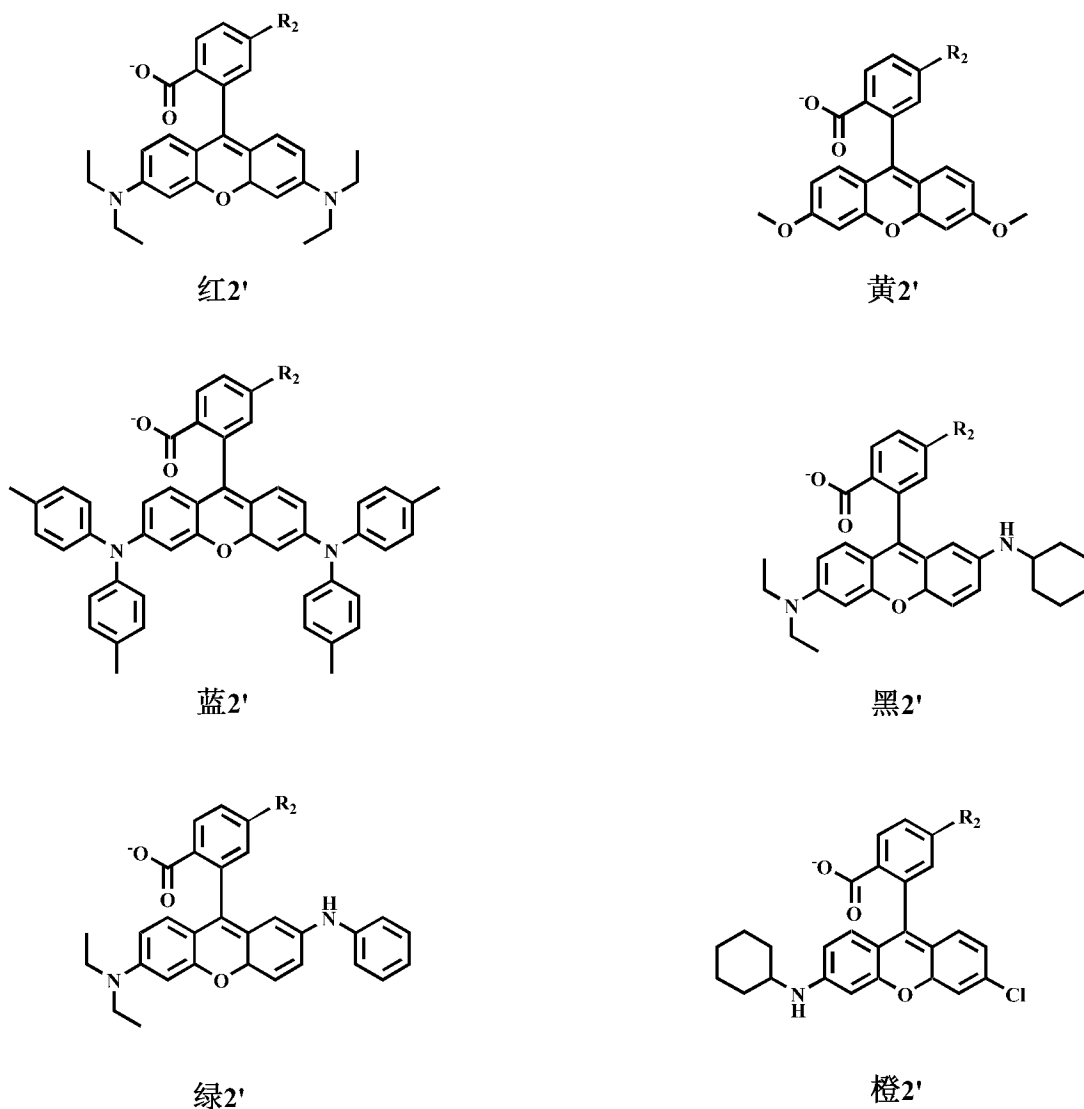


橙1'

式V

其中： $R_3$  为卤素。

15. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述荧烷类变色染料结构中间体的结构通式还可以如下式VI所示：



式VI

其中： $R_2$  为卤素。

16. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述烷基胺中的烷基包括  $C_2$ - $C_{12}$  直链烷烃、环烷烃或者含有极性基团的烷基烃类基团。

17. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述有机溶为甲苯；所述催化剂为五氧化二钒。

18. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，荧烷类变色染料结构中间体和烷基胺的摩尔比 1:1~2；荧烷类变色染料结构中间体的摩尔量和有机溶剂的体积之比为 1 mol : 0.05~0.1

mL；荧烷类变色染料结构中间体和催化剂的摩尔比为 1:0.5~0.7。

19. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述升温反应为在 75~85℃下，反应 6~9 h。

20. 一种耐晒变色微胶囊，其特征在于所述耐晒变色微胶囊是以权利要求 1~4 任一项所述的荧烷变色染料为芯材，以高分子聚合物、无机粒子或者无机粒子掺杂聚合物为壁材。

21. 根据权利要求 20 所述的耐晒变色微胶囊，其特征在于，所述变色微胶囊的制备方法，包括以下步骤：

（1）预聚体的制备：取尿素和甲醛溶液混合，再加入三乙醇胺调节 pH 值为 8~9，升温反应，得粘稠透明脲-甲醛预聚体；

（2）囊芯的分散：将上述荧烷变色染料、双酚 A 和溶剂混合，制得囊芯，然后取囊芯和水混合，剪切分散乳化，降温之后继续分散，形成 O/W 型乳化液；

（3）微胶囊化及其后处理：将粘稠透明脲-甲醛预聚体与 O/W 型乳化液混合，得到混合液，再加入氯化钠和二氧化硅，充分搅拌，然后在加入乙酸调 pH 为 3~4，之后加热反应，待反应结束后冷却，洗涤、过滤、干燥后即得变色微胶囊。

22. 根据权利要求 21 所述的耐晒变色微胶囊，其特征在于，步骤（2）中，溶剂为十四醇和十六醇的混合液，混合的质量比为 4~5 : 5~6；荧烷变色染料和双酚 A 的质量比为 1 : 2~8；荧烷变色染料和溶剂的质量比为 1 : 50~70；囊芯和水的体积比为 1 : 4~7。

23. 根据权利要求 21 所述的耐晒变色微胶囊，其特征在于，步骤（3）中，粘稠透明脲-甲醛预聚体与 O/W 型乳化液的体积比为 5~10 : 1；氯化钠占混合液总质量的 0.2~0.25wt%；二氧化硅占混合液总质量的 0.2~0.25wt%。

24. 权利要求 20~23 任一项所述的变色微胶囊在纺织、染色领域的应用。

25. 一种耐晒变色织物的制备方法，其特征在于，所述方法是先利用权利要求 20~23 任一项所述的变色微胶囊制备温致变色色浆，然后再使用温致变色色浆对织物进行着色，最后获得具有耐晒性能的变色织物；

所述温致变色色浆的组成包括增稠剂、粘合剂、变色微胶囊和水；增稠剂和粘合剂的质量比为 1 : 5~15；增稠剂和变色微胶囊的质量比为 1 : 60~100；增稠剂和水的质量比为 1 : 5~15。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/086554

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C09B 11/24(2006.01)i; D06P 1/00(2006.01)i; C09K 9/02(2006.01)i; C07D 311/82(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09B D06P C09K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, ENTXT, DWPI, 中国知网, CNKI, 万方数据库, WANFANG DATABASE, Web of science, 百度学术, BAIDU SCHOLAR: Registry, Caplus, Marpat, 结构式检索, structural formula search, 江南大学, 张丽平, 吴伟泽, 付少海, 关玉, 荧烷, 染料, 耐光, 稳定, 耐日晒, 烷胺基, fluoroan?, dye?, light resistan?, photostabl+, alkylamin?.

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WU, Weize et al. "Structure Design of Light-resistance Fluorane Dyes and Preparation of Color Changing Materials"<br><i>Journal of Molecular Structure</i> , Vol. 1302, 21 December 2023 (2023-12-21), page 137388<br>ISSN: 0022-2860,<br>scheme 1, and abstract | 1-25                  |
| A         | CN 113416200 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 21 September 2021 (2021-09-21)<br>entire document                                                                                                                                                                           | 1-25                  |
| A         | CN 113429420 A (JIANGNAN UNIVERSITY et al.) 24 September 2021 (2021-09-24)<br>entire document                                                                                                                                                                    | 1-25                  |
| A         | JP 2013001838 A (JAPAN AEROSPACE EXPLORATION AGENCY) 07 January 2013<br>(2013-01-07)<br>entire document                                                                                                                                                          | 1-25                  |
| A         | JP H09255882 A (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.) 30 September 1997<br>(1997-09-30)<br>entire document                                                                                                                                                       | 1-25                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2024

Date of mailing of the international search report

02 July 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,  
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/086554

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 6162931 A (MOLECULAR PROBES, INC.) 19 December 2000 (2000-12-19)<br>entire document                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-25                  |
| A         | OBATA, M. et al. "Synthesis and Photophysical Properties of Rhodamine B Dye-bearing Poly(isobutyl methacrylate-co-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) as a Temperature-sensing Polymer Film"<br><i>Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry</i> ,<br>Vol. 45, No. 14, 01 June 2007 (2007-06-01), pages 2876-2885<br>ISSN: 0887-624X,<br>scheme 2 | 1-25                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/086554**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 113416200  | A | 21 September 2021                    | CN                      | 113416200  | B  | 02 August 2022                       |
| CN                                        | 113429420  | A | 24 September 2021                    | CN                      | 113429420  | B  | 20 May 2022                          |
|                                           |            |   |                                      | WO                      | 2022257684 | A1 | 15 December 2022                     |
|                                           |            |   |                                      | US                      | 2023015116 | A1 | 19 January 2023                      |
|                                           |            |   |                                      | US                      | 11970620   | B2 | 30 April 2024                        |
| JP                                        | 2013001838 | A | 07 January 2013                      | JP                      | 6168509    | B2 | 26 July 2017                         |
| JP                                        | H09255882  | A | 30 September 1997                    | None                    |            |    |                                      |
| US                                        | 6162931    | A | 19 December 2000                     | DE                      | 69731179   | D1 | 18 November 2004                     |
|                                           |            |   |                                      | DE                      | 69731179   | T2 | 13 October 2005                      |
|                                           |            |   |                                      | DE                      | 69731179   | T3 | 09 February 2012                     |
|                                           |            |   |                                      | AU                      | 2801297    | A  | 07 November 1997                     |
|                                           |            |   |                                      | AU                      | 717569     | B2 | 30 March 2000                        |
|                                           |            |   |                                      | US                      | 6229055    | B1 | 08 May 2001                          |
|                                           |            |   |                                      | CA                      | 2222275    | A1 | 23 October 1997                      |
|                                           |            |   |                                      | CA                      | 2222275    | C  | 09 July 2002                         |
|                                           |            |   |                                      | EP                      | 1441010    | A1 | 28 July 2004                         |
|                                           |            |   |                                      | JPH                     | 11508277   | A  | 21 July 1999                         |
|                                           |            |   |                                      | JP                      | 4408451    | B2 | 03 February 2010                     |
|                                           |            |   |                                      | ATE                     | 279480     | T1 | 15 October 2004                      |
|                                           |            |   |                                      | EP                      | 0853647    | A1 | 22 July 1998                         |
|                                           |            |   |                                      | EP                      | 0853647    | B1 | 13 October 2004                      |
|                                           |            |   |                                      | EP                      | 0853647    | B2 | 15 June 2011                         |
|                                           |            |   |                                      | WO                      | 9739064    | A1 | 23 October 1997                      |

A. 主题的分类

C09B 11/24(2006.01)i; D06P 1/00(2006.01)i; C09K 9/02(2006.01)i; C07D 311/82(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C09B D06P C09K C07D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, ENTXT, DWPI, 中国知网, 万方数据库, Web of science, 百度学术, Registry, Caplus, Marpat, 结构式检索, 江南大学, 张丽平, 吴伟泽, 付少海, 关玉, 荧烷, 染料, 耐光, 稳定, 耐日晒, 烷胺基, fluoroan?, dye?, light resistan?, photostabl+, alkylamin?.

C. 相关文件

| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                                                                  | 相关的权利要求 |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| A   | WU Weize 等. "Structure design of light-resistance fluorane dyes and preparation of color changing materials"<br>Journal of Molecular Structure, 第1302卷, 2023年12月21日 (2023 - 12 - 21), 第137388页<br>ISSN: 0022-2860,<br>Scheme 1以及摘要 | 1-25    |
| A   | CN 113416200 A (江南大学) 2021年9月21日 (2021 - 09 - 21)<br>全文                                                                                                                                                                            | 1-25    |
| A   | CN 113429420 A (江南大学 等) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24)<br>全文                                                                                                                                                                          | 1-25    |
| A   | JP 2013001838 A (JAPAN AEROSPACE EXPLORATION) 2013年1月7日 (2013 - 01 - 07)<br>全文                                                                                                                                                     | 1-25    |
| A   | JP H09255882 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 1997年9月30日 (1997 - 09 - 30)<br>全文                                                                                                                                                           | 1-25    |
| A   | US 6162931 A (MOLECULAR PROBES INC) 2000年12月19日 (2000 - 12 - 19)<br>全文                                                                                                                                                             | 1-25    |

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年6月11日

国际检索报告邮寄日期

2024年7月2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

郭军霞

电话号码 (+86) 020-28958988

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| C. 相关文件 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |
| 类 型*    | 引用文件，必要时，指明相关段落                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 相关的权利要求 |
| A       | OBATA Makoto 等. "Synthesis and photophysical properties of Rhodamine B dye-bearing poly(isobutyl methacrylate-co-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) as a temperature-sensing polymer film"<br>Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,<br>第45卷，第14期，2007年6月1日 (2007 - 06 - 01)，第2876-2885页<br>ISSN: 0887-624X,<br>Scheme 2 | 1-25    |
|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2024/086554

| 检索报告引用的专利文件 |            |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|---|----------------|------|------------|----|----------------|
| CN          | 113416200  | A | 2021年9月21日     | CN   | 113416200  | B  | 2022年8月2日      |
| CN          | 113429420  | A | 2021年9月24日     | CN   | 113429420  | B  | 2022年5月20日     |
|             |            |   |                | WO   | 2022257684 | A1 | 2022年12月15日    |
|             |            |   |                | US   | 2023015116 | A1 | 2023年1月19日     |
|             |            |   |                | US   | 11970620   | B2 | 2024年4月30日     |
| JP          | 2013001838 | A | 2013年1月7日      | JP   | 6168509    | B2 | 2017年7月26日     |
| JP          | H09255882  | A | 1997年9月30日     | 无    |            |    |                |
| US          | 6162931    | A | 2000年12月19日    | DE   | 69731179   | D1 | 2004年11月18日    |
|             |            |   |                | DE   | 69731179   | T2 | 2005年10月13日    |
|             |            |   |                | DE   | 69731179   | T3 | 2012年2月9日      |
|             |            |   |                | AU   | 2801297    | A  | 1997年11月7日     |
|             |            |   |                | AU   | 717569     | B2 | 2000年3月30日     |
|             |            |   |                | US   | 6229055    | B1 | 2001年5月8日      |
|             |            |   |                | CA   | 2222275    | A1 | 1997年10月23日    |
|             |            |   |                | CA   | 2222275    | C  | 2002年7月9日      |
|             |            |   |                | EP   | 1441010    | A1 | 2004年7月28日     |
|             |            |   |                | JPH  | 11508277   | A  | 1999年7月21日     |
|             |            |   |                | JP   | 4408451    | B2 | 2010年2月3日      |
|             |            |   |                | ATE  | 279480     | T1 | 2004年10月15日    |
|             |            |   |                | EP   | 0853647    | A1 | 1998年7月22日     |
|             |            |   |                | EP   | 0853647    | B1 | 2004年10月13日    |
|             |            |   |                | EP   | 0853647    | B2 | 2011年6月15日     |
|             |            |   |                | WO   | 9739064    | A1 | 1997年10月23日    |