

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380102541.5

C09K 11/06

B32B 23/00

D01F 2/00

D01F 6/00

B42D 15/00

[43] 公开日 2005 年 12 月 14 日

[11] 公开号 CN 1708571A

[22] 申请日 2003. 10. 21

[21] 申请号 200380102541.5

[30] 优先权

[32] 2002. 10. 30 [33] EP [31] 02405931.3

[32] 2003. 6. 20 [33] EP [31] 03405448.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/011638 2003. 10. 21

[87] 国际公布 WO2004/039913 英 2004. 5. 13

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 29

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 V·哈尔-古勒 S·科勒

L·尼埃菲尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 6 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 将 UV-发光化合物结合至聚合材料中的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备发光纺织纤维的方法，其特征在于用组合物处理该纤维，该组合物包括(a)一种或多种发光的镧系螯合物，该螯合物含有三个或四个具有至少一个 UV 吸收基团的有机阴离子配体，和(b)一种或多种溶剂。

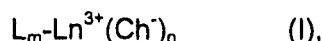
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备发光聚合纤维的方法，其特征在于：用组合物处理该纤维，该组合物包括

(a) 一种或多种发光的镧系螯合物，该螯合物含有三个或四个具有至少一个 UV 吸收基团的有机阴离子配体，和

(b) 一种或多种溶剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：组分 (a) 为式 I 化合物



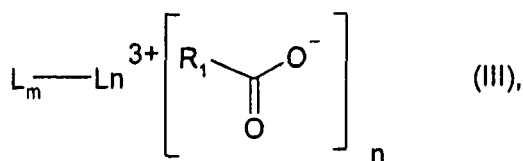
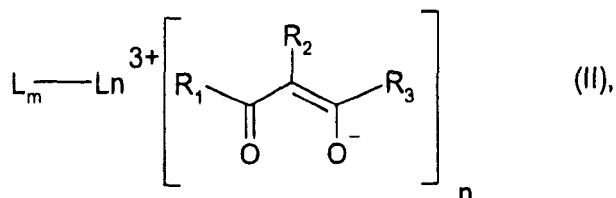
其中，Ln 代表镧系元素，

Ch⁻为含有至少一个 UV 吸收双键的带负电荷的配体，

n 表示 3 或 4，m 表示 0-4 的数，

若 n 为 3，则 m 表示 0-4 的数，且 L 为中性的单齿配体或含氮、氧或硫的多齿配体，或者 n 为 4 时，m 表示 1，且 L 为单电荷的阳离子。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：组分 (a) 为式 II、III 或 IV 的化合物



其中，Ln 代表镧系元素，

n 表示 3 或 4，m 表示 0-4 的数

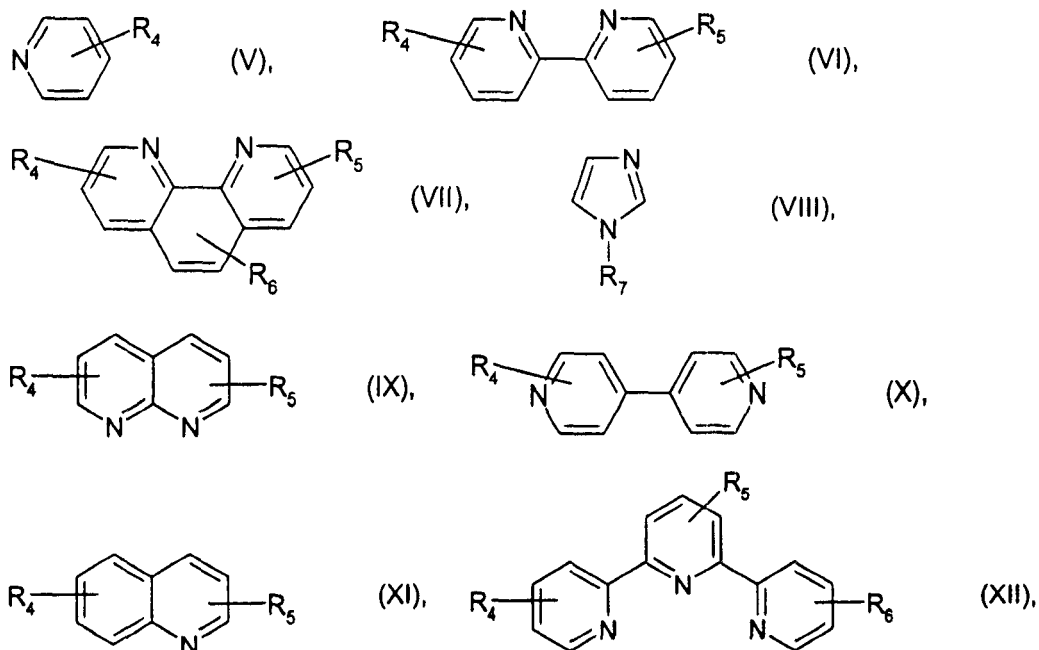
若 n 为 3，则 m 表示 0-4 的数，且 L 为中性的单齿配体或含氮、氧或硫的多齿配体，若 n 为 4，则 m 表示 1，且 L 为单电荷的阳离子，

R₂ 为氢或 C₁-C₆ 烷基，和

R_1 和 R_3 彼此独立为氢、 C_1 - C_6 烷基、 CF_3 、 C_5 - C_{24} 芳基或 C_4 - C_{24} 杂芳基。

4. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 I、II、III 或 IV 的化合物, 其中, n 表示 3, L 为含氮的配体。

5. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 I、II、III 或 IV 的化合物, 其中 L 为式 V-XII 的化合物



或式 $H-N^+(R_7)_3$ 的阳离子,

10 其中 R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、氨基、二烷基氨基或环状氨基基团, 且 R_7 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基或乙烯基。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 II 的化合物, 其中 L 为式 V、VI、VII、VIII、IX、X、XI 或 XII 的化合物,
15 其中 R_4 、 R_5 和 R_6 为氢、甲基、氨基、吡咯烷基或二甲基氨基, 或 L 为式 $H-N^+(R_7)_3$ 的阳离子, 其中 R_7 为 C_1 - C_6 烷基。

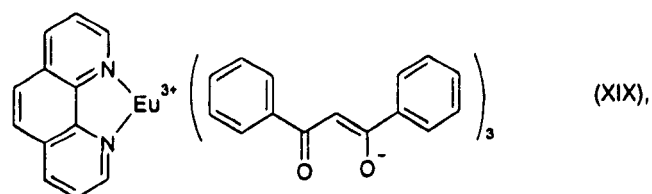
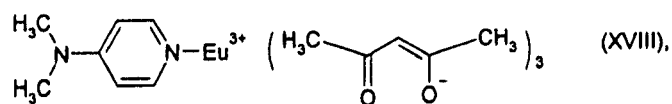
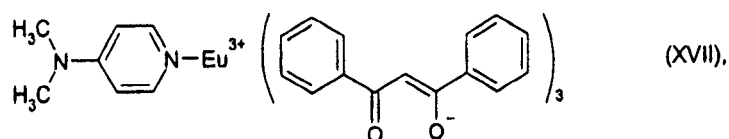
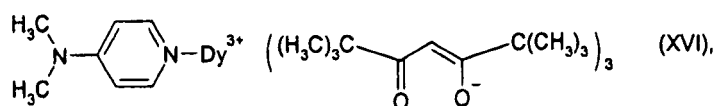
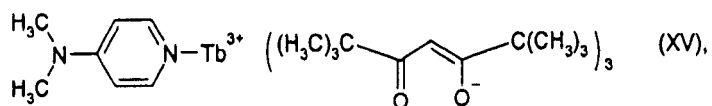
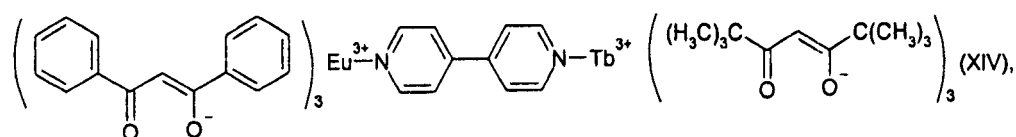
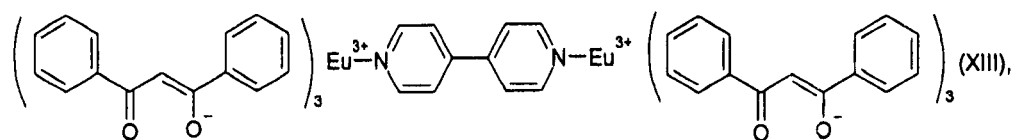
7. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 I、II、III 或 IV 的化合物, 其中 L_n 为 Eu、Tb、Dy、Sm 或 Nd。

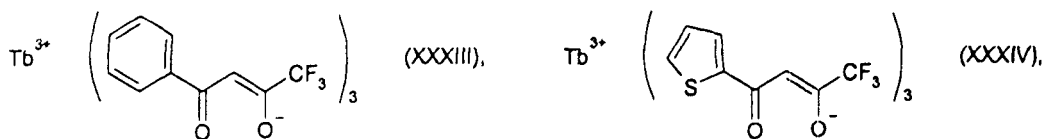
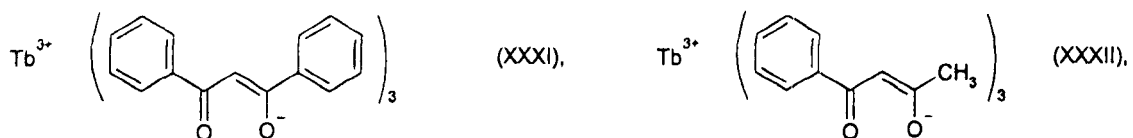
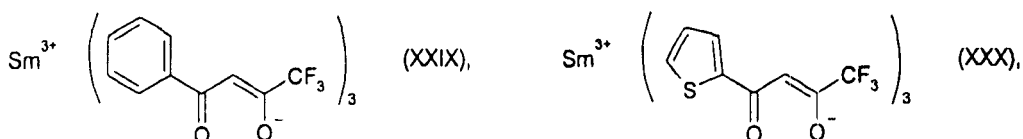
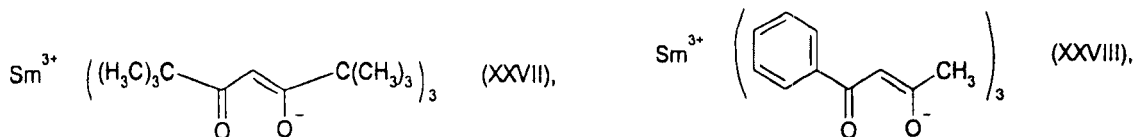
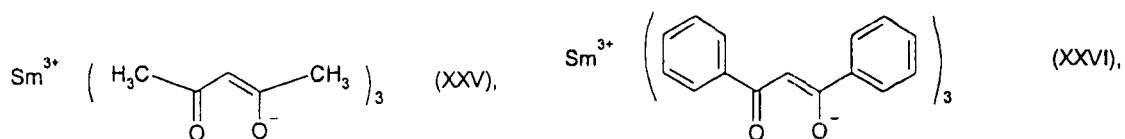
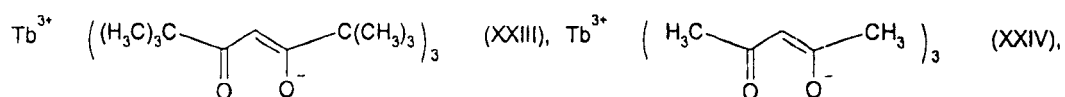
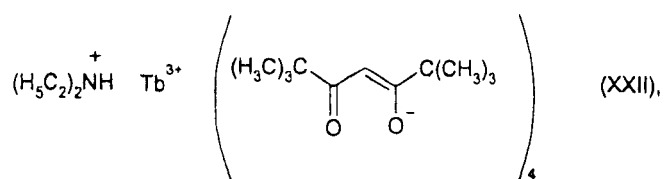
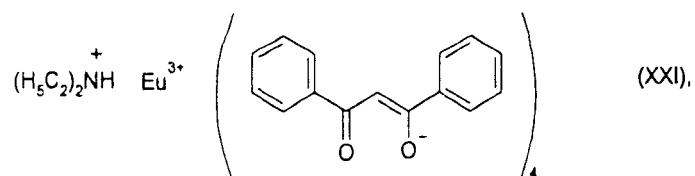
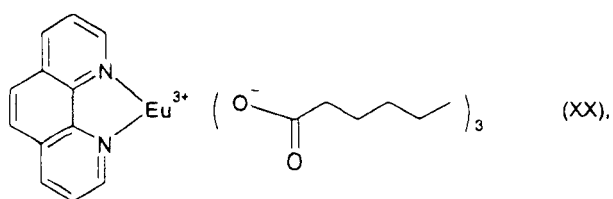
8. 根据权利要求 3 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 II 或 III
20 的化合物, 其中 R_1 和 R_3 为甲基、叔丁基、正戊基或苯基。

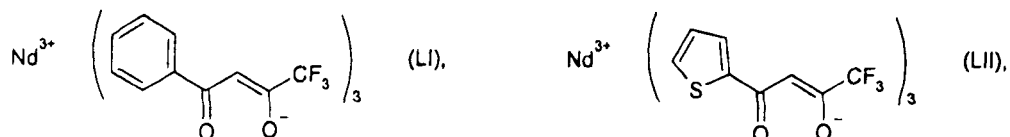
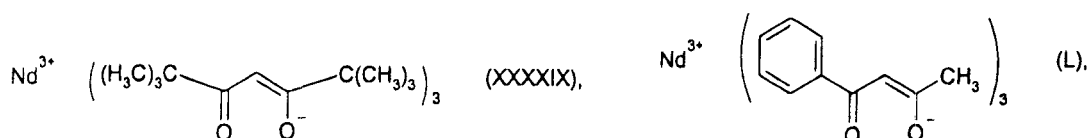
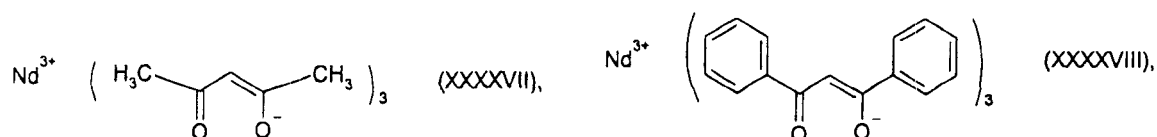
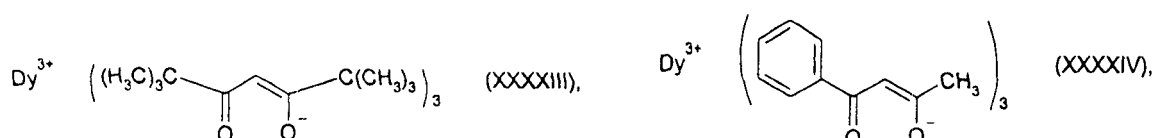
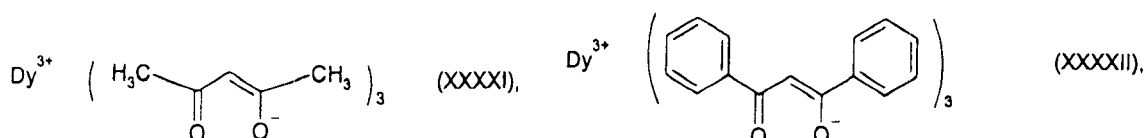
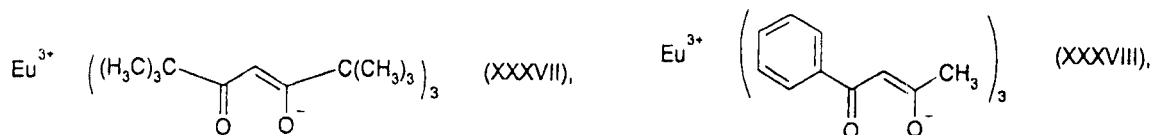
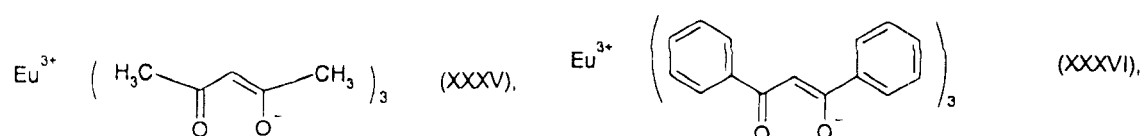
9. 根据权利要求 3 的方法, 其特征在于: 组分 (a) 为式 II 化合

物，其中 R_2 为氢。

10. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于：组分 (a) 为式 XIII-LII 的化合物







11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于: 组分 (b) 为水、一种或多种可与水混溶的有机溶剂或水和一种或多种可与水混溶的有机溶剂的混合物。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于: 可与水混溶的有机溶

剂为脂肪族醇、醚醇、二醇、脂肪族酮、羧酸酯、羧酸酰胺、脂肪族腈、脂肪族聚醚或脂肪族亚砷。

13. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于：可与水混溶的有机溶剂选自乙醇、2-丁氧基乙醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、2-丁酮、乙酸乙酯、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈、聚乙二醇二甲醚和二甲亚砷(DMSO)。

14. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：以组分(a) + (b)的总量计，制剂中含有 0.01-20.0%重的组分(a)，和 80.0-99.99%重的组分(b)。

15. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：该配方还有附加的(c)：一种或多种着色剂。

16. 一种制备发光塑料的方法，其特征在于：以聚合材料的重量计，在 0.01-10.0%重的根据权利要求 3 的式 II 或 III 化合物存在下挤出该塑料材料。

17. 根据权利要求 1 的方法制备的发光纺织纤维。

18. 根据权利要求 16 的方法制备的发光塑料。

19. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合纤维为纸张纤维或合成纤维。

20. 根据权利要求 1 的方法用于制备防-伪文件、卡、支票或钞票的用途。

将 UV-发光化合物结合至聚合物材料中的方法

本发明涉及制备 UV 发光聚合物材料的方法及其用途。

- 5 需要提供具有隐蔽效应的纺织品，该纺织品可作为安全标记，作为只有在 UV 照射下才可见的特殊效应物质或装饰。

因此，本发明的一个目的就是提供染色组合物，该组合物中包括肉眼看不见而暴露于 UV 下会强烈发光的物质，且该组合物可用于聚合材料的所有传统染色应用中，所述聚合材料包括诸如羊毛、丝、纤维素材料、天然和合成纤维的纺织品，且该组合物还可用于聚合材料的原浆染色（mass dyeing），用于原浆染色的聚合材料包括那些在纺织品和塑料应用中使用的物质。

本发明涉及制备发光聚合纤维的方法，其特征在于，用组合物处理该纤维，该组合物包括

- 15 (a) 一种或多种发光的镧系螯合物，该螯合物含有三个或四个具有至少一个 UV 吸收基团的有机阴离子配体，和

(b) 一种或多种溶剂。

优选，组分 (a) 为式 I 的化合物



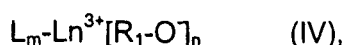
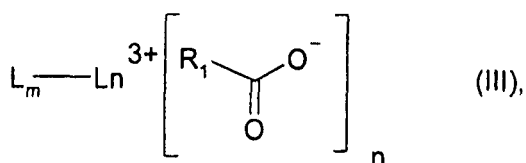
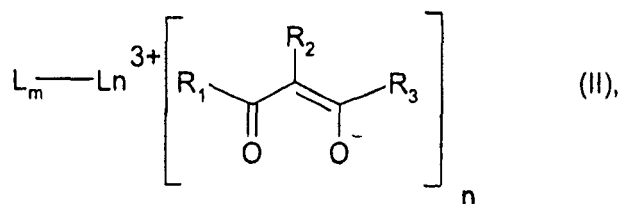
其中 Ln 代表镧系元素，

Ch⁻为含有至少一个 UV 吸收双键的带负电荷的配体，

n 表示 3 或 4，m 表示 0-4 的数，

- 25 若 n 为 3，则 m 表示 0-4 的数，且 L 为中性的单齿配体或含 N、O 或 S 的多齿配体，或者 n 为 4 时，m 表示 1，且 L 为单电荷的阳离子。

更优选，组分 (a) 为式 II、III 或 IV 的化合物



其中 Ln 代表镧系元素，

n 表示 3 或 4，m 表示 0-4 的数

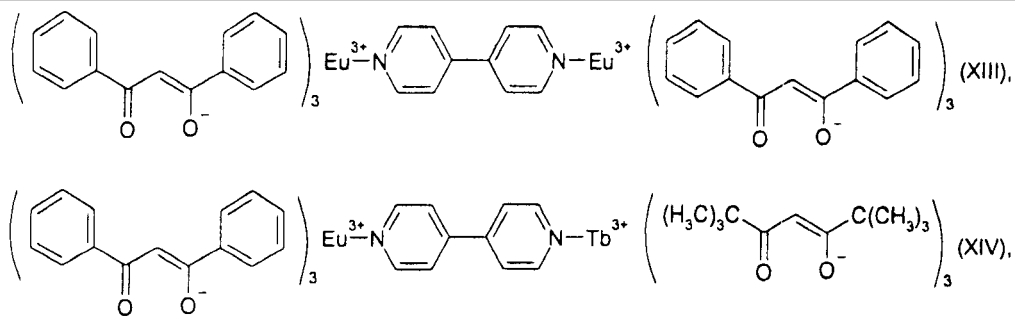
若 n 为 3，则 m 表示 0-4 的数，且 L 为中性的单齿配体或含氮、
5 氧或硫的多齿配体，或若 n 为 4，则 m 表示 1，且 L 为单电荷的阳离子，
R₂ 为氢或 C₁-C₆ 烷基，和

R₁ 和 R₃ 彼此各自独立为氢、C₁-C₆ 烷基、CF₃、C₅-C₂₄ 芳基或 C₄-
C₂₄ 杂芳基。

式 I、II、III 或 IV 的化合物可主要含有任意的中性单齿配体或含
10 氮、氧或硫的多齿配体，例如，未取代或取代的吡啶、吡嗪、哌啶、
喹啉、苯胺、二吡啶、菲咯啉、三吡啶、咪唑、苯并咪唑、联咪唑、
联苯并咪唑、嘧啶、二嘧啶、茶啶、烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、
亚烃基聚胺、二氧六环、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、膦-氧化物衍生物
15 啉及其取代衍生物，以及上述配体的所有相关的（多）N-氧化物衍生物。

特别优选的是式 I、II、III 或 IV 的化合物，其中 n 表示 3，且 L
为含氮的配体。

由于 L 可为多螯合配体，类似如 4,4'-二吡啶基，因此式 I、II、III
20 或 IV 的化合物包括多金属螯合物，例如，式 XIII 和 XIV 的化合物，
其含有两个通过下式的二齿配体相连的 M^{III}-(二酮)₃ 或 M^{III}-(羧化
物)₃ 单元：



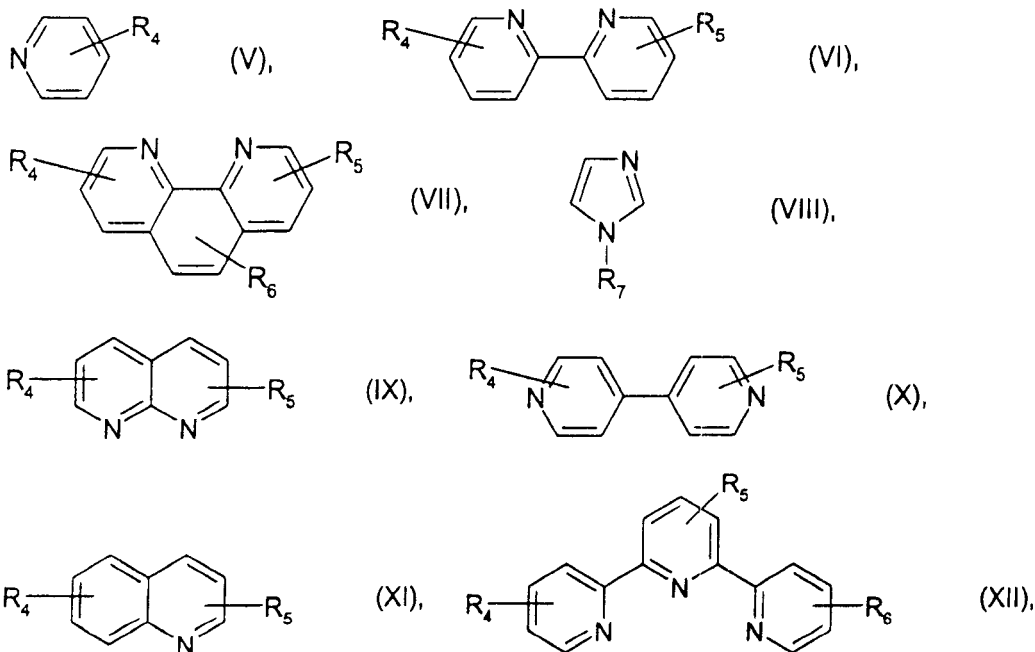
当 n 表示 4 时, 作为单电荷阳离子的 L 基本上可为任何金属阳离子 (如, Li^+ 、 K^+ 、 Na^+)、未取代或取代的铵 (如, NH_4^+ 、多烷基铵), 或上述的任何质子化或烷基化的单齿配体或多齿配体。

5 优选的正电荷配体为吡啶鎓、铵、烷基铵、二烷基铵, 以及尤其的三烷基铵。

特别优选三乙基铵。

特别优选的是式 I、II、III 或 IV 的化合物, 其中 L 为式 V-XII 的化合物

10



或式 $\text{H-N}^+(\text{R}_7)_3$ 的阳离子,

其中 R_4 、 R_5 和 R_6 彼此各自独立为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、氨基、二烷基氨基或环状氨基基团, 且 R_7 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基或乙烯基。

作为 R_1 - R_7 取代基的烷基基团可为直链或支链基团。可提及的例子

为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基和异己基。

作为 R_4 - R_6 取代基的烷氧基可为，例如，甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基或叔丁氧基。

- 5 C_5 - C_{24} 芳基基团的例子为苯基、甲苯基、2,4,6-三甲苯基、isityl、二苯基、萘基和蒽基。优选苯基。

杂芳基优选含有 4 或 5 个 C 原子和一个或两个选自 O、S 和 N 的杂原子。例子为吡咯基、呋喃基、苯硫基、噁唑基、噻唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基、嘌呤基或 chinolyl。

- 10 作为 R_4 - R_7 取代基的芳烷基可为，例如，苄基、2-苯基乙基、甲苯基甲基、2,4,6-三甲苯基甲基和 4-氯苯基甲基。

适当的二烷基氨基为，例如，二乙氨基、二异丙基氨基、二正丙基氨基、N-甲基-N-乙基氨基，且特别的是二甲基氨基或吡咯烷基。

适当的环状氨基为吡咯烷基和哌啶子基。

- 15 作为 R_4 - R_6 取代基的卤素原子优选为氟、氯或溴，但尤其优选氯。

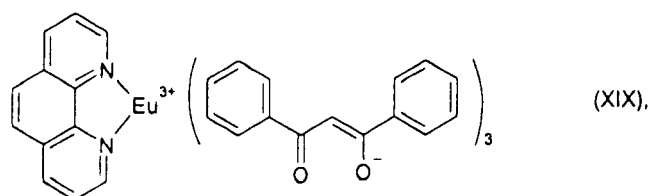
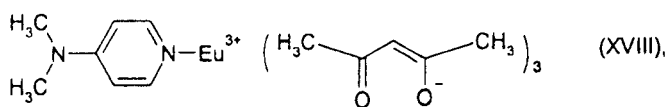
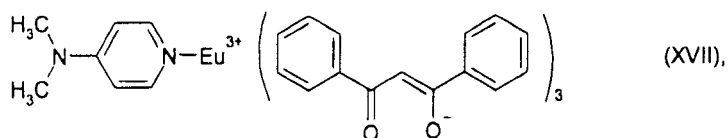
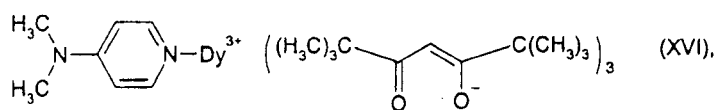
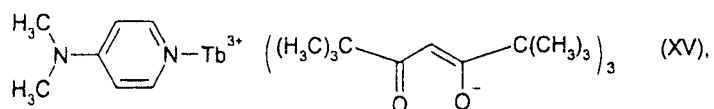
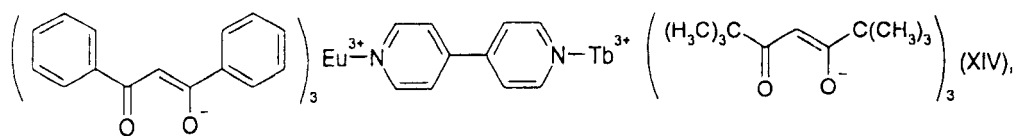
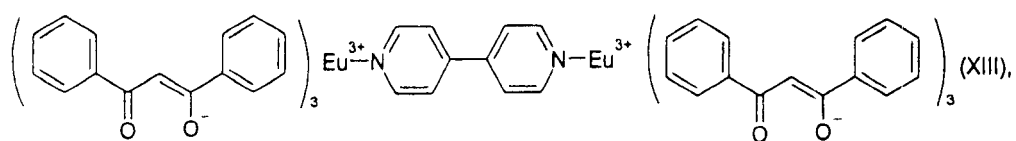
优选的本发明组合物含有作为组分 (a) 的式 II 化合物，其中 L 为式 V、VI、VII、VIII、IX、X、XI 或 XII 的化合物，其中 R_4 、 R_5 和 R_6 为氢、甲基、氨基、吡咯烷基或二甲基氨基，或 L 为式 $H-N^+(R_7)_3$ 的阳离子，其中 R_7 为 C_1 - C_6 烷基。

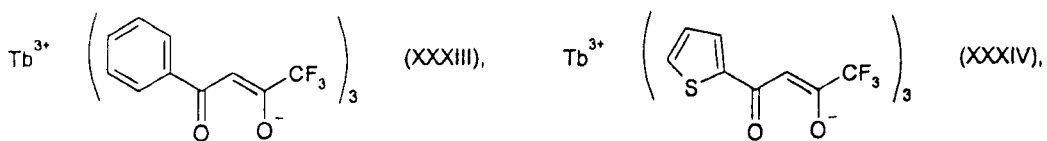
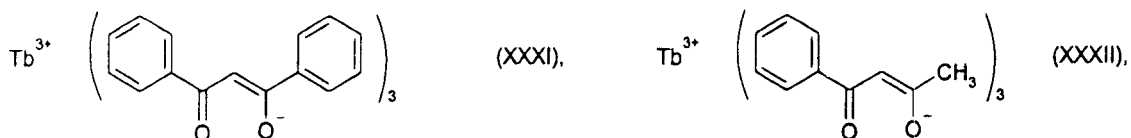
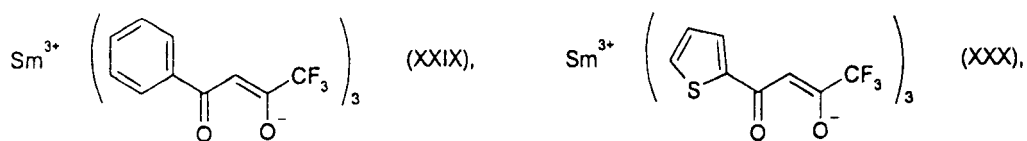
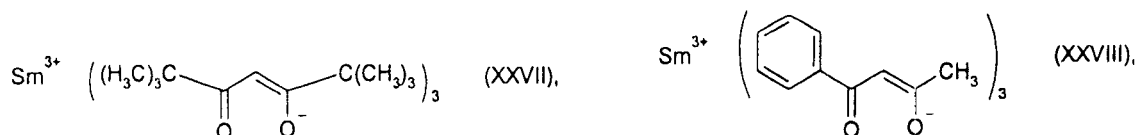
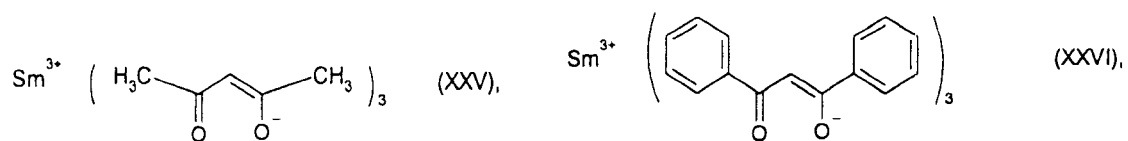
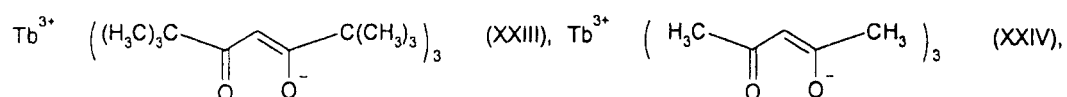
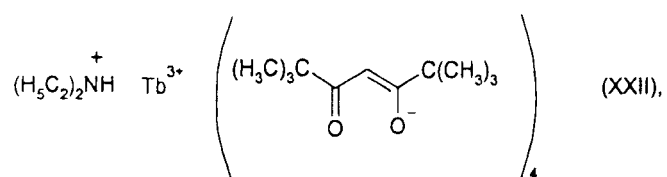
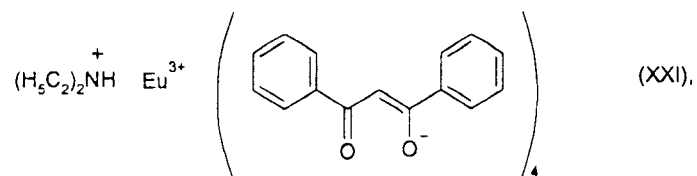
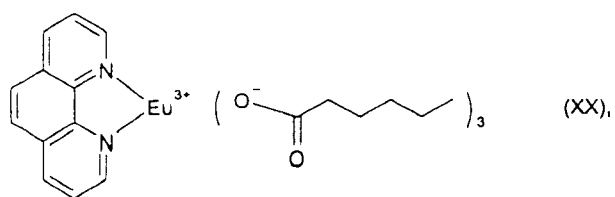
- 20 优选的组分 (a) 为式 I、II、III 或 IV 的化合物，其中 Ln 为 Eu、Tb、Dy、Sm 或 Nd。

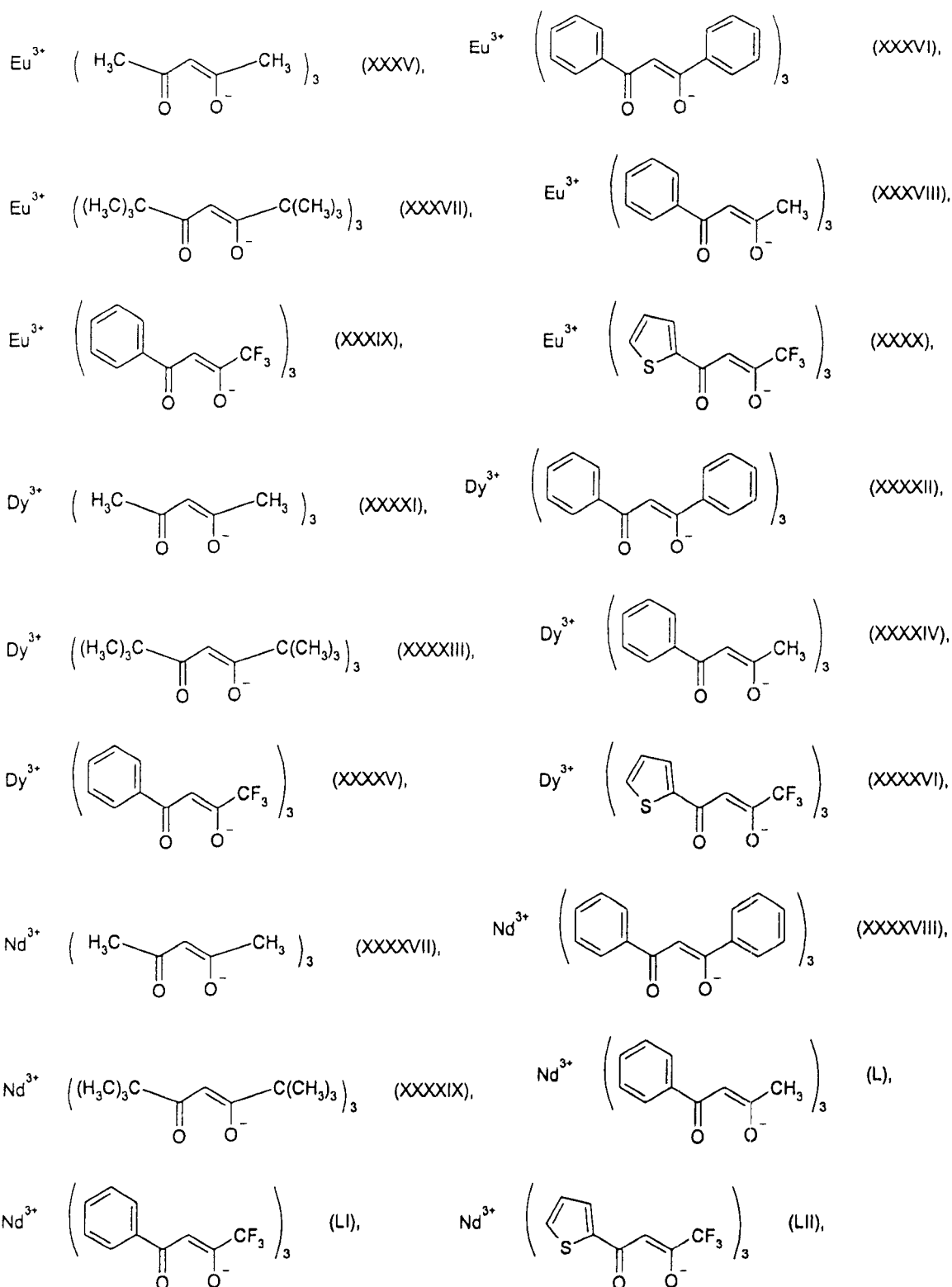
此外，式 II 和 III 的化合物是优选的，其中 R_1 和 R_3 为甲基、叔丁基、正戊基或苯基。

式 II 中的 R_2 优选为氢。

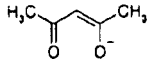
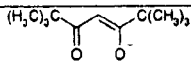
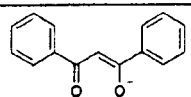
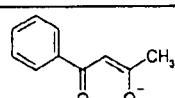
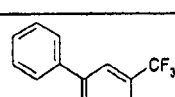
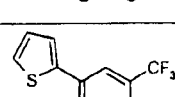
- 25 特别优选作为组分 (a) 的化合物是式 XIII-CVI 的化合物：







由上述 I 型优选结构衍生而来的 II 和 III 型结构的一些优选衍生物编在下列表格中:

L	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP	DMAP	Et ₃ NH ⁺	Et ₃ NH ⁺	Et ₃ NH ⁺	Et ₃ NH ⁺	Et ₃ NH ⁺
Ln	Tb	Eu	Sm	Dy	Nd	Tb	Eu	Sm	Dy	Nd
Ch ⁻										
	LIII	XVIII	LXII	LXVIII	LXXIII	LXXIX	LXXXIV	LXXXIX	LXXXXV	CI
	XV	LVIII	LXIII	XVI	LXXIV	XXII	LXXXV	LXXXX	LXXXXVI	CII
	LIV	XVII	LXIV	LXIX	LXXV	LXXX	XXI	LXXXXI	LXXXXVII	CIII
	LV	LIX	LXV	LXX	LXXVI	LXXXI	LXXXVI	LXXXXII	LXXXXVIII	CIV
	LVI	LX	LXVI	LXXI	LXXVII	LXXXII	LXXXVII	LXXXXIII	LXXXXIX	CV
	LVII	LXI	LXVII	LXXII	LXXVIII	LXXXIII	LXXXVIII	LXXXXIV	C	CVI

DMAP: 4-二甲基氨基吡啶

5 更合适的镧系螯合物可含有

•吡啶、氨基吡啶、吡咯烷基吡啶、甲基吡啶、甲氧基吡啶、吡啶-N-氧化物、二吡啶、菲咯啉、咪唑或任意的其它衍生的或类似的含氮、氧或硫的单-或多齿配体，用以代替 DMAP

10 吡啶鎓、铵、烷基铵、二烷基铵、三烷基铵、吡啶鎓或任何其它类似的含 N 的质子化物质，用以代替 Et₃NH⁺

对于某些应用，值得推荐的是使用不同镧系元素的组合，例如 Eu 和 Tb 的组合。这种混合物会提高隐蔽着色的安全程度、提高安全水平的精确性，并使编码可能性增多。

15 式 I、II、III 和 IV 的化合物为已知的，例如从 WO 96/20942 和 C.R. Hurt 等人的 Nature 212, 179-180 (1966) 中得知，或者可通过本领域已知的方法进行制备。例如，在适当条件下，可使诸如乙酰基丙酮、苯甲酰丙酮、二苯甲酰基甲烷、二叔戊酰甲烷、水杨酸、戊酸或己酸的配体与诸如镧系元素三氯化物的稀土金属卤化物进行反应，以制备稀土金属螯合物。再与单齿配体或含氮、氧或硫的多齿配体 L 反

应，从而制得式 I、II、III 和 IV 的稀土金属螯合化合物。

该发光的镧系螯合物可作为粉末、溶液或分散体来使用。

因此，组分 (b) 可为水、有机溶剂、两种或多种有机溶剂的混合物或水和一种或多种有机溶剂的混合物。

- 5 优选，组分 (b) 为水、一种或多种可与水混溶的有机溶剂或水和一种或多种可与水混溶的有机溶剂的混合物。

适当的有机溶剂包括醇、二醇、醚醇、亚砷、酰胺、胺、杂环溶剂、酮、醚、酯、腈类和脂肪族、脂环族和芳香族烃。

- 适当的有机溶剂的例子是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、
10 甘油、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇单乙醚、聚乙二醇二甲醚、乙氧基丁醇、2-丁氧基乙醇、二甲亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMA)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮、2-丁酮、二乙醚、二正丙基醚、四氢呋喃 (THF)、乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙腈、吡啶、正戊烷、正己烷、
15 环己烷、苯和甲苯。

可与水混溶的有机溶剂优选为脂肪族醇、醚醇、二醇、脂肪族酮、羧酸酯、羧酸酰胺、脂肪族腈、脂肪族聚醚或脂肪族亚砷。

- 特别优选的可与水混溶的有机溶剂为乙醇、2-丁氧基乙醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、2-丁酮、乙酸乙酯、四氢呋喃 (THF)、二甲基甲
20 酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMA)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、乙腈、聚乙二醇二甲醚和二甲亚砷 (DMSO)。

根据本发明的组合物除包括组分 (a) 和 (b) 外还可包括一种或多种着色剂。

- 适当的着色剂为公知的颜料和染料，还包括不同颜料和染料的混
25 合物。

在根据本发明的组合物中，组分 (a) 和 (b) 以及适当的 (c) 和/或另外的成分 (d) 的量可在很宽的范围内变化。

- 对于原浆染色过程，根据本发明的组合物包含组分 (a)。任选地，还可将另外的成分 (c) 和/或 (d) 与 (a) 一起加入，以使聚合材料在
30 具有 UV-发光性的同时还具有其它附加性质。

对于染色过程，以组分 (a) + (b) 的总量计，优选组合物含有 0.01-20.0%，更优选 0.05-10%，尤其是 0.1-5.0% 重的组分 (a)，和

80.0-99.99%，更优选 90.0-99.95%，尤其是 95.0-99.9%重的组分（b）。

组分（c）的量取决于基质类型以及具体的颜料或染料。以纤维的重量计，有利的着色剂量通常为 0.01%-15%重，尤其是 0.1%-10%重。

在本发明的组合物中可含有的另外成分（d）为，例如，任选的
5 光亮剂、杀生物剂、杀菌剂、杀真菌剂、杀虫剂和香料。

含有至少一种镧系螯合物的组合物可按照本领域普通技术人员已知的任何适当方法来制备。例如，组合物的组分可在适当的混合器或掺合器中进行合并或混合。

根据本发明的组合物适用于浸染人造的天然、人工，特别是合成
10 疏水材料，特别是纺织品材料。

同样地，由包括这种人造的天然聚合物或合成疏水纤维材料的混合织物组成的纺织品材料可用本发明的配方进行浸染。

有用的人造天然聚合物纺织品材料尤其是羊毛、棉花、丝、乙酸纤维素和三乙酸纤维素。

15 合成的疏水纺织品材料尤其是直链芳香族聚酯，例如，由对苯二甲酸和二醇，尤其是乙二醇形成的聚酯，或对苯二甲酸与 1,4-二（羟甲基）环己烷的缩合产物；聚碳酸酯，例如，由 α,α -二甲基-4,4'-二羟基二苯甲烷和光气形成的那些物质；或基于聚氯乙烯或聚酰胺的纤维。

根据已知的染色过程将本发明的制剂用于纺织品材料中。例如，
20 在 80-140℃，优选 120-135℃的温度下，在带有或不带有常用载体的常用阴离子或非离子分散剂存在下，从分散水溶液中尽染（exhaust dye）聚酯纤维。醋酸纤维素优选在 60-85℃下进行染色，而三醋酸纤维素在高达 115℃下进行染色。

所用的根据本发明的配方适用于采用热溶胶、尽染和连续方法进行染色，而且适用于印刷过程。优选尽染过程。液体比例取决于装置、
25 基质和编排形式。但是液体比例可在很宽的范围内选择，例如 4: 1-100: 1，但优选为 6: 1-25: 1。

所提及的纺织品可以不同加工形式存在，例如为纤维、纱或网状物，或为织物或成环针织纤维。

30 本发明的发光镧系螯合物同样适用于塑料的原浆染色。

因此，本发明还涉及一种制备发光塑料的方法，其特征在于，以塑料材料的量计，在 0.01-10.0%重的式 I、II、III 或 IV 化合物存在下

挤出该塑料材料。

适用于原浆染色的塑料包括，例如，可染色的、介电常数 ≥ 2.5 的高分子量有机材料（聚合物），尤其是聚酯、聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯（PS）、聚丙烯（PP）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚酰胺、
5 聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈（SAN）或丙烯腈/丁二烯/苯乙烯（ABS）。优选聚酯和聚酰胺。尤其优选的是可通过对苯二甲酸和二醇，尤其是乙二醇的缩聚反应获得的直链芳香族聚酯，或者是对苯二甲酸与1,4-二（羟甲基）环己烷的缩合产物，例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）或聚对苯二甲酸丁二酯（PBTP）；聚碳酸酯，例如由 α,α -二甲
10 基-4,4'-二羟基二苯甲烷和光气形成的聚碳酸酯；基于聚氯乙烯或聚酰胺的聚合物，例如，尼龙6或尼龙6.6、聚苯乙烯（PS）或聚丙烯（PP）。

更尤其优选的是基于直链芳香族聚酯的塑料，例如那些由对苯二甲酸与二醇，尤其是乙二醇形成的塑料，或对苯二甲酸与1,4-二（羟甲基）环己烷的缩合产物、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯（PP）
15 或聚苯乙烯（PS）。

可按照下面例子的方式对塑料进行染色：例如，使用辊式破碎机或混合或碾磨装置将根据组分（a）的发光镧系螯合物混入这些塑料基质中，从而使镧系螯合物溶解或精细分散在塑料中。然后以传统方式，
例如，压制、冲压、挤出、刷涂、旋涂、浇铸或注射模塑法加工该带
20 有混合染料的塑料，从而使染色的材料获得其最终形状。组分的混合还可在实际加工步骤之前直接进行，例如，通过连续将固体，如粉状的镧系螯合物，和颗粒或粉末状塑料，还有任选的诸如添加剂类的附加物质同时直接计量加入到挤出机的进口区域，并于加工之前在该区域进行混合。但是，通常优选将镧系螯合物预先混合到塑料中，因为
25 这样可获得更均匀的浸染基质。

本发明还涉及通过上述方法制备的发光纺织纤维和发光塑料。

本发明可以将无色或隐色标记结合到不同的无色、白色、浅色或深色基质中，而该标记可在UV照射下显示。

所要求保护的方法特别适用于制造可用作信托文件或其它材料的安全纤维或安全线。
30

将安全纤维加入到信托文件或其它材料中的目的是为了确保可进行识别、认可、防止伪造、仿制或造假。安全线是连续的薄膜线或带，

将其加入到信托文件中与使用安全纤维的目的相同。

措辞“信托文件”是指诸如钞票、支票、股票、票据、邮票、官方文件、身份证、护照、记录本、笔记、票、收据、报告、帐目本以及信用卡、债务卡、赊购卡或多功能卡的文件，和类似的需要很高的安全程度的文件。

安全纤维或安全线的制造可按照例如，美国专利 4,655,788、5,759,349 和 6,045,656、EP-A 185 396 和 EP-A 1 013 824 中描述的方法来完成。

镧系螯合物的混入可按照传统染色或印刷方法来进行。

用于所述方法中的适合的纤维可来源于羊毛或植物纸浆、纤维素纸浆、棉花、亚麻或合成纤维。

优选使用纸张纤维或合成纤维。

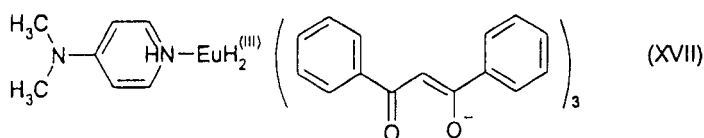
在特别优选的实施方案中，将根据权利要求 1 的方法用于制备防伪文件、卡、支票或钞票。

根据本发明的组合物与现有技术中类似的组合物不同，其具有优异的发光量子产额、长期的发光性和很高的发光强度。

用下列实施例来说明本发明。

油墨组合物 A:

化合物 XVII 在 1,2-丙二醇中的浓缩物

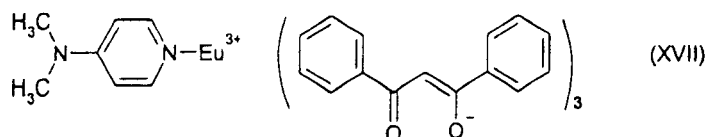


将 1g 化合物 VIII 溶解在 99g 1,2-丙二醇中，并在 100℃ 下加热 1 小时。过滤后（净化）冷却该澄清的黄色溶液，以提供稳定的油墨组合物 A，其在 UV 光线显示下显示出强烈的红光。还可将该浓缩物用在溶剂-基或水-基的传统或高科技（喷墨）印刷制剂中，以用于纸张、纺织品、皮革、羊毛、塑料或其它适合的基质。

实施例 1:

35℃ 下，在交替循环染色装置（Callebault de Blicquy）（3 分钟周期）中，按 1-10 的液体比浸染纤维素线轴（0.75kg 棉线，40 特）20 分

钟。该液体是指含在 2-丁氧基乙醇中含有 4.5% 的式 XVII 化合物



处理后，离心并空气干燥该线轴，在 UV 光线下观察到了强烈的橘红色荧光。

实施例 2:

25℃下，在与实施例 1 相同的液体中以及相同的液体与纺织品材料的比例下，浸染丝线（10g）10-60 分钟。处理后，离心并空气干燥该丝线，其在 UV 光线下显示出强烈的橘红色荧光。

实施例 3:

25℃下，在与实施例 1 相同的液体中以及相同的液体与纺织品材料的比例下，浸染含有若干种不同的合成、人工、天然（植物和动物）纤维的拼凑纤维（20g）10-60 分钟。处理后，离心并空气干燥该拼凑纤维，大部分纤维在 UV 光线下显示出强烈的橘红色荧光。

使用其它在 UV 照射下显示出其它发射波长的镧系络合物（如，铽、镝、钐、铒），按照类似方法获得了等效的结果。

实施例 4:

聚酯（PES）丝的高温染色（HTD）（135℃，60 分钟）

将 PES 丝（10g）引入到 250mL 密封防漏的容器中，该容器中含有 200mL 染浴（即，浴比为 1-20）。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物：

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5% 式 XVII 的镧系络合物的溶剂-基溶液（5-30mL）

- o pH = 4.5 的水溶液（195-170mL），其含有

- 0.6g/l Univadin DP（Ciba 专业化学药品）
- 2.5g/l Cibatex AB 45（Ciba 专业化学药品）
- 0.4g/l 碳酸氢钠

将该容器置于旋转的高温染色高压釜中，起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃，并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃，之后从容器中取出丝线，用温水（35

℃)漂洗5分钟,旋转干燥,最后用热空气(90-105℃)进行干燥。处理后的 PES 丝在 365nm 的照射下显示出强烈的橘红色荧光。

实施例 5:

天鹅绒 PES 纤维的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

- 5 将天鹅绒 PES 纤维 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5% 式 XVII 的铜系络合物的溶剂-基溶液 (5-30mL)
- 10 o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
 - 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
 - 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
 - 0.4g/l 碳酸氢钠

- 15 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水 (35℃) 漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气 (90-105℃) 进行干燥。处理后的 PES 丝在 365nm 的照射下显示出强烈的橘红色荧光。

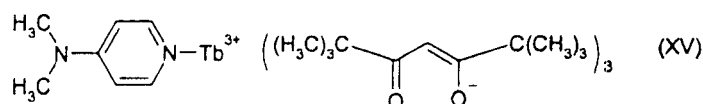
实施例 6:

- 20 天鹅绒 PES 纤维的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

将白色天鹅绒 PES 纤维 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5% 的下式铜系络合物 XV 的溶剂-基溶液 (5-30mL)
- 25



- o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
- 30 • 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)

- 0.4g/l 碳酸氢钠

将该容器置于旋转的高温染色高压釜中，起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃，并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃，之后从容器中取出丝线，用温水（35℃）漂洗 5 分钟，旋转干燥，最后用热空气（90-105℃）进行干燥。处理后的天鹅绒 PES 纤维为白色，在 254nm 的照射下显示出强烈的绿色荧光。

实施例 7:

聚酰胺（PA）针织品的高温染色（HTD）（135℃，60 分钟）

10 将 PA 针织品（10g）引入到 250mL 密封防漏的容器中，该容器中含有 200mL 染浴（即，浴比为 1-20）。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物：

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的铜系络合物 XVII 的溶剂-基溶液（5-30mL）

15 o pH = 4.5 的水溶液（195-170mL），其含有

- 0.6g/l Univadin DP（Ciba 专业化学药品）
- 2.5g/l Cibatex AB 45（Ciba 专业化学药品）
- 0.4g/l 碳酸氢钠

20 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中，起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃，并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃，之后从容器中取出丝线，用温水（35℃）漂洗 5 分钟，旋转干燥，最后用热空气（90-105℃）进行干燥。处理后的 PA 针织品在 365nm 的照射下显示出强烈的橘红色荧光。

实施例 8:

25 PA 针织品的高温染色（HTD）（135℃，60 分钟）

将白色 PA 针织品（10g）引入到 250mL 密封防漏的容器中，该容器中含有 200mL 染浴（即，浴比为 1-20）。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物：

30 o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的铜系络合物 XV 的溶剂-基溶液（5-30mL）

- o pH = 4.5 的水溶液（195-170mL），其含有

- 0.6g/l Univadin DP（Ciba 专业化学药品）

- 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
- 0.4g/l 碳酸氢钠

5 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水(35℃)漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气(90-105℃)进行干燥。处理后的 PA 针织品为白色, 在 254nm 的照射下显示出绿色荧光。

实施例 9:

透明无色的 PA 丝的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

10 将透明无色的 PA 丝 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的铜系络合物 XVII 的溶剂-基溶液 (5-30mL)

15 o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有

- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
- 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
- 0.4g/l 碳酸氢钠

20 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水(35℃)漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气(90-105℃)进行干燥。处理后的透明 PES 丝在 365nm 的照射下显示出强烈的橘红色荧光。

实施例 10:

25 通过原浆染色过程将 XVII 结合至聚酰胺 (PA) 中

260℃下, 在 2%的铜系络合物 XII 存在下, 用 2 分钟时间挤出 Ultramid B3K, 其在 365nm 照射下产生橘红色荧光。

实施例 11:

通过原浆染色过程将 XVII 结合至聚苯乙烯 (PS) 中

30 300℃下, 在 2%的铜系络合物 XVII 存在下, 用 5 分钟时间挤出聚苯乙烯 H165, 其在 365nm 照射下产生橘红色荧光。

实施例 12:

通过原浆染色过程将 XVII 结合至聚丙烯 (PP) 中

将聚丙烯颗粒 (200g) 和化合物 XVII (2g) 的均匀混合物引入到 3mm 电缆挤出机的熔化室 (200℃) 中。在水浴中冷却后, 再将所得的刚性电缆切割成颗粒, 然后再将其引入到丝挤出机的熔化室 (230℃) 中。所得的透明多纤维聚丙烯细丝 (8 分特) 在 365nm 下经激发显示出强烈的橘红色荧光。

实施例 13:

通过原浆染色过程将 XVII 结合至聚丙烯 (PP) 中

同时使用二氧化钛和化合物 XVII 则得到了类似的过程和由此产生的荧光性质。

实施例 14:

通过原浆染色过程将 XVII 结合至聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA) 中

260℃下, 在 2%的镧系络合物 XVII 存在下, 用 5 分钟时间挤出 Plexiglas 6N, 其在 365nm 照射下产生橘红色荧光。

实施例 15:

通过原浆染色过程将 XVII 结合至丙烯腈/丁二烯/苯乙烯-共聚物 (ABS) 中

220℃下, 在 2%的镧系络合物 XVII 存在下, 用 5 分钟时间挤出 Terluran 877M, 其在 365nm 照射下产生橘红色荧光。

实施例 16:

有色 PES 细丝的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

将蓝绿色 PES 细丝 (10g) -之前用 Irgalite Blue GLGP (C.I.蓝颜料 15: 3)、二氧化钛 (C.I.白颜料 6) 和碳黑 (C.I.黑颜料 7) 混合物进行原浆染色-引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的镧系络合物 XV 的溶剂-基溶液 (5-30mL)
- o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
 - 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
 - 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)

- 0.4g/l 碳酸氢钠

将该容器置于旋转的高温染色高压釜中，起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃，并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃，之后从容器中取出丝线，用温水（35℃）漂洗 5 分钟，旋转干燥，最后用热空气（90-105℃）进行干燥。这样处理后的蓝绿色 PES 细丝为蓝绿色，其在 254nm 照射下显示出强烈的绿色荧光，而在 365nm 照射下无荧光。

实施例 17:

有色 PES 细丝的高温染色（HTD）（135℃，60 分钟）

10 将黑色 PES 细丝（10g）-之前用含有二氧化钛（C.I.白颜料 6）和碳黑（C.I.黑颜料 7）的颜料混合物进行原浆染色-引入到 250mL 密封防漏的容器中，该容器中含有 200mL 染浴（即，浴比为 1-20）。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物：

15 ○ 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的镧系络合物 XV 的溶剂-基溶液（5-30mL）

○ pH = 4.5 的水溶液（195-170mL），其含有

- 0.6g/l Univadin DP（Ciba 专业化学药品）
- 2.5g/l Cibatex AB 45（Ciba 专业化学药品）
- 0.4g/l 碳酸氢钠

20 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中，起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃，并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃，之后从容器中取出丝线，用温水（35℃）漂洗 5 分钟，旋转干燥，最后用热空气（90-105℃）进行干燥。这样处理后的黑色 PES 细丝为黑色，其在 254nm 照射下显示出强烈的绿色荧光，而在 365nm 照射下无荧光。

实施例 18:

有色 PES 细丝的高温染色（HTD）（135℃，60 分钟）

30 将黄色 PES 细丝（10g）-之前用 Filester Yellow RNB（C.I.黄色颜料 147）进行原浆染色-引入到 250mL 密封防漏的容器中，该容器中含有 200mL 染浴（即，浴比为 1-20）。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物：

○ 溶解在 NMP 中的、含有 3-5%的镧系络合物 XV 的溶剂-基溶

液 (5-30mL)

- o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
- 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
- 0.4g/l 碳酸氢钠

将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水 (35℃) 漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气 (90-105℃) 进行干燥。这样处理后的黄色 PES 细丝为黄绿色, 其在 254nm 照射下显示出强烈的黄绿色荧光, 而在 365nm 照射下无荧光。

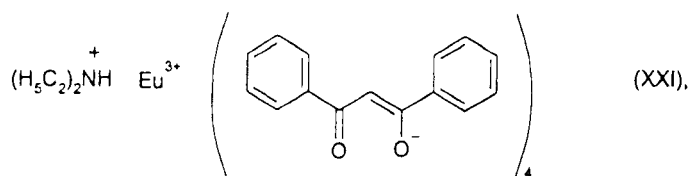
实施例 19:

PES 丝的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

将 PES 丝 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

- o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5% 的下式镧系络合物的溶剂-基溶液 (5-30mL)



- o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
- 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
- 0.4g/l 碳酸氢钠

将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水 (35℃) 漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气 (90-105℃) 进行干燥。这样处理后的 PES 丝在 365nm 照射下显示出强烈的橘红色荧光。

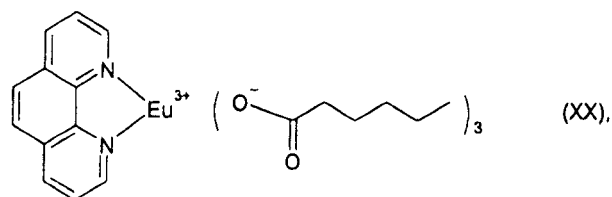
实施例 20:

PES 丝的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

将白色 PES 丝 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

5 将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

o 含有 2% 下式镧系络合物的 NMP 悬浮液 (5-30mL)



o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有

- 10
- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
 - 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
 - 0.4g/l 碳酸氢钠

15 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水 (35℃) 漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气 (90-105℃) 进行干燥。这样处理后的白色 PES 丝为白色, 其在 254nm 照射下显示出粉红色荧光, 而在 365nm 照射下无荧光。

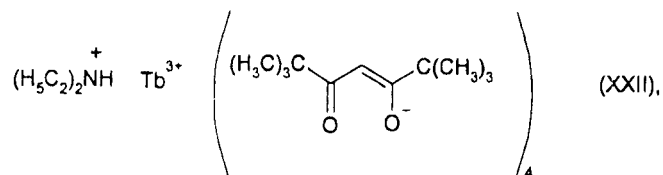
实施例 21:

20 PES 丝的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

将白色 PES 丝 (10g) 引入到 250mL 密封防漏的容器中, 该容器中含有 200mL 染浴 (即, 浴比为 1-20)。

将该染浴制成下列两种溶液的混合物:

25 o 溶解在 NMP 中的、含有 3-5% 的下式镧系络合物的溶剂-基溶液 (5-30mL)



- o pH = 4.5 的水溶液 (195-170mL), 其含有
- 0.6g/l Univadin DP (Ciba 专业化学药品)
- 2.5g/l Cibatex AB 45 (Ciba 专业化学药品)
- 0.4g/l 碳酸氢钠

- 5 将该容器置于旋转的高温染色高压釜中, 起始浴温为 70℃。然后用 30 分钟时间将温度升高至 135℃, 并再保持稳定 1 小时。最后用 15 分钟时间将处理温度降低至 40℃, 之后从容器中取出丝线, 用温水 (35℃) 漂洗 5 分钟, 旋转干燥, 最后用热空气 (90-105℃) 进行干燥。这样处理后的白色 PES 丝为白色, 其在 254nm 照射下显示出绿色荧光,
- 10 而在 365nm 照射下无荧光。

实施例 22:

PES 的高温染色 (HTD) (135℃, 60 分钟)

不使用 NMP, 采用与制备分散染料相似的方法, 并用所用的 UV 荧光镧系螯合物代替该分散染料来实现上述所有的高温染色试验。

- 15 实施例 23:

使用含有一种或多种 UV 荧光性镧系螯合物的转印制剂来进行 UV 荧光性镧系螯合物的转印。按照与制备传统转印制剂相似的方法, 使用一种或多种镧系螯合物代替分散染料, 或者除使用分散染料外还使用一种或多种镧系螯合物来制备这些制剂。

- 20 实施例 24:

多组分安全丝的制备

- 将聚合物混合物 (如, 共聚的聚酰胺 Akulon®, 由 Akzoplastiks 提供) 分配至三个挤出机中, 并使颗粒熔化。作为丝的外部组分的各熔融物分别与 3%重的式 (XVII) 化合物按某种方式混合, 以使其均匀
- 25 溶解在聚酰胺熔融物中。挤出多组分丝后, 得到了安全丝, 其边缘带在 UV 光线下发出荧光, 而其中心带不显示任何荧光。将镧系螯合物和一种或多种染料或颜料共挤出则得到有色丝, 其在 UV 光线下同样具有荧光。

实施例 25:

多组分安全丝的制备

- 30 如实施例 24 所述, 挤出聚酰胺熔融物以制备安全丝, 该熔融物含有 3%重的 1: 1 的式 (XVII) 与式 (XV) 混合物。在不同波长的 UV 光线照射下观察到了红和/或绿色荧光。

专利名称(译)	将UV - 发光化合物结合至聚合物材料中的方法		
公开(公告)号	CN1708571A	公开(公告)日	2005-12-14
申请号	CN200380102541.5	申请日	2003-10-21
[标]申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
[标]发明人	V哈尔 古勒 S科勒 L尼埃菲尔		
发明人	V·哈尔 - 古勒 S·科勒 L·尼埃菲尔		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	刘维升 王景朝		
优先权	2002405931 2002-10-30 EP 2003405448 2003-06-20 EP		
其他公开文献	CN100362078C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种制备发光纺织纤维的方法，其特征在于用组合物处理该纤维，该组合物包括(a)一种或多种发光的镧系螯合物，该螯合物含有三个或四个具有至少一个UV吸收基团的有机阴离子配体，和(b)一种或多种溶剂。

