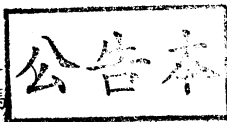


I291981

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93123192

※ 申請日期：93.8.3

※IPC 分類：

G09B49/16

一、發明名稱：(中文/英文)

氟化染料或著色劑及彼等的用途

FLUORINATED DYES OR COLORANTS AND THEIR USES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

希畢克斯幻像有限公司 / SIPIX IMAGING, INC.

代表人：(中文/英文)

梁榮昌 / LIANG, RONG-CHANG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州 95035 密比塔斯蒙他古街 1075 號

1075 Montague Expressway, Milpitas, California 95035, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 楊進 / YANG, JIN

2. 方凱加 / FENG, KAI-CHIA

3. 李英熙 / LI, YING-SYI

4. 臧宏玫 / ZANG, HONGMEI

5. 王紅 / WANG, HONG

6. 周建宏 / CHOU, CHIEN-HUNG

7. 梁榮昌 / LIANG, RONG-CHANG

國 籍：(中文/英文)

1. 中國大陸 / CHINA
2. 中華民國 / R.O.C.
3. 美國 / U.S.A.
4. 中國大陸 / CHINA
5. 中國大陸 / CHINA
6. 中華民國 / R.O.C.
7. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.美國；2003.08.08；60/493,703

2.美國；2003.09.10；60/501,921

3.美國；2004.07.29；10/903,923

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案

本申請案依據 35 USC 119(e)宣稱於 2003 年八月 8 日申請之 US 臨時申請案 60/493,703 號和於 2003 年九月 10 日申請之 US 臨時申請案 60/501,921 號具有優先權。兩優先申請案的全部內容均以參考方式納入本文中。

背景

1. 本發明領域

本發明係有關於新穎之氟化染料或著色劑，其在鹵化(尤其為氟化)之溶劑中具有高溶解度和低黏度。本發明染料或著色劑顯示出可改良電泳顯示器的效率。

【先前技術】

2. 相關前案的簡短敘述

電泳顯示器 (EPD) 是一種以電泳現象為主的非發射性裝置，該電泳現象可影響帶電顏料粒子在溶劑(較佳為有色介電溶劑)中的遷移。此類型顯示器係於 1969 首次提出。一個 EPD 典型地包含一對相對地、空間分隔之板狀電極，於其中並具有特定預設距離之間隔物。由觀看側視之，至少其中一個電極為透明。對於被動式的 EPD，有必要使用分別在頂部(觀看側)和底部板面上的橫向和縱向電極來驅動顯示器。相對地，在底部板面上的薄膜電晶體 (TFT) 陣列以及在頂部觀測基板上的一般性未圖案化透明導體板面則

使用於主動式 EPD。

由介電溶劑與分散於其間的帶電顏料粒子所組成之電泳分散液則被包圍在兩個板之間。當在兩個電極之間施加一個電壓差時，則顏料粒子受到與顏料粒子相反極性的板面吸引而遷移。因此，在透明板面上由板面的選擇性帶電而決定之顏色顯示可為溶劑的顏色或顏料粒子的顏色。板面極性的轉換將會造成粒子向後遷移至相對的板面，藉此使顏色轉換。由於在透明板面上的中等顏料密度，可藉由一定範圍之電壓或脈衝時間的控制板面電荷而得到中等色彩密度(或灰階色調)。

具有不同像素或盒結構的 EPD 早已揭示，例如分區式 EPD[M.A. Hopper 和 V. Novotny, IEEE Trans. Electr. Dev., ED 26 卷, 8 號, 第 1148-1152 頁 (1979)], 微囊化 EPD(US 專利號 5,961,804 和 5,930,026, 及於 2003 年一月 30 日申請、序號 60/443,893 及於 2004 年一月 27 日申請、序號 10/766,757 之 US 申請案), 及如揭示於 M.A. Mossman 等人, SID 01 文摘 1054 頁 (2001); SID IDRC 記錄 311 頁 (2001); 和 SID'02 文摘 522 頁 (2002)。

一種改良的 EPD 技術最近揭示於共同申請案，於 2000 年三月 3 日申請之 US 序號 09/518,488(WO 01/67170)，於 2000 年六月 28 日申請之 US 序號 09/606,654(WO 02/01281) 和於 2001 年二月 15 日申請之 US 序號 09/784,972(WO 02/02/65215)。此種改良的 EPD 包含分離的盒，其係由微杯形成且裝填有分散於介電溶劑內的帶電粒子。為了要限

制並且隔離在盒內的電泳分散液，已裝填的盒子是以聚合性密封層於頂端密封，該聚合性密封層較佳由一種組成物形成且該組成物包含選自於熱塑性塑膠、熱塑性彈性體、熱固性塑膠及其等前驅物所組成族群。

其他類型之顯示器，亦即磁泳顯示器(MPDs)以及電磁泳顯示器(EMPD)，已揭示於共同申請案：於 2002 年三月 21 日申請之 US 序號 60/367,325，2003 年三月 20 日申請之 US 序號 10/394,488，2002 年四月 23 日申請之 US 序號 60/375,299，和 2003 年四月 22 日申請之 US 序號 10/421,217。該磁泳顯示器通常包含夾於兩個基板間並裝填有磁泳分散液的顯示盒，其中顏料粒子具有磁性但未帶電。該顯示器是以磁場驅動。至少在觀看側的基板層是透明的。在電磁泳顯示器中，夾在兩個基板間之顯示盒裝填有電磁泳分散液，其中顏料粒子同時具有磁性且帶電。其中一個基板層，較佳為在非觀看側者，則塗覆有一種是面向已裝填顯示盒的導體層。此顯示器則藉由組合的電場和磁場驅動。在觀看側的基質層為透明。

對於所有類型的顯示器，於顯示盒內所包含的分散液，無疑是該裝置最具決定性的元件之一。此分散液，如同於前文中所述地常是由分散在彩色介電溶劑或溶劑混合物中的顏料粒子所組成。此分散液的組成可絕大程度地決定裝置之使用壽命、對比值，轉換率，反應波形，極限性質(threshold characteristics)和雙穩態。在理想的分散液中，分散的顏料粒子保持分開的而且在所有的操作條件下並不

積聚或絮凝。此外，在分散液中的所有成分必須是具有化學及電化學上穩定，及不僅是相互之間相容，亦與存在於顯示器中之其他材料，例如電極和密封及基板材料相容。

分散介質可藉由在介電溶劑或溶劑混合物中的染料或著色劑的溶解或分散而染色。

高比重的鹵化溶劑已廣泛地使用於 EPD 應用中，特別是在和使用無機顏料，例如 TiO_2 ，作為帶電之增白或染色粒子有關之應用中。高比重的鹵化溶劑極有用於降低顏料粒子在溶劑中的沈澱率。氟化溶劑為所有中最佳者，因為其為化學穩定且具環保性。

然而，大部份的染料或顏料並不溶解於氟化溶劑中，尤其是具有高沸點的全氟化溶劑。例如酞菁由於其高消光係數和化學穩定性而成為高度理想的著色劑；但是它們通常不溶解在大多數的溶劑中，特別是不溶解於氟化溶劑中。使用有機基團如烷基或氟化烷基在環上進行取代時可改良在有機溶劑(特別是氟化溶劑)中的溶解度。然而，該溶解度並不足夠地高且高度地具有溫度依存性。結果，經此類型染料染色的 EPD 典型地顯現出不良的貯存期限穩定性和狹窄的操作溫度範圍。

某些可溶的全氟化酞菁銅染料已揭示於 US 專利號 3,281,426(1966)。製備這些染料的方法包括在從 200°C 至 350°C 的溫度範圍內加熱芳香族起始化合物與全氟烷基碘的混合物。由於壓力的升高，該反應是在壓熱器或壓力安瓿中進行。此合成需用到複雜的反應條件(例如高的壓力和

溫度)以及長的反應時間，但只得到低產率。其他的酞菁衍生物(US 專利號 6,043,355 和 5,932,721)在各種不同的有機溶劑或甚至水中均可顯示出改良的溶解度，但並不包括高度氟化之溶劑。

一系列的氟化矽(IV)酞菁和和 蔡菁(naphthalocyanine)染料已揭示於美國專利申請案如於 2002 年五月 17 日申請、序列號 60/381,263，2003 年五月 15 日申請、序列號 10/439,428。然而此等氟化之 Si 酞菁和 蔡菁染料在全氟化溶劑，例如 HT-200，的溶解度仍是極低且含有此類型染料的最終電泳分散液具有相當高的黏度。

於本申請案中所引用之每件文獻全部內容均以參考方式全併於本案內。

【發明內容】

發明簡述

本發明係有關於一種新穎的氟化染料或著色劑。此等染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%，但其條件為在金屬酞菁或 蔡菁染料或甕染料的情況下，氟的來源並非僅為全氟烷基。

本發明的第一個標的為氟化酞菁和 蔡菁染料或著色劑族群。

本發明的第二個標的為氟化 蔥醌染料或著色劑族群。

本發明的第三個標的為氟化 芘染料或著色劑族群。

本發明的第四個標的為氟化喹吡啶酮染料或著色劑族群。

本發明的第五個標的為氟化二酮吡咯並吡咯(DPP)染料或著色劑族群。

本發明的第六個標的為氟化卟啉染料或著色劑族群。

本發明的第七個標的為氟化萘二甲醯亞胺染料或著色劑。

本發明之染料和著色劑可高度地溶解於氟化溶劑。它們在氟化溶劑中的溶解度可高於約 0.1 克/毫升，較佳為約 0.2 克/毫升且最佳為約 0.25 克/毫升。此等氟化溶劑可能包含至少約 50 重量%的氟，較佳為至少約 55 重量%的氟，及更佳為至少約 60 重量%的氟。這些氟化溶劑的例子非限制性地包括：全氟化溶劑，例如全氟烷類或全氟環烷類(如全氟十氫)，全氟芳基烷類(如全氟甲苯或全氟二甲苯)，全氟三級胺類，全氟聚醚類如購自 Solvay Solexis 者，及購自 Solvay Solexis 之全氟聚醚(HT 系列)和氫化氟聚醚(ZT 系列)，FC-43(二十七氟第三丁基胺)，FC-70(全氟三正戊基胺)，購自 3M 公司(聖保羅，MN)之 PF-5060 或 PF-5060DL(全氟己烷)，購自 TCI 美國(波特蘭，奧勒岡州)的低分子量(較佳為低於 50,000，更佳為低於 20,000)之聚合物或低聚物如聚(全氟氧化丙烯)，聚(氟三氟乙烯)如購自鹵烴產品公司(River Edge，NJ)之鹵烴油類及購自 Daikin 工業的 Demnum 潤滑油。特別有用者為全氟聚醚和氫化氟聚醚如 HT-170，HT-200，HT-230，ZT-180 (Solvay Solexis)

和三氟(三氟甲基)-環氧乙烷均聚合物如 K6 和 K-7 流體(杜邦)。

這些染料或著色劑在鹵化，特別為全氟化，之介電溶劑中不僅顯現出高溶解度及分散性，尤其在低溫時顯示出改良的溫度範圍和轉換效率。

【實施方式】

本發明詳述

定義：

『烷基』一詞係為線性、分枝或環狀烴鏈。除非特別指出，否則於本發明內文中『烷基』具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個碳原子。『烷基』的例子可包括甲基，乙基，環己基，辛基，正-癸基及相似者並可選擇性地不飽和化，例如乙烯基，3-己烯基或相似者。

『雜烷基』一詞係為一或多個碳原子經雜原子如 O，S 或 NR*(其中 R*為氫或 1-12 個碳原子之烷基)取代之烷基。

『芳基』一詞係為源自於具有 6 至 18 個碳原子之芳香環的有機基，其非限制性地包括苯基，聯苯基，萘基，蔥基和相似者。

『雜芳基』一詞係為芳香族環的一或多個碳原子經雜原子如 O，S 或 NR*(其中 R*為氫或 1-12 個碳原子之烷基)取代之芳基。『雜芳基』的例子可非限制性地包括噻吩基，呋喃基，吡咯基，吡啶基或相似者。

於本發明內文中，『烷基』，『雜烷基』，『芳基』

或『雜芳基』可包括選擇性經金屬，如 B、Si、Se、Cu、Ca、Zn、Mg、Ti、Co 或 Zr，取代之烷基，雜烷基，芳基或雜芳基。

除非特別指出，否則『烷基』，『雜烷基』，『芳基』或『雜芳基』一詞亦可包括選擇性經一或多個下述取代之烷基、雜烷基、芳基或雜芳基： $-\text{NO}_2$ ， $\text{NC}-$ ， $\text{HO}(\text{O})\text{C}-$ ， $\text{R}^{**}\text{O}-$ ， $\text{R}^{**}\text{HN}-$ ， $\text{R}^{**}_2\text{N}-$ ， $\text{R}^{**}\text{S}-$ ， $\text{R}^{**}\text{CO}-$ ， $\text{R}^{**}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ， $\text{R}^{**}\text{O}(\text{O})\text{C}-$ ， $\text{R}^{**}\text{NHC}(\text{O})-$ ， $\text{R}^{**}_2\text{NC}(\text{O})-$ ， $\text{R}^{**}\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ， $\text{R}^{**}\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}\text{C}(\text{S})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}\text{NHC}(\text{S})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}\text{SC}(\text{O})\text{NH}-$ ， $\text{R}^{**}=\text{N}-$ ， $\text{R}^{**}\text{NHC}(\text{O})\text{S}-$ 及相似者(其中 R^{**} 為氫，烷基或芳基)。

每個『烷基』，『雜烷基』，『芳基』或『雜芳基』較佳為未經取代或經未經取代之烷基或芳基取代，更佳為每個『烷基』，『雜烷基』，『芳基』或『雜芳基』為未經取代。

『烷氧基』和『芳氧基』係分別為烷基-O-和芳基-O-部份。

『伸烷基』係為源自烷基部份且由兩個碳原子的每一個，較佳為兩端的碳原子，移除氫原子的二價基。

『伸芳基』係為源自芳基部份且由兩個環碳原子的每一個移除氫原子的二價基。

『伸烷基』和『伸芳基』可選擇性地經一或多個氟化之烷基或芳基或於上文中列於『烷基』或『芳基』一詞中之取代基取代。較佳者為『伸烷基』或『伸芳基』為未經

取代或經未經取代之烷基或芳基或氟化之烷基或芳基取代。

『鹵化』或『氟化』係一些或所有之氫原子分別經氫或氟原子取代之部份。

於本發明內文中『二價金屬』一詞可為 Cu^{++} ， Zn^{++} ， Ni^{++} ， Co^{++} ， Mg^{++} ， Zr^{++} ， Ti^{++} ， Si^{++} 或 Sn^{++} ，較佳為 Cu^{++} 或 Zn^{++} 。

『氧化金屬基』一詞係定義為 $\text{M}(\text{O})_y$ ，其中 M 為金屬部份且 y 為整數並特別為 1 或 2。『氧化金屬基』的例子包括 $\text{Ti}=\text{O}^{++}$ ， $\text{Sn}=\text{O}^{++}$ 和相似者，較佳為 $\text{Ti}=\text{O}^{++}$ 。

『鹵化金屬基』一詞係定義為 $\text{M}(\text{X})_y$ ，其中 X 為鹵素且特別為氯和氟，及 y 為整數並特別為 1 或 2。『鹵化金屬基』的例子包括 AlCl^{++} ， GaCl^{++} ， SiCl_2^{++} ， GeCl_2^{++} ， SnCl_2^{++} 和相似者，較佳為 AlCl^{++} 或 SiCl_2^{++} 。

『羥化金屬基』一詞係定義為 $\text{M}(\text{OH})_y$ ，其中 y 為整數，特別為 1 或 2。『羥化金屬基』的例子包括 AlOH^{++} ， GaOH^{++} ， $\text{Si}(\text{OH})_2^{++}$ ， $\text{Ge}(\text{OH})_2^{++}$ ， $\text{Sn}(\text{OH})_2^{++}$ 和相似者，較佳為 AlOH^{++} 。

『甕染料』一詞係為普遍習知的染料材料，例如靛藍，其係使用然後可被氧化成非溶解形式之還原形式來浸漬而生成堅牢顏色。

I. 氟化之酞菁和蔡菁染料和著色劑

本發明之氟化酞菁和蔡菁(naphthalocyanine)染料或著色劑可分別以下列式(I)和(II)代表

化合物混合物，因此在化合物中每個苯基或萘基部份上之 m ， n ， p 和 q 可能並不相同；亦可理解者為該取代作用可發生於酞菁/萘菁之不同苯基/萘基環上之不同開放位置；並且所有此類化合物均屬於本發明範圍之內。此外，當 m ， n ， p 或 q 並非為 0 時，整體化合物或化合物中特定苯基或萘基部份中之所有 R^1 基並不必要相同。

亦可理解者為連接鏈 A 可包含一或多個相同的部份。例如 A 可包含多個氧基 (-O-) 部份，多個伸烷基部份或多個伸芳基部份。此外，這些多個伸烷基部份可相同或不同，及多個伸芳基部份可相同或不同。

除此之外，當 A 為連接鏈時，不同部份可不依照特定順序連接。然而，可理解者為此連接方式必須與化學原則一致。各部份的如何連接亦屬於熟於此藝者的一般知識。在某些情況下，組成物和連接鏈的連接順序係由合成式 (I) 和 (II) 化合物時所使用的試劑決定，或在其他情況下各部份可經由本技藝中所習知的反應連接。在一個具體實例中，A 並不存在或為包含一或多個伸烷基之連接鏈。在另一個具體實例中，A 並不存在或為包含一或多個 -O-、伸烷基和伸芳基的連接鏈。在另一個進一步具體實例中，A 並不存在或為包含一或多個 -S-、伸烷基和伸芳基的連接鏈。

在一個具體實例中，M 為 Cu，Zn，Mg，Ti，Si 或 Sn。在另一個具體實例中，M 為 Cu 或 Zn。

在此段中與 R_f ，A 和 M 有關的討論亦可施用至本申請案中所揭示的其他新穎染料和著色劑。

在式(I)或式(II)的一個具體實例中， m ， n ， p 和 q 均為 1。在另一個具體實例中， $m+n+p+q$ 較佳為 ≤ 4 。

在式(I)或式(II)的一個具體實例中， R^1 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在一個具體實例中，在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環係經 R_f-A- 取代。在另一個具體實例中，在式 I 中之每個苯基環或在式 II 中之每個萘基環係經 R_f-A- 取代。

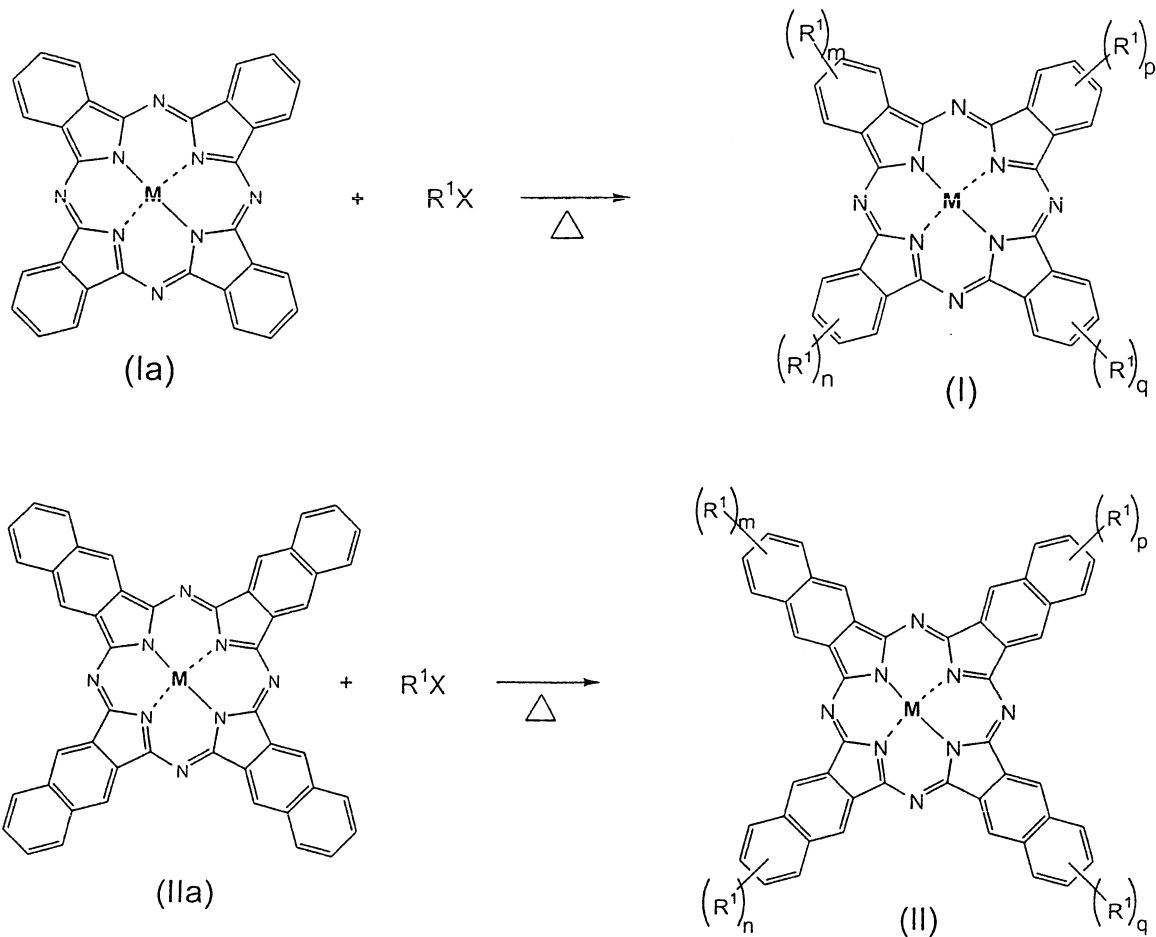
在一個進一步具體實例中，在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環係經 R_f-A- 取代，其中 R_f 為式(A)之氟烷基或氟聚醚。在此具體實例中，A 可能並不存在。在一個進一步具體實例中，在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環係經 R_f-A- 取代，其中 R_f 為式(A)及 A 並不存在或為包含一或多個伸烷基或伸芳基之連接鏈。在一個進一步具體實例中，A 可為包含下列中一或多個之連接鏈：伸烷基，伸芳基，-O-和 $-SO_2NR'$ 。例如，A 可為 $-SO_2NH-$ 伸芳基-伸烷基-， $-SO_2NH-$ 伸芳基-伸烷基-O-伸烷基，伸烷基-O-伸烷基-或-O-伸芳基-伸烷基-伸芳基-伸烷基-O-伸烷基-。在一個特定具體實例中，伸烷基可獨立地為具有 1-6 個碳原子之伸烷基。在另一個特定具體實例中，伸芳基較佳為亞苯基部份。

在另一個進一步具體實例中，在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環係經 R_f-A- 及烷基取代。

式(I)的染料或著色劑通常具有實質上藍色的色調，然而式(II)的染料或著色劑通常具有實質上綠色的色調。

氟化酞菁和萘菁染料或著色劑的合成

本發明之氟化酞菁或萘菁染料或著色劑可得自例如在具有玻璃襯裡之壓力反應器及昇高溫度下，將 R^1X 分別與式(Ia)酞菁和式(IIa)萘菁反應，其中 R^1 為如上文中所定義者及 X 為鹵素。合成經氟聚醚取代之酞菁銅染料或著色劑的特定實施例述於下文中之實施例 1.1-1.4。



II. 氟化蔥醌染料或著色劑

本發明之氟化蔥醌染料或著色劑可使用下列式(III)表示：

之衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%。

當 m 或 n 並非為 0 時，在相同苯基部份上的所有 R¹ 並不必要相同。此等 R¹ 取代基亦可出現在兩個苯基部份中每一個的不同開放位置。

在一個具體實例中，X 較佳為 C=O 或 NH。

在一個具體實例中，R¹ 為氫，烷基或 R_f-A-。

在另一個具體實例中，至少其中一個 R¹ 為 R_f-A-。在一個進一步具體實例中，至少其中一個 R¹ 為 R_f-A-，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。在一個進一步具體實例中，R¹ 獨立地為氫或 R_f-A-，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚，及 A 為包含一或多個伸烷基之連接鏈。在另一個進一步具體實例中，A 為包含伸烷基、-NH-和 -NHCO-之連接鏈。例如 A 可為 -NH-伸烷基-NHCO-，其中伸烷基具有 1-6 個碳原子。

式(III)的氟化蔥醌染料或著色劑通常為紫色或微紅色。

氟化蔥醌染料或著色劑的合成

本發明之氟化蔥醌染料或著色劑的合成可得自本技藝中所習知的方法。例如製備經氟聚醚取代之蔥醌可在溶劑中，將適當之經氟聚醚取代之試劑與 2,3-二氫-9,10-二羥基-1,4-蔥二酮反應以製備而得。製備氟化蔥醌染料之特定實施例述於下文中之實施例 2。

具體實例中，所有的 R^2 為氯及 m, n, p 和 q 為 1。

在一個進一步具體實例中，至少其中一個 R^2 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式 (A) 之氟化烷基或氟聚醚，及 A 獨立地為包含 -S- 和伸烷基之連接部份，或為包含 -O- 和伸烷基之連接部份，其中伸烷基獨立地具有 1-6 個碳原子。

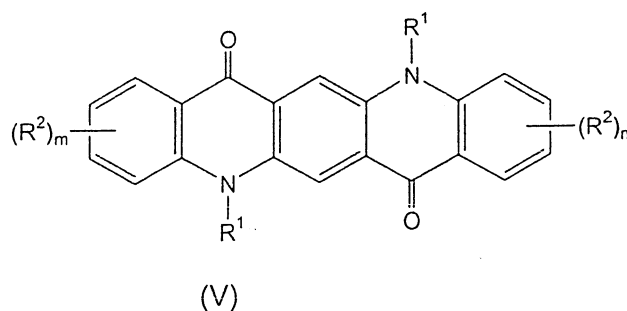
氟化花染料或著色劑通常為紅色。

氟化花染料或著色劑的合成

氟化花染料或著色劑的合成可得自習知的方法。例如氟化花染料或著色劑之合成可藉由花四羧酸二酐與可導入 R^1 與 R^2 之適當試劑反應。合成氟化花染料之特定實施例述於下文中之實施例 3.1-3.3。

IV. 氟化喹吡啶酮染料或著色劑

本發明之氟化喹吡啶酮染料或著色劑可使用下列式 (V) 表示：



其中：

m 和 n 獨立地為 0-4；

R^1 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，或

個為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。在另一個具體實例中， R^1 和 R^2 之至少其中一個為 R_f-A- ，其中 A 為包含伸烷基和 -O- 之連接鏈。例如 A 可為 -伸烷基-O-伸烷基-，其中伸烷基獨立地具有 1-6 個碳原子。

氟化喹吡啶酮染料或著色劑通常為紅色或微紅色。

氟化喹吡啶酮染料或著色劑的合成

新穎之氟化喹吡啶酮染料或著色劑的合成可藉由習知之方法完成。例如，經溴取代之喹吡啶酮通常藉由喹吡啶酮與 N-溴丁二醯亞胺(NBS)的反應首先製備而得。經氟聚醚取代之喹吡啶酮染料或著色劑的製備則係以 Suzuki 反應(J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989)為基礎並在修正過之反應條件下，在 THF 中將全氟烷基烯丙基醚與 9-硼二環[3.3.1]壬烷(9-BBN)進行硼氫化作用。然後粗有機硼烷複合物與經 N-(第三丁氧基羰基)(BOC)保護之溴喹吡啶酮，在存有催化性數量之與二氯甲烷複合之[1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈹(II)， $PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$ ，及過量之 3M NaOH 水溶液下迴流，接著使用在 PFS-2 中三氟乙酸進行去質子化作用。合成氟化喹吡啶酮染料之特定實施例述於下文中之實施例 4。

V. 氟化二酮吡咯並吡咯染料或著色劑

本發明之氟化 DPP(二酮吡咯並吡咯)染料或著色劑可使用下列式(VI)表示：

伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%。

當 m 或 n 並非為 0 時，在相同苯基部份上的所有 R^2 並不必要相同。此等取代基亦可出現在二個苯基部份中每一個的不同開放位置。

在一個具體實例中， R^1 為氫，烷基或 R_f-A- 。在一個較佳具體實例中， R^1 為氫。

在一個具體實例中， R^2 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在另一個具體實例中，至少其中一個 R^2 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。在另一個具體實例中，至少其中一個 R^2 為 R_f-A- ，其中及 A 為包含伸烷基和 $-O-$ 之連接鏈。例如 A 可為 $-\text{伸烷基}-O-\text{伸烷基}-$ ，其中伸烷基具有 1-6 個碳原子。

氟化 DPP 染料或著色劑通常為紅色或微紅色。

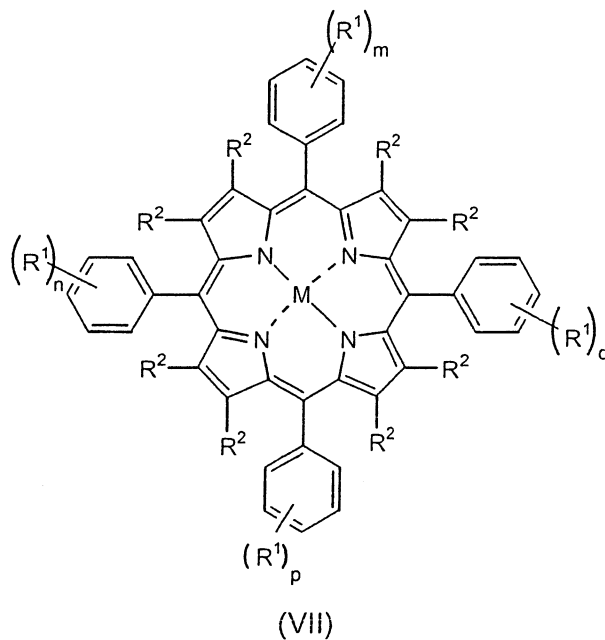
氟化二酮吡咯並吡咯(DPP)染料或著色劑的合成

新穎之氟化 DPP 染料或著色劑的合成可藉由習知之方法完成。例如，溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯的是藉由將 3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯與在濃硫酸中與 NBS(N-溴丁二醯亞胺)反應而製備的。製備經 BOC 保護之溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯則為迴流過量二第三丁基碳酸氫酯和溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯之 THF 溶液(Angew. Chem. 英文國際版 23, 296, 1984)。接著使

用經修正的 Suzuki 步驟(J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989), 在 THF 中使全氟烷基烯丙基醚與 9-BBN 進行硼氫化作用, 然後粗有機硼烷複合物在存有催化性數量之與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈣(II), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 及過量之 3M NaHCO_3 水溶液下, 與經 BOC 保護之溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯進行迴流。合成氟化 DPP 染料之特定實施例述於下文中之實施例 5。

VI. 氟化卟啉染料或著色劑

本發明之氟化卟啉染料或著色劑可使用下列式(VII)表示:



其中:

m , n , p 和 q 獨立地為 0-5;

M 為二價金屬, 氧化金屬基, 鹵化金屬基或羥化金屬基;

R^1 和 R^2 獨立地為氫, 鹵素, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳

在一個具體實例中， R^2 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在另一個具體實例中，至少其中一個 R^1 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚及 A 為不存在或為包含 -O- 和伸烷基之連接鏈，其中伸烷基獨立地具有 1-6 個碳原子。

在另一個具體實例中， R^2 獨立地為氫或氟烷基。

在另一個具體實例中， R^2 獨立地為氫或 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚及 A 為不存在、為包含伸烷基和 -O- 之連接部份、或為包含伸烷基和 -S- 之連接部份。例如，A 可為 -伸烷基-O-伸烷基或 -S-伸烷基，其中伸烷基獨立地具有 1-6 個碳原子。

在一個進一步之具體實例中， R^2 獨立地為氫或 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚及 A 為不存在或包含選擇性經取代伸芳基和 -NH- 之連接部份。

氟化卟啉染料或著色劑通常為黃色或淡紅黃色。

氟化卟啉染料或著色劑的合成

氟化卟啉染料或著色劑的合成可藉由習知之方法完成。經溴取代之卟啉是先經由卟啉與 N-溴丁二醯亞胺(NBS)在氯仿中進行反應(Callot, H.J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1492)而製備的。將金屬導至經溴取代之卟啉可藉由在 MeOH 與氯仿的混合物中與金屬乙酸鹽($M(OAc)_2$)反應而達到。然後經全氟聚醚取代之卟啉是藉由基於習用 Suzuki 反應(J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989)的修正反應，在 THF 中將全氟烷基烯丙基醚與 9-BBN 進行硼氫化作用而製備

1. 合成經溴取代之 2,9,16,23-四(第三丁基)-29H,31H-酞菁銅(II)

2,9,16,23-四(第三丁基)-29H,31H-酞菁銅(II)(1.00 克, 1.24 毫莫耳, Aldrich)與 N-溴丁二醯亞胺(1.00 克, 5.61 毫莫耳, Aldrich)混合物在室溫下於三氟乙酸(50 毫升, Aldrich)和 H_2SO_4 (15 毫升, Fisher 科技)之溶液中攪拌 24 小時。將所產生的暗藍色溶液倒入 200 毫升冰水。得到的固體以水清洗, 藉由過濾取得並乾燥(60°C , 60 托)隔夜。得到暗藍色固體(1.22 克, 86%)。

2. 合成經 Krytox®取代之四(第三丁基)酞菁銅染料(CB2)

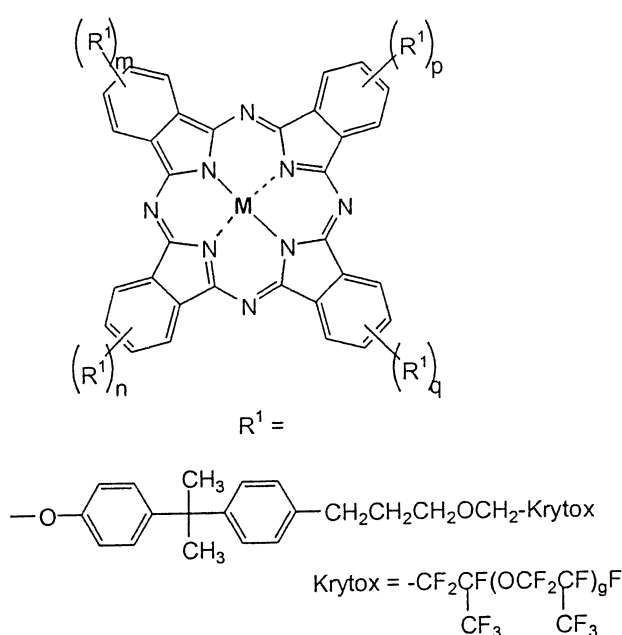
將在 0.45-0.50M 四氫呋喃中之 25 毫升(11.25 毫莫耳)9-硼二環[3.3.1]壬烷(9-BBN)溶液在 0°C 及攪拌下逐滴加至 4 克 Krytox®烯丙基醚(MW = 1400)(2.85 毫莫耳, 杜邦)和 10 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)溶液。所產生的懸浮液在室溫下攪拌 24 小時, 其間混合物形成均質相。將 15 毫升之 3M NaOH 水溶液加至混合物中且攪拌該混合物 30 分鐘。溶液在通入 Ar 下轉移至 0.8 克溴化之 2,9,16,23-四(第三丁基)-29H,31H-酞菁銅(II)(0.71 毫莫耳)和 0.23 克與二氯甲烷複合之[1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈣(II), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.19 毫莫耳, Aldrich), 並迴流 24 小時。所得到之混合物以 20 毫升之全氟聚醚 PFS-2™(Solvay Solexis)萃取, 並以 10 毫升的水清洗二次及以 10 毫升之丙酮清洗 5 次。分離出有機層, 經無水 Na_2SO_4 乾燥

及濃縮。殘餘物是使用乙醚和 PFS-2TM 進行索格利特萃取而得到 1.30 克(28%)之藍色油狀體。UV-Vis(HT-200): $\lambda_{\max} = 605\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.60。

實施例 1.3

製備經 Krytox®取代之四(4-異丙苯基苯氧基)酞菁銅染料

(CC1)



m, n, p 和 q 獨立地為 0-4 及 $m+n+p+q \leq 2$ 或 3

CC1

1. 合成經溴取代之四(4-異丙苯基苯氧基)-酞菁銅(II)

四(4-異丙苯基苯氧基)-酞菁銅(II)(1.00 克, 0.71 毫莫耳, Aldrich)與 N-溴丁二醯亞胺(0.60 毫克, 3.37 毫莫耳, Aldrich)混合物在室溫下於三氟乙酸(50 毫升, Aldrich)和 H_2SO_4 (15 毫升, Fisher 科技)之溶液中攪拌 24 小時。將所

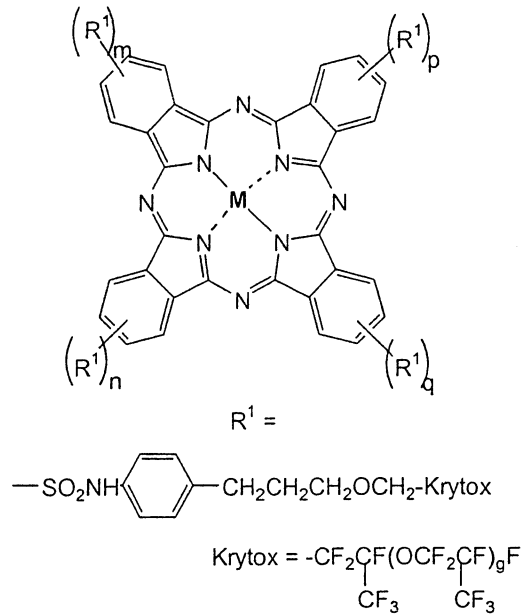
產生的暗藍色溶液倒入 200 毫升冰水。得到的固體以水清洗，藉由過濾取得並乾燥(60°C，60 托)隔夜。得到暗藍色固體(1.10 克，89%)。

2. 合成經 Krytox® 取代之四(4-異丙苯基苯氧基)酞菁銅染料 (CC1)

將在 0.45-0.50M 四氫吡喃中之 25 毫升(11.25 毫莫耳)9-硼二環[3.3.1]壬烷(9-BBN)溶液在 0°C 下逐滴加至 2 克 Krytox® 烯丙基醚(MW = 1100，1.8 毫莫耳，杜邦)和 10 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB，3M)的攪拌溶液。所產生的懸浮液在室溫下攪拌 24 小時，其間混合物形成均質相。將 15 毫升之 3M NaOH 水溶液加至混合物中且攪拌 30 分鐘。溶液在通入 Ar 下轉移至 0.8 克溴化之四(4-異丙苯基苯氧基)-酞菁銅(II)(0.46 毫莫耳)和 0.23 克與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈾(II)，PdCl₂(dppf)₂ · CH₂Cl₂(0.19 毫莫耳，Aldrich)，並迴流 24 小時。所得到之混合物以 20 毫升之全氟聚醚 PFS-2™ (Solvay Solexis) 萃取，並以 10 毫升的水清洗二次及以 10 毫升之丙酮清洗 5 次。分離出有機層，經無水 Na₂SO₄ 乾燥及濃縮。殘餘物使用乙醚和 PFS-2™ 進行索格利特萃取而得到 1.50 克(57%)之藍色油狀體。UV-Vis(HT-200)：λ max = 608nm，於 40ppm 之吸收度 = 0.47。

實施例 1.4

製備經 Krytox®取代之四-胺磺鹽-酞菁銅染料 (CS1)



m, n, p 和 q 獨立地為 0-4

CS1

1. 合成 Krytox®-CH₂OC₃H₆-C₆H₄NH₂

將在 0.45-0.50M 四氫呋喃中之 104 毫升 9-硼二環 [3.3.1] 壬烷 (9-BBN) 溶液在通入 Ar 下加至在 40 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷 (ENFB, 3M) 中之 35 克 Krytox® 烯丙基醚 (MW = 1400, 25 毫莫耳, 杜邦) 溶液, 所產生的溶液在室溫下攪拌 18 小時。過量之 9-BBN 以 10 毫升 6M NaOH 水溶液驟冷, 及將所得到之澄清溶液在 0°C 及通入 Ar 下逐滴加至 250 毫升圓底燒瓶內, 其中則含有 4.1 克 p-溴苯胺 (23.8 毫莫耳, Aldrich) 和 2.0 克與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵] 二氯鈣 (II), PdCl₂(dppf)₂ · CH₂Cl₂。最終混合物在通

入 Ar 下迴流 24 小時。冷卻之後，所得到之混合物以 75 毫升 PFS-2TM 萃取 4 次。合併之 PFS-2TM 萃取液以丙酮清洗並經無水 Na₂SO₄ 乾燥。移除溶劑之後，得到 27.8 克棕色油狀物並直接使用於下一個步驟。

2. 磺基氯化酞菁銅的合成

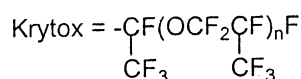
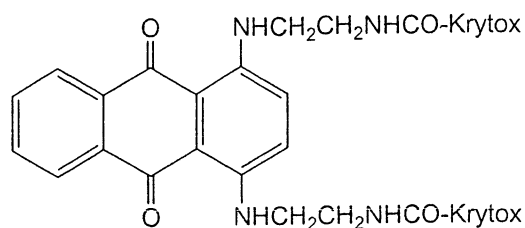
本方法為依據國際專利申請案 WO 98/45756 修改使用。將 20 克酞菁銅加至含有 85 毫升氯磺酸的 500 毫升燒瓶內，所得到之溶液於通入 Ar 下加熱至 140°C 並在 140°C 下攪拌 2 小時。將得到的溶液冷卻至 90°C 及在超過 10 分鐘期間逐滴加入 25 毫升亞硫酸氯，最終混合物則於 85°C 下攪拌 18 小時。所得到之暗綠色溶液逐滴加至攪拌中之 600 毫升碎冰和 600 毫升水的混合物。過濾所產生之藍色懸浮液。所獲得的固體以 500 毫升的水清洗並用抽氣乾燥。獲得之 93.5 克粗磺基氯化酞菁銅需立即使用。

3. 合成經 Krytox® 取代之四胺磺基氯化酞菁銅 (CS1)

將含有 5.1 克粗磺基氯化酞菁銅，15.1 克 Krytox®-CH₂OC₃H₆-C₆H₄NH₂，100 毫升 N,N-二甲基乙醯胺和 10 毫升 ZT 130TM (Solvay Solexis) 之混合物迴流 2 天。將所產生的溶液加至 100 毫升水中，及最終混合物以 50 毫升之 PFS-2TM 萃取四次。合併 PFS-2TM 萃取液並以丙酮清洗，經無水 Na₂SO₄ 乾燥及在真空下旋轉蒸發至乾燥。得到 2.5 克暗藍色固體。UV-Vis(HT-200)：λ max = 622nm，於 40ppm 之吸收度 = 0.47。

實施例 2

製備經 Krytox®取代之蒽醌染料(Q3)



Q3

1. 合成 Krytox®胺

在一個裝配有額外漏斗和鈣乾燥管的 250 毫升圓底燒瓶中放入 24 克(300 毫莫耳)乙烯二胺，50 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)和 20 毫升異丙醇。將 42 克(30 毫莫耳)Krytox®甲基酯溶解於 70 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)，所得到之溶液在室溫下於 2 小時期間逐滴加至圓底燒瓶內的溶液。加入後，混合物於室溫下攪拌 20 小時。溶劑利用旋轉蒸發器於真空下移除，之後加入 150 毫升 PFS-2™。混合物以 50 毫升甲醇清洗三次再以 50 毫升乙酸乙酯清洗兩次。移除溶劑且於真空下乾燥之後，得到大約 39 克(產率 90%)的黏著性油狀體。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 7.35(s, 1H, -CONH), 3.4(t, 2H, -CH₂NCO), 2.9(t, 2H, CH₂N), 1.2(bs, 2H, NH₂)。IR(KBr)(cm⁻¹): 3400, 3200, 1690。

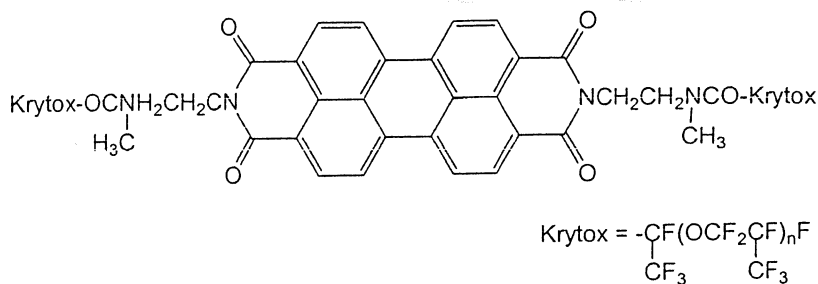
2. 合成氟化蒽醌染料(Q3)

將 0.56 克(2.3 毫莫耳)之(2,3-二氫-9,10-二羥基-1,4-蒽二酮，由上文中製備而得的 8.7 克(6 毫莫耳)Krytox®胺和

0.12 克(2 毫莫耳)硼酸溶解於 50 毫升異丙醇和 50 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)的混合物中。攪拌該溶液並迴流 20 小時。在蒸發移除溶劑並加入 300 毫升水後，混合入 300 毫升之 7% NaOH 水溶液，混合物在 40 分鐘期間加熱至沸騰，接著再迴流一小時。冷卻之後，加入 400 毫升飽和之 NH_4Cl 水溶液，混合物以 75 毫升 PFS-2TM 萃取 3 次。合併之 PFS-2TM 萃取液以丙酮清洗。移除溶劑後，得到 3 克(25%)紫色油狀物。UV-Vis(HT-200)： $\lambda_{\text{max}} = 573\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.17。

實施例 3.1

製備氟化之苊染料(P-6B)



P-6B

1. 合成經 Krytox® 取代之苊四羧酸二醯亞胺

將 0.9 克(3 毫莫耳)苊四羧酸二酐，15 克 Krytox® 胺(製備自實施例 2)及 0.5 克 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶解於 50 毫升 ZT 130TM 和 50 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的混合物中。混合物在通入 Ar 下迴流 20 小時。冷卻之後，將溶液倒入 200 毫升之 3N HCl 水溶液及所得到之混合物以 75 毫升 PFS-2TM 萃取 3 次。合併之 PFS-2TM 萃取液以丙酮清洗以移除未反應之起始物質。移除溶劑之後，得到 13 克之粗產物，其

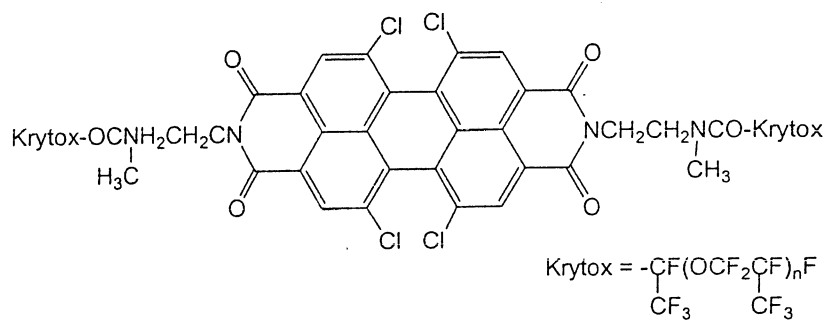
可直接使用於下一步驟。

2. 合成 P-6B

將上述的粗產物溶解於 50 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷 (ENFB, 3M) 和 50 毫升經鈉迴流乾燥的 THF 混合物中。在通入 Ar 下加入 0.72 克氫化鈉。混合物迴流 2 小時然後加入 9.3 克 (50 毫莫耳) p-甲磺酸甲基酯。進一步迴流混合物 20 小時。冷卻之後，將其倒入 200 毫升之 3N HCl 水溶液並以 75 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併之 PFS-2™ 萃取液以丙酮清洗以移除未反應之起始物質。然後 PFS-2™ 溶液與 15 克之矽藻土 540 混合，移除溶劑之後，將殘餘物放至索格特套管內。溶液先以乙醚再以 PFS-2™ 迴流而得到所需的產物。溶劑移除之後，得到 8 克的微紅色固體。UV-Vis(HT-200)： $\lambda_{\max} = 508\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.5。

實施例 3.2

製備經 Krytox® 取代之芘 (PT-2)



1. 合成經 Krytox® 取代之芘四羧酸二醯亞胺

將 1.56 克 (3 毫莫耳) 5,6,12,13-四氯芘四羧酸二酐，15 克 Krytox® 胺 (製備自實施例 2) 及 0.5 克 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶解於 50 毫升 ZT 130™ 和 50 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的混合

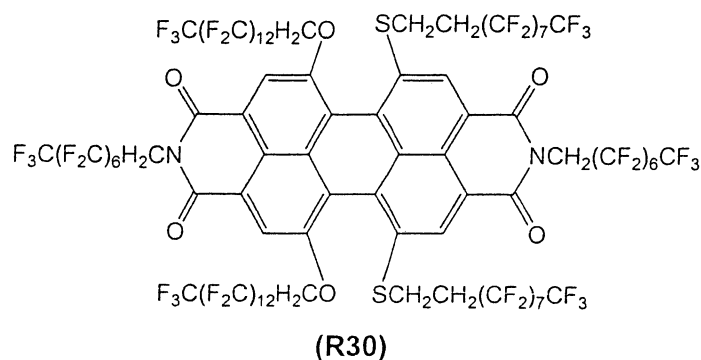
物中。該溶液在通入 Ar 下迴流 20 小時。冷卻之後，將溶液倒入 200 毫升之 3N HCl 水溶液並以 75 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併之 PFS-2™ 萃取液以丙酮清洗以移除未反應之起始物質。移除溶劑之後，得到 10 克之粗產物，其可直接使用於下一步驟。

2. 合成 PT-2

將 10 克(8 毫莫耳)上述的粗產物溶解於 50 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)和 50 毫升經鈉迴流乾燥的 THF 混合物中。在通入 Ar 下加入 0.72 克氫化鈉，混合物迴流 2 小時然後加入 9.3 克(50 毫莫耳)p-甲苯磺酸甲基酯。進一步迴流混合物 20 小時。冷卻之後，將該混合物倒入 200 毫升之 3N HCl 水溶液並以 75 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併之 PFS-2™ 萃取液以丙酮清洗以移除未反應之起始物質。然後 PFS-2™ 溶液與 15 克之矽藻土 540 混合。移除溶劑之後，將殘餘物放至索格特套管內。混合物先以乙醚再以 PFS-2™ 迴流而得到所需的產物。溶劑移除之後，得到 6 克的微紅色固體。UV-Vis(HT-200): $\lambda_{\max} = 508\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.28。

實施例 3.3

製備全氟烷基化之花(R30)



1.合成四氯-花-二醯亞胺

將 5.3 克 (10 毫莫耳) 之四氯-花四羧酸二酐，1.6 克 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 及 12 克 1H,1H-全氟辛基胺 (30 毫莫耳, SynQuest) 分散於 70 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。其於 200°C 及通入 Ar 下攪拌 20 小時。冷卻之後，將其倒入 300 毫升之 1N HCl 水溶液。過濾溶液且固態餅以水 (100 毫升) 和 MeOH (200 毫升) 清洗。然後再於 50°C 之真空下乾燥 18 小時。得到 12 克 (產率：96%) 之固體，其可直接使用於下一步驟。

2.合成 R30

將 6 克 (5 毫莫耳) 之四氯-花四羧酸二醯亞胺，10.5 克 1H,1H-全氟-1-十四烷基醇 (15 毫莫耳, SynQuest) 和 2.1 克 K_2CO_3 分散於 75 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和 75 毫升 ZT 130™ 的溶液中，其於 120°C 及通入 Ar 下攪拌 12 小時。於該反應混合物中加入 4.8 克 1H,1H,2H,2H-全氟癸基-1-硫醇 (10 毫莫耳, SynQuest) 和 1.38 克之 K_2CO_3 。反應於 120°C 及通入 Ar 下再持續 12 小時。當其冷卻之後，將之倒入 300 毫升之 1N HCl 水溶液並進行 300 毫升之 PFS-2™ 萃取。PFS-2™ 層以丙酮清洗 (4x50 毫升) 直至丙酮層的顏色為澄清。經由以矽膠填充的過濾漏斗過濾 PFS-2™ 溶液。移除溶劑之後，得到 5.5 克的產物。UV-Vis 光譜 (HT-200)： $\lambda_{\text{max}} = 522\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.34。

三丁基碳酸氫酯加至混合物內，並對所產生的混合物以超音波震盪 4 小時。顏色由紫色變成黃綠色。之後將混合物倒至 150 毫升水中且沈澱物於真空下濾出。固體以水清洗並於 40°C 之真空下乾燥。得到黃色固體，其可直接地使用於下一步驟。

4. 合成 QN-7

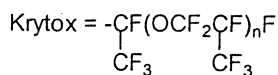
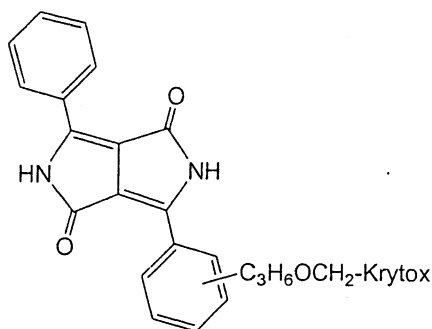
在通入 Ar 下於一個 250 毫升之圓底燒瓶中置入 5 克 (9 毫莫耳) 上述的粗產物和 0.9 克與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵] 二氯鈣 (II), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。再於 0°C 及通入 Ar 下逐滴加入含有 Krytox®- $\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6$ -9-BBN (10 毫莫耳) 溶液。所產生的混合物在室溫下攪拌 20 小時，及以 6 毫升 6N NaOH 水溶液驟冷。將所得到之混合物在通入 Ar 下迴流 24 小時。冷卻之後，加入 150 毫升 3N HCl 溶液，及所得到之混合物以 75 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併之 PFS-2™ 萃取液以丙酮清洗。

於上述之 PFS-2™ 溶液中加入 60 毫升之三氟乙酸並於室溫下攪拌 1 天。反應溶液倒入 200 毫升水中及 PFS-2™ 層以飽和 NaHCO_3 水溶液和丙酮清洗。然後再與 10 克之矽藻土 540 混合。移除溶劑之後，將殘餘物放至索格特套管內，先以乙醚再以 PFS-2™ 萃取而得到最終產物。溶劑移除之後，得到 2 克的紅紫色固體。UV-Vis (HT-200): $\lambda_{\text{max}} = 558\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.66。

實施例 5

製備經 Krytox® 取代之 3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯

(DP-5)



DP-5

1. 合成 Krytox®-CH₂OC₃H₆-9-BBN

將在 0.45-0.50M 四氫吡喃溶液中之 42 毫升 9-硼二環 [3.3.1]壬烷 (9-BBN) 在通入 Ar 下加至在 10 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷 (ENFB) 中之 8.4 克 Krytox® 烯丙基醚 (MW = 1400, 6 毫莫耳, 杜邦) 溶液, 所產生的溶液在室溫下攪拌 18 小時。此含有 Krytox®-CH₂OC₃H₆-9-BBN 之澄清溶液可直接使用於下一個步驟。

2. 合成溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯

5.7 克 (20 毫莫耳) 之 3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯溶解於 100 毫升之硫酸。將 3.5 克 N-溴丁二醯亞胺 (NBS) 於 1 小時期間分 3 部份加入。所得到之混合物在室溫下攪拌 2 天然後倒入 300 毫升去離子水, 並於真空下過濾出所形成之沈澱物。所得到的固體以水和丙酮清洗, 及在 60°C 之真空下乾燥 1 天。得到 5.9 克 (80% 產率) 紅色固體, 其

可直接使用於下一步驟。

3. 合成經 BOC 保護之溴-3,6-二苯基-1,4-二酮吡咯並吡咯

將 3.6 克(10 毫莫耳)的上述粗產物與 0.6 克 4-二甲基胺基吡啶溶解於 80 毫升 THF。將 7 克(32 毫莫耳)之二-第三丁基碳酸氫酯加至混合物內，並在通入 Ar 下迴流 20 小時。顏色由紅色變成黃綠色。之後將溶劑在真空下移除，加入 150 毫升水且沈澱物於真空下濾出。固體以水清洗並於 40°C 之真空下乾燥。得到 2.8 克黃色固體，其可直接地使用於下一步驟。

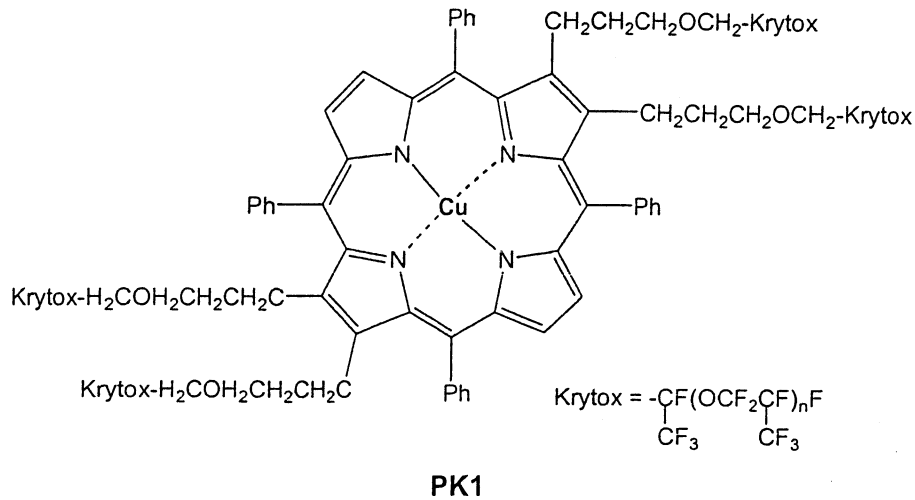
4. 合成 DP-5

在通入 Ar 時於一個 250 毫升之圓底燒瓶中置入 2.5 克(5 毫莫耳)上述的粗產物和 0.5 克與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈣(II)， $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。再於 0°C 及通入 Ar 下逐滴加入含有 Krytox®-CH₂OC₃H₆-9-BBN(6 毫莫耳)溶液。所產生的混合物在室溫下攪拌 20 小時，及以 7 毫升水和 2.5 克 NaHCO₃(30 毫莫耳)驟冷。將所得到之混合物在通入 Ar 下迴流 24 小時。冷卻之後，加入 150 毫升 3N HCl 水溶液，及所得到之混合物以 75 毫升 PFS-2TM 萃取 3 次。合併之 PFS-2TM 萃取液以丙酮清洗。在得到之 PFS-2TM 溶液中加入 60 毫升之三氟乙酸並於室溫下攪拌 1 天。反應溶液倒入 200 毫升水中，分離出 PFS-2TM 層，以飽和 NaHCO₃ 水溶液和丙酮清洗，再與 10 克之矽藻土 540 混合。移除溶劑之後，將殘餘物放至索格特套管內，先以乙醚再以 PFS-2TM 萃取而得到最終產物。溶劑移除之

後，得到 0.9 克的紅色固體。UV-Vis (HT-200)： $\lambda_{\max} = 528\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 0.18。

實施例 6.1

製備經 Krytox® 取代之 2,3,12,13-四苯基-銅-卟啉 (PK1)



1. 合成 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基-22H,24H-卟啉

將 N-溴丁二醯亞胺 (NBS) (4.34 克，24.4 毫莫耳) 加至在 150 毫升氯仿 (不含乙醇) 的四苯基卟啉 (2.5 克，4.07 毫莫耳) 迴流溶液中。該混合物保持於迴流態下隔夜。然後將之冷卻。使用旋轉式蒸發在減壓下將溶劑體積降至 2/3。將所得到的混合物通經短的氧化鋁管塞 (級度 III)。雜質以二氯甲烷清洗出，並將所需的化合物留置於管塞最上層。化合物再使用二氯甲烷和三氟乙酸的混合物 (比率：3:1) 清洗出並以三乙胺中和。降低溶劑的體積。所需的化合物以 MeOH 的分配結晶出。產率，3.6 克，94%。

2. 合成 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基-銅(II)-卟啉

將 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基-22H,24H-卟啉 (1.3 克，1.4 毫莫耳) 溶解於氯仿 (110 毫升)，於其中加入在

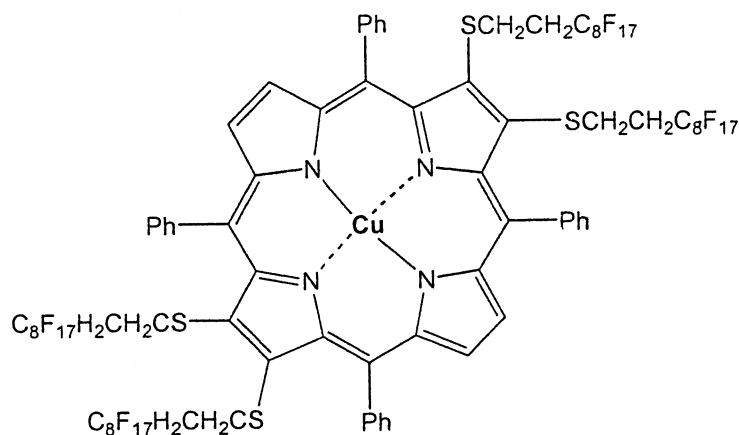
MeOH(30 毫升)之 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (2.23 克, 11.2 毫莫耳)。所得到的混合物加熱到迴流達一天。然後將之冷卻。移除溶劑及殘餘物與 MeOH 一起以超音波震盪。過濾之後, 屬於標的化合物之固體以 MeOH 與水清洗至洗液為無色。所得到之產物為紫色晶體。產率, 1.3 克, 94%。

3.合成 PK1

將在 0.45-0.50M 四氫呋喃溶液中之 45 毫升 9-硼二環 [3.3.1]壬烷(9-BBN)在 0°C 及通氫下逐滴加至在 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)(20 毫升)之 5.6 克 Krytox® 烯丙基醚 (MW = 1400, 4.0 毫莫耳, 杜邦)溶液。當加入完成之後, 所得到的混合物在通氫下於室溫攪拌隔夜。加入 5.5 毫升之 6N NaOH 水溶液而驟冷過量之 9-BBN。於該溶液中加入與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈀 (II), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基卟啉 $\text{Cu}(\text{II})$ (0.9 克, 0.90 毫莫耳)。將氫氣起泡通入該溶液 5 分鐘。混合物加熱迴流 4 天。當混合物冷卻之後加入水, 所得混合物 PFS-2TM 萃取。PFS-2TM 層以水和丙酮清洗至洗液為無色。粗化合物經由短的氧化鋁管塞純化, 先以 PFS-2TM 清洗出所有雜質, 然後產物以 PFS-2TM/乙醚 (1:2) 洗出。移除溶劑後, 得到紅色黏著性固體之所欲化合物。產率, 2.38 克, 40%。UV-Vis (HT-200): $\lambda_{\text{max}} = 423\text{nm}$, 於 40ppm 之吸收度 = 2.40。

實施例 6.2

製備全氟烷基化之四苯基-銅-卟啉 (PS1)



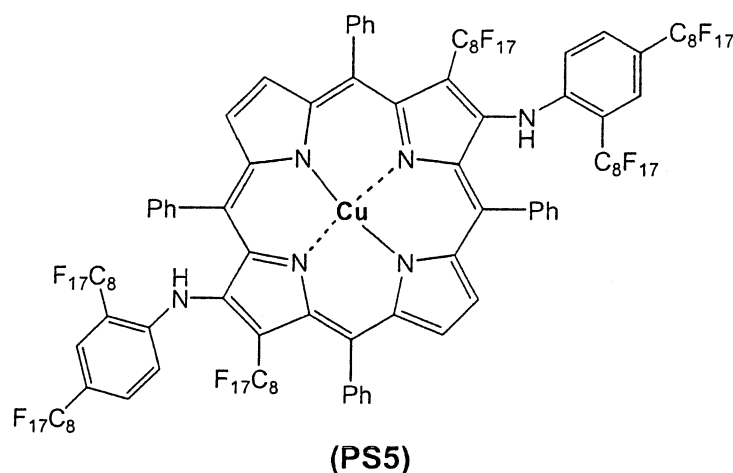
(PS1)

合成 PS1

共同混合 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基-銅(II)-卟啉(1.0 克, 1.0 毫莫耳), 1H,1H,2H,2H-全氟癸基-1-硫醇(2.9 克, 6 毫莫耳, SynQuest), 碳酸鉀(0.9 克, 6.5 毫莫耳)和 50 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 並於 160°C 下加熱二天。所得到之溶液以 200 毫升 PFS-2TM 萃取, 獲得之 PFS-2TM 溶液以 100 毫升水清洗 2 次再以 100 毫升丙酮清洗 2 次。所得到之 PFS-2TM 溶液倒入裝填有 100 毫升矽膠之過濾瓷漏斗, 以 PFS-2TM-乙醚溶液(比率, 2:1)清洗而得到暗綠色溶液, 藉由旋轉蒸發器蒸發至乾燥。所獲得之暗綠色固體進一步使用 100 毫升丙酮以超音波清洗三次再以真空乾燥。得到 1.2 克所欲的產物並為 30% 產率。UV-Vis (HT-200): $\lambda_{\max} = 436\text{nm}$, 於 40ppm 之吸收度 = 1.20。

實施例 6.3

製備全氟烷基化之四苯基-銅-卟啉 II (PS5)



1. 合成二溴-N,N'-雙-(2,4-二溴苯基)-5,10,15,20-四苯基-銅(II)-卟啉二胺

共同混合 2,3,12,13-四溴-5,10,15,20-四苯基-銅(II)-卟啉(1.0 克, 1.0 毫莫耳), 2,6-二溴苯胺(0.68 克, 2.7 毫莫耳), 碳酸鉀(0.9 克, 6.5 毫莫耳)和 10 毫升 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 並於 150°C 下加熱隔夜, 冷卻, 與 200 毫升水混合, 及過濾。所得到之固體以 100 毫升 MeOH 清先並真空乾燥。得到 1.0 克所需的產物並為 75% 產率。

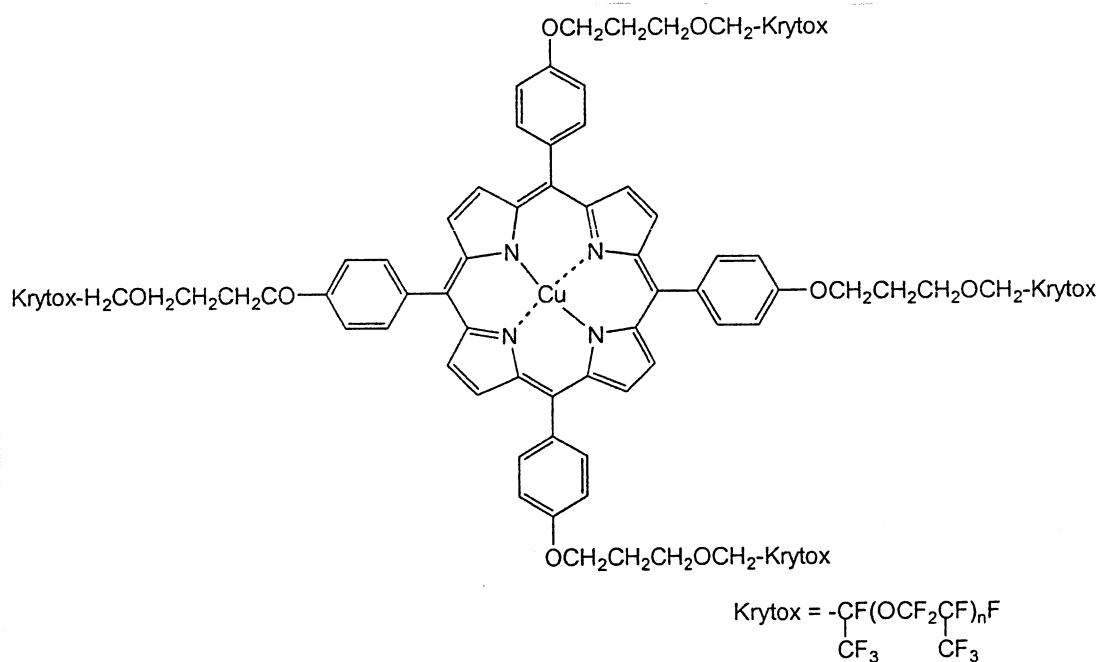
2. 合成 PS5

共同混合二溴-N,N'-雙-(2,4-二溴苯基)-5,10,15,20-四苯基-銅(II)-卟啉二胺(0.5 克, 0.35 毫莫耳), 全氟辛基碘(1.7 克, 3.2 毫莫耳, SynQuest), 銅粒(0.41 克, 6.3 毫莫耳), 5 毫升 DMSO, 和 5 毫升 ZT 130™(Solvay)並於 150°C 下加熱隔夜, 然後冷卻並以 200 毫升 PFS-2™萃取。所獲得之 PFS-2™ 溶液倒入裝填有 100 毫升矽膠之過濾瓷漏斗, 以

PFS-2™ 溶液清洗而得到暗綠色溶液。得到之 PFS-2™ 溶液以 100 毫升 2-丁酮 (MEK) 清洗二次並藉由迴轉蒸發器蒸發至乾燥。得到暗綠色固體，其進一步使用 100 毫升熱甲醇清洗及真空乾燥。得到 0.48 克所欲的產物並為 41% 產率。UV-Vis (HT-200)： $\lambda_{\max} = 428\text{nm}$ ，於 4ppm 之吸收度 = 0.36。

實施例 6.4

製備經 Krytox® 取代之四苯基-5,10,15,20-銅-卟啉 (CT1)



1. 合成 Krytox®-CH₂OCH₂CH₂CH₂OH

將在 0.45-0.50M 四氫吡喃溶液中之 (0.18 莫耳，Gallery 化學) 之 400 毫升 9-硼二環 [3.3.1] 壬烷 (9-BBN)，在冰水浴中，逐滴加至在 70 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷 (ENFB) 中之 56 克 Krytox® 烯丙基醚 (MW = 1400, 0.04 毫莫耳，杜邦) 溶液。

加入之後，所產生的溶液在室溫下攪拌 2 天。所得到之溶液與 110 毫升乙醇，40 毫升 6N NaOH 水溶液與 110 毫升水混合，然後迴流 2 天。所得到的懸浮液藉由旋轉蒸發濃縮，並以 75 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併 PFS-2™ 萃取液，以 50 毫升丙酮清洗 3 次及藉由旋轉蒸發濃縮。得到 50 克無色油狀物(產率：88%)。

2. 合成 Krytox®-CH₂OCH₂CH₂CH₂OT_f

在 20 毫升三氟三氯乙烷中之 6.3 克三氟甲基磺酸酐(22.3 毫莫耳，Aldrich)，在冰水浴中逐滴加至一種在 150 毫升三氟三氯乙烷中之 25 克 Krytox®-CH₂OCH₂CH₂CH₂OH(17.8 毫莫耳，杜邦)和 2.4 克二甲基吡啶的溶液中。加入之後，所產生的溶液在室溫下攪拌 18 小時，藉由旋轉蒸發濃縮，並以 100 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併 PFS-2™ 萃取液，以 75 毫升丙酮清洗 3 次及藉由旋轉蒸發濃縮。得到 22 克油性產物為 84% 之產率。

3. 合成 5,10,15,20-四(4-羥苯基)-銅(II)-卟啉

在 50 毫升 DMF 中之 1.0 克 5,10,15,20-四(4-羥苯基)-21H,23H-卟啉(1.47 毫莫耳，Aldrich)和 0.2 克乙酸銅(1.76 毫莫耳，Aldrich)溶液進行迴流 18 小時。所生成的溶液與 200 毫升水混合並過濾。固體殘餘物以 150 毫升水清洗並於 60°C 之真空下乾燥。得到 1.1 克固體為 95% 之產率。

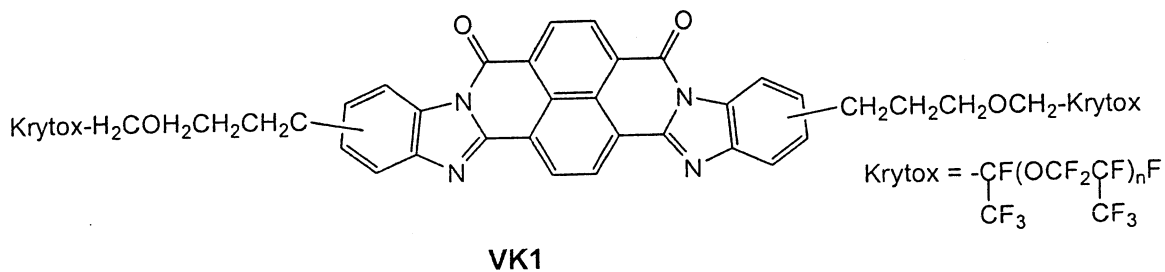
4. 合成 CT1

將 24 毫克氫化鈉(1.0 毫莫耳，Aldrich)加至於 50 毫升無水 THF 中之 0.3 克 5,10,15,20-四(4-羥苯基)-銅(II)-卟啉

溶液。所生成的懸浮液迴流 2 小時，於其中加入在 10 毫升 1-(乙氧基)十氟丁烷(ENFB, 3M)中之 1.0 克 Krytox®-CH₂OCH₂CH₂CH₂OT_f 溶液，然後再迴流 18 小時。所得懸浮液與 100 毫升 1N HCl 水溶液混合，且以 50 毫升 PFS-2™ 萃取 3 次。合併 PFS-2™ 萃取液，以 50 毫升丙酮清洗 3 次及藉由迴轉蒸發濃縮。所得到之油狀物與 20 克之矽藻土混合，先以 150 毫升之乙醚進行索格特萃取 1 天再使用 150 毫升之 PFS-2™ 進行索格特萃取 1 天。所得到之 PFS-2™ 溶液藉由迴轉蒸發蒸發至乾燥。得到 0.3 克產物。UV-Vis (HT-200): $\lambda_{\max} = 418\text{nm}$ ，於 40ppm 之吸收度 = 1.48。

實施例 7

製備經 Krytox®取代之順式-萘二甲醯亞胺染料(VK1)



1.合成經二溴基取代之順式-萘二甲醯亞胺染料

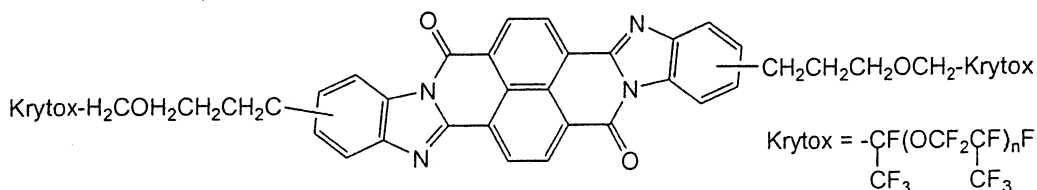
雙苯並咪唑並[2,1-b:1',2'-j]苯並[lmn][3,8]菲咯啉-6,9-二酮(C.I.顏料紅 194, 1.00 克, 2.42 毫莫耳, Aakash 化學品 & 染料-材料公司)與 N-溴丁二醯亞胺(2.60 克, 14.6 毫莫耳, Aldrich)之混合物在室溫下與三氟乙酸(50 毫升, Aldrich)和 H₂SO₄(15 毫升, Fisher 科技)的溶液攪拌 24 小時。將所產生的暗紫色溶液倒入 200 毫升之冰水。所獲得

的固體以水清洗及藉由過濾取出並乾燥(60°C, 60 托)隔夜。得到暗紫色固體(1.45 克, 82%)。

2. 合成 VK1

將在 0.45-0.50M 四氫呋喃之 25 毫升(11.25 莫耳, Callery 化學)9-硼二環[3.3.1]壬烷溶液在 0°C 下逐滴加至 4 克 Krytox 烯丙基醚(MW = 1600, 杜邦)和 10 毫升乙基全氟丁基醚(3M)之攪拌溶液。所得到的懸浮液在室溫下攪拌 24 小時, 其間混合物形成均質相。將 15 毫升之 3M NaOH 水溶液加至混合物中, 及攪拌該混合物 30 分鐘。溶液在通入 Ar 下加至 0.44 克(0.60 毫莫耳)經二溴基取代之順式-萘二甲醯亞胺染料與 0.23 克(0.19 毫莫耳, Aldrich)與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈣(II), PdCl₂(dppf)₂ · CH₂Cl₂ 混合物並迴流 24 小時。所得到之混合物以 20 毫升之全氟聚醚 PFS-2(Ausimont)萃取, 並以水(2x10 毫升)及丙酮(5x10 毫升)清洗。分離出有機層, 經 Na₂SO₄ 乾燥及濃縮。殘餘物的純化係使用乙醚和 PFS-2 進行索格利特萃取, 生成 1.15 克(52%)之暗橙色油狀體。該 VK1 染料(40 ppm)在 HT-200 之 UV-Vis 光譜為 λ max = 478nm, O.D. = 0.23(40 ppm 於 HT200)。

具下列結構式之經 Krytox®取代之反式-萘二甲醯亞胺染料(VK2)



可使用相似方法製備而得，除了使用於製備 VK1 之起始物質，雙苯並咪唑並 [2,1-b:1',2'-j] 苯並 [lmn][3,8] 菲咯啉-6,9-二酮，以雙苯並咪唑並 [2,1-b:1',2'-j] 苯並 [lmn][3,8] 菲咯啉-8,17-二酮取代。

所得到之 VK2 染料亦為暗橙色油狀物。該 VK2 染料 (40 ppm) 在 HT-200 之 UV-Vis 光譜為 $\lambda_{\max} = 474\text{nm}$ ，O.D. = 0.34 (40 ppm 於 HT200)。

實施例 8

A：經底層塗覆之透明導體膜

完全混合含有 33.2 克 EB 600™ (丙烯酸環氧基低聚物，UCB，Smyrna，GA)，16.12 克 SR 399™ (五功能單體，Sartomer，Exton，PA)，16.12 克 TMPTA (三丙烯酸三羥甲基丙基酯，UCB，Smyrna，GA)，20.61 克 HDDA (UCB，Smyrna，GA)，2 克 Irgacure™ 369 (2-苯甲基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮，汽巴，Tarrytown，NY)，0.1 克 Irganox™ 1035 (硫基二亞乙基雙 (3,5-二(第三丁基)-4-羥基氫肉桂酸酯，汽巴)，44.35 克聚(異丁烯酸乙基酯) (MW. 515,000，Aldrich，密爾瓦基，WI) 和 399.15 克 MEK (甲基乙基酮) 的底層塗覆溶液，並使用 #4 的扁平棒塗覆至 5 mil 之透明導體膜 (ITO/PET 膜，購自 CPFilms 之 5 mil OC50，Martinsville，VA)。經塗覆之 ITO 膜在 65°C 之烤箱中乾燥 10 分鐘，然後使用 UV 輸送帶 (DDU，洛杉磯，CA) 在氮氣下曝露於 1.8 J/cm² 的 UV 光下。

B：微杯的製備

表 1 · 微杯組成物

組成	重量份	來源
EB600	33.15	UCB
SR399	32.24	Sartomer
HDDA	20.61	UCB
EB1360	6.00	UCB
Hycar X43	8.00	BF Goodrich
Irgacure 369	0.20	汽巴
ITX	0.04	Aldrich
抗氧化劑 Ir1035	0.10	汽巴

33.15 克 EB600™(UCB, Smyrna, GA), 32.24 克 SR399™(Sartomer, Exton, PA), 6 克 EB1360™(丙烯酸矽氧烷酯, UCB, Smyrna, GA), 8 克 Hycar 1300X43(反應性液態聚合物, Noveon 公司, Cleveland, OH), 0.2 克 Irgacure™ 369(汽巴, Tarrytown, NY), 0.04 克 ITX(異丙基-9H-咕吨-9-酮, Aldrich, 密爾瓦基, WI), 0.1 克 Irganox™ 1035(汽巴, Tarrytown, NY)和 20.61 克 HDDA(二丙烯酸 1,6-己二醇酯, UCB, Smyrna, GA), 使用 Stir-Pak 混合器(Cole Parmer, Veron, IL)在室溫下完全混合一小時, 及利用在 2000 rpm 的離心機運轉 15 分鐘進行去氣泡。

將微杯組成物緩緩地塗覆於一個 4" x 4"電鑄鎳陽模上, 行列為 72 μ m(長) x 72 μ m(寬) x 35 μ m(深) x 13 μ m(微杯之間分隔壁的上表面寬度)。使用塑膠刮刀移除過量流體並輕輕地擠至鎳模的『凹槽』(valley)。經塗覆之 Ni 模在 65°C 之烤箱中加熱 5 分鐘, 再與由上文 A 段中製備而得且

經底層塗覆之 ITO/PET 膜，以底層面對 Ni 模之方式來進行層壓，使用的是 GBC Eagle 35 層壓機(GBC, Northbrook, IL)並將滾軸溫度預設在 100°C，層壓速度為 1ft/min 及滾軸間隔為『寬軌』。最後利用 2.5 mJ/cm² UV 強度的 UV 熟化站對該板面熟化 5 秒。然後 ITO/PET 膜以大約 30 度的剝離角由 Ni 模撕除，在 ITO/PET 上得到 4" x 4" 微杯。可觀察到可接受範圍內的微杯行列由模脫落。由此得到的微杯行列使用具有 UV 劑量為 1.7J/cm² 之 UV 輸送帶熟化系統(DDU, 洛杉磯, CA)進行進一步之後熟化。

C：使用密封組成物充填和密封

1 克的於 HT-200(Solvay Solexis)中，含有 6 重量%(乾燥重量)TiO₂ 粒子與數量為如所指示之製備於上述實施例的染料或著色劑所形成之電泳分散液，係使用#0 的扁平棒裝填至由上文 B 段中製備而得之 4" x 4" 微杯行列中。過量的流體以橡膠刮刀刮除。已裝填的微杯再利用環球刮刀(Universal Blade)塗板器覆蓋上 10% 的一種由 9 份 Kraton G1650(苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物, Shell, TX)、1 份 GRP 6919(氫化苯乙烯嵌段共聚物, Shell)、3 份 Cab-O-Sil TS-720(經處理之燻蒸二氧化矽, Cabot 公司, IL)、78.3 份 Isopar E(烴流體, Exxon Mobil)和 8.7 份乙酸異丙基酯所組成之橡膠溶液，之後於室溫下乾燥，以形成具有良好均勻度、約 2-3 μm 乾厚度之無接縫密封層。

試樣 8.1 具有 2.15 重量%之 P6B 染料(製備自實施例 3.1)和 0.55 重量%之 R30 染料(製備自實施例 3.3)。試樣 8.2

具有依據 US 專利號 3,281,426 製備而得之 0.98 重量% CuPc-C₈H₁₇ 染料和 2.02 重量%之 PK1 染料(製備自實施例 6.1)。試樣 8.3 具有 2.1 重量%之 C3 染料(製備自實施例 1.1)。試樣 8.4 具有依據 US 專利號 3,281,426 製備而得之 1.23 重量% CuPc-C₈H₁₇ 染料，2.88 重量%之 R30(製備自實施例 3.3)和 0.04 重量%之 PK1 染料(製備自實施例 6.1)。

D：層壓作用

ITO/PET 導體膜(購自 CPFilms 之 5 mil OC50)的 ITO 側利用拉延棒(drawdown bar)覆蓋上一種 25 重量%的在甲基乙基酮(MEK)中之感壓膠黏劑溶液(Durotak 1105, National Starch, Bridgewater, NJ)(標的範圍：0.6 克/ft²)。經膠黏劑塗覆之 ITO/PET 層然後使用 GBC Eagle 35 層壓機在 70°C 下層壓至由上文 C 段中製備而得之已密封微杯。所設定之層壓速度為 1ft/min 及間隔為 1/32”。

本發明之染料或著色劑效果概述於下文之表 1。

表 1

EPD 流體	染料			於 40V 之 Dmax	於 40V 之對比值	於 40V 之 Ton (msec)	於 40V 之 Toff (msec)
8.1(紅)	P6B 2.15wt%	R30 0.55wt%	--	1.24	2.8	538	838
8.2(綠)	CuPc- C ₈ F ₁₇ 0.98wt%	PK1 2.02wt%	--	1.29	3.4	738	288
8.3(藍)	C3 2.1wt%	--	--	1.78	9.8	400	887
8.4(黑)	CuPc- C ₈ F ₁₇ 1.23wt%	R30 2.88wt%	PK1 0.44wt%	1.68	7.8	200	250

本發明已參照其特定具體實例完成敘述，熟於此藝者應理解者為其可進行各種不同的變化及相等物之取代，而仍不偏離本發明實質精神和範圍。除此之外，亦可進行諸多修飾使特定情形、材料、組成、製程、製程步驟或階段符合本發明的標的、精神和範圍。所有的這些修飾均意圖屬於本發明所附申請專利範圍的範圍內。

因此本發希冀依最廣之前案容許範圍及由本說明書觀點來由所附申請專利範圍做定義。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種新穎的氟化染料或著色劑，其在鹵化(尤其為氟化)之溶劑中具有高溶解度和低黏度。本發明之染料或著色劑顯示出可改良電泳顯示器的效率。

六、英文發明摘要：

The invention relates to novel fluorinated dyes or colorants having high solubility and low viscosity in halogenated, especially fluorinated, solvents. The dyes or colorants of the present invention have shown to improve the performance of electrophoretic displays.

七、指定代表圖：

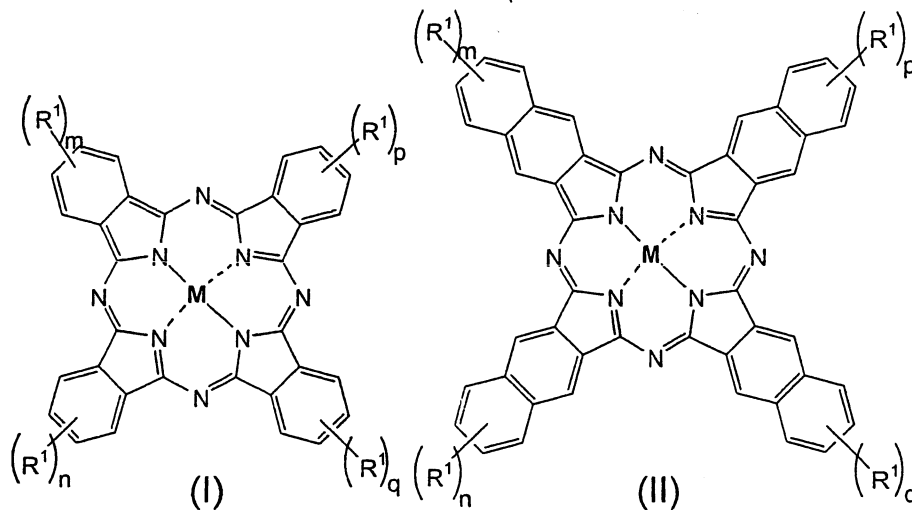
(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



其中：

m ， n ， p 和 q 個別獨立地在式 (I) 酞菁染料或著色劑中為 0-4，或在式 (II) 卟啉染料或著色劑中為 0-6；

M 為二價金屬，氧化金屬基，鹵化金屬基或羥化金屬基；

R^1 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)衍生物，

$R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ，

$R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$

或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ，-

NR'CSNR"- , -OC(O)- , -OCO₂- , -C(O)O- , -OC(O)NR'- , 伸烷基 , 伸芳基 , 和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物 , 其中 R'和 R"為如上文中所定義者 , 但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟 , 較佳為至少約 35 重量% , 及更佳為至少約 50 重量% , 以及其條件為在金屬酞菁或萘菁染料的情況下氟的來源不可僅為全氟烷基。

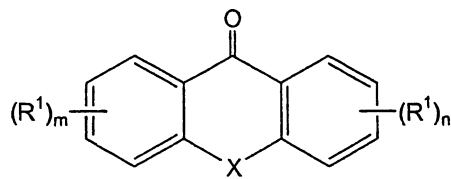
低/中分子量之氟化聚合性或低聚性部份可製備自一或多種類的氟化單體 , 例如環氧化物 , 氟化呋喃 , 環內酯 , 環內醯胺 , 丙烯酸酯 , 異丁烯酸酯或乙烯基(包括苯乙烯 , 乙烯醚 , 乙烯基烷類和相似者)。

R_f較佳為低/中分子量(100-100,000 , 較佳為 200-20,000 及更佳為 400-10,000)之氟化聚合性或低聚性部份。R_f的例子非限制性地包含氟聚醚和氫氟聚醚且係衍生自單體、氟化環氧丙烷、或低聚物如購自杜邦之 Krytox® K-流體(三氟均聚物)和購自 Solvay Solexis 之 HT 和 ZT 系列 ; 及衍生自單體、氯三氟乙烯、或低聚物之聚(氯三氟乙烯) , 如購自鹵烴產品公司(River Edge , NJ)之鹵烴油類。

R_f亦可製備氟化單體與非氟化單體的共聚合作用。

在一個具體實例中 , R_f為衍生自鹵化(尤其為氟化)之選擇性經取代之伸烷基或烯化氧均聚物或共聚物的單價基。

在另一個具體實例中 , R_f係衍生自氟化環氧化物之聚合鏈。



(III)

其中：

m 和 n 獨立地為 0-4；

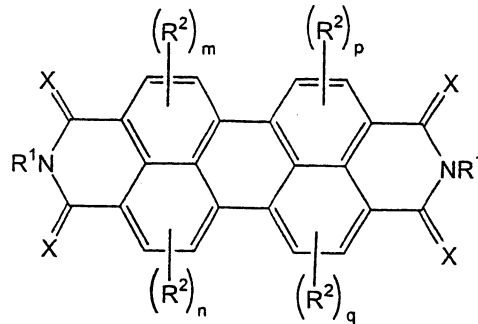
X 為 C=O，NR，S，O，S=O，SO₂ 或 C=NR，其中 R 為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，或 R_f-A-(其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R¹ 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，R'O-，R'S-，R'R''N-，R'C(O)-，R'OC(O)-，R'C(O)O-，R'C(O)NR''-，R'R''NC(O)-，R'NHC(O)NR''-，R'SO₂NR''- 或 R'R''NSO₂-(其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A-(其中 R_f 和 A 定義於下文)；R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈：-O-，-S-，-SO-，-SO₂-，-SO₂NR'-，-NR'-，-NR'CO-，-NR'COO-，-NR'CONR''-，-NR'CS-，-NR'CSO-，-NR'CSNR''-，-OC(O)-，-OCO₂-，-C(O)O-，-OC(O)NR'-，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)

III. 氟化芘染料或著色劑

本發明之氟化芘染料或著色劑可使用下列式(IV)表示：



(IV)

其中：

m ， n ， p 和 q 獨立地為 0-2；

X 為 O ， S 或 NR ，其中 R 為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^1 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ 或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較

佳為氟化)之衍生物), 或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文); R_f 為氟化烷基, 氟化雜烷基, 氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份; 及 A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈: $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_2NR'-$, $-NR'-$, $-NR'CO-$, $-NR'COO-$, $-NR'CONR''-$, $-NR'CS-$, $-NR'CSO-$, $-NR'CSNR''-$, $-OC(O)-$, $-OCO_2-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)NR'-$, 伸烷基, 伸芳基, 和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物, 其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者, 但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟, 較佳為至少約 35 重量%, 及更佳為至少約 50 重量%。

當 m , n , p 或 q 並非為 0 時, 在相同苯基部份上的所有 R^2 並不必要相同。此等 R^2 取代基亦可出現在四個苯基部份中每一個的不同開放位置。

在一個具體實例中, X 為 O 。

在一個具體實例中, R^1 為氫, 烷基或 R_f-A- 。

在一個具體實例中, R^2 為氫, 烷基或 R_f-A- 。

在其中一個較佳具體實例中, 至少其中一個 R^1 為 R_f-A- , 其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。在另一個具體實例中, 至少其中一個 R^1 為 R_f-A- , 其中 A 為不存在、伸烷基或為包含伸烷基和 $-NR'C(O)-$ 之連接鏈。例如 A 可為伸烷基 $-NR'CO-$, 其中 R' 可為氫或具有 1-6 個碳原子之烷基。

在另一個較佳具體實例中, 所有的 R^2 為氫。在另一個

R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ 或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)； R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

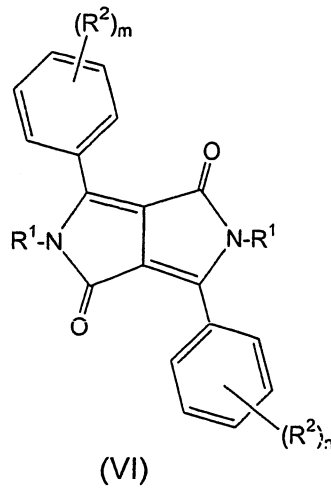
A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%的氟。

當 m 或 n 並非為 0 時，在相同苯基部份上的所有 R^2 並不必要相同。此等 R^1 取代基亦可出現在二個苯基部份中每一個的不同開放位置。

在一個具體實例中， R^1 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在一個具體實例中， R^2 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在其中一個較佳具體實例中， R^1 和 R^2 之至少其中一



其中：

m 和 n 獨立地為 0-5；

R^1 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ ， $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，

基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ ， $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(I)和式(II)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%。

可理解者為氟化吡啶染料或著色劑在每一個苯基環上具有多於一個的取代作用，在每個苯基環上的取代基(R^1)和取代基(R^1)數目可能並不相同；亦可理解者為該取代作用可在苯基環上之不同位置出現；並且所有此類化合物均屬於本發明範圍之內。

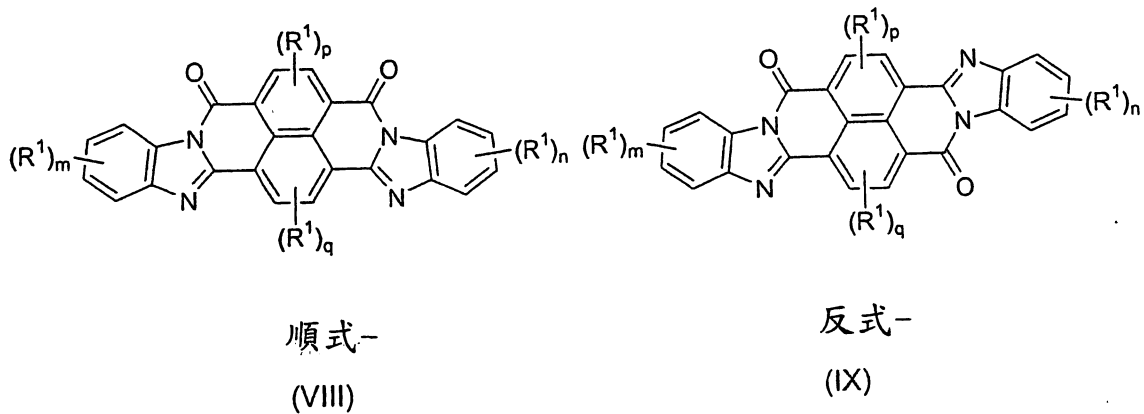
在其中一個較佳具體實例中， m ， n ， p 和 q 均為 0。

在一個具體實例中， R^1 為氫，烷基或 R_f-A- 。

的。然後粗有機硼烷複合物與經 BOC 保護之溴喹吡啶酮，在存有催化性數量之與二氯甲烷複合之 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈹(II)， $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，及過量之 3M NaOH 水溶液下迴流。合成氟化卟啉染料之特定實施例述於實施例 6.1-6.4。

VII. 氟化卟啉二甲醯亞胺染料或著色劑

本發明之氟化卟啉二甲醯亞胺染料或著色劑可使用下列式 (VIII & IX) 表示：



其中：

m 和 n 獨立地為 0-4； p 和 q 獨立地為 0-2；

R^1 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ ， $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/

中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化(較佳為氟化)之衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(VIII)和式(IX)之染料或著色劑包含至少約 25 重量%的氟，較佳為至少約 35 重量%，及更佳為至少約 50 重量%。

可理解者為氟化蔡二甲醯亞胺染料或著色劑在每一個苯基環上具有多於一個的取代作用，在每個苯基環上的取代基(R^1)和取代基(R^1)數目可能並不相同；亦可理解者為該取代作用可出現在苯基環上之不同開放位置；並且所有此類化合物均屬於本發明範圍之內。

在其中一個較佳具體實例中， p 和 q 為 0。

在一個具體實例中， R^1 為氫，烷基或 R_f-A- 。

在另一個具體實例中，至少其中一個 R^1 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟烷基或氟聚醚及 A 為包含 $-O-$ 和伸烷基之連接鏈，其中伸烷基獨立地具有 1-6 個碳原子。

氟化蔡二甲醯亞胺染料或著色劑通常為橙色或微紅色。

氟化蔡二甲醯亞胺染料或著色劑的合成

氟化蔡二甲醯亞胺染料或著色劑的合成可藉由習知之方法完成。經溴取代之蔡二甲醯亞胺染料是先室溫下，

十、申請專利範圍：

1. 一種氟化染料，其包含至少約 25 重量%之氟，但其條件為在金屬酞菁或萘菁(naphthalocyanine)染料或甕染料的情況下，氟的來源並非僅為全氟烷基。

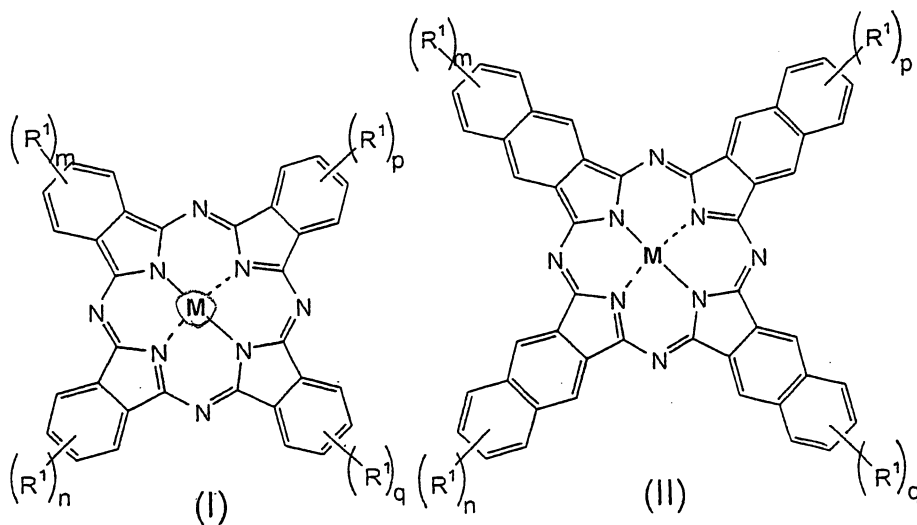
2. 根據申請專利範圍第 1 項之氟化染料，其包含至少約 35 重量%之氟。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之氟化染料，其包含至少約 50 重量%之氟。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之氟化染料，其為氟化之酞菁，萘菁，蔥醌，芘，喹吖啶酮，二酮吡咯並吡咯(DPP)，卟啉或萘二甲醯亞胺染料或著色劑。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之氟化染料，其為氟化之甕染料或著色劑。

6. 一種氟化酞菁或萘菁染料，其分別以下列式(I)和(II)代表



其中：

m , n , p 和 q 個別獨立地在式(I)之酞菁染料中為 0-4, 或在式(II)之蔡菁染料中為 0-6;

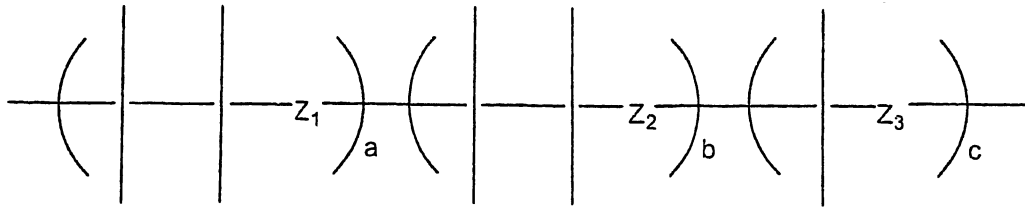
M 為二價金屬, 氧化金屬基, 鹵化金屬基或羥化金屬基;

R^1 獨立地為氫, 鹵素, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物, $R'O-$, $R'S-$, $R'R''N-$, $R'C(O)-$, $R'OC(O)-$, $R'C(O)O-$, $R'C(O)NR''-$, $R'R''NC(O)-$, $R'NHC(O)NR''-$, $R'SO_2NR''-$ 或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物), 或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文);

R_f 為氟化烷基, 氟化雜烷基, 氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份; 及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈: $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_2NR'-$, $-NR'-$, $-NR'CO-$, $-NR'COO-$, $-NR'CONR''-$, $-NR'CS-$, $-NR'CSO-$, $-NR'CSNR''-$, $-OC(O)-$, $-OCO_2-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)NR'-$, 伸烷基, 伸芳基, 和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物, 其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者, 但其條件為式(I)和式(II)之染料包含至少約 25 重量%之氟, 且其條件為氟的來源並非僅為全氟烷基。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之染料, 其中 R_f 為以下列式(A)代表者:



(A)

其中式(A)主鏈上之開放取代基位置(未顯示)可相同或不同，且可獨立地選自由下列所組成之族群：氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $-OR^a$ ， $-OC(O)R^a$ ， $-C(O)OR^a$ ， $-C(O)NR^aR^b$ (其中 R^a 和 R^b 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)；

Z_1 ， Z_2 及 Z_3 獨立地為氧或不存在；

a ， b 和 c 為相對應重複單元的重量比例，其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

8. 根據申請專利範圍第 6 項之染料，其中 M 為 Cu ， Zn ， Mg ， Ti ， Si 或 Sn 。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之染料，其中 M 為 Cu 或 Zn 。

10. 根據申請專利範圍第 6 項之染料，其中 m ， n ， p 和 q 均為 1。

11. 根據申請專利範圍第 6 項之染料，其中在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環是

經 R_f -A-取代的。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之染料，其中 R_f 為式 (A) 之氟烷基或氟聚醚。

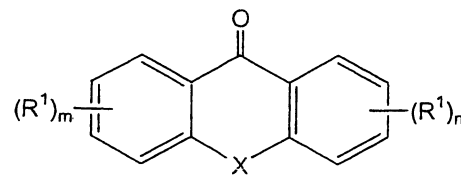
13. 根據申請專利範圍第 12 項之染料，其中 A 並不存在。

14. 根據申請專利範圍第 12 項之染料，其中 A 為包含一或多個伸烷基或伸芳基之連接鏈。

15. 根據申請專利範圍第 12 項之染料，其中 A 為包含一或多個伸烷基、伸芳基、-O-或-SO₂NR'-之連接鏈，其中 R' 為氫或烷基。

16. 根據申請專利範圍第 6 項之染料，其中在式 I 中之至少其中一個苯基環或在式 II 中之至少其中一個萘基環是經 R_f -A-及烷基取代的。

17. 一種氟化蔥醌染料，其係以下列式 (III) 表示：



(III)

其中：

m 和 n 獨立地為 0-4；

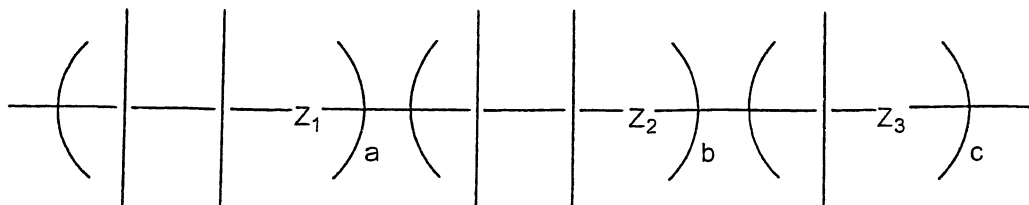
X 為 C=O, NR, S, O, S=O, SO₂ 或 C=NR, 其中 R 為氫, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物, 或 R_f -A-(其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^1 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ 或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基，或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在，或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(III)之染料包含至少約 25 重量%之氟。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之染料，其中 R_f 為以下列式(A)代表者：



(A)

其中式(A)主鏈上之開放取代基位置(未顯示)可相同或不同

且可獨立地選自由下列所組成之族群：氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $-OR^a$ ， $-OC(O)R^a$ ， $-C(O)OR^a$ ， $-C(O)NR^aR^b$ (其中 R^a 和 R^b 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)；

Z_1 ， Z_2 及 Z_3 獨立地為氧或不存在；

a ， b 和 c 為相對應重複單元的重量比例，其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

19. 根據申請專利範圍第 17 項之染料，其中 X 較佳為 $C=O$ 或 NH 。

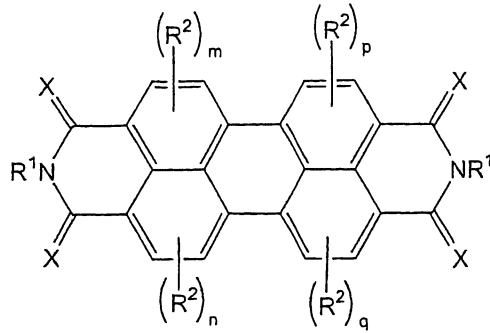
20. 根據申請專利範圍第 17 項之染料，其中至少其中一個 R^1 為 R_f-A- 。

21. 根據申請專利範圍第 20 項之染料，其中 R_f 為式 (A) 之氟化烷基或氟聚醚。

22. 根據申請專利範圍第 20 項之染料，其中 R^1 獨立地為氫或 R_f-A- ，其中 R_f 為式 (A) 之氟化烷基或氟聚醚，及 A 為包含伸烷基之連接鏈。

23. 根據申請專利範圍第 21 項之染料，其中 A 為包含伸烷基、 $-NH-$ 和 $-NHCO-$ 之連接鏈。

24. 一種氟化芘染料，其係以下列式 (IV) 表示：



其中：

(IV)

m ， n ， p 和 q 獨立地為 0-2；

X 為 O，S 或 NR，其中 R 為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R^1 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

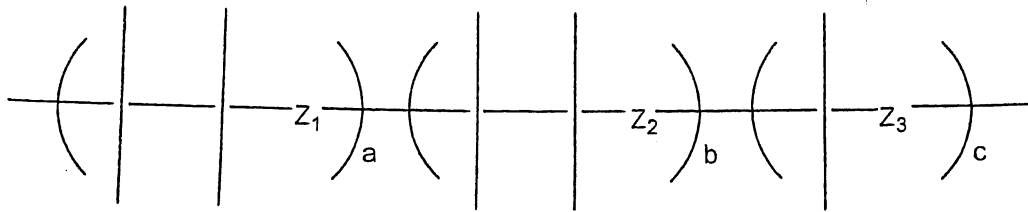
R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)R''-$ ， $R'SO_2NR''-$ 或 $R'R''NSO_2-$ (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ，-

NR'CSNR''-, -OC(O)-, -OCO₂-, -C(O)O-, -OC(O)NR'-, 伸烷基, 伸芳基, 和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物, 其中 R'和 R''為如上文中所定義者, 但其條件為式(IV)之染料包含至少約 25 重量%之氟。

25.根據申請專利範圍第 24 項之染料, 其中 R_f 為以下列式(A)代表者:



(A)

其中式(A)主鏈上之開放取代基位置(未顯示)可相同或不同且可獨立地選自由下列所組成之族群: 氫, 鹵素, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物, -OR^a, -OC(O)R^a, -C(O)OR^a, -C(O)NR^aR^b(其中 R^a和 R^b獨立地為氫, 烷基, 雜烷基, 芳基, 雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物);

Z₁, Z₂及 Z₃獨立地為氧或不存在;

a, b和 c為相對應重複單元的重量比例, 其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

26.根據申請專利範圍第 24 項之染料, 其中 X 為 O。

27.根據申請專利範圍第 24 項之染料, 其中至少其中一個 R¹為 R_f-A-, 其中 R_f為式(A)之氟化烷基或氟聚醚, 及 A 為不存在、伸烷基或為包含伸烷基和 -NR'C(O)-之連

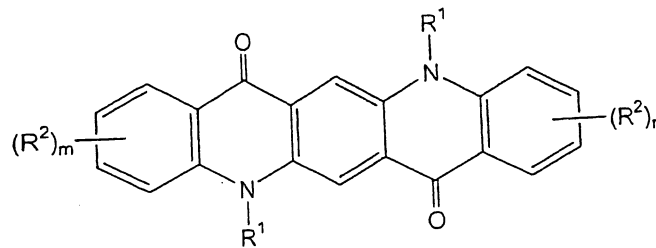
接鏈，其中 R' 為氫或烷基。

28. 根據申請專利範圍第 24 項之染料，其中 m, n, p 和 q 均為 0。

29. 根據申請專利範圍第 24 項之染料，其中 R² 為氯及 m, n, p 和 q 均為 1。

30. 根據申請專利範圍第 24 項之染料，其中至少其中一個 R² 為 R_f-A-，其中 R_f 為式 (A) 之氟化烷基或氟聚醚，及 A 獨立地為包含 -S- 和伸烷基之連接部份，或為包含 -O- 和伸烷基之連接部份。

31. 一種氟化喹吖啶酮染料，其係以下列式 (V) 表示：



(V)

其中：

m 和 n 獨立地為 0-4；

R¹ 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

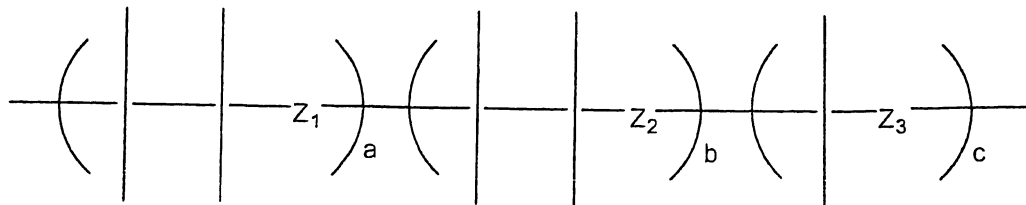
R² 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，R'O-，R'S-，R'R''N-，R'C(O)-，R'OC(O)-，R'C(O)O-，R'C(O)NR''-，R'R''NC(O)-，R'NHC(O)NR''-，R'SO₂NR''- 或 R'R''NSO₂- (其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或

為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在，或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式 (V) 之染料包含至少約 25 重量% 之氟。

32. 根據申請專利範圍第 31 項之染料，其中 R_f 為以下列式 (A) 代表者：



(A)

其中式 (A) 主鏈上之開放取代基位置 (未顯示) 可相同或不同且可獨立地選自由下列所組成之族群：氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $-OR^a$ ， $-OC(O)R^a$ ， $-C(O)OR^a$ ， $-C(O)NR^aR^b$ (其中 R^a 和 R^b 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)；

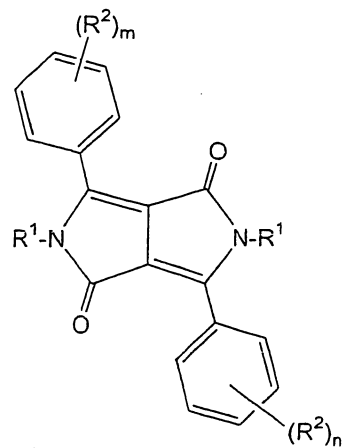
Z_1 , Z_2 及 Z_3 獨立地為氧或不存在；

a , b 和 c 為相對應重複單元的重量比例，其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

33. 根據申請專利範圍第 31 項之染料，其中 R^1 和 R^2 之至少其中一個為 R_f-A- ，其中 R_f 為式 (A) 之氟化烷基或氟聚醚。

34. 根據申請專利範圍第 31 項之染料，其中 R^1 和 R^2 之至少其中一個為 R_f-A- ，其中 A 為包含伸烷基和 $-O-$ 之連接鏈。

35. 一種氟化 DPP(二酮吡咯並吡咯)染料，其係以下列式 (VI) 表示：



(VI)

其中：

m 和 n 獨立地為 0-5；

R^1 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，或 R_f-A- (其中 R_f 和

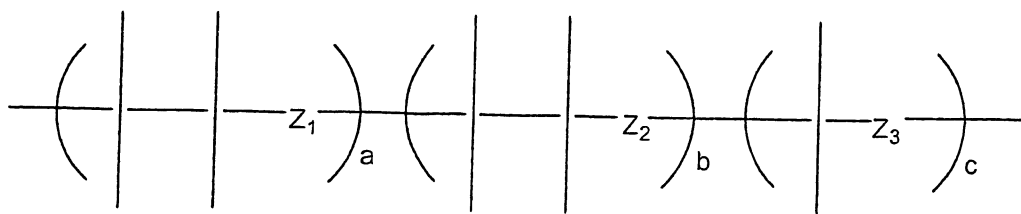
A 定義於下文)；

R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ ， $R'R''NSO_2-$ -(其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)，或 R_f-A- -(其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基，或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在，或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(VI)之染料包含至少約 25 重量%之氟。

36. 根據申請專利範圍第 35 項之染料，其中 R_f 為以下列式(A)代表者：



(A)

其中式(A)主鏈上之開放取代基位置(未顯示)可相同或不同且可獨立地選自由下列所組成之族群：氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $-OR^a$ ， $-OC(O)R^a$ ， $-C(O)OR^a$ ， $-C(O)NR^aR^b$ (其中 R^a 和 R^b 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)；

Z_1 ， Z_2 及 Z_3 獨立地為氧或不存在；

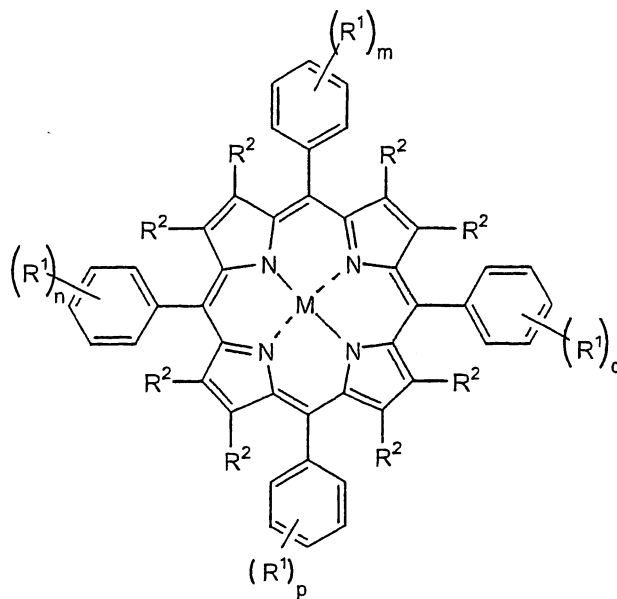
a ， b 和 c 為相對應重複單元的重量比例，其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

37. 根據申請專利範圍第 35 項之染料，其中 R^1 為氫。

38. 根據申請專利範圍第 35 項之染料，其中至少其中一個 R^2 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。

39. 根據申請專利範圍第 38 項之染料，其中 A 為包含伸烷基和 $-O-$ 之連接鏈。

40. 一種氟化卟啉染料，其係以下列式(VII)表示：



(VII)

其中：

m ， n ， p 和 q 獨立地為 0-5；

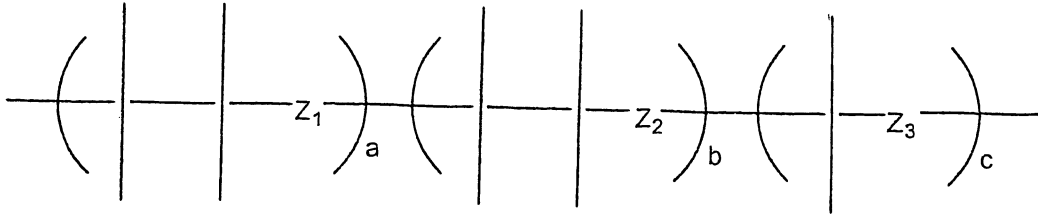
M 為二價金屬，氧化金屬基，鹵化金屬基或羥化金屬基；

R^1 和 R^2 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $R'O-$ ， $R'S-$ ， $R'R''N-$ ， $R'C(O)-$ ， $R'OC(O)-$ ， $R'C(O)O-$ ， $R'C(O)NR''-$ ， $R'R''NC(O)-$ ， $R'NHC(O)NR''-$ ， $R'SO_2NR''-$ ， $R'R''NSO_2-$ （其中 R' 和 R'' 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物），或 R_f-A- （其中 R_f 和 A 定義於下文）；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基，或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在，或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈： $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO_2NR'-$ ， $-NR'-$ ， $-NR'CO-$ ， $-NR'COO-$ ， $-NR'CONR''-$ ， $-NR'CS-$ ， $-NR'CSO-$ ， $-NR'CSNR''-$ ， $-OC(O)-$ ， $-OCO_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-OC(O)NR'-$ ，伸烷基，伸芳基，和伸烷基或伸芳基之鹵化衍生物，其中 R' 和 R'' 為如上文中所定義者，但其條件為式(VII)之染料包含至少約 25 重量%之氟。

41. 根據申請專利範圍第 40 項之染料，其中 R_f 為以下列式(A)代表者：



其中式(A)主鏈上之開放取代基位置(未顯示)可相同或不同且可獨立地選自由下列所組成之族群：氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物， $-OR^a$ ， $-OC(O)R^a$ ， $-C(O)OR^a$ ， $-C(O)NR^aR^b$ (其中 R^a 和 R^b 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)；

Z_1 ， Z_2 及 Z_3 獨立地為氧或不存在；

a ， b 和 c 為相對應重複單元的重量比例，其等獨立地為在 0-1 範圍內且總數不大於 1。

42. 根據申請專利範圍第 40 項之染料，其中 m ， n ， p 和 q 均為 0。

43. 根據申請專利範圍第 40 項之染料，其中至少其中一個 R^1 為 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚，及 A 為包含 $-O-$ 和伸烷基之連接鏈。

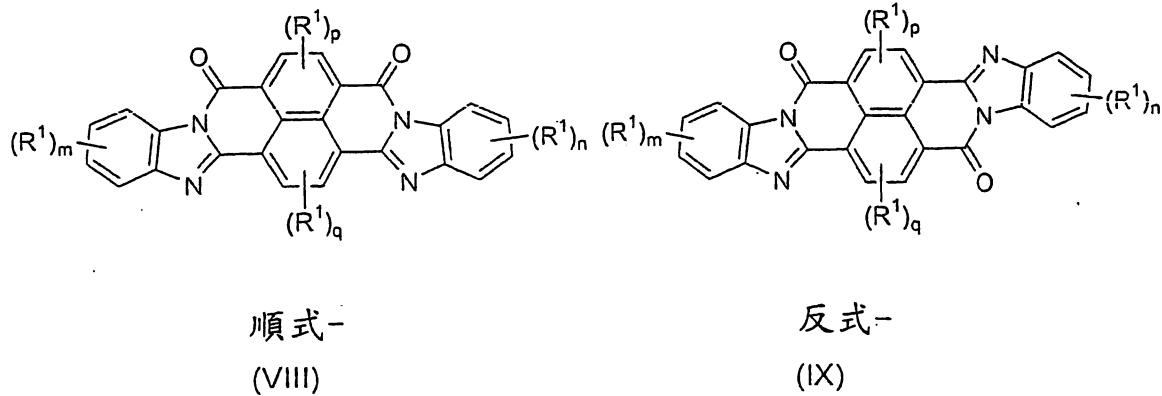
44. 根據申請專利範圍第 40 項之染料，其中 R^2 獨立地為氫或 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。

45. 根據申請專利範圍第 44 項之染料，其中 A 為不存在、為包含伸烷基和 $-O-$ 之連接部份、或為包含伸烷基和 $-S-$ 之連接部份。

46. 根據申請專利範圍第 40 項之染料，其中 R^2 獨立地為氫或 R_f-A- ，其中 R_f 為式(A)之氟化烷基或氟聚醚。

47. 根據申請專利範圍第 46 項之染料，其中 A 為不存在，或為包含選擇性經取代之伸烷基和 -NH- 之連接部份。

48. 一種氟化蔡二甲醯亞胺染料，其係以下列式 (VIII) 和 (IX) 表示：



其中：

m 和 n 獨立地為 0-4；p 和 q 獨立地為 0-2；

R¹ 獨立地為氫，鹵素，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物，R'O-，R'S-，R'R"N-，R'C(O)-，R'OC(O)-，R'C(O)O-，R'C(O)NR"-，R'R"NC(O)-，R'NHC(O)NR"-，R'SO₂NR"-，R'R"NSO₂- (其中 R' 和 R" 獨立地為氫，烷基，雜烷基，芳基，雜芳基或為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基之鹵化衍生物)，或 R_f-A- (其中 R_f 和 A 定義於下文)；

R_f 為氟化烷基，氟化雜烷基，氟化芳基或氟化雜芳基，或低/中分子量之氟化聚合性或低聚合性部份；及

A 為不存在，或為包含下列中一或多個與之共同連接之連接鏈：-O-，-S-，-SO-，-SO₂-，-SO₂NR'-，-NR'-，-NR'CO-，-NR'COO-，-NR'CONR"-，-NR'CS-，-NR'CSO-，-

52.根據申請專利範圍第 51 項之染料，其中 A 為包含-O-和伸烷基之連接鏈。

53.一種氟化染料，其在包含至少約 50 重量%氟之氟化溶劑中具有至少 0.1 克/毫升的溶解度。

54.根據申請專利範圍第 53 項之氟化染料，其在包含至少約 50 重量%氟之氟化溶劑中具有至少 0.2 克/毫升的溶解度。

55.根據申請專利範圍第 53 項之氟化染料，其在包含至少約 50 重量%氟之氟化溶劑中具有至少 0.25 克/毫升的溶解度。

十一、圖式：

無