[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09K 11/06
C08K 5/00
C09B 67/00

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98811190.X

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229471C

[22] 申请日 1998.9.24 [21] 申请号 98811190.X
[30] 优先权
[32] 1997. 9.29 [33] US [31] 08/939,065
[86] 国际申请 PCT/US1998/019989 1998.9.24
[87] 国际公布 WO1999/016847 英 1999.4.8
[85] 进入国家阶段日期 2000.5.15
[71] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 D·M·伯恩斯 D·B·奥尔森
L·A·帕维尔卡
审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 2 页

[54] 发明名称 荧光染料共混物

[57] 摘要

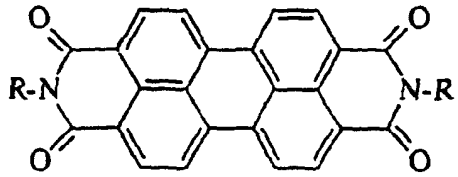
本发明描述了一种荧光黄色制品，它包含 N，N’－二取代 3，4：9，10－苝双(二甲酰亚胺)染料和荧光黄绿色染料溶于聚合物基体中的共混物，所述制品符合 CIE 和 ASTM 的色度要求并且其荧光亮度系数大于 5，并描述了这种制品的制造方法。本发明还描述了一种荧光逆向反射制品，它包含具有第一个面和第二个面的颜色层，其中该制品包含在颜色层一个面上的逆向反射元件或位于颜色层一个面上的逆向反射基片，颜色层包括上述荧光黄色制品。

ISSN1008-4274

1. 一种荧光黄色制品，它包含：

(a)聚合物基体；

(b)具有下述结构式的N,N'-二取代3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)染料：



其中R选自2-羟乙基，正戊基，正十二烷基，环十二烷基，2,3-二羟丙基，丙基-2,3-二(十八烷基)氨基甲酸酯，6-十八烷基己酸酯，6-十八烷基己酰胺，2-乙基苯基，2-异丙基苯基，2,6-二乙基苯基，2,4,6-三甲基苯基和 2-甲基戊烷-5-N-(3,5,5-三甲基己酰胺)；和

(c)荧光黄绿色染料，其中：

(i)染料可溶解在聚合物基体中，并且

(ii)按CIE 1931标准比色体系使用0/45的几何条件测量并用CIE标准光源D65评价该制品的色度坐标(x, y)在由(0.425, 0.480),(0.465, 0.535),(0.557, 0.440)和(0.500, 0.410)所限定的区域内，并且该制品的荧光亮度系数大于5。

2. 如权利要求1所述的制品，其中聚合物基体包括聚烯烃共聚物、聚碳酸酯、聚酯、聚合物合金、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚氯乙烯或它们的混合物。

3. 如权利要求1所述的制品，其中聚合物基体包括聚碳酸酯。

4. 如权利要求1所述的制品，其中聚合物基体包括聚酯。

5. 如权利要求2所述的制品，其中聚丙烯酸酯是聚甲基丙烯酸甲酯。

6. 如权利要求2所述的制品，其中聚合物合金是聚酯/聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯/聚偏氟乙烯的共混物。

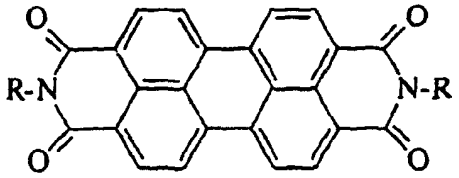
7. 一种荧光逆向反射制品，它包含具有第一个面和第二个面的颜色层，

其中所述制品包含在所述颜色层一个面上的逆向反射元件或位于所述颜色层一个面上的逆向反射基片，

所述颜色层包含权利要求1-6中任一项所述的黄色制品。

8. 一种制造荧光黄色制品的方法，它包括下述步骤：

a)将具有下述结构式的N,N'-二取代3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)染料和荧光黄绿色染料在聚合物基体中共混，形成固体溶液，



其中R选自2-羟乙基，正戊基，正十二烷基，环十二烷基，2,3-二羟丙基，丙基-2,3-二(十八烷基)氨基甲酸酯，6-十八烷基己酸酯，6-十八烷基己酰胺，2-乙基苯基，2-异丙基苯基，2,6-二乙基苯基，2,4,6-三甲基苯基和 2-甲基戊烷-5-N-(3,5,5-三甲基己酰胺)；和

b)挤出所述溶液制成膜，其中按CIE 1931标准比色体系使用0/45的几何条件测量并用CIE标准光源D65评价所得膜的色度坐标(x, y)在由(0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440)和(0.500, 0.410)所限定的区域内，并且该膜的荧光亮度系数大于5。

荧光染料共混物

发明的领域

本发明涉及荧光着色。本发明具体是涉及提供荧光黄色的制品。

发明的背景

众所周知的是在大部分采光条件下荧光颜色为可见的信号装置提供提高的可见度，尤其是在低的自然采光的条件下。这些低的自然采光条件发生在黄昏时，也发生在黎明时，这对交通标志制造商来说面临着一个挑战。若需要制品的提高的可见度，则通常用荧光着色剂对制品进行着色。荧光颜色使可见度提高，原因是荧光颜色相对于环境产生的可见的对比使材料比通常非荧光制品更明显。荧光着色的交通标志在提高增强汽车驾驶员安全性的标志的可见度上是有效的。

尽管荧光标志增强了汽车驾驶员的安全性，但对黄色标志的使用却受到限制，原因是难以获得真正的荧光黄色。迄今为止，只能买到色彩范围有限的荧光着色剂。例如，荧光着色剂可以商购，它包括荧光红，荧光橙和荧光黄绿色。然而，符合(法)国际照明委员会(CIE)和 ASTM 的色度要求的真正的荧光黄色并不容易买到。正如本领域所知，CIE 为可见信号装置的表面颜色提供国际性的建议。

使用普通或常规的着色剂来调配颜色是众所周知的。普通颜色并不发光。因此，当用普通的着色剂来调配颜色时，加以考虑的重要参数是着色剂的吸光和反光性能。另一方面，荧光颜色会发光。因此，当用荧光着色剂来调配时，加以考虑的重要参数是荧光着色剂的吸光、反光和发光性能。由于普通颜色和荧光颜色之间的这个差别，当用荧光染料来调配颜色时必须增加考虑。

用普通着色剂来调配颜色的技术得到了很好的发展。例如，已知蓝色着色剂与红色着色剂的混合物将产生紫颜色。然而，用荧光着色剂来调配颜色的技术并不清楚。授于 Rohser 的美国专利 4,443,226 描述了将硫靛和/或红色和粉红色系列的硫靛衍生物与特种黄色分散染料相混和获得符合色点、亮度和耐光度要求的荧光橙红色调。

人们需要荧光黄色制品例如那些用于可见信号装置如交通信号装置的制品。目前本领域既没有拥有这些荧光黄色制品又没有一种明确的方法来制造它们。

发明的概述

一种物体的可见度随该物体和观察其的背景或环境之间的可见对比而变。研究表明亮度对比和颜色对比决定了物体在环境中(例如交通标志在道路上)的可见度。术语“可见度”和“显明度”(conspicuity)在通常的使用中经常不恰当地互换使用。从技术上讲“可见度”是指观察到物体的限度。它最常用的是根据观察者主动观察物体时物体刚好确实可以与其环境区分开来的距离来定义。术语“显明度”是指发现物体的容易性。明显的物体具有吸引观察者注意的显而易见的能力，甚至在观察者不主动地寻找并不期望该物体出现时。显明度随物体和背景之间的对比大小而变。物体越明显，则在可见区域中就越突出，因为它们与环境的对比增加。通常，当物体的亮度和章度(颜色强度)相对于环境增加时，其可见度和显明度就提高。在复杂的可见环境中，“可见度”和“显明度”表示可见觉察的级别。对一种物体来说可以是可见的，但仍然是不明显的。然而，对于明显的物体来说除了高度可见的以外不可能有任何其它的可能性。

许多研究表明荧光信号颜色的优良的白天可见度性能的依据是其相对于环境的高亮度。普通着色材料的亮度由材料对入射日光进行反射的效率决定。然而，荧光样品的亮度是两个量之和--即反射光造成的亮度和荧光(再发光)造成的亮度之和。荧光亮度在可见信号装置所用的荧光材料的高可见度性能中起着重要的作用。人们可以考虑到荧光性是一种手段，它能提高着色材料将可以利用的太阳能转变成亮度的效率。从可见信号装置的角度来看荧光材料的一个重要性能是其最大相对亮度(最高亮度对比)，也就是最大可见度和显明度性能发生在差的白天可见度条件下(当需要最大时)，例如在黎明或下雨以及阴天的条件下。为了安全，对于标记应用如公路警告标志，在差的可见度条件下非常需要高的可见度。

本发明提供色度坐标在 CIE 和 ASTM 要求内并且具有可见信号装置所需的荧光亮度的黄色的荧光制品。每种制品都由聚合物基体和至少两种专门用于该制品中所用的聚合物基体的经选择的不同染料的共混物组成。本发明也提供荧光黄色的逆向反射片和制造这种片的方法。

因此，本发明的第一个方面是一种荧光黄色制品，它包含聚合物基体、N,N'-二取代 3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)(dicarboximide)染料，和荧光黄绿色染料，染料可溶解在聚合物基体中，按 CIE 1931 标准比色体系使用 0/45 的照明/观察几何条件(或等同的 45/0)测量并用 CIE 标准光源 D65 评价该制品的色度坐标(x, y)在由(0.425, 0.480)，(0.465, 0.535)，(0.557, 0.440)和(0.500, 0.410)所限

定的区域内，并且该制品的荧光亮度系数大于 5。

本发明的第二个方面是一种荧光逆向反射制品，它包含具有第一个面和第二个面的颜色层，该制品包含在颜色层一个面上的逆向反射元件或位于颜色层一个面上的逆向反射基片，该制品还包含上述荧光黄色制品。

本发明的第三个方面是一种制造荧光黄色制品的方法，该方法包括下述步骤，将 N,N'-二取代 3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)染料和荧光黄绿色染料在聚合物基体中共混，形成固体溶液；挤出该溶液制成膜，该膜包含含聚合物基体、N,N'-二取代 3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)染料和荧光黄绿色染料的荧光黄色制品，其中染料可溶解在聚合物基体中，按 CIE 1931 标准比色体系使用 0/45 的几何条件测量并用 CIE 标准光源 D65 评价该制品的色度坐标(x, y)在由(0.425, 0.480)，(0.465, 0.535)，(0.557, 0.440)和(0.500, 0.410)所限定的区域内，并且该制品的荧光亮度系数大于 5。

附图的简要说明

本发明将参考附图作进一步说明，其中：

图 1 是本发明一个逆向反射实例部分的横截面图；

图 2 是本发明另一个逆向反射实例部分的横截面图；

图 3 是本发明再一个逆向反射实例的横截面图；和

图 4 是将本文所限定的色空间区域定义为黄色的 CIE 1931 色度图。

详细描述

定义

关于本文的术语“着色剂”是指颜料或染料或其它用于使制品具有色彩和色度以及色调变化的物质。

关于本文的术语“常规着色剂”或“普通着色剂”在本文中是可以互换使用的，它们是指不显示荧光性能的着色剂。

关于本文的术语“染料”是指通过对光的选择性吸收使基材具有颜色的物质。染料是可溶的和/或能经受至少暂时性破坏颜色物质的任何晶体结构的施用过程。染料通过吸收、溶解和机械滞留或通过离子或共价化学键留在基材中。

关于本文的术语“荧光染料”是指在第一波长吸收光而在比第一波长更长的第二波长发出光的染料。

关于本文的术语“黄色”是指由图 4 标绘并显示的四个 CIE 色度坐标所限定的区域内的颜色，它是按 CIE 1931 标准比色体系使用 0/45 的几何条件测量并用 CIE 标准光源 D65 评价的：

x	y
.500	.410
.425	.480
.465	.535
.557	.440

由色度坐标(x, y)为：(0.425, 0.480)，(0.465, 0.535)，(0.557, 0.440)和(0.500, 0.410)所限定的区域较好；由(0.425, 0.480)，(0.465, 0.535)，(0.532, 0.465)和(0.480, 0.430)所限定的区域则更好；由(0.440, 0.500)，(0.465, 0.535)，(0.532, 0.465)和(0.500, 0.443)所限定的区域则最好。最好的范围确定了高鲜纯色。

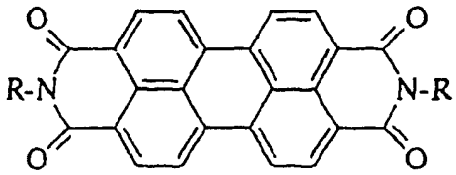
荧光亮度系数(Y_F)

亮度系数(CIE 三色刺激值 Y)是用眼睛把发自表面的光(能被正常观察者视觉可察觉的电磁辐射能)转变成光感的功能所衡量的光量的一种标准度量。它定义为样品的总亮度与在同样条件下照明和观察的理想漫射器的亮度之比。对于荧光材料，亮度系数是两个量之和，即反射亮度系数(Y_R)和荧光亮度系数(Y_F)之和。荧光亮度系数(Y_F)是样品的荧光亮度(由于发光所造成的亮度)与被类似照明和观察的理想漫射器反射的亮度之比。在任何照明和观察的指定条件下，$Y=Y_R+Y_F$。存在荧光亮度($Y_F>0$)能将荧光颜色样品与其非荧光对应物和其它非荧光高亮度着色材料区分开来。在指定的照明和观察条件下测得的荧光亮度系数(Y_F)是一个材料将所吸收的电磁辐射能转变成光感的能力的度量。

将荧光黄绿色染料与 N,N'-二取代 3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)染料在可溶解染料共混物的聚合物基体中混合，可以获得本发明。

荧光黄色制品的苝酰亚胺染料组分必须不仅能溶解在聚合物基体中，而且在聚合物基体中的荧光亮度系数(Y_F)应大于 5，从而确保所得含有任何可溶荧光黄绿色染料的共混物的 Y_F 大于 5。

这种苝酰亚胺染料例如是下式组分：



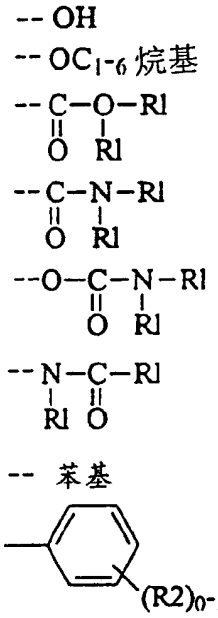
I

其中 R 是

$-C_{1-20}$烷基；

$-C_{3-20}$环烷基；

被下述一个或多个基团取代的$-C_{1-20}$烷基；



其中各 R1 分别为 H 或 C_{1-20}烷基，和

各 R2 分别为 C_{1-20}烷基、C_{1-6}烷氧基或卤素。

术语“烷基”包括含有上述指定数目的碳原子的直链或支链烷基。

术语“烷氧基”包括含有上述指定碳原子的直链或支链烷氧基。

术语“卤素”包括氟、氯、溴或碘。

较好的苝酰亚胺染料是那些式 I 化合物，其中的 R 为 2-羟乙基；正戊基；正十二烷基；正十八烷基；环十二烷基；2,3-二羟丙基；丙基-2,3-二(十八烷基)氨基甲酸酯；6-十八烷基己酸酯；6-十八烷基己酰胺；2-乙基苯基；2-异丙基苯基；2,6-二乙基苯基；2,4,6-三甲基苯基和 2-甲基戊烷-5-N-(3,5,5-三甲基己酰胺)。更好的是式 I 酰亚胺染料，其中的 R 是 2-乙基苯基；2-异丙基苯基；2,6-二乙基

苯基和2,4,6-三甲基苯基。

任何荧光黄绿色染料都可用在本发明中，只要它与苝酰亚胺染料的共混物能溶解在聚合物基体中。合适的黄绿色染料的激发范围应为400-500纳米，吸收范围应为380-450纳米，并且发射范围应为450-550纳米。这样，上述任何苝酰亚胺染料都可与至少一种荧光黄绿色染料混合，所述荧光黄绿色染料例如是购自BASF, Ludwigshafen, Germany的Lumogen F Yellow 083; CI Solvent Yellow 98; CI Solvent Yellow 160:1; 购自Ciba-Geigy, Basel, Switzerland的Oraset Yellow 8GF; CI Solvent Green 4; CI Solvent Green 5; CI Pigment Yellow 101; 购自Day-Glo, Cleveland, Ohio的Golden Yellow D-304和CI Solvent Yellow 131。

本发明的聚合物基体组分通常包括聚碳酸酯、聚氨酯、聚烯烃、聚酯、乙烯基类聚合物、聚丙烯酸酯和其共混物和共聚物。由于对聚合物的选择取决于其中染料的溶解度，所以我们发现苝酰亚胺染料和聚合物基体的某些组合是最佳的。下表和特别合适基体的进一步描述是例举性的。

表

染料号	式I中的R基团	溶解度良好的聚合物	溶解度差的聚合物
1	N,N'-双(2-羟乙基)	PC, PEST, PU	
2	N,N'-双(正戊基)	PC, PEST, PO	
3	N,N'-双(正十二烷基)	PC, PO, PEST	
4	N,N'-双(环十二烷基)	PC, PEST	PO
5	N,N'-双(2,3-二羟丙基)	PC, PEST	
6	N,N'-双(丙基-2,3-二(十八烷基)氨基甲酸酯)	PC, PEST	
7	N,N'-双(6-十八烷基己酸酯)	PC, PEST	PO
8	N,N'-双(6-十八烷基己酰胺)	PC, PEST	PO
9	N,N'-双(2-乙基苯基)	PC, PO, PEST	
10	N,N'-双(2-异丙基苯基)	PC, PO, PEST, PU	
11	N,N'-双(2,6-二乙基苯基)	PC, PEST	
12	N,N'-双(2,4,6-三甲基苯基)	PC, PU, PEST	
13	N,N'-双(2-甲基戊烷-5-N-(3,5,5-三甲基己酰胺))	PC, PEST	PU, PO

PC...聚碳酸酯

PEST...聚酯

PO...聚烯烃

PU...聚氨酯

评价在所指出的聚合物基体中下述染料单独或与荧光黄绿色染料混合的情况。

聚烯烃共聚物

在本发明中与至少一种苝酰亚胺和至少一种黄绿色染料一起使用的聚烯烃共聚物例如可以包括聚(乙烯-共-丙烯酸)如购自 Dow Chemical Company, Midland, MI 的 Primacor 3440 和聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)如购自 E.I. duPont Nemours, Wilmington, DE 的 Nucrel 699。用于聚烯烃共聚物的苝酰亚胺染料的一个例子是购自 BASF 的 Lumogen F240，确认其是 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)。

聚碳酸酯

聚碳酸酯是本发明一种有用的基体。特别有用的是双酚 A 聚碳酸酯，如购自 Bayer Corp.的 FCR-2407。苝酰亚胺染料如购自 BASF 的 Lumogen F240(确认其为 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺))，N,N'-双(十八烷基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)和 N,N'-双(苯乙基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)是用于聚碳酸酯基体的例子。

聚酯

聚酯是本发明一种有用的基体。例如聚对苯二甲酸乙二醇酯可用作共聚酯，如购自 DuPont Co.的 Selar PT7001 和 Selar PT8111。也可以使用聚萘二甲酸乙二醇酯聚酯和其共聚物和共混物，如萘二甲酸和间苯二甲酸与多元醇如乙二醇或二甲醇环己烷的共聚酯。苝酰亚胺染料如购自 BASF 的 Lumogen F240(确认其为 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺))和 N,N'-双(十八烷基)-3,4:9,10-苝双(二甲酰亚胺)可用于聚酯基体。

聚碳酸酯/聚酯共混物

聚酯/聚碳酸酯合金(共混物)如购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN 的 Eastalloy DA003 是本发明一种有用的基体。芘酰亚胺染料如购自 BASF 的 Lumogen F240(确认其为 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺))和 N,N'-双(十八烷基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)可用于这些聚碳酸酯共混物基体。

聚丙烯酸酯

聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯可用于本发明。可以使用的聚甲基丙烯酸甲酯的例子是购自 Atohaas, Bristol PA 的 Plexiglas V045 和 Plexiglas V825, 购自 ICI Acrylics, St. Louis, MO 的 Perspex CP924 和购自 DuPont Co. 的 Lucite 47K。聚偏氟乙烯聚合物和其与聚甲基丙烯酸甲酯的共混物也可用于本发明。其例子是购自 Solvay SA, Brussels 的 Solef 1010 和其与 Plexiglas V045 的共混物。芘酰亚胺染料如购自 BASF 的 Lumogen F240(确认其为 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺))和 N,N'-双(2,6-二乙基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)可用于聚丙烯酸酯基体。

聚氨酯

得自下述单体(1)-(3)的芳族和脂族聚氨酯是本发明有用的聚合物基体: (1)二异氰酸酯类, 如二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 1,6-己二异氰酸酯, 二异氰酸环己酯, 二苯甲烷二异氰酸酯, 和这些二异氰酸酯的混合物, (2)聚二醇类, 如聚亚戊基己二酸酯二醇, 聚四亚甲基醚二醇, 聚己内酯二醇, 聚-1,2-环氧丁烷二醇, 和这些聚二醇的混合物, 和(3)增链剂, 如丁二醇和己二醇。商购的聚氨酯聚合物包括购自 Morton International Inc., Seabrook, New Hampshire 的 Morthane L424.167 和 Morthane PN-03。芘酰亚胺染料如购自 BASF 的 Lumogen F240(确认其为 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺))可用于这种聚氨酯基体。

N,N'-二取代 3,4:9,10-芘双(甲酰亚胺)染料如那些包括在式 I 中的物质可以商购, 或者它们可以按已有技术所述的众所周知的有机反应法制成。使用两种标准方法来制备脂族取代和芳族取代的染料。这些方法将在实施例部分中描述。

染料比和加入量

黄绿色染料与苝酰亚胺染料之比可在很宽的范围内变化。合适比例的本发明的染料共混物将提供在如上所限定的符合 ASTM 和 CIE 对可见信号装置黄色限制要求的黄色色度坐标内的黄色荧光色。为获得荧光黄色，黄绿色染料与苝酰亚胺染料的范围为从约 100 重量份苝酰亚胺染料与 1 重量份黄绿色染料到约 10 份苝酰亚胺染料与 100 份黄绿色染料。本领域的技术熟练者将会明白所选择的实际比率将取决于视本发明所需的最终使用而定的可变因素。这包括所用的特定染料的分子量和吸收特性(例如摩尔吸光系数)，也包括产品结构的可变因素例如若制成膜的话膜的厚度。若将本发明用于逆向反射片结构，则黄绿色染料与苝酰亚胺染料之比也取决于用于获得诸如下文较详细描述的微球体、立方体等的逆向反射性的背衬层的使用。

在本发明制品中所含的荧光染料共混物一般约为 0.01-2.00 重量%，较好约为 0.05-1.00 重量%，最好约为 0.1-0.6 重量%。应明白的是，按本发明也可以使用染料加入量不在此范围内的制品。尽管染料加入量可视最终使用而变，但这些加入量一般适用于约 0.075-0.25 mm 厚的膜。与相同染料但染料加入量较小的制品相比，染料加入量较大的制品将显示出较明亮的荧光和/或较深的颜色。然而，具有非常高荧光染料加入量的制品会产生自猝灭现象，这种现象是当荧光染料的分子吸收邻近荧光染料分子放出的能量时发生的。这种自猝灭会在荧光亮度上产生不希望有的下降。

在一些实例中，本发明的制品为膜。在另一些实例中，本发明的这些膜是逆向反射性的。不含如氧化钛或碳酸钙之类的不透明剂的本发明的膜是透明的。这种性能可如图 1 所示将逆向反射元件 20 形成于颜色层 12 的第二个面 16 上而获得，或者如图 2 所示将逆向反射基片 42 连同透明中间粘合剂层 40(如图所示)粘合到颜色层 32 的第二个面 36 上或将基片与颜色层直接相互接触层压在一起(未图示)而获得。如图 2 所示，逆向反射基片 42 包含在其背面 46 上形成的含有立方角逆向反射元件的组件。在另一些实例中，逆向反射基片可以包含微球体基的逆向反射结构，该结构例如包含透明单层微球体和置于该单层对面作为颜色层的反射装置。例如，本发明的屏蔽层(screen layer)/颜色层组合件可以层压到如美国专利 3,190,178(McKenzie)中所披露的包封的透镜逆向反射片的覆盖膜的前表面上，或者甚至它就可以作为包封的透镜片的覆盖膜。屏蔽层是透明聚合物的表层，它可以含或不含紫外吸收剂并且在本发明中它是任选的。在逆向反射实例中，颜色层

或至少位于离开逆向反射元件，即逆向反射元件和屏蔽层之间的那部分颜色层对可见光应是基本上透明的。

图 3 显示了本发明的另一个逆向反射实例，其中本发明的制品是“钮扣型”逆向反射器。制品 50 包含具有第一个面 54 和第二个面 56 的颜色层 52，置于第一个面 54 上的屏蔽层 58 和基片元件 60，屏蔽层 58 和基片元件 60 包住颜色层 52。第二个面 56 含有在此所形成的逆向反射元件 62。屏蔽层 58 和颜色层 52 可以如图所示相互隔开一段距离放置，或者可以相互接触地放置。制品 50 可以安装在底板(未图示)，例如标志板上，这样第一个面 54 与屏蔽层 58 一起用于观测并具有逆向反射效果。

若需要的话，本发明的制品可以制成基本上刚性或柔性的形式。例如，在一些实例中，制品足可柔韧到能缠绕在直径约为 1 厘米的心轴上。

实施例

在实施例中使用下述缩写：

缩写(或数字)[1]	含义
0240	购自 BASF 的 Lumogen F240-橙色芘染料
YPPE	N,N'-双(苯乙基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
YP18	N,N'-双(十八烷基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
4	N,N'-双(环十二烷基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
6	N,N'-双(丙基-2,3-二(十八烷基)氨基甲酸酯)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
13	N,N'-双[2-甲基戊烷-5-N-(3,5,5-三甲基己酰胺)]-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
12	N,N'-双(2,4,6-三甲基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
11	N,N'-双(2,6-二乙基苯基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
8	N,N'-双(6-十八烷基己酰胺)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
3	N,N'-双(正十二烷基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
2	N,N'-双(正戊基)-3,4:9,10-芘双(二甲酰亚胺)
6961A	Chromophthal Red 6961A-购自 Ciba-Geigy 的芘酰亚胺染料
L083	Lumogen F Yellow 083-购自 BASF 的芘染料
SY98	CI Solvent Yellow 98-购自 Hoechst 的噻吨染料
SY160	CI Solvent Yellow 160:1-购自 Bayer 的苯并噁唑香豆素染料
O8GF	Oraset Yellow 8GF-购自 Ciba Geigy 的次甲基染料
SG4	CI Solvent Green 4-购自 BASF 的呫吨染料
SG5	CI Solvent Green 5-购自 BASF 的芘染料
PY101	CI Pigment Yellow 101-购自 BASF 的偶氮甲碱染料
D304	Golden Yellow D-304-购自 Day-Glo Color 的噻吨染料
SY131	CI Solvent Yellow 131-购自 Day-Glo Color 的萘酰亚胺(naphthalimide)染料
PC	双酚 A 聚碳酸酯
PO	聚烯烃共聚物
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PEST	聚酯
PC/PEST	聚碳酸酯和聚酯的共混物
PUR	聚氨酯
PVDF/PMMA	聚偏氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的共混物

[1]关于染料结构参见上表

颜色测定

使用 0/45 的照明/观察几何条件按 ASTM E991:荧光样品颜色测定的标准实用法确定色度坐标(x, y)。尽管 CIE 没有推荐实现 CIE 标准光源 D65 的人造来源，但 ASTM E991 描述了评价模拟 D65 合适程度的方法。确定仪器的光源波及系数(source conformance factor)(SCF)是这些方法中的一种。在所用的分光光度计样品口上测得的模拟 CIE 光源 D65 的光源波及系数在 300 至 700 纳米范围内为 17.9，在 300 至 380 纳米范围内为 35.9，而在 380 至 700 纳米范围内为 9.2。计算 CIE 标准光源 D65 和 CIE 1931(2°)标准观测器的色度坐标。

用安装在 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand VIP Reflective Sheeting White 3990 上或安装在在 400 至 700 纳米范围内的光谱反射率约为 80%的白色瓷砖上的膜，测量自由膜的颜色。

荧光和荧光亮度系数

使用下述分光光度仪器分析法来确定荧光亮度系数(Y_F)：

(1)按用于计算 CIE 1931(2°)标准观测器的 Y 值的 CIE 光源 D65 的 ASTM Practice E991 法测量样品的总的亮度系数(Y)。

(2)使用《应用光学》杂志(12 卷第 2 号)上 289－293 页(1973 年)中所发表的由 Eugene Allen 撰写的论文“将荧光样品分离成反射和荧光组分的光谱辐射系数曲线”(Separation of the spectral radiance factor curve of fluorescent specimens into reflected and fluoresced components)中所述的方法测定样品在 400 至 700 纳米波长范围内的反射光谱辐射系数(β_R)。锐截止长通道滤光器用于削弱荧光和消除荧光的滤光器。该滤光器的光谱透射比如下：

	在指定透射比%下的波长(纳米)		
滤光器的类型/描述	0%T	5%T	10%T
削弱荧光	490	505	507
消除荧光	540	562	565

(3)从反射光谱辐射系数计算用于 CIE 光源 D65 和 CIE 1931(2°)标准观测器的样品的反射亮度系数(Y_R)。

(4)使用下述公式计算用于 CIE 光源 D65 和 CIE 1931(2°)标准观测器的样品

的荧光亮度系数(Y_F)：

$$Y_F = Y - Y_R$$

同样在自然光照明条件下观察样品，以确定样品对肉眼来说是否呈荧光。若样品沿切割边缘发光，则认为它们是可见荧光的。

实施例 1

实施例 1 说明在具有某一染料加入量范围的聚碳酸酯基体中的本发明实例。

按如下步骤制备实施例 1 的膜。以表 1 所列的重量百分数加入量将荧光染料与聚碳酸酯树脂粒料共混。所用的树脂粒料是购自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的 Makrolon FCR-2407。将染料/树脂混合物干燥过夜以除去水分。干燥过夜后，使用三个加热区设定为 260℃，260℃和 304℃以及膜模头(film die)设定为 304℃的单螺杆挤出机将混合物挤压成约 4 密耳(0.1 mm)厚的膜。挤出机是购自 Haake, Karlsruhe, Germany 的名称为 Haake Rheocord 的 3/4 英寸单螺杆挤出机。

对于样品 1H，1I 和 1J，然后将该膜层压到由 3M Company, St. Paul, MN 制造的 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand LDP Retroreflective Sheeting 3970 结构上。

将两个 4 密耳(0.10 mm)的着色膜热层压在一起，并将 2 密耳(0.05 mm)的透明 PMMA 表层层压到所得着色膜的第一个表面上，制得样品 1A-1G。将逆向反射元件压花到着色膜的第二个表面上。2 密耳(0.05 mm)的表层包含 1.8 重量%购自 Ciba-Geigy Corp.的 Tinuvin 327。

如上所述测定每个样品的颜色，结果列于表 1 中。样品沿切割边缘呈可见的荧光。

表 1

样品号	染料 1	染料 1 的重量%	染料 2	染料 2 的重量%	色度坐标		
					x	y	Y_F
1A	0240	0.1	SY98	0.1	0.515	0.478	50.0
1B	YPPE	0.1	SY98	0.1	0.525	0.468	41.9
1C	YP18	0.067	SY98	0.1	0.517	0.475	43.6
1D	YP18	0.067	SY98	0.12	0.506	0.486	49.8
1E	YP18	0.083	SY98	0.12	0.514	0.478	45.7
1F	YP18	0.1	SY98	0.12	0.522	0.470	41.7
1G	YP18	0.12	SY98	0.12	0.526	0.466	34.9
1H	YP18	0.05	SY98	0.09	0.457	0.496	未测得
1I	YP18	0.067	SY98	0.12	0.473	0.497	未测得
1J	YP18	0.083	SY98	0.15	0.483	0.496	未测得

实施例 2

实施例 2 说明在具有某一染料加入量范围的聚甲基丙烯酸酯基体中的本发明实例。

除了所用的聚合物基体是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)而不是聚碳酸酯外，其余均按实施例 1 所述制备实施例 2 的膜。所用的 PMMA 是购自 ICI Acrylics(St. Louis, MO)的 Perspex CP924 或 CP923 或是购自 Dupont(Wilmington, DE)的 Lucite 47K，所有 PMMA 都包含大约 0.3 重量%的苯并三唑型紫外吸收剂。经挤压或溶剂流铸(solvent casting)来制造膜。对 PMMA 的挤压温度为 249℃-260℃。将树脂和染料溶于四氢呋喃和甲乙酮的混合物中，在室温下缓慢地干燥，制得溶剂流铸膜。所用的染料和加入量列于表 2 中。将 4 密耳(0.10 mm)的着色膜层压到逆向反射片样品(3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand LDP Sheeting 3970)上，制得膜样品。如上所述测定每个样品的色度坐标，结果列于表 2 中。样品沿切割边缘呈可见的荧光。

表 2

样品号	染料 1	染料 1 的重量%	染料 2	染料 2 的重量%	色度坐标	
					x	y
2A	0240	0.20	D304	0.02	0.504	0.471
2B	0240	0.10	PY101	0.10	0.487	0.498
2C	0240	0.10	SY160	0.10	0.508	0.480
2D	0240	0.10	SG4	0.10	0.496	0.457
2E	0240	0.10	SY98	0.25	0.508	0.474
2F	0240	0.10	D304	0.10	0.513	0.476

实施例 3

实施例 3 说明在具有某一染料加入量范围的聚氨酯基体中的本发明实例。

除了所用的聚合物基体是聚氨酯(PUR)而不是聚碳酸酯外，其余均按实施例 1 所述制备实施例 3 的膜。所用的 PUR 是购自 Morton International Inc., Seabrook, NH 的 Morthane L424.167。所用的染料和加入量列于表 3 中。对 PUR 的挤压条件是 154-199℃。将 4 密耳(0.10 mm)的着色膜层压到 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand LDP Reflective Sheeting 3970 上，制得逆向反射片样品。在每个层压样品和自由膜上进行颜色测定，该测定是用白色瓷砖作背衬测量的。

表 3

样品号	染料 1	染料 1 的重量%	染料 2	染料 2 的重量%	层压结构		自由膜		
					色度坐标		色度坐标		Y_F
					x	y	x	y	
3A	0240	0.10	SY98	0.10	0.495	0.471	0.484	0.440	18.3
3B	0240	0.08	SY98	0.12	0.505	0.477	0.483	0.446	28.1
3C	0240	0.07	SY98	0.13	0.510	0.464	0.481	0.424	17.3

实施例 4

实施例 4 说明在具有某一染料加入量范围的聚碳酸酯/聚酯共混物基体中的本发明实例。

除了所用的聚合物基体是聚碳酸酯/聚酯共混物(PC/PEST)而不是聚碳酸酯外，其余均按实施例 1 所述制备实施例 4 的膜。所用的 PC/PEST 是购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN 的 Eastalloy DA003。挤压条件是 270-290℃。所用的染料和其加入量列于表 4 中。

将 4 密耳(0.10 mm)的着色膜层压到 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand LDP Reflective Sheeting 3970 上，制得逆向反射片样品。在每个层压样品和自由膜上进行颜色测定，该测定是用白色瓷砖作背衬测量的。

表 4

样品号	染料 1	染料 1 的重量 %	染料 2	染料 2 的重量 %	层压结构		自由膜		
					色度坐标		色度坐标		Y_F
					x	y	x	y	
4A	YP18	0.10	SY98	0.10	0.498	0.480	0.446	0.434	22.2
4B	YP18	0.07	SY98	0.12	0.490	0.493	0.475	0.472	22.9
4C	YP18	0.05	SY98	0.15	0.476	0.501	0.466	0.478	20.4
4D	YP18	0.15	SY98	0.05	0.506	0.465	0.481	0.425	20.6

实施例 5

实施例 5 说明本发明在聚烯烃共聚物基体中的实例。

除了所用的聚合物基体是聚(乙烯-共-丙烯酸)〔EAA〕而不是聚碳酸酯外，其余均按实施例 1 所述制备实施例 5 的膜。所用的 EAA 是购自 Dow Chemical Company, Midland, MI 的 Primacor 3440。对 EAA 的挤压条件是 175-215℃。所用的染料和加入量列于表 5 中。

将 4 密耳(0.10 mm)的着色膜层压到 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand LDP Reflective Sheeting 3970 上，制得逆向反射片样品。在每个层压样品和自由膜上进行颜色测定，该测定是用白色瓷砖作背衬测量的。

表 5

样品号	染料1	染料1的重量%	染料2	染料2的重量%	层压结构		自由膜		
					色度坐标		色度坐标		Y_F
					x	y	x	y	
5A	0240	0.10	SY98	0.10	0.460	0.475	0.433	0.420	17.5
5B	0240	0.10	PY101	0.10	0.510	0.461	0.464	0.445	16.2

实施例 6

实施例 6 说明在具有某一染料加入量范围的聚碳酸酯基体中的本发明实例。

按如下步骤制备实施例 6 的膜。以表 6 所列的重量百分数加入量将荧光染料与聚碳酸酯树脂粒料共混。所用的树脂粒料是购自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的 Makrolon FCR-2407。将染料/树脂混合物干燥过夜以除去水分。干燥过夜后，使用三个加热区设定为 260℃，260℃和 304℃以及膜模头设定为 304℃的单螺杆挤出机将混合物挤压成约 4 密耳(0.1 mm)厚的膜。挤出机是购自 Haake, Karlsruhe, Germany 的名称为 Haake Rheocord 的 3/4 英寸单螺杆挤出机。

将两个 4 密耳(0.10 mm)的着色膜热层压在一起，并将 2 密耳(0.05 mm)的透明 PMMA 表层层压到所得着色膜的第一个表面上，制得样品。将逆向反射元件压花到着色膜的第二个表面上。2 密耳(0.05 mm)的表层包含 1.8 重量%购自 Ciba-Geigy Corp. 的 Tinuvin 327。

如上所述测定每个样品的颜色，结果列于表 6 中。也对每个样品进行荧光测试，并在每个样品中观察。

表 6

样品号	染料 1	染料 1 的重量%	染料 2	染料 2 的重量%	色度坐标		Y_F
					x	y	
6A	6961A	0.05	SY98	0.15	0.485	0.503	59.6
6B	6961A	0.10	SY98	0.10	0.501	0.488	57.3
6C	6961A	0.12	SY98	0.12	0.510	0.482	54.9

实施例 7

制备下述膜，并测量荧光亮度系数(Y_F)以及在不存在荧光黄绿色染料的情况下各种苝酰亚胺染料在各种聚合物基体中的色度。通过挤出实施例 1－6 所述的各聚合物制得膜。用安装在 3M Scotchlite Brand Diamond Grade Brand VIP Reflective Sheeting White 3990 上的膜测量膜的颜色。表 7 列出了结果。

表 7

染料的简称	染料的重量%	聚合物的简称	Y_F	x	y
染料 5	0.2	PC(FCR-2407)	26.5	0.540	0.433
染料 6	0.2	PC(FCR-2407)	28.8	0.470	0.424
染料 8	0.2	PC(FCR-2407)	20.8	0.491	0.406
染料 11	0.1	PC(FCR-2407)	38.0	0.484	0.454
染料 11	0.3	PC(FCR-2407)	36.1	0.517	0.464
染料 12	0.1	PC(FCR-2407)	38.3	0.481	0.456
染料 12	0.3	PC(FCR-2407)	34.9	0.518	0.464
染料 13	0.2	PC(FCR-2407)	22.8	0.542	0.424
YP18	0.2	PC(FCR-2407)	31.2	0.534	0.441
YPPE	0.2	PC(FCR-2407)	34.1	0.528	0.442
染料 2	0.1	PO(Primacor 3440)	10.5	0.498	0.384
染料 3	0.01	PO(Primacor 3440)	15.1	0.369	0.371
染料 3	0.1	PO(Primacor 3440)	9.2	0.449	0.367
染料 4	0.2	PO(Primacor 3440)	4.3	0.504	0.343
染料 8	0.2	PO(Primacor 3440)	5.4	0.411	0.347
染料 11	0.01	PO(Primacor 3440)	17.6	0.357	0.382
染料 11	0.1	PO(Primacor 3440)	26.0	0.445	0.417
染料 12	0.01	PO(Primacor 3440)	9.1	0.345	0.355
染料 12	0.1	PO(Primacor 3440)	21.5	0.453	0.412
染料 12	0.3	PO(Primacor 3440)	11.1	0.491	0.388
染料 13	0.2	PO(Primacor 3440)	2.9	0.449	0.346
0240	0.1	PO(Primacor 3440)	34.5	0.445	0.442
0240	0.3	PO(Primacor 3440)	33.5	0.492	0.436
YPPE	0.2	PO(Primacor 3440)	4.0	0.336	0.383
YP18	0.2	PEST(CHMD CoPEN) [a]	35.8	0.527	0.404
0240	0.2	PEST(Selar PT 7001)	45.6	0.527	0.440
YP18	0.2	PEST(Selar PT 7001)	34.8	0.538	0.431
0240	0.2	PEST(Selar PT 8111)	43.3	0.524	0.432
YP18	0.2	PEST(Selar PT 8111)	34.9	0.535	0.429
0240	0.2	PMMA/PVDF [b]	37.6	0.497	0.449
YP18	0.2	PMMA/PVDF [b]	6.4	0.548	0.365
染料 3	0.1	PMMA(Plexiglas V825)	35.7	0.484	0.441
染料 12	0.1	PMMA(Plexiglas V825)	48.5	0.477	0.466
染料 12	0.3	PMMA(Plexiglas V825)	44.6	0.516	0.465
染料 11	0.1	PMMA(Plexiglas V825)	49.6	0.492	0.466
染料 11	0.3	PMMA(Plexiglas V825)	42.9	0.527	0.466
0240	0.2	PMMA(Plexiglas V045)	50.4	0.498	0.466
染料 4	0.2	PMMA(Plexiglas V045)	19.5	0.563	0.417
0240	0.2	PMMA(Perspex CP-924)	54.6	0.493	0.464
YP18	0.06	PMMA(Perspex CP-924)	19.2	0.372	0.389
0240	0.25	PUR(Morthane L424.167)	38.0	0.513	0.447
0240	0.2	PUR(Morthane PN03)	37.8	0.526	0.423

[a] 50 摩尔%萘二甲酸、30 摩尔%乙二醇和 20 摩尔%环己烷二甲醇(CHMD)的共聚酯;

[b] Solef 1010 和 Plexiglas V045 的 60/40 共混物

实施例 8

脂族染料：

下述制备荧光染料 YP18 的方法是用于制备所有脂族取代染料的标准方法。

给 3 升三颈圆底烧瓶装上机械搅拌器和冷水冷凝管以及电热罩。在该烧瓶中加入 157 克(0.40 摩尔)3,4:9,10-苝四羧酸酐、210 克(0.78 摩尔)十八胺和 1500 克 DMF。以高速搅拌进行反应。以中等速度加热混合物至批料温度为 140℃。给批料施加过度的热量会使反应物起泡。若发现起泡，则减少加热直到泡沫消失，然后再逐渐加热。一旦反应温度达到 140℃，保持很好地搅拌批料 5 小时。此时，从批料中取样，使用 IR 测定残余酐%。一旦反应完全，冷却批料至 15℃，过滤收集红色固体产物。在反应烧瓶中加入 1000 克水，加热到 80℃，然后用此水彻底洗涤滤饼。在 110℃并且完全真空的真空烘箱内干燥产物，获得 330 克(92%)的橙红色粉末。

采用相类似的方法但有下述变化来制备下述脂族染料，染料号可参见表 I 中所列的染料：

对于染料 1，使用等摩尔量的乙醇胺来代替十八胺。

对于染料 2，使用等摩尔量的戊胺来代替十八胺。

对于染料 3，使用等摩尔量的十二胺来代替十八胺。

对于染料 4，使用等摩尔量的环十二胺来代替十八胺。

对于染料 5，使用等摩尔量的 3-氨基-1,2-丙二醇来代替十八胺。

实施例 9

制备染料 6：

给 500 毫升三颈圆底烧瓶装上机械搅拌器和冷凝管。加入 5.4 克(0.01 摩尔)染料 5、11.8 克(0.04 摩尔)十八胺、1 滴二月桂酸二丁基锡和 200 克二甲苯。加热混合物回流达总的时间为 29 小时。IR 表明很少有残余的异氰酸酯。冷却到室温，过滤除去固体。在沸腾的 DMF 中重结晶，获得产物，一种深红紫色的固体。

实施例 10

制备染料 7：

给 1 升三颈圆底烧瓶装上机械搅拌器和冷水冷凝管以及电热罩。在该烧瓶中加入 39.2 克(0.10 摩尔)3,4:9,10-苝四羧酸酐、27.5 克(0.21 摩尔)5-氨基己酸

和 500 克 N-甲基吡咯烷酮。以高速搅拌进行反应。以中等速度加热混合物至批料温度为 200℃，保持很好地搅拌批料 5 小时。将批料冷至室温，过滤收集红色固体产物。在反应烧瓶中加入 500 克水，加热到 80℃，然后用此水彻底洗涤滤饼。在 110℃并且完全真空的真空烘箱内干燥产物，获得 43.5 克(70%)的橙红色粉末(中间体 1)。

在装有机械搅拌器和迪安-斯达克分水器/冷凝管的三颈圆底烧瓶中将 12.4 克(0.02 摩尔)上述中间体与 75 克(0.28 摩尔)十八醇和 1.0 克对甲苯磺酸混合。加热到 120℃18 小时。冷至室温并加入 400 克甲乙酮。加热回流 1 小时，然后冷却并在瓷漏斗上过滤固体产物。用另外温热的 MEK 洗涤，而后烘箱干燥收集 15.8 克深红色产物。

实施例 11

制备染料 8：

在 100 毫升圆底烧瓶中将 12.4 克(0.02 摩尔)中间体 1(得自实施例 10)与 25 克(0.093 摩尔)十八胺和 75 毫升二甘醇二甲醚混合。加热到 150℃并保持 18 小时。冷至室温，加入 400 克水并过滤。将固体加到 400 克 MEK 中并加热回流，然后冷却、过滤并干燥，获得 20.3 克深红色产物。

实施例 12

制备染料 13：

给 500 毫升三颈圆底烧瓶装上机械搅拌器、迪安-斯达克分水器/冷水冷凝管和电热罩。加入 116 克(1.0 摩尔)2-甲基-1,5-二氨基戊烷和 79 克(0.5 摩尔)3,5,5-三甲基己酸。加热到 150－160℃，随后用 GC(气相色谱法)跟踪反应；5 小时后，用 Vigeraux 柱和真空泵蒸馏混合物。在 150－160℃的柱顶温度和 0.25 mmHg 的真空下收集产物(中间体 2)。

给 500 毫升三颈圆底烧瓶装上机械搅拌器和冷水冷凝管以及电热罩。在该烧瓶中加入 11.7 克(0.03 摩尔)3,4:9,10-苝四羧酸酐、15.0 克(0.06 摩尔)中间体 2 和 200 克 DMF。以高速搅拌进行反应。以中等速度加热混合物至回流温度；保持很好地搅拌批料 20 小时。将批料冷至室温，过滤收集红色固体产物。在反应烧瓶中加入 500 克水，加热到 80℃，然后用此水彻底洗涤滤饼。在 110℃的真空烘箱内干燥产物，获得 20.8 克(80%)的红色粉末。

实施例 13

下述方法用于合成染料 10，它是用于制备芳族取代染料的常规方法。

在 1 升三颈圆底烧瓶中装上机械搅拌器、迪安-斯达克分水器/冷水冷凝管、氮气吹扫管、温度探针和电热罩。在该烧瓶中加入 50 克(0.127 摩尔)3,4:9,10-苝四羧酸酐、68.9 克(0.51 摩尔)2-异丙基苯胺、17.7 克(0.09 摩尔)乙酸锌和 500 克喹啉。以高速搅拌进行反应。使用轻微氮气流以中等速度加热混合物至批料温度为 240℃。保持批料在此温度 4 小时。冷却批料至 70℃，加入 400 克甲醇并很好地搅拌。过滤收集红色固体产物。将固体放回烧瓶中，加 600 克甲醇，在室温下搅拌 1 小时。过滤收集固体。将固体放回烧瓶中，加 700 克水和 100 克碳酸钠，加热到 80℃。保持 2 小时，然后过滤到瓷漏斗中，用另外的水很好地洗涤。在 110℃并且完全真空的真空烘箱内干燥产物，获得 69 克(86%)的红色粉末。

按类似的方式制备染料 9，所不同的是使用等摩尔量的 2-乙基苯胺来代替 2-异丙基苯胺。

按类似的方式制备染料 11，所不同的是使用等摩尔量的 2,6-二乙基苯胺来代替 2-异丙基苯胺。

按类似的方式制备染料 12，所不同的是使用等摩尔量的 2,4,6-三甲基苯胺来代替 2-异丙基苯胺。

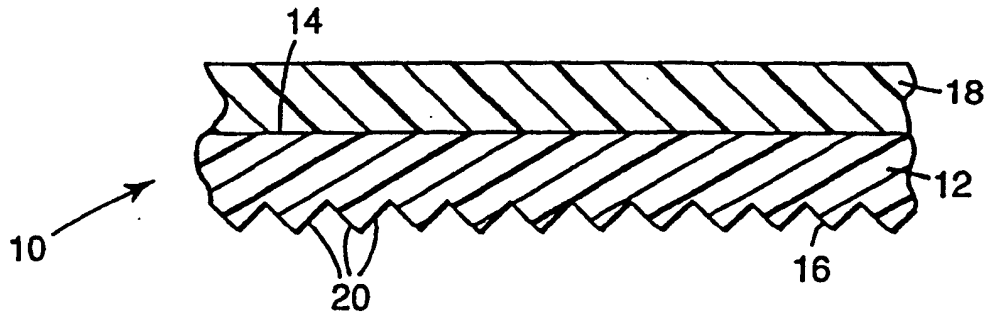


图 1

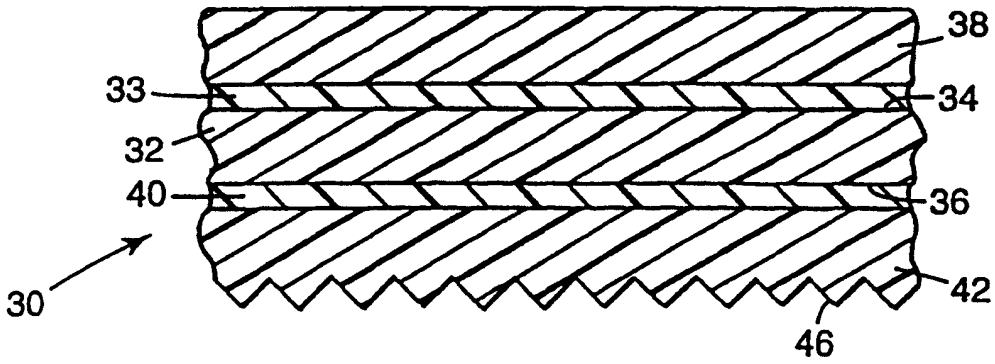


图 2

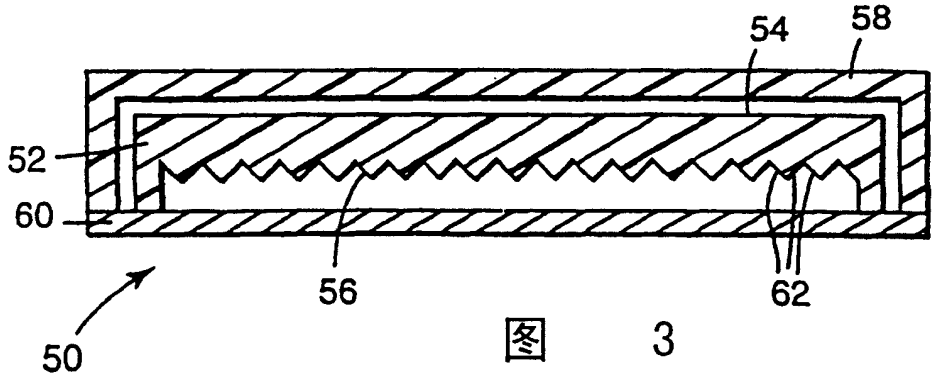


图 3

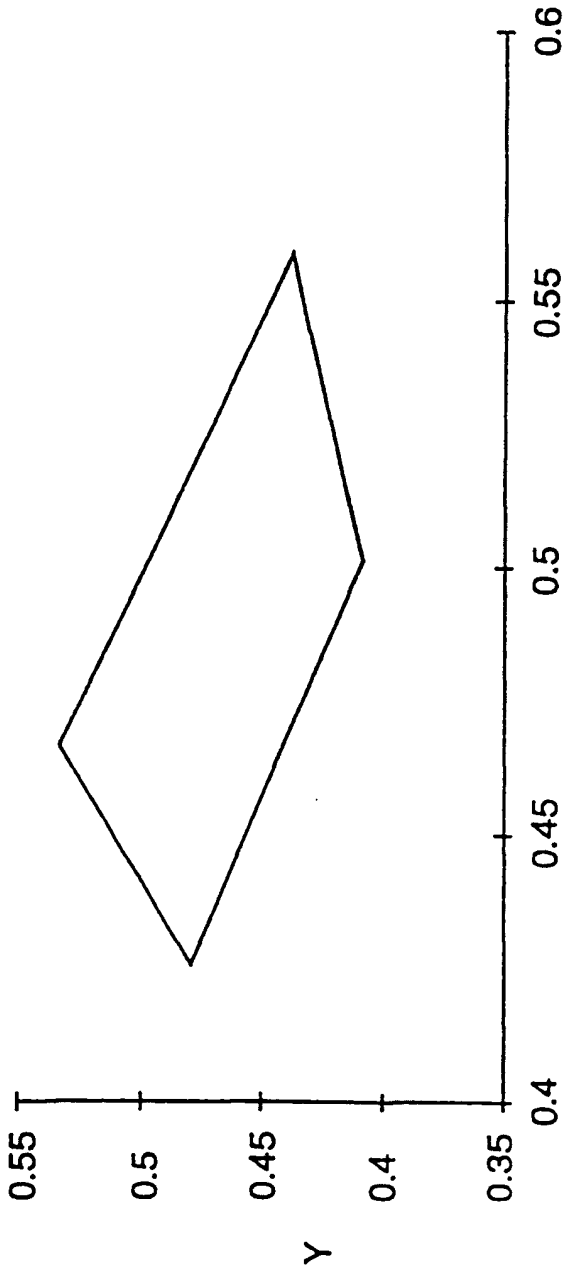


图 4