

8110833

申請日期	81.10.20
案號	81108339
類別	

公告本

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 新 型 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	以近紅外線螢光物質標誌熱塑性物質之方法
	英 文	"METHOD FOR TAGGING THERMOPLASTIC MATERIALS WITH NEAR INFRARED FLUOROPHORES"
二、發明 人	姓 名	1. 麥可·羅依·普希曼 2. 詹姆士·強·庫塔 3. 威廉·費佛·帕罕 4. 克倫斯·亞文·寇帝斯 5. 馬克·艾倫·威福 6. 潘東尼·嘉伯
	籍 貫 (國籍)	1-6 (均)美國
	住、居所	1. 美國田納西州金氏堡布登伍德路521號 2. 美國田納西州金氏堡布斯廣場6305號 3. 美國田納西州金氏堡赫姆提大道1917號 4. 美國田納西州金氏堡獨松路5400號 5. 美國田納西州金氏堡山崖路125號 6. 美國喬治亞州石山市布格斯大道5607號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商柯達公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號
	代表人 姓 名	蓋瑞·皮·封格瑞費蘭

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明係屬於聚合物化學的範疇。更特定言之，本發明係關於一種標誌熱塑性聚合物的方法，以便於這些聚合物的區別及物理上的分類。

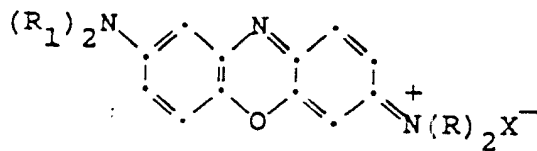
發明背景

全世界有數十億的熱塑性聚合物經常被使用來製造纖維、薄膜、造形物件、瓶子等。由於大量地增加對環境的衝擊，這些聚合物經由煨燒或土地掩埋的處置已漸漸不為人們所接受。從環境的立足點來看，再循環可提供很多優點；然而，由於缺乏快速、方便且經濟上具吸引力可識別及分離(分類)各種目前已用於市場上之熱塑性聚合物以便因此結束土地掩埋的方法，使得目前努力仍室礙難行。據估計塑料製品佔所有市區內固體廢物的7.3重量百分比，但目前其中僅有約1百分比被再循環(美國國會，技術評估辦公室"正視美國的垃圾：下一個市區內固體廢物將會是什麼"，OTA-0-424(華盛頓特區；美國政府印刷辦公室，1989年10月)(U.S. Congress, Office of Technology Assessment "Facing America's, Trash: What Next - for Municipal Solid Waste", OTA-0-424 (Washington, D.C.; U.S. Government Printing Office, October, 1989))。現在使用在分類及分離塑料製品上的視覺識別和手動分離技巧是勞工密集且昂貴的，再者還會有人工的錯誤。因此，引用這些塑料製品固有的物理特性如密度來識別及分離的努力尚未證明具有吸引人

五、發明說明(2)

。所以，為了讓塑料製品能確實地再循環，具有唯一特性且能令彼等互相被自動化方法(對照於手動分離)分離之塑性組合物是非常需要。

眾所皆知(美國專利第4,540,595號)，我們可使用有近紅外線區域螢光(亦即，通常都在650與800 nm之間)的墨水來標誌文件如銀行支票，以做為自動識別。如下式之螢光吩噁嗪染料



(其中R₁和R表示烷基而X⁻表示陰離子)則顯示為此用途之有效用的近-紅外線螢光化合物。因為製備及加工熱塑性製品時需要的高溫會引起此吩噁嗪化合物分解，所以嘗試使用這些化合物添加入熱塑性製品中以期有近紅外線之螢光已告失敗。

已知有一立基於螢光化合物如8-羥基喹啉之存在以分離含礦粒之鎂的方法(美國專利第4,423,814號)。用UV光照射該調理好之礦以誘發出螢光，再藉由偵測螢光強度的不同而從貧瘠礦粒子中分離出富鎂的礦物。此識別及分類法係立基於使用在UV光範圍螢光的化合物，但一般並不適於熱塑性製品，因為很多塑料本身會吸收UV光，以及會被其內包封的殘餘產物吸收。美國專利第4,321,133號揭示一類似方法用來分類灰石礦。

五、發明說明(3)

一種以近-紅外線光照射為基礎以分類農業物質的方法也已被揭示(美國專利第4,915,827號)。測量在紅外線範圍的吸收度,並與預定之紅外線吸收度判據(此判據可區分出所需要物質與不需要物質)做比較。此方法並沒有和塑性相關也沒有牽涉到以近紅外線螢光做為方法中區分的角色。

近紅外線吸收化合物如碳黑(美國專利第4,408,004號; 4,476,272號, 4,535,118號)及氧化鐵(Fe_2O_3)(美國專利第4,250,078號; 4,420,581號)已被使用來少量地加入於熱塑性聚酯中以促進模塑操作期間的加熱速率。這些紅外線光吸收化合物並沒有螢光,因此無法使用做為近紅外線螢光"標識"。

再者,已揭示出可以X-射線方法為基礎來分離聚氯乙烯瓶及聚酯瓶(R & D Magazine, 1990年6月,第102頁)。X-射線檢波器對出現在聚氯乙烯塑料製品中之氯很敏感,但並不對聚酯塑料製品敏感,因為聚酯中並無氯。很明顯地,此分離方法在應用上非常有限;並且牽涉到有害的X-射線輻射之使用。

同時近紅外線螢光化合物也可使用在鑑定人體中癌組織的免疫分析之程序上(美國專利第4,541,438號)。

最後,已揭示出(G. Patonay, Analytical chemistry, 第63卷,第6期,1991年,第321-327頁)使用近紅外線螢光化合物以供生物分子產生螢光標識;然而,此已揭示之螢光化合物有很差的熱安定性,並不適用於標誌或標記

五、發明說明(4)

熱塑性組合物。

發明摘述

本發明係關於一種藉由混合或共聚方式而將一或多個熱安定近紅外線螢光化合物摻入熱塑性聚合物物質中，或者是藉由與某些含有一或多個近紅外線螢光化合物共聚或混合其內之縮合聚合物摻合，以"標記"或"標誌"熱塑性聚合物質的方法，同時本發明也係關於分離或分類熱塑性容器如瓶子的方法，同時本發明係提供以此類化合物或殘留物所標誌之熱塑性聚合物組合物。

圖之簡明

[圖1敘述一使用來演練本發明以識別本文所述聚合物中之近紅外線(NIR)標記的儀器。]此排列可視為商品化螢光計之應用。由圖1中可看出，存在著光源(1)能放射出可見光及NIR區域的輻射，並經由照亮聚合物樣品(2)，波長選擇器(3)，如單色光鏡或干擾濾波器。波長選擇器(4)及NIR選擇性光檢波器(5)係放置在 90° 或更小角度；同時由圖1中也可看出，光源(1)、波長選擇器(3 & 4)及光檢波器(5)都安排在三角的兩側以使進入檢波器內之散射光減至最小。圖1中光源(1)也可用雷射替代；較佳地是用半導體雷射。光檢波器(5)之輸出係提供給校平調整放大器(6)，而放大器之輸出係提供給積體電路數位倍數計(7)。此數位倍數計之輸出將與電腦展示裝置連接，期在由聚合物內含物質所放射出的預定波長下(較佳地是在放射崎峰處)能提供光流量之數字及圖形的指示。

五、發明說明(5)

〔圖2顯示了可用於本發明之演練的較佳裝置，其可視為供進行本發明試驗的特定排列。〕由圖2可看出，有一雷射二極管光源(1)能放射出NIR區域輻射，再經過準直透鏡(2)而成平行，並經過光學濾波器(3)照亮容器(4)。一焦點透鏡(5)及光束壓縮是放置在30度或更小角度。從圖2可看出該雷射二極管光源及準直透鏡被排列以使散射光進入檢波器內能減至最低。光濾波器(6)放置在壓縮器透鏡(7 & 8)之間以便選擇該對焦在光檢波器上之標誌分子的螢光波長。一個電流-對-電壓的轉化器則連接到光檢波器(9)上以使檢波器訊號放大。該電流-對-電壓之放大器(10)的排列及電子電氣回路已廣為人知，同時，使光檢波器訊號放大處理的路徑也相當為人熟知。該電流-對-電壓之轉化器電路中的訊號將由閾檢波器(11)偵測。此閾檢波器的閾值是設定在須使任何來自未標誌容器的干擾減至最低之值上。已標誌容器放在比較佳之儀器前面時，將可被X-放射二極管(LED)顯示器(12)偵測到。

圖1及2之將如下更詳細地說明。

發明說明

本發明係提供一種供識別用途之"標誌"熱塑性聚合物或彼之混合物的方法，此方法包含令該等聚合物與一熱安定性近紅外線螢光標誌化合物或彼之混合物接觸；其中該標誌化合物有幾乎完全的近紅外線輻射吸收並且係以足量添加，以便在暴露於波長約670-2500 nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器側測到的螢光。

五、發明說明(6)

本發明另一具體實施例關於一種"標誌"縮合聚合物如聚酯或聚碳酸酯物質的方法，此方法包含在該聚合物製備期間令一熱安定性近紅外線螢光標誌化合物或彼之混合物共聚其內，其中該(等)標誌化合物為有幾乎完全的近紅外線輻射吸收並且係以足量添加，以便在暴露於波長約670-2500 nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器偵測到的螢光。

本發明之再一個具體實施例係關於一種"標誌"熱塑性聚合物物質的方法，此方法與選自聚酯、聚碳酸酯及聚胺基甲酸酯之縮合聚合物相同，包含令這些聚合物含有至少10 ppm熱安定性近紅外線螢光化合物共聚其內；該"標誌"化合物係以足量存在於取終之熱塑性聚合組合物中，以便在暴露於波長約670-2500 nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器偵測到的螢光。

本發明同時係關於一種偵測並分離出聚合物型態之熱塑性容器的方法，該等容器包括了含有暴露於近紅外線輻射時具有可偵測螢光之化合物或殘留物的熱塑性物質，此方法包含有下列步驟：

- (a) 將熱塑性容器混合物暴露於具有波長約670-2500 nm之近紅外線輻射中，但先決條件是該等熱塑性容器組合物中有至少一個含有一或多個具有紅外線吸收之近紅外線標誌化合物或殘留物，而且此(等)標誌化合物係以足量存在，以便在暴露於波長約670-2500 nm之輻射，如光源時，可傳導出發光；

五、發明說明(7)

- (b) 經由近紅外線檢波工具偵測放射出之(螢光)光；以及
- (c) 藉由機械式工具分離出發光容器與非發光容器或者分離出可發出螢光在偵測得到之不同波長或多個波長的容器。

在上述方法中，可理解的是近紅外線檢波工具表示任何能偵測到本文所述範圍內之螢光的儀器。此類檢波工具是指在波長約670-2500 nm下能偵測出經由發光容器所放射之光子的裝置，例如光電倍增管、固態檢波器、半導體為基之檢波器、或任何此一裝置。較佳的檢波工具是在較佳波長範圍內具有最適當的選擇性。實例包括矽光二極管或鍺檢波器。

"光源"一詞表示以波長輸出在670至2500 nm之近紅外線輻射以照射樣品的裝置，例如雷射二極管、固態雷射、染料雷射、白熱光、或任一已知之光源。此類光源可與波長選擇器如濾波器、單色光器等組合使用。較佳的光源是那些在標誌螢光物質的最大吸收下有最大訊號者。實例包括雷射二極管、光放射二極管、或固態雷射。

在上述方法中，"可偵測到之不同波長或各個波長"一詞表示經由一或多個近紅外線螢光物質之螢光會在不同的波長(或各個波長，如在21個螢光物質的情況下)發生的現象，同時若必要的話此不同將可被偵測到。頃相信藉由此藝中所述之檢波儀器，則在吸收度/螢光如波長20 nm般小的差異皆可被辨別到。當然，此一限制並非極界，並將如

五、發明說明(8)

檢波方法學的改良般減低。

近紅外線螢光物質(NIRF)之存在，對熱塑性製品之識別而言提供了大為有效的標籤。因為，大部份的聚合物本身會吸收UV光，若彼等被著色也會吸收可見光，所以以螢光UV及/或可見光為基礎之"標誌"或"標記"組份並不實用；然而，來自於熱塑性製品本身的干擾或來自於其內之典型添加劑的干擾或典型之污染的干擾在近紅外線區域的電磁光譜中都是極微的，因而在複雜的基質中。即使大部份都看不見，"NIRF"標籤也可被偵測到。此舉可用來設計一可在零錯誤或些微錯誤之正識別及在非常高速度下(即大於3000磅/小時)操作的自動化分離系統。

理想地，關於本發明之演練，"NIRF"標籤"應有優異的熱安定性及些微的可見光區域之光吸收；也就是說，彼等對那些與NIRF共聚合或混合的熱塑性聚合物而言須有些微或沒有顏色。同時，NIRF標籤應有很強的近紅外線光吸收(高莫耳消光係數，即 $> 20,000$)及在遍於約670-2500 nm波長內之近紅外線中有強烈的螢光。同時較佳地須有合適的對日光與螢光安定性及從熱塑性組合物中之低提取性或昇華。為了製造本質上"看不見"的標籤若有任何光波長在400-700 nm範圍時，該近紅外線螢光化合物必須幾乎沒有吸收；然而，因為該等化合物係以十分低的濃度存在，少量吸收可容忍而不有任何顯著的顏色。

同時也是屬於本發明範圍內的是，以一或多個近紅外線螢光化合物標記一或多種不同熱塑性組合物，以便識別並

五、發明說明(9)

分離出由彼等組合物衍生而來的容器；其立基之事實為，因這些近紅外線螢光化合物會吸收紅外光並再各有放射出不同波長足夠的螢光，所以彼等會被挑選而不會被個別的檢波干擾。

因而，本發明同時係提供一種包含了具有一或多個近紅外線螢光化合物混合在其內之熱塑性聚合物的熱塑性聚合物組合物，且條件是該等近紅外線螢光化合物確實不會吸收可見光光譜中之光；其中該等化合物係以足量濃度存在，以便在暴露於波長約670至2500 nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線檢波工具偵測到之螢光。

本發明另一方面係提供一種包含了有至少0.1 ppm(百萬分之一)或多個近紅外線螢光化合物共聚其內之熱塑性縮合聚合物的熱塑性聚合物組合物。

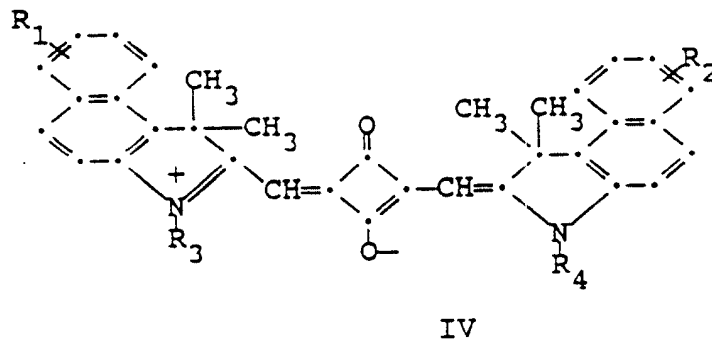
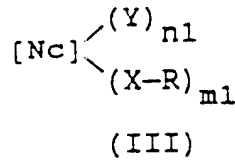
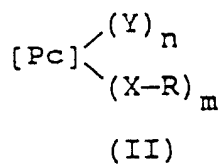
而本發明另一方面也提供一種包含有本文所揭示之該等已標誌之熱塑性聚合物組合物的造形或成形物件。關於該等具有NIRF化合物混合其內、塗覆其上、或共聚其內之組合物也涵蓋於本發明範圍內。

一些可使用在本發明之演練的化合物已為人皆知(美國專利第4,606,859號；4,904,567號；5,034,309號；及5,039,600號，都併入本文供參考；英國專利第1,537,375號；英國專利申請案GB 2,168,372號；JACS, 1984年, 106期；第7404-7410頁；日本專利第61,215,663號(CA Vol. 106: 86223s)；日本專利第02,276,676號(CA Vol. 114:196445p)；日本專利第

五、發明說明(10)

02,187,391號(CA Vol. 114:196418g)；然而，此類化合物係揭示使用在紅外線墨水、液晶展示裝置、光學錄音裝置、電化學之化學發光及著色劑上。並沒提及使用這些化合物做為NIR(近紅外線)螢光(或NIRF)"標籤"以供標記欲識別並分離熱塑性製品。

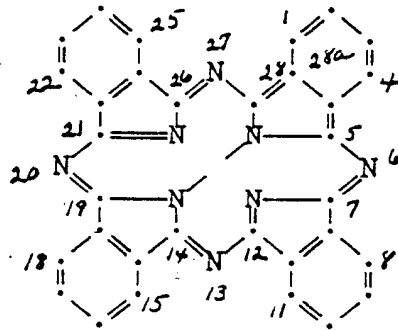
該等可用於本發明的較佳近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式II、III及IV之酞菁、萘花菁(naphthalocyanines)及斯夸雷-(squaraines)(斯夸酸(squaric acid)之衍生物)；



其中Pc及Nc表示如化學式II a及III a之酞菁及萘花菁主要部份。

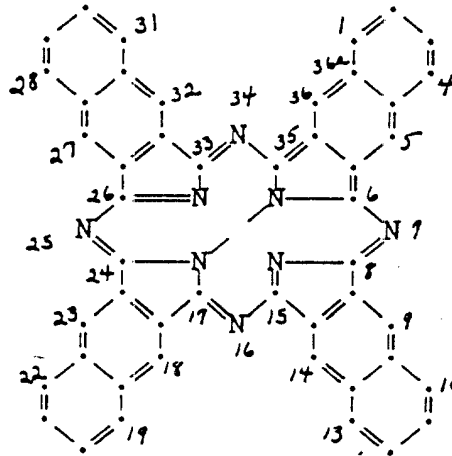
五、發明說明 (11)

酞菁



IIa

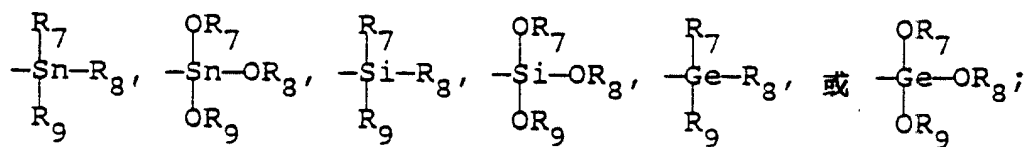
2,3-萘花菁



IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及氧化金屬上，包括 AlCl, AlBr, AlF, AlOH, AlOR₅, AlSR₅, Ca, Co, CrF, Fe, Ge, Ge(OR₆), Ga, InCl, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Pd, SiCl₂, SiF₂, SnCl₂, Sn(OR₆)₂, Si(OR₆)₂, Sn(SR₆)₂, Si(SR₆)₂, Sn, TiO, VO或 Zn,

其中 R₅或 R₆係選自氫、烷基、芳基、雜芳基、低碳烷醯基、三氟乙醯基、如下化學式之基



R₇、R₈及 R₉獨自地選自烷基、苯基或經低碳烷基、低碳烷

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

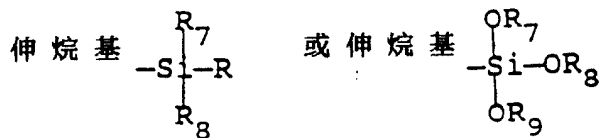
五、發明說明(12)

氧基或鹵素取代之苯基；

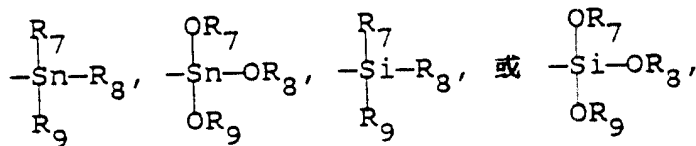
X 係選自氧、硫、硒、碲或如此學式 $N-R_{10}$ 之基，其中 R_{10} 表示氫、環烷基、烷基、醯基、烷磺醯基、或芳基，或者 R_{10} 和 R 可一起形成共同鍵結在氮原子上的脂肪族環或芳族環；

Y 係選自烷基、鹵素或氫；

R 係選自未取代或經取代之烷基、烯基、炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基，

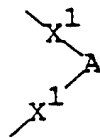


或者； $-(X-R)_m$ 表示烷磺醯胺基、芳磺醯胺基、或選自化學式 $-X(C_2H_4O)_zR^1$ 之基，



其中 R^1 表示氫或如上定義之 R；Z 表示整數 1-4；

或者兩個 $-(X-R)_m$ 基一起形成如下式之二價取代基

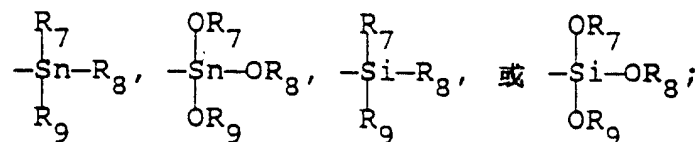


其中每一個 X^1 個選自 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N-R_{10}$ 而 A 係選自乙撐；

五、發明說明 (13)

丙撐；三甲撐；及 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、芳基及環烷基取代之基；1,2-苯撐及含有 1-3 個選自選自 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或鹵素之取代基的 1,2-苯撐；

R₁及 R₂個別選自氫、低碳烷基、低碳烷氧基、鹵素、芳氧基、低碳烷硫基、芳硫基、低碳烷磺基；芳磺基；低碳烷磺基胺基、芳磺基胺基、環烷磺基胺基、羧基、未取代及經取代之胺甲磺基及胺磺基、低碳烷氧羧基、羥基、低碳烷醯氧基、



R₃及 R₄個別選自氫、低碳烷基、烯基或芳基；n 為整數從 0-12；n₁為整數從 0-16，m 表示整數從 4-16；m₁為整數從 0-16；但條件是 n + m 總和及 n₁ + m₁總和各別為 16 及 24。

在本發明此方面的較佳具體實施例中，m 係從 4 至 12；m₁從 0-8；但在取代基 (Y)_n，(Y)_{n₁}，及 (-X-R)_{m₁}，定義中，當 n、n₁及 m₁個別為 0 時這些取代基就不存在。取代基 (X-R)_m及 (Y)_n係位於化合物 II a 周圍碳原子上，亦即在位置 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 上，而取代基 (X-R)_{m₁}及 (Y)_{n₁}係位於 III 的周圍碳原子上，亦即在位置 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31 及 36 上。

五、發明說明(14)

在上述定義中，烷基一詞係代表含有1-20個碳，較佳地為1-12個碳之直鏈或支鏈烴基。在低碳烷基、低碳烷氧基、低碳烷硫基、低碳烷氧羰基、低碳烷醯基及低碳烷醯氧基名詞中，烷基部份含有1-6個碳並可為直鏈或支鏈。

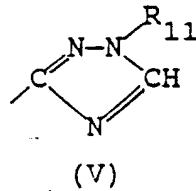
"環烷基"一詞則表示含有3-8個碳，較佳為5至7個碳之環狀脂肪族烴基。

先前定義之基的烷基及低碳烷基部份可進一步含有一或多個選自羥基、鹵素、羧基、氨基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基、 C_1-C_4 -烷硫基、芳硫基、芳氧基、 C_1-C_4 -烷氧羰基或 C_1-C_4 烷醯氧基之取代基。

"芳基"一詞包括含有6-18個碳之碳環芳族基，較佳者為苯基及萘基，並且此類基可經一或多個選自低碳烷基、低碳烷氧基、鹵素、低碳烷硫基、 N (低碳烷基)₂、三氟甲基、羧基、低碳烷氧羰基、羥基、低碳烷醯胺基、低碳烷磺醯胺基、芳基磺醯胺基、環烷磺醯胺基、低碳烷醯氧基、氨基、苯基、苯硫基及苯氧基之取代基取代。

"雜芳基"一詞則表示含有至少一個選自氧、硫及氮或這些原子之組合的"雜"原子之單或二環系雜芳族基。合適之雜芳基實例包括：三唑基、苯駢三唑基、吡唑基、吡咯基、噻吩基、呋喃基、噻二唑基、噁二唑基、苯駢噁唑基、苯駢咪唑基、吡啶基、嘧啶基及三唑基。這些雜芳基可含有如上文所列之相同取代基做為該芳基上可能的取代基。該三唑基也包括結構V及彼之混合異構物

五、發明說明(15)



其中 R_{11} 表示氫或係選自低碳烷基及經一或多個選自羥基、鹵素、羧基、低碳烷氧基、芳基、氟基、環烷基、低碳烷醯氧基或低碳烷氧羰基取代之低碳烷基。

"烯基及炔基"一詞代表具有 3-8 個碳原子之脂肪族烴部份並個自含有至少一個碳-碳雙鍵及碳-碳參鍵。

鹵素一詞則包括溴、氯、氟及碘。

"經取代烷基"一詞代表含有 1-12 個碳原並含有 1 或 2 個選自羥基、鹵素、羧基、氟基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基、 C_1-C_4 烷硫基、芳硫基、芳氧基、 C_1-C_4 烷氧羰基、或 C_1-C_4 烷醯氧基之基的直鏈或支鏈烴基。

"經取代胺甲醯基"一詞代表化學式如 $-CONR_{12}R_{13}$ 之基，其中 R_{12} 及 R_{13} 係選自未取或經取代之烷基、烯基、炔基、環烷基、芳基或雜芳基。

"經取代胺磺醯基"一詞則代表具有化學式 $-SO_2NR_{12}R_{13}$ 之基，其中 R_{12} 及 R_{13} 乃如上所定義。

"伸烷基"一詞表示二價之 C_1-C_{12} 脂肪族烴部份，可為直鏈或支鏈，並且是為未取或經一或多個選自低碳烷氧基、鹵素、芳基、或芳氧基之基取代。

"醯基"一詞表示化學式為 $R^{\circ}C(O)-O-$ 之基，其中 R° 較佳地表示為 C_1-C_{10} 烷基部份。"烷磺醯基"一詞表示化學式

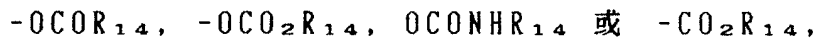
五、發明說明 (16)

$R^{\circ}SO_2$ -之基，其中 R° 乃如醯基之定義。

較佳的 $-X-R$ 基包括那些列於表 1 者。

如上所顯示，該具有反應性基之紅外線螢光化合物可經共聚合以製成熟塑性組合物，例如含有共價鍵結之螢光物質的聚酯或聚碳酸酯；以使彼等螢光物質不會從此聚合物組合物中滲濾、昇華、提取、或滲出。此特徵對使用於食品如飲料及食物用之容器的熱塑性聚合物特別需要。

因而，在本發明的較佳具體實施例中提供了具有總量從約 0.1 ppm 至 100 ppm 之至少一種如上化學式 II, III 或 IV 之熱安定性近紅外線螢光化合物（包含至少一種反應性官能基）共聚合其內的模塑等級聚酯、聚胺基甲酸酯、或聚碳酸酯之縮合聚合物；該反應性基係選自羥基、羧基或如下式之酯基



其中 R_{14} 係選自未取代或經取代之烷基、環烷基或芳基。
 R_{14} 較佳地是未取代烷基，如最高至約 8 個碳的烷基、或苯基，而最佳者是低碳烷基，亦即如甲基和乙基。該反應性基較佳地係羥基、羧基、甲酯基、乙酯基或乙醯氧基。該等螢光化合物通常包含 1 至約 8 個反應性基，較佳地為 2 個。當然，若只有一個反應性基時，在反應時間內會發生鏈的終止；而若有大於 2 個反應性基存在時會發生交聯；然而當該等紅外線化合物以需要傳導出可偵測之螢光的

五、發明說明 (17)

極低量加入時，並不會顯著地干擾到聚縮合反應。

本發明的另一方面係提供含有至少一個熱安定性且有兩個反應性基之近紅外線螢光化合物（較佳地係如上化學式 II、III 或 IV 之化合物）以大於 10 rpm 至約 30.0 重量百分比之量共聚其內的非結晶形但部份結晶之聚酯。該螢光物質百分比的較佳量係約 0.1 至約 10.0 重量百分比。此含有已共聚之“標誌”化合物的“濃縮”縮合物可以粉末或丸狀形式製得，然後與聚酯或另一熱塑性聚合物混合以提供如先前提及之合適的“標誌”組合物。此類摻合物代表本發明之另一具體實施例。

本發明中可用型態的聚酯是線形、熱塑性、結晶或非結晶形並具有一或多個近紅外線螢光化合物，較佳地如上述之化學式 II、III 或 IV，共聚其內。

該聚酯的二元酯組份可包含，舉例之 1,4-環己烷二甲醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,10-癸二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二醇、X,8-雙（徑甲基）-三環 [5.2.1.0]-癸烷（其中 x 表示 3, 4, 或 5）；以及含一或多個氧原子在鏈中之二元醇，如二甘醇、三甘醇、二丙二醇、或三丙二醇及其類似物。一般而言，這些二醇含有 2 到 18 個，較佳為 2 至 12 個碳原子。環脂肪族二醇可使用彼等之順式或反式組態，或此二形式的混合物。

該聚酯之酸組份（脂肪族、脂環族、芳族之二羧酸）可包含，舉例之，對苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、異苯二甲酸

五、發明說明(18)

、1,4-環己烷-二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二醇、1,12-十二烷二酸、及其類似物。可行的且通常是較佳的，係使用二羧酸之官能性酸衍生物，如二羧酸之二甲酯、二乙酯、或二丙酯來取二羧酸本身。同樣地，也可使用這些二羧酸之酐。

該等聚酯可藉用此藝中已知之典型的聚縮合技巧而製造。

使用於本發明之演練的典型聚碳酸酯係揭示於Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第18冊, 第479-494頁。

適於與上述之縮合聚合物(彼等含有NIRF(s))摻合的熱塑性聚合物有寬廣範圍並為此藝中所熟知, 包括聚酯如聚(對苯二酸乙二酯)及聚(對苯二甲酸丁二酯); 聚烯烴如聚丙烯、聚乙烯、線形低密度聚乙烯、聚丁烯及來自乙烯、丙烯及/或丁烯之共聚物; 聚醯胺如耐龍(nylone) 6及耐龍66; 聚氯乙烯; 聚乙烯文氯; 聚碳酸酯; 纖維素酯如酯酸纖維素、丙酸纖維素、丁酸纖維素或混合式酯; 聚丙烯酸酯如聚(甲基丙烯酸甲酯); 聚醯亞胺; 聚酯-醯胺;-聚苯乙烯; ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)型聚合物; 及(TPO)熱塑性寡聚物等。

在本發明各方面之一的演練中, 該NIR螢光物單體藉由慣用之方法, 例如那些用來將其他添加物摻入此類樹脂內之方法(參閱R. Gachter及H. Mueller編者, Plastics Additives Handbook, Hansu出版社, Now York, 1985年

五、發明說明(19)

第 507-533 頁；第 729-741 頁) 而摻入於熱塑性樹脂中。舉例說明之，該等 NIR 螢光物質可以粉末形式與丸狀或粉末形式之熱塑性物質摻合，並需要或者不需要黏附促進劑或分散劑。隨後此預混合物即可在擠壓機或模塑機上加工。在某些情況下，溶液摻合也是可以的。當然，其他慣用之添加物如增塑劑、抗氧化劑、安定劑、成核試劑等也可同時存在於本發明之熱塑性組合物中。

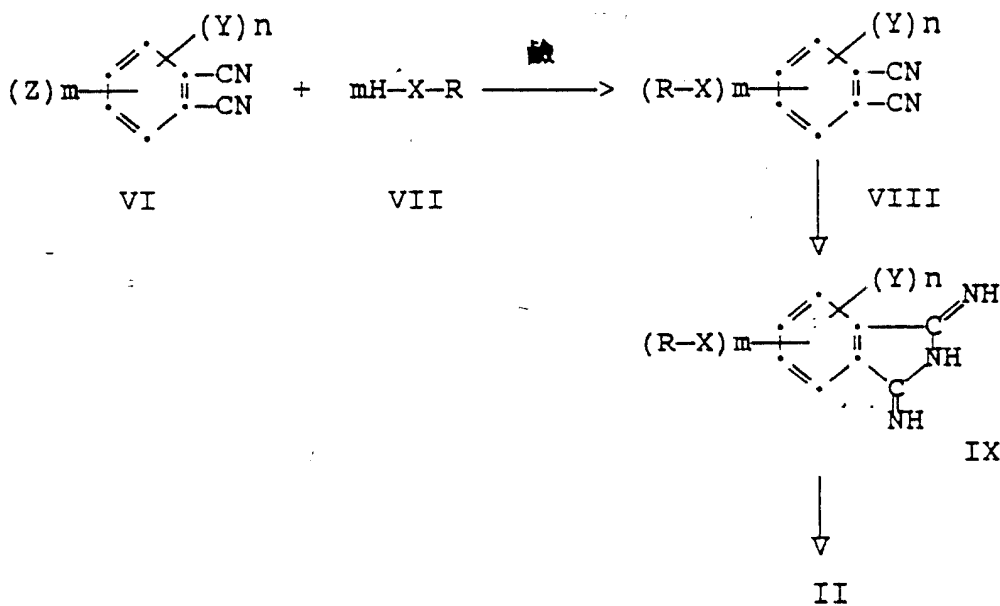
存在於最終之“標誌”熱塑性組合物中的 NIRF 量變化相當大，端視該加入之螢光物質的莫耳消光係數及螢光效能而定。一般需求是該螢光物質是以需要產生令人滿意之螢光的最低實際量即可；以避免而使熱塑性製品中因螢光物質之存在所產生的顏色問題減至最低，並使成品降至最低。正規地，以合適之螢光效能來看，該 NIRF 係以從約 0.5 ppm 至約 100 ppm 加入，而以約 1 ppm 至約 10 ppm 為較佳。

下列兩個一般的路徑可用來合成化學式 II 之 NIRF 化合物。路徑 1 包含藉在高沸點極性溶劑如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、四甲基尿素及六甲基磷酸三醯胺存在下，令含有一或多個離去基 Z 之經取代苯二甲腈 VI 與一或多種親核試劑反應 (A. W. Snow 及 J. R. Griffith, *Macromolecules*, 1984 年, 17 期, (1614-1624 頁))，以便得到中間物 VIII，再進一步藉由已知程序令 VIII 反應，若在一次 (one-pot) 方法中則可直接得到化合物 II 或得到異吡啶啉衍生物 XI，然後再藉由已知之

五、發明說明 (20)

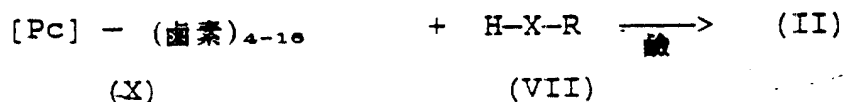
方法轉化成所需之酞菁 II。

路徑 1



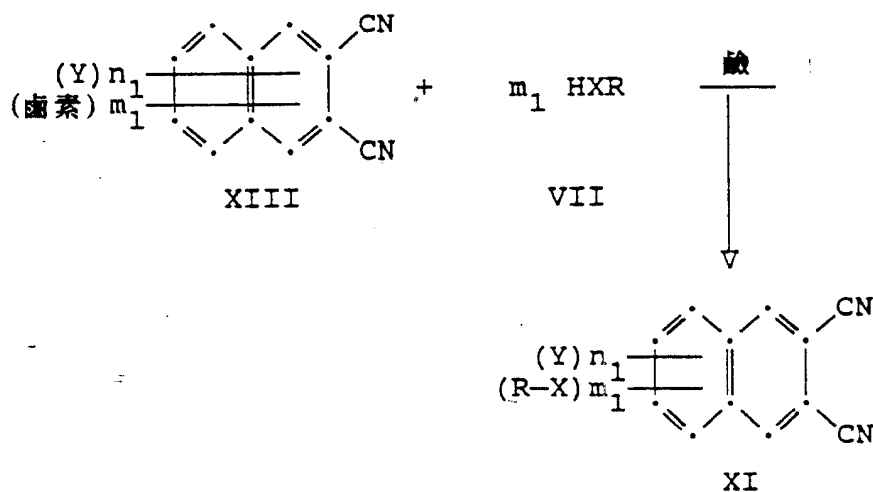
當然，該起始化合物 VI 可再含有更多不會經由反應而被親核試劑取代之取代基。路徑 2 採用類似於路徑 1 之起初步驟中所包含的反應條件，並利用含有 4-16 個鹵素原子連接在周圍碳原子上之多鹵基酞菁 X 中鹵素原子的反應性與親核試劑 VII 反應 (英國專利第 1,537,375 號及美國專利第 4,606,859 號)，以便製得 NIRF 化合物 II。

路徑 2



在上述路徑 1 及 2 所利用的親核反應中，該鹼、酸黏合

五、發明說明 (22)



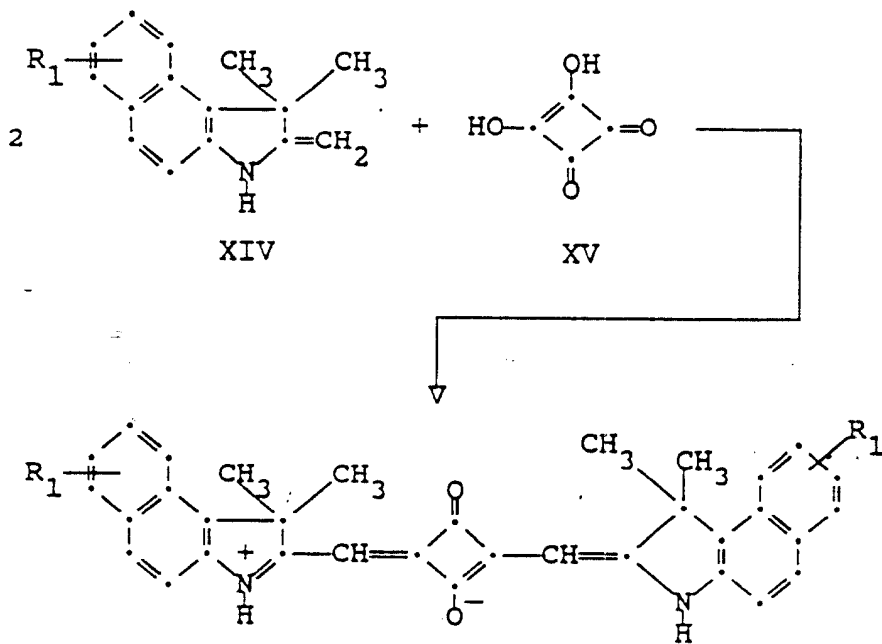
與一或多種親核試劑反應而如常地製備 (J.

Heterocyclic Chem, 1990年, 第27卷, 7期, 第2219-20頁)。

化學式 IV 之斯夸雷 (squaraine) 可藉令相對應之未取代及經取代的 1,3-二氫-2-甲撐-1,1-二甲基-1H-苯駢 [e] 吡啶與斯夸酸反應而製備 [S. Cohen, 等人, JACS, 81期, 第3480頁 (1959年)]。斯奈酸之反應在此項技藝中已熟知 [R. West, 編著, OXOCARBONS, Academic出版社, New-York, 1980年第185-231頁, G. Maahs及 P. Magenber, Angew. Chem. intermediate. Edit., 第5冊 (1966年), 10期, 第888頁; A. H. Schmidt, Synthesis, 1980年10月份, 第961頁]。該中間物 1,3-二氫-2-甲撐-1,1-二甲基-1H-苯駢 [e] 吡啶 XIV 可經由已知之步驟而合成 [美國專利第 5,030,708 號, 併入本文供參考]。此合成路徑如下

五、發明說明 (23)

說明：



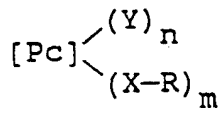
如上所述，令中間物 1,3-二氫-2-甲撐-1,1-二甲基-1H-苯駢[e]-咪噪 XIV 與斯夸酸 XV 反應可產生斯夸雷。當然，若藉由令二或多個不同中間物苯駢[e]咪噪化合物 XIV 之混合物與斯夸酸反應，則所製備的混合物中，可得到做為組份之一的不對稱衍生物。

因此，本發明另一方面係提供化學式 II、III、或 IV 之化合物：

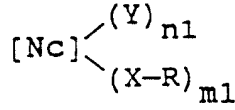
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

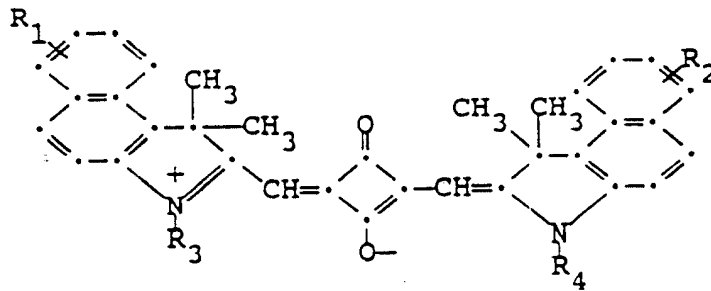
五、發明說明 (24)



(II)

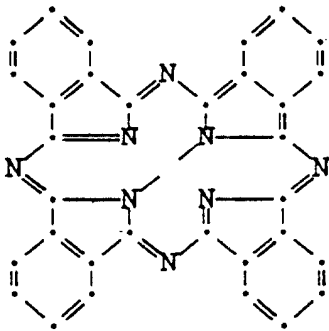


(III)

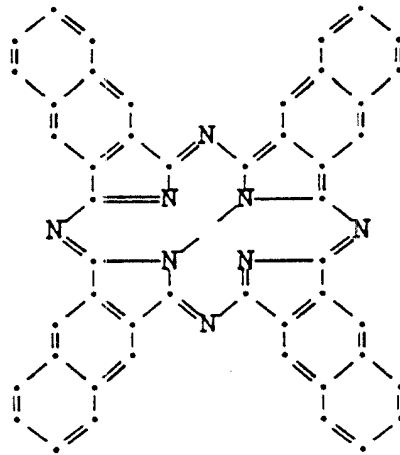


IV

其中 Pc 及 Nc 代表化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁，



IIa



IIIa

此二個主要部份個別地共價鍵結在各種選自如 $AlOR_5$ 、 $AlSR_5$ 、 $Si(OR_5)_2$ 、 $Si(SR_5)_2$ 、或 $Sn(SR_5)_2$ 的有機金屬上

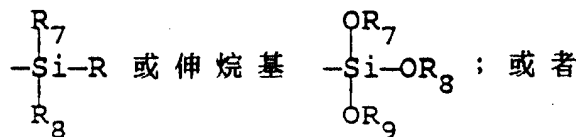
五、發明說明(25)

其中 R_5 及 R_6 表示芳基或雜芳基；

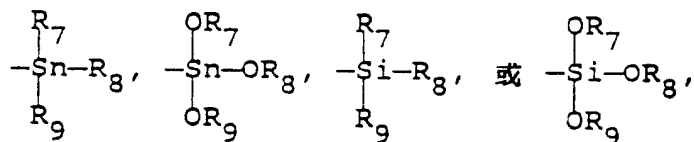
X 係選自氧、硫、硒、碲或 $N-R_{10}$ ，其中 R_{10} 表示氫、環烷基、烷基、醯基、烷磺醯基、或芳基，或者 R_{10} 和 R 可一起形成共同鍵結在氮原子上的脂肪族環或芳族環；

Y 係選自烷基、鹵素或氫；

R 係選自未取代或經取代之烷基、醯基、烯基、炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基、伸烷基

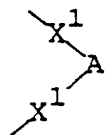


$-(X-R)_m$ 表示烷磺醯胺基、芳磺醯胺基、或選自化學式 $-X(C_2H_4O)_zR^1$ 之基，



其中 R^1 表示氫或如上定義之 R；Z 表示整數 1-4；

或者兩個 $-(X-R)_m$ 基一起形成如下式之二價取代基



其中每一個 X^1 個選自 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N-R_{10}$ 而 A 係選自乙撐；

五、發明說明(26)

丙撐；三甲撐；及 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基及環烷基取代之基；1,2-苯撐及含有1-3個選自選自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵素之取代基的1,2-苯撐；

R_1 及 R_2 表示聚酯反應性基；

R_3 及 R_4 個別選自氫、低碳烷基、烯基或芳基； n 為整數從0-12； n_1 為整數從0-16， m 表示整數從4-16； m_1 為整數從0-16；但條件是 $n + m$ 總和及 $n_1 + m_1$ 總和各別為16及24，再者，至少有1個聚酯反應性基存在。

至於，本發明這一方面的較佳具體實施例，係提供上述之經至少二個聚酯反應基取代的化合物。

如上所述，可用在演練本發明以識別本文以上所提及聚合物中之NIRF標記物的儀器之一乃顯示於圖1之圖中，其中數字參考即是零件部份。圖1係可用於本發明中第一個較佳具體實施例的繪畫圖。此排列可被為如目前由SLM Aminco of Urbana, IL公司所製造已商品化的螢光計。此排列係一次一個地供本發明之試驗用。顯而易見地，在使用此儀器時將需要計算出該標記物表面上的濃度化。由圖1中可看出，存在著光源(1)能放射出可見光及NIR區域的輻射，並經由波長選擇器(3)，如單色光鏡或干擾濾波器照亮聚合物樣品(2)。波長選擇器(4)及NIR選擇性光檢波器(5)係放置在 90° 或更小角度；同時由圖1中也可看出，光源(1)、波長選擇器(3 & 4)及光檢波器(5)都安排在三角形的兩側以期進入檢波器內之散射光能減至最小。此光源、波長選擇器及檢波器之排列以期進入檢波器

五、發明說明(27)

內之散射光能減至最小乃為熟諳此藝者所已知，並且得到螢光訊號之路徑本身也並非新穎。圖1中光源(1)也可用雷射替代，較佳地是用半導體雷射。光檢波器之輸出是提供給校平調整放大器(6)，而放大器之輸出係提供給積體電路數位倍數計(7)。在較佳的具體實施例中，數位倍數計(7)係編入於一電腦化元件(如目前SLM Aminco of Urbana, IL所製造者)中。此數位倍數計之輸出將與電腦展示裝置連接，以便在聚合物內含物質所放射出的預定波長下(較佳地是在放射畸峰處)能提供光流量的數字及圖示之指示。當然，很顯明的，該校平調整放大器(6)應被調整以提供能適度分階段來配合數位倍數計的輸出。

圖2顯示了可用於本發明之演練的較佳儀器具體實施例，其可視為供進行本發明試驗之特定排列。由圖2可看出，有一雷射二極管光源(1)能放射出NIR區域輻射，再經過準直透鏡(2)而成平行，並經過光學濾波器(3)照亮容器(4)、一焦點透鏡(5)及光束壓縮器是放置在30度或更小角度。從圖2可看出該雷射二極管光源及準直透鏡被排列以使散射光進入檢波器內能減至最低。光濾波器(6)-放置在壓縮器透鏡(7 & 8)之間便選擇該對焦在光檢波器上之標誌分子的螢光波長。一個電流-對-電在的轉化器則連接到光檢波器(9)上以使檢波器訊號放大。該電流-對-電壓之放大器(10)的排列及電子電路迴路已廣為人知，同時，使光檢波器訊號放大處理的路徑也已相當為人熟。該來自於電流-對-電壓之轉化器電路中的訊號將由閥檢

五、發明說明(28)

波器(11)偵測。此閾檢波器的閾值是設定在須使任何來自未標誌容器的干擾減至最低之值上。已標誌容器放在此較佳之儀器前面時，將可被LED顯示器(12)偵測到。此LED顯示器可用適當之機械式或電子式開動機替代以供物理分類各容器，例如以空氣噴射而將已顯示之容器從一輸送帶移至另一輸送帶。

為了識別多於一種型態之聚合物，就必須使用一種以上的標記物。換言之，即使用一個螢光物質來標記聚酯，使用另一個來標記高密度聚乙烯，並使用另外一個來標記聚碳酸酯等。在這些例子中，則需使用一個以上元件的如圖2所示之較佳儀器。標記物之選擇端視彼等之光譜特性而定，其中之吸收度及螢光崎峰可充份地互相分離，以便供識別各個標記物(例如，約20 nm或更大)之用。那些已被設定可計算聚合物中標記物之螢光訊號比的多重發訊且可估算之儀器係在熟諳此藝者的能力範圍內。

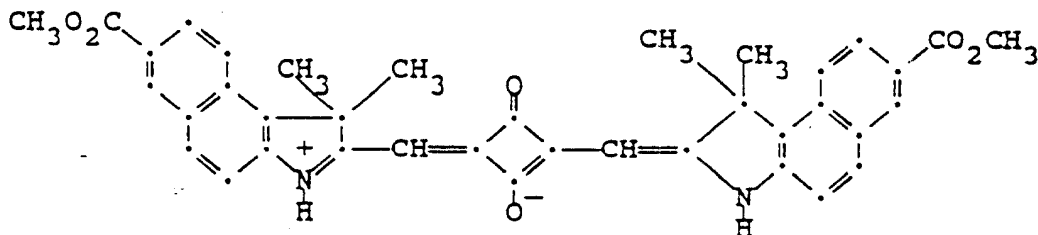
下列之實施例將進一步說明本發明之演練。

實驗部份實施例1

在氮氣及回流下令1,1,2-三甲基-1H-苯駢[e]-吡啶-7-甲酸甲酯(互變異構體是1,3-二氫-2-甲撐-1,1-二甲基-1H-苯駢[e]吡啶-7-甲酸甲酯)，2.67克(0.01 M)(參閱美國專利第5,030,708號)、斯夸酸(0.57克，0.005 M)及2-乙氧乙醇(40克)之混合物加熱16小時。以冰浴冷卻該反應混合物，並藉由過濾收集綠色固體，再用其丙醇清洗並

五、發明說明(29)

風乾。從2-乙氧基乙醇(20毫升)中再結晶，經由過濾收集該固體，以異丙醇清洗並乾燥之，則可得到該純產物。質譜儀法可顯示大部份的下列結構加上少量的



$\lambda_{\max} - 690 \text{ nm} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

藉由酯基移轉作用所產生之單2-乙氧基乙酯。在二氯甲烷中可觀察到最大吸收度(λ_{\max})是在可見光-近紅外線吸收光譜的690 nm($\epsilon - 214,287$)處。

實施例2

將下列物質放置於500毫升之三頸圓底瓶中：

116.3克(0.60莫耳)對苯二甲酸二乙酯

81.0克(0.90莫耳)1,4-丁二醇

0.132克衍生自四異丙醇鈦之正-丁醇溶液的鈦

0.132克(2.16×10^{-4} 莫耳)實施例1之近紅外線發光物質

將該瓶裝備氮氣入口、攪拌器、真空出口及冷凝瓶。在Belmont金屬浴中以氮氣拂過該反應混合物方式令該瓶及內容物加熱至溫度增高至200℃，然後升至215℃達2小時。在接下去的1小時中令溫度上昇至230℃。施加真空直到壓力減為0.5 mm Hg。在0.1至0.5 mm Hg壓力下藉由在

五、發明說明 (30)

約 230℃ 下加熱該瓶及內容物約 1 小時則可完成聚縮合反應。從金屬浴中御下該瓶並令其冷卻，則同時聚合物會固化。該所得之淡綠色聚酯，含有約 1000 ppm 該斯夸雷近紅外線螢光物質，且特性黏度為 0.44，重量平均分子量 23,367，數均分子量 15,482，聚合度分佈值為 1.51，而熔點為 226℃。

實施例 3

令 TENITE[®] 商標名之聚丙稀 P5-029 (Eastman Kodak 公司) (9,900 克) 的 100 克已藉由 Wiley 研磨機研磨過之實施例 2 聚合物乾摻合。

並藉由 Sterling 1.25 吋單 - 螺旋擠壓機在最大值溫度約 220℃ 下令該等物質調合並擠壓產生丸粒，然後將此丸粒模塑成壁厚為 20-25 密耳之薄壁容器。此聚合物樣品含有約 10 ppm 近紅外線螢光物質，當暴露於由雷射二極管光源所產生 672 nm 處之光時會展現出強烈螢光。在放射光譜中可觀察到最大值在約 712 nm 處。

實施例 4

令一 300 毫升 3-頸圓底瓶裝備磁攪拌器、溫度計及氣體入口管。邊攪拌地加入甲醇 (50 毫升)，接著再加入鈉金屬 (0.66 克，0.029 莫耳) 以促進反應及溶液，同時慢慢地清除氮氣。將 12.54 克 (0.058 莫耳) 4-苯氧基萘膺加入於此溶液中 (A. W. Snow 及 J. R. Griffith, *Macromolecules*, 1984 年，17 期，第 1614-24 頁)，接著再加入額外的甲醇 (50 毫升)。將無水氨以起泡方式加入於表面下，可放熱至

五、發明說明 (31)

45℃。連續地添加氨直到以薄層色層分析也不見任何起始物質為止。經由一Dicalite助濾器襯墊(有一小層炭在上面)過濾該溶液以使之澄清,並將濾出液浸入水中。藉由傾析法以500毫升水(4-5次或直至pH達到約7-8)清洗該依此生成之油狀產物層。待最後的清洗水傾析掉後,將甲醇加入以溶解此產物,在室溫下攪拌過夜後此產物會成結晶。經由過濾收集該綠-黃色固體後,再用二氯甲烷清洗並風乾。產量為13.75克,91.1%理論產量。質譜儀法顯示該產物大部份係由該所需之5-苯氧基-1,3-二亞胺基異吡啶所組成。

實施例 5

在氮氣拂過下攪拌5-苯氧基-1,3-二亞胺基異吡啶(3.68克,0.016莫耳)(來自實施例4)、1,2,3,4-四氫萘(20毫升)及三-正-丁胺(10毫升)之混合物。加入氯化鋁(3.19克,0.024莫耳)以便得到一淤漿。在約180℃下加熱該反應混合物4小時後,讓其冷卻至室溫,並用甲醇稀釋以提高溶解度以促進轉約成約500毫升含有10毫升HCl之冰-水混合物。經由過濾收集此一有些"油脂狀"固體產物,再以稀釋之HCl清洗。在濾紙上用環己烷情況清洗該濾餅,最後再以醋酸乙酯徹底地清洗,然後風乾。質譜儀法顯示出良好品質之2(3),9(10),16(17),23(24)-四苯氧基-Pc-Al-Cl(Pc=酞菁主要部份),並具有所需分子量942(1.56克,41.4%理論產量)。

實施例 6

五、發明說明(32)

將一部份之實施例5的四苯氧基-氨基-鋁酞菁溶解於三氯醋酸(10毫升)中、並在室溫下使之蒸發。如質譜儀法的顯見，該殘留產物大部份是2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四苯氧基-Pc-Al-OCOCF₃，分子量1020，在二氯甲烷中，於紫外線，可見光、近-紅外線吸收光譜中696 nm (ϵ -126,170)，629 nm (ϵ -26,697)，341 nm (ϵ -58,872)及292 nm (ϵ -30,000)處可觀察到吸收峰。

實施例7

將下列化合物放入一500毫升之三頸圓底瓶中：

129.98克(0.67莫耳)對苯二甲酸二甲酯

83.08克(1.34莫耳)乙二醇

1.04毫升含有0.0128克Ti之酞酸乙醯基三異丙酯的正-丁醇溶液

0.0013克(1.27×10^{-6} 莫耳)實施例6之近紅外線螢光物質

將該瓶裝備氮氣入口、攪拌器、真空出口、及冷凝瓶。在Belmont金屬浴中以氮氣拂過該反應混合物方式並在200℃下令該瓶及內容物加熱60分鐘，在210℃下達75分鐘，以及在230℃下達50分鐘。將浴溫升高至270℃。隨著氮氣流流入此系統內，在270℃下慢慢施加真空達10分鐘直到壓力減為100 mm Hg。在100 mm Hg壓力及270℃下加熱該瓶及內容物30分鐘。將金屬浴溫升至285℃而壓力減為4.5 mm Hg使達10分鐘之久。在4.5 mm Hg壓力及285℃下加熱該瓶及內容物25分鐘。然後再將壓力減至0.3 mm

五、發明說明 (33)

Hg，同時在 285℃ 下繼續聚縮合反應 16 分鐘。從金屬浴中御下該瓶並令其冷卻，則同時聚合物會固化。於 60/40 重量比，酚 / 四氯乙烷中並在 0.5 克每 100 毫升溫度下可測得該生成之聚合物的特性黏度為 0.55。該所生成之聚合物含有約 10 ppm 酞菁近紅外線螢光化合物，並具有重量平均分子量 38,051，數均分子量 21,078，聚合度分佈值為 1.80 且熔點為 255℃。在 Wiley 研磨機中研磨該樣品，並於 Pasadena Hydraulic, Inc. 沖壓機中使用 2-吋直徑，圓形模，在 285℃ 及 4500 磅 ram 力 (4 吋 ram) 下藉由壓縮模塑約 1 克顆粒狀物，則可形成 13 密耳厚之薄膜。此薄膜有非常淺的黃綠色，當暴露於來自於雷射二極管光源在 672 nm 波長處之光時，會展現出具有最大強度放射光在約 700 nm 波長處之強烈螢光。

實施例 8

在回流下令實施例 5 之四苯氧基 - 氨基鋁酞菁 (0.94 克)、二甲基 - 3-羥基異苯二甲酸酯 (0.24 克) 及吡啶 (20 克) 之反應混合物加熱 24 小時，再讓其冷卻至室溫。加入異丙醇 (20 毫升) 然後經由添加水後產生沈澱，藉由過濾收集此酞菁產物，並用水清洗再風乾 (產量 - 0.90 克)。在二氯甲烷中，於紫外線、可見光及近紅外線吸收光譜中 696 nm (104,585)、626 nm (32,882) 及 343 nm (64,090) 處可觀察到吸收峰。

實施例 9

將該實施例 8 之近紅外線螢光物質 (0.0013 克) 加入於對

五、發明說明(34)

苯二甲酸二甲酯(129.98克、0.67莫耳)及乙二醇(83.08克、1.34莫耳)中。再加入鈦觸媒(1.04毫升含有0.128克Ti之酞酸乙醯基三異丙酯的正-丁醇)，並在實施例7所述條件下進行聚合反應。該所生成之非常淡綠色的聚合物它含有約10 ppm近紅外線螢光物質，且特性黏度為0.50，重量平均分子量34,310，而數均分子量22,247，聚合度分散性是1.54而熔點為253℃。如實施例7製備13-密耳厚之薄膜。當此薄膜暴露在來自於雷射二極管光源在672 nm處之光時，會展現出具有最大強度放射光在約700 nm的強烈螢光。

實施例10

將下列化合物放入一500毫升三頸圓底瓶中：

116.38克(0.60莫耳)對苯二甲酸二甲酯

81.0克(0.90莫耳)2-甲基-1,3-丙二醇

0.0128克衍生自四異丙醇鈦之正-丁醇溶液的鈦

將該瓶裝備氮氣入口、攪拌器、真空出口及冷凝瓶。在Belmont金屬浴中以氮氣拂過該反應混合物方式令該瓶及內容物加熱至溫度昇至200℃，然後昇至230℃達1.5小時。將該反應溫度升高至約250℃達1小時之久，並加入實施例1之近紅外線螢光物質(0.0396克， 6.47×10^{-5} 莫耳)。施加真空至壓力減為約0.5 mm Hg，並有0.1-0.5 mm Hg及250℃下連續加熱戀10分鐘。從金屬浴中御下該瓶並令其冷卻，同時聚合物會固化。該非常淡綠色之聚合物含有約300 rpm NIRF，並具有特性黏度0.21，重量平均分子

五、發明說明 (35)

量為 12.437，數均分子量為 7.993，聚合度分散性為 1.55，但藉由微分掃描卡計 (DSC) 分析並沒有熔點。

實施例 11

令 TENITE[®] 商標名之聚丙烯 PE-029 (Eastmon Kodak 公司) (9,900克) 與 100 克已藉由 Wiley 研磨機研磨過之實施例 9 聚合物乾摻合，並於最大值溫度為 220℃ 下令該混合物調合並擠壓產生丸粒，然後將此丸粒模塑成壁厚為 20-25 密耳之薄壁容器。此聚合物樣品含有 3 ppm NIRF，當暴露於由雷射二極管光源所產生在 672 nm 處之光時，會展現出強烈螢光。在放射光譜中可觀察到最大值在 708 nm 處。

實施例 12

在氮氣及約 200℃ 下令 5-苯氧基-1,3-二亞胺基異吲哚啉 (3.68克, 0.016 莫耳)、四氯化矽 (4.0克, 0.024 莫耳)、1,2,3,4-四氫苯 (20 毫升) 及第三-正丁胺 (10 毫升) 之混合物加熱達 40 分鐘，並在室溫下攪拌至過夜，然後加熱至 180℃ 且維持約 2.0 小時。待冷卻至室溫後，以 30 毫升甲醇稀釋該反應混合物，過濾、並以甲醇清洗該已收集之固體，然後風乾 (產量 - 2.71 克, 69.3% 理論產量)。質譜儀法可支持該結構：2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯氧基 -Pc-Si-(Cl)₂。

實施例 13

在氮氣及回流下加熱一含有實施例 12 之四苯氧基 - 二氯基矽酞菁 (0.49 克)、4-羥基苯甲酸甲酯 (0.16 克) 及吡啶

五、發明說明(36)

(5克)之混合物3小時。邊攪拌地加入異丙醇(20毫升)接著再加入水(20毫升)以冷卻反應混合物。經由過濾收集該產物，以水清洗並風乾。質譜儀法支持該結構：2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯氧基
 $-Pc-Si-(OC_6H_4-4-CO_2CH_3)_2$ 。

實施例 14

將實施例 13 之近紅外線發光物質(0.0013克, 1.07×10^{-6} 莫耳)加入於乙二醇(83.08克, 1.34莫耳)及對苯二甲酸二甲酯(129.98克, 0.67莫耳)中, 並如實施例 7 所述於 0.0128 克鈦觸媒存在下進行該聚合反應。該所生成之淡綠色聚合物含有約 10 ppm NIRF, 並具有特性黏度為 0.82, 經由 DSC 測得熔點為 252°C, 重量平均分子量 59,274, 數均分子量 31,578, 而聚合度分散性是 1.88。在 Wiley 研磨機中研磨此聚合物, 並如實施例 7 般製備一厚度約 13 密耳之薄膜。當該膜暴露於來自雷射二極管光源中 672 nm 波長之光時, 可視察到最大強度於射光在波長約 698 nm 處的顯著發光。

實施例 15

將矽酞菁二氯化物混合物(0.2克)溶解於三氟醋酸(10毫升)中, 並讓該反應混合物在通風櫥內蒸發皿上靜置直到所有過剩之三氟醋酸蒸發掉為止。在紫外線-可見光-近紅外線吸收光譜的 691 nm ($\epsilon - 168,645$)、659 nm ($\epsilon - 21,596$)、622 nm ($\epsilon - 24,789$)、356 nm ($\epsilon - 50,090$) 及 334 nm (44,608) 處觀察到吸收畸峰。此產物可確定係矽

五、發明說明(37)

酞菁三氟醋酸酯 ($\text{Pc-Si}(\text{OCOCF}_3)_2$)。

實施例 16

將實施例 15 之 NIRF 化合物 (0.0013 克, 1.70×10^{-6} 莫耳) 加入於對 - 苯二甲酸二甲酯 (129.98 克及乙二醇 (83.08 克, 1.34 莫耳) 中, 並如實施例 7 般在 0.0128 克 Ti (衍生自酞酸乙醯基 - 三異丙酯之正 - 丁醇溶液) 存在下進行聚合反應。此淡藍綠色之聚合物含有約 10 ppm NIRF, 並具有特性黏度 0.52 , 重量平均分子量 $35,646$, 數均分子量為 $19,739$, 聚合度分散性是 1.81 而熔點為 256°C 。在 Wiley 研磨機中研磨該聚合物, 並如實施例 7 般製備厚度約 13 密耳之薄膜。當此薄膜暴露於來自雷射二極管光源中 672 nm 波長之光時。遍及約 675 及 780 nm 的波長範圍會放射出顯著螢光, 並在約 687 nm 及 755 nm 處顯見有效射畸峰。

實施例 17

將下列化合物放入一 500 毫升三頸圓底瓶中:

116.40 克 (0.60 莫耳) 對苯二甲酸二甲酯

81.00 克 (0.90 莫耳) 2-甲基-1,3-丙二醇

0.0133 克 衍生自四異丙醇鈦之正 - 丁醇溶液的 Ti

1.60 克 (2.07×10^{-3} 莫耳) $\text{Nc-Si}(\text{OH})_2$

(B. L. Wheeler 等人, J.A.C.S. 1984 年, 106 期, 第 7404-7410 頁; Nc 表示萘花菁)

將該瓶裝備氮氣入口、攪拌器、真空出口及冷凝瓶。在 Belmont 金屬浴中以氮氣拂過該反應混合物方式令該瓶及

五、發明說明 (38)

內容物加熱至溫度昇至 200℃ 然後昇至 230℃ 達 1.5 小時。將該反應溫度升高至約 250℃ 達 1 小時之久，然後施加真空並在 0.1 至 0.5 mm Hg 及約 250℃ 下連續加熱約 1 小時。從金屬浴中御下該瓶並讓其冷卻，同時聚合物會固化，該非常淡之黃綠色聚合物有約 1.0 重量 % NIRF，並具有特性黏度為 0.44，重量平均分子量 25,053，數均分子量為 13,710，聚合度分散性是 1.83，而熔點約 157℃。在 Wiley 研磨機中研磨該聚合物。

實施例 18

令具有特性黏度約 0.71 之聚(對苯二甲酸乙二酯)
(6,000克)(彼已藉使用 Wiley 研磨機研磨成粒子大小約 2 mm) 與 1.0 克含有實施 17 之 NIRF 的聚合物摻合。在約 110℃ 下令此摻合物真空乾燥 16 小時，然後藉使用 Sterling 1.25 吋單 - 螺旋擠壓機在最大溫度 270℃ 調合並擠壓產生丸粒，再模塑成壁厚約 13 密耳之薄壁容器。此聚合物樣品含有約 1-2 ppm 該近紅外線發光物質。當該薄壁樣品暴露於設定在 780 nm 波長之近紅外線分光光度計中之紅外光時，可觀察到寬帶的發光並在約 795 nm 處有一個峰。

實施例 19

在回流下加熱一含有 Nc-Si(OH)_2 (1.5 克) (J. A. C. S. 1984 年, 106 期, 第 7404-7410 頁)、吡啶 (150 毫升) 及氮二甲基苯基矽烷 (10 毫升) 之反應混合物 5 小時，然後讓其冷卻。過濾掉某些不溶物，並在真空下於旋轉蒸發器上汽提該濾出液。將戊烷 (300 毫升) 加入於該殘留物中，只要

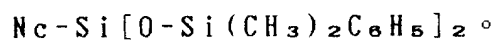
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

攪拌即可產生固體，經由過濾收集該固體，以 50/50 丙酮 / 水清洗，然後再用戊烷清洗並風乾。在熱戊烷 (300 毫升) 中將該固體 (1.9 克) 再形成淤漿並熱過濾之。用戊烷清洗該依此製得之固體並風乾 (產量 -1.5 克)。質譜儀法可支持為下列結構

實施例 20

將下列物質放入 - 500 毫升三頸圓底瓶中：

116.40 克 (0.60 莫耳) 對苯二甲酸二甲酯

81.00 克 (0.90 莫耳) 1,4-丁二醇

0.0132 克衍生自四異丙醇鈦之正 - 丁醇溶液的 Ti

0.132 克 (1.27×10^{-4} 莫耳) 實施例 19 之 NIRF

將該瓶裝備氮氣入口、攪拌器、真空出口及冷凝瓶。在 Belmont 金屬浴中以氮氣拂過該反應混合物方式令該瓶及內容物加熱至溫度昇至 200°C 然後昇至 230°C 達 2 小時。在接下去之 1.0 時中將該反應溫度升高至約 250°C，然後施加真空直至壓力減為 0.5 mm Hg。藉由在 0.1 至 0.5 mm Hg 壓力及約 250°C 下加熱該瓶及內容物約 1 小時以完成聚合反應。從金屬浴中御下該瓶並讓其冷卻，同時聚合物會固化、該所得之聚合物有約 1,000 ppm 實施例 19 之 NIRF，並具有特性黏度為 0.79，重量平均分子量 43,573，數均分子量為 25,230，聚合度分散值是 1.73，而熔點為 228°C。在 Wiley 研磨機中研磨該聚合物。

實施例 21

五、發明說明(40)

令具有特性黏度約0.71之聚(對苯二甲酸乙二酯)
(6,000克)(彼已藉使用Wiley 研磨機研磨成粒子大小約2
mm)與10.0克含有約1,000 ppm NIRF之實施例20的聚合物
組合物乾摻合。在110℃下於真空烤箱中令此摻合物乾燥
16小時,然後藉使用Sterling 1.25吋單-螺旋擠壓機在
約280℃調合並擠壓產生丸粒,再將該丸粒模塑成邊壁厚
約13密耳並含有約1-2 ppm 該NIRF之薄壁瓶子。當該邊壁
樣品暴露於設定在780 nm波長的近紅外線分光光度計中之紅
外光時,可觀察到寬帶的螢光並在約800 nm處有一個峰。

實施例22

將甲代苯撐2,4-二異氰酸酯(8.7克,0.05莫耳)逐滴加
入於含有4.50克(0.05莫耳)及13.4毫克(1.0×10^{-5} 莫耳)
Nc-Si(OH)₂ (B. L. Wheeler等人, J.A.C.S. 1984年,
106期,第7404-7410頁)之N,N-二甲基甲醯胺(100毫升)
溶液中。待添加完成後,在80-85℃下邊攪拌地加熱此反
應混合物0.5小時,然後讓其冷卻至室溫。

加入甲醇(5.0毫升),然後將該溶液浸入含有5毫升飽
和鹽溶液的水中。藉由過濾收集該本質上是白色的聚胺-基
甲酸酯聚合物,並以2.0升水清洗,然後風乾。產量為
12.2克,且該聚合物含有約0.1重量%該NIR 並具有特性
黏度0.14,重量平分子量8,253,數均分子量6,083及聚合
度分散性是1.35。當該聚合物樣品溶解於N,N-二甲基甲醯
胺時可顯示出在近紅外線吸收光譜中775 nm處有一最大吸
收度(λ_{max}),另有一較不強烈的吸收帶其最大吸收度在

五、發明說明 (41)

約 690 nm 處。

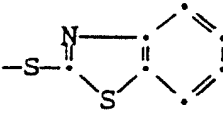
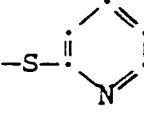
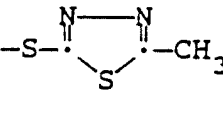
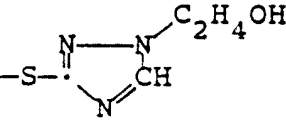
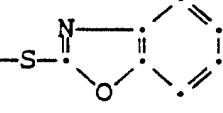
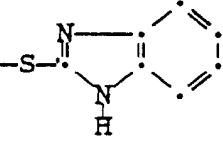
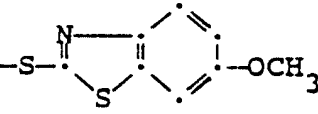
具有化學式 II、III、及 IV 之化合物的額外實施例乃各別示於表 3、4 及 2 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (42)

表 1
示範之-X-R基

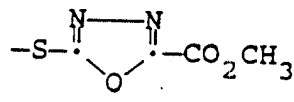
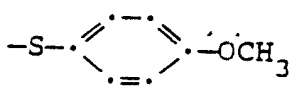

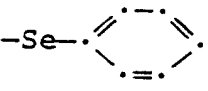
<u>-X-R</u>	<u>-X-R</u>
$-\text{OCH}_3$	
$-\text{OC}_4\text{H}_9\text{-n}$	
$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	
$-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}\text{-n}$	
$-\text{SCH}_3$	
$-\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$	
$-\text{SC}_8\text{H}_{17}\text{-n}$	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (43)

表 1
(續)
示範之-X-R基

<u>-X-R</u>	<u>-X-R</u>
$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9-n$	
$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	
$-\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	
$-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{COOH}$
$-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_2\text{COOH}$
$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$
$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{F}_5$
$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

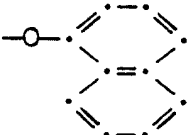
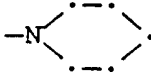
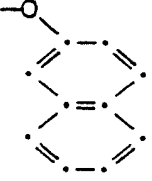
裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (44)

表 1
(續)

示範之-X-R基

<u>-X-R</u>	<u>-X-R</u>
-NHC ₆ H ₁₁	
	
-OC ₆ H ₅	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
-OC ₆ H ₄ -4-COOH	-S(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
-SC ₆ H ₄ -4-COOH	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H
-OC ₆ H ₃ -3,5-diCOOH	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
-OC ₆ H ₃ -3,5-diCO ₂ CH ₃	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₆ H ₅
-SC ₆ H ₄ -2-COOH	-NH(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
-SC ₆ H ₄ -3-CO ₂ CH ₃	
-OC ₆ H ₄ -4-C ₂ H ₄ OH	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

211062

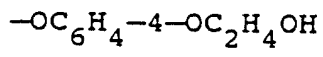
五、發明說明(45)

表 1
(續)

示範之-X-R基

-X-R

-X-R

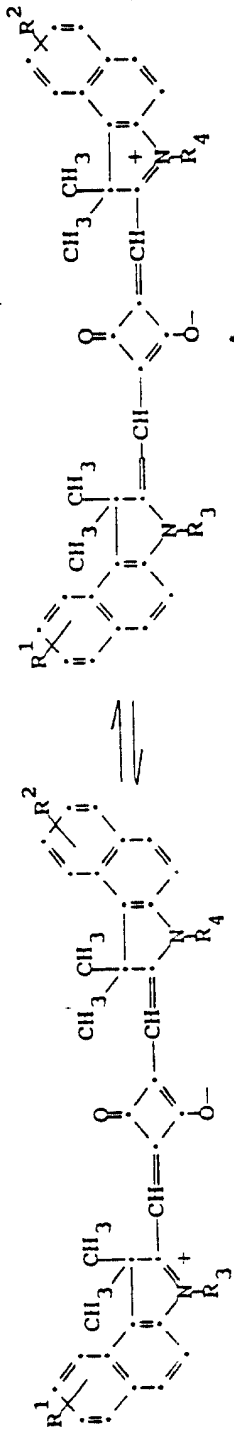


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (46)

表 2



實施例 編號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
23	7-CO ₂ CH ₃	7-CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃
24	7-CO ₂ C ₂ H ₅	7-CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
25	7-CO ₂ C ₆ H ₅	7-CO ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -4-CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CH ₃
26	7-CONH ₂	7-CONH ₂	H	H
27	7-CONHC ₂ H ₄ OH	7-CONHC ₂ H ₄ OH	H	H
28	7-CON(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	7-CON(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	CH ₃	CH ₃
29	7-CON(C ₂ H ₄ OH) ₂	7-CON(C ₂ H ₄ OH) ₂	H	H

五、發明說明 (47)

表 2
(續)

實施例 編號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
30	7-CONHC ₆ H ₁₁	7-CORHC ₆ H ₁₁	C ₄ H ₉ -n	C ₄ H ₉ -n
31	7-CONHC ₆ H ₅	7-CORHC ₆ H ₅	H	H
32	7-CONHC ₂ H ₆ -4-CH ₂ OH	7-CONHC ₂ H ₆ -4-CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
33	7-CONHC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃	7-CONHC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃	H	H
34	7-SO ₂ NH ₂	7-SO ₂ NH ₂	H	H
35	7-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	7-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃
36	7-SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₁₁	7-SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

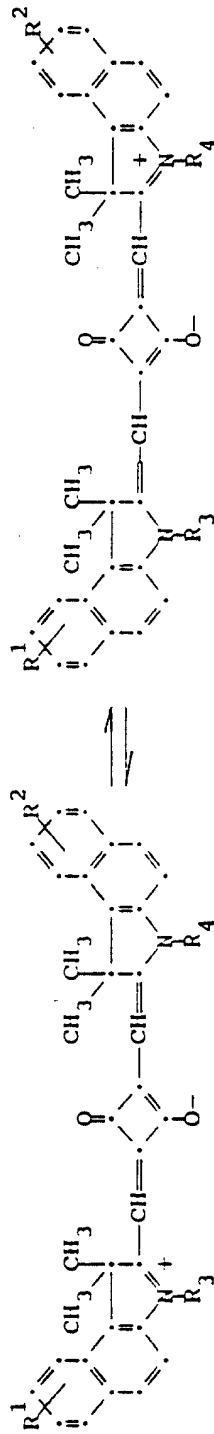
五、發明說明 (48)

表 2
(續)

實施例 編號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
37				
38				
39				
40				
41				

五、發明說明(49)

表 2
(續)

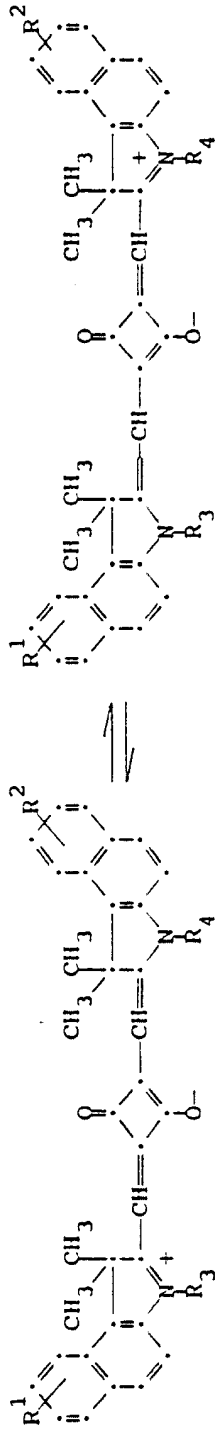


實施例
編號

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
42	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -3-CO ₂ CH ₃	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -3-CO ₂ CH ₄	H	H
43	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -4-C ₂ H ₄ OH	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -4-C ₂ H ₄ OH	H	H
44	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -3-CH ₂ OH	7-SO ₂ NHC ₆ H ₄ -3-CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
45	7-SO ₂ NHC ₆ H ₁₁	7-SO ₂ NHC ₆ H ₁₁	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂
46	7-CH ₃	7-CH ₃	H	H
47	7-OC ₆ H ₅	7-OC ₆ H ₅	H	H
48	7-OC ₂ H ₄ OH	7-OC ₂ H ₄ OH	H	H

五、發明說明 (50)

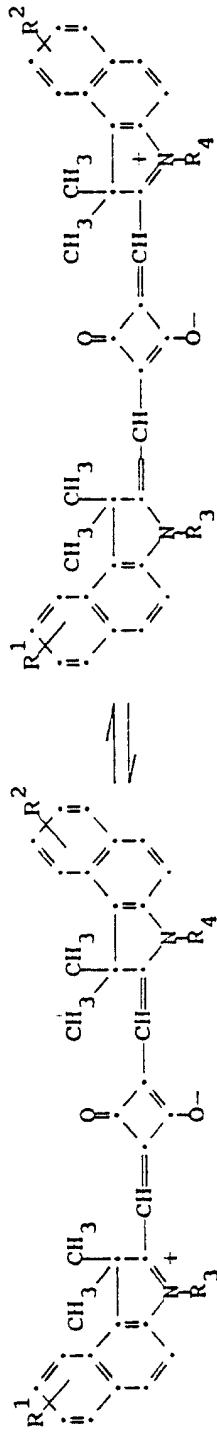
表 2
(續)



實施例 編號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
49	7-SC ₂ H ₅	7-SC ₂ H ₅	H	H
50	7-SC ₆ H ₅	7-S-C ₆ H ₅	H	H
51	7-Br	7-Br	CH ₃	CH ₃
52	8-OH	8-OH	H	H
53	8-OC ₂ H ₅	8-OC ₂ H ₅	H	H
54	8-OCOC ₂ H ₅	8-OCOC ₂ H ₅	H	H
55	H	H	H	H

五、發明說明 (51)

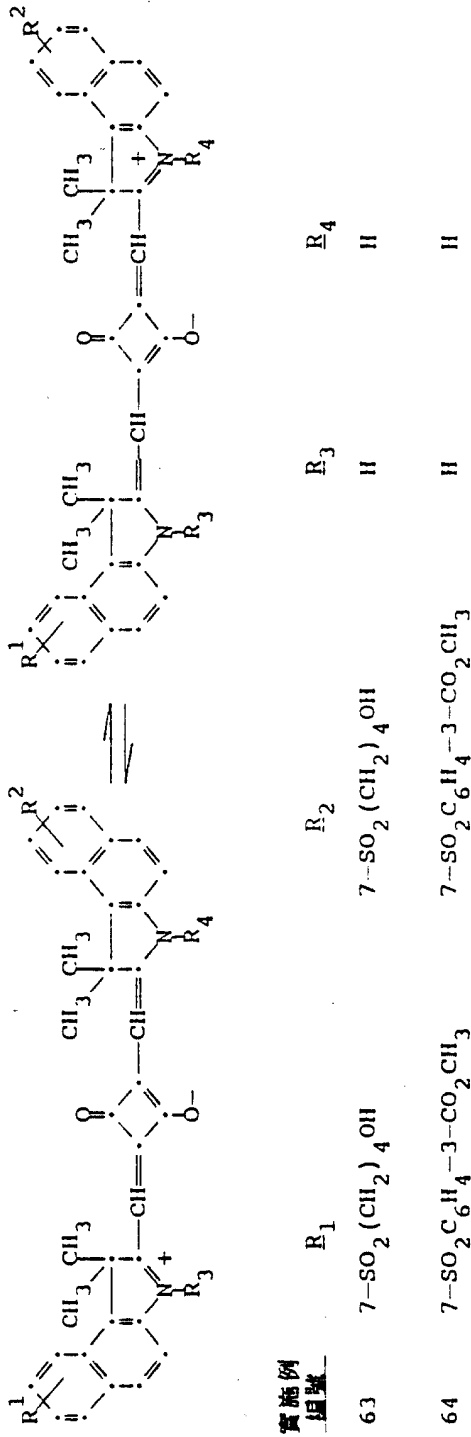
表 2
(續)



實施例 編號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
56	7-COOH	7-COOH	H	H
57	7-CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
58	7-CO ₂ CH ₃	7-SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH	H	H
59	H	7-SO ₂ N(C ₂ H ₄ OH) ₂	H	H
60	7-CO ₂ CH ₃	7-CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
61	7-SO ₂ C ₆ H ₅	7-SO ₂ C ₆ H ₅	H	H
62	7-SO ₂ CH ₃	7-SO ₂ CH ₃	H	H

五、發明說明 (52)

表 2
(續)



五、發明說明(53)

表 3

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化 合 物
65	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PCH ₂
66	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PCALOH
67	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PCAL-OC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃
68	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PCAL-SC ₆ H ₄ -2-CO ₂ CH ₃
69	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PCAL-S-C ₂ H ₄ OH
70	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PcCa
71	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PcVO
72	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PcInCl
73	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-甲苯酞基-PcCrF

五、發明說明 (54)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
74	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCALOCOCF ₃
75	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCNi
76	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-Sn
77	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCSnCl ₂
78	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCSn(OCOCH ₃) ₂
79	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCSiF ₂
80	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-甲氧基苯氧基)-PCCO
81	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯氧基)-PCH ₂
82	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯氧基)-PCAlCl

五、發明說明(55)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
83	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcAlOCOCF ₃
84	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcGe
85	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcGa
86	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcSiCl ₂
87	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcSiOH
88	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcSi(OC ₂ H ₄ OH) ₂
89	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcSi(OC ₄ H _{9-n}) ₂
90	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcZn
91	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-Pc-Mg
92	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-(4-第三-丁基苯磺基)-PcMn

五、發明說明 (56)

表 3
(續)

酞菁化合物
(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
93	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-第三-丁基苯氧基) - PcPt
94	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-第三-丁基苯氧基) - PcPd
95	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-第三-丁基苯氧基) - PcPb
96	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-第三-丁基苯氧基) - PcSi(OCHOCH ₃) ₂
97	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-第三-丁基苯氧基) - PcSiF ₂
98	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(2-羥基乙氧基) - PcAlOH
99	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(2-羥基乙氧基) - Pc AlOCOCF ₃
100	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(4-羧甲氧基苯氧基) - PcSiCl ₂
101	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(2-羧基苯氧基) - PcSi(OH) ₂
102	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四-(3-羧甲氧基苯氧基) - PcH ₂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 裝

五、發明說明(57)

表 3
(續)

酞菁化合物
(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
103	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四正-丁氧基-PcVO
104	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四烯丙氧基-PcSn(OCOCF ₃) ₂
105	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苄氧基-PcZn
106	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四環己氧基-PcSi[OC(C ₆ H ₅) ₃] ₂
107	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯駢噁唑-2-基硫基-PcH ₂
108	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯駢噁唑-2-基硫基-PcAlCl
109	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯駢噁唑-2-基硫基-PcAlOCCOCF ₃
110	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-基硫基)-PcH ₂
111	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四-2-吡啶硫基-PcSi(OC ₆ H ₅) ₂

五、發明說明 (58)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
112	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯硼基-PcNi
113	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四正辛硼基-PcSi(OC ₆ H ₄ -4-F) ₂
114	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(2-萘硼基)-PcAlOH
115	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四二乙胺基-PcH ₂
116	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四吡啶基-PcSn(OCOCF ₃) ₂
117	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四三嗪-3-基硼基-PcSiCl ₂
118	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四三嗪-3-基硼基-PcAl-OCOCF ₃
119	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯胺基-Pc-Cu
120	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(4-甲氧基苯胺基)-Pc-SnCl ₂

五、發明說明 (59)

表 3
(續)

酞菁化合物
(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
121	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四(4-十二烷氧基苯氧基)-PcIn-Cl
122	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四(2-萘氧基)-PCH ₂
123	3(4), 9(10), 16(17), 23(24) - 四(4-叔甲氧基苯氧基)-Pc-AlOH
124	1,4,8,11,15,18,22,25-八甲氧基-2,3,9,10,16,17,23,24-八氧基-PcSi(OH) ₂
125	1,4,8,11,15,18,22,25-八甲氧基-2,3,9,10,16,17,23,24-八氧基-PcAl-Cl
126	1,4,8,11,15,18,22,25-八甲氧基-2,3,9,10,16,17,23,24-八氧基-PcAlOCOCF ₃
127	1,4,8,11,15,18,22,25-八甲氧基-2,3,9,10,16,17,23,24-八氧基-PcVO
128	十六氧基-PcAlOH
129	十六氧基-PcH ₂

五、發明說明 (60)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
130	十六(4-甲基苯磺基)-PcSi(OC ₆ F ₅) ₂
131	1,4,8,11,15,18,22,25-八苯氧基-PcSiF ₂
132	1,4,8,11,15,18,22,25-八苯磺基-PcSi[O-Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅] ₂
133	1,4,8,11,15,18,22,25-八-正-己氧基苯氧基-PcH ₂
134	1,4,8,11,15,18,22,25-八-(4-甲磺基苯磺基)PcFe
135	2,3,9,10,16,17,23,24-八氧基-Pc-Al-OH
136	2,3,9,10,16,17,23,24-八溴基-Pc-ALOCOCF ₃
137	2,3,9,10,16,17,23,24-八氟基-Pc-SiCl ₂
138	2,3,9,10,16,17,23,24-八苯磺基-PcSi(OC ₆ H ₅) ₂

五、發明說明 (61)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例 編號	化合物
139	2,3,9,10,16,17,23,24-八(2-羥乙氧基)PcSi[OC ₆ H ₄ -4-COOH] ₂
140	2,3,9,10,16,17,23,24-八(2-羥乙氧基)PcSi(OCOCF ₃) ₂
141	2,3,9,10,16,17,23,24-八(第三-丁氧基苯氧基)-PcH ₂
142	2,3,9,10,16,17,23,24-八苯酚噻唑-2-基氧基-PcAlOH
143	1,4,8,11,15,18,22,25-八(3-甲基丁氧基)-2,3,9,10,16,17,23,24- 八苯氧基-PcAlOH
144	1,4,8,11,15,18,22,25-八(3-甲基丁氧基)-2,3,9,10,16,17,23,24- 八苯氧基-PcSi(OH) ₂

五、發明說明 (62)

表 3
(續)

酞菁化合物

(Pc = 酞菁核)

實施例編號	化合物
145	1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-八(3-甲基丁氧基)-2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八-正-丁硫基-PCH ₂
146	1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-八氟基(3-甲基丁氧基)-2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八-4(第三-丁基苯硫基) PCCu
147	1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-八氟基-2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八苯硫基-PCALOC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃
148	1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-八氟基-2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八苯硫基-PCVO
149	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)-PCAlOH
150	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)-PCAlCl
151	3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)-PCAl-OC ₆ H ₃ -3, 5-二-CO ₂ CH ₃

五、發明說明 (63)

表 4

羰基菁化合物
(Nc = 羰基菁核)

實施例編號	化 合 物
152	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NCH ₂
153	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcCu
154	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcSi(OH) ₂
155	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcVO
156	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcAlOH
157	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcAlOCOCF ₃
158	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcZn
159	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcSnCl ₂
160	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcCo
161	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcCa
162	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcPd

五、發明說明 (64)

表 4
(續)

羰基化合物
(Nc = 羰基)

實施例編號	化 合 物
163	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcAlOC ₆ H ₄ -4-COOH
164	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcAlOC ₆ H ₃ -3,5-二CO ₂ CH ₃
165	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcSi(OC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃) ₂
166	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-第三-丁基-NcSn(OCOCH ₃) ₂
167	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四甲基-NcH ₂
168	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四甲氧基-NcAlOH
169	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四甲硫基-NcAlOCCOCF ₃
170	NcVO
171	NcInCl
172	NcZn

五、發明說明(65)

表 4
(續)

萘花菁化合物
(Nc = 萘花菁核)

實施例編號	化合物
173	Nc(SiOCOCF ₃) ₂
174	NcMg
175	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcH ₂
176	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcVO
177	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcSi(OH) ₂
178	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcSi[OSi(C ₆ H ₅) ₃] ₂
179	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcSn[OCOCH ₃] ₂
180	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcZn
181	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四-正-丁氧基-NcMg
182	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四十二烷氧基-NcSi(OH) ₂

五、發明說明 (66)

表 4
(續)

實施例 編號	N (Nc)	萘花菁化合物 (Nc = 萘花菁核)	化合物
183	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四苯駢咪唑-2-基-硫基-NcAlOH	
184	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四苯駢咪唑-2-基-硫基-NcAlOCOCF ₃	
185	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四苯基碲基-NcSnCl ₂	
186	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四苯基碲基-NcSiCl ₂	
187	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四苯胺基-NcSi(OH) ₂	
188	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四-(2-萘氧基)-NCCSi(OCOCF ₃) ₂	
189	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四-(2-萘硫基)-NcSi(OCOCH ₃) ₂	
190	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四烯丙氧基-Nc-Sn(OCOCH ₃) ₂	
191	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)	四炔丙氧基-Nc-Si(OH) ₂	

五、發明說明 (67)

表 4
(續)

萘花菁化合物
(Nc = 萘花菁核)

實施例編號	化合物
192	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四環己環基-Nc-Si[OC ₆ H ₃ -3,5-二-CO ₂ CH ₃] ₂
193	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四(2-苯氧基乙氧基)-Nc-ALOH
194	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四(2-苯基乙氧基)-Nc-VO
195	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四苯氧基-Nc-InCl
196	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) 四吡啶基-Nc-Cu
197	5,9,14,18,23,27,32,36-八甲氧基-NcSi(OH) ₂
198	5,9,14,18,23,27,32,36-八-正-丁氧基-NcSi(OCCOCF ₃) ₂
199	5,9,14,18,23,27,32,36-八苯氧基-NcMg
200	5,9,14,18,23,27,32,36-八烯丙氧基-NcAlOC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (68)

表 4
(續)

萘花菁化合物
(Hc = 萘花菁核)

實施例編號	化合物
201	5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-八乙氧基-NcVO
202	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四氫基-NCH ₂
203	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四溴基-NCH ₂
204	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八溴基-NcZn
205	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八苯氧基-NcAlOH
206	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八苯硫基-NcSi(OH) ₂
207	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八苯腓噁唑-2-基硫基-NcSi(OCOCF ₃) ₂
208	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八苯腓噁唑-2-基硫基-NcVO
209	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八三唑-3-基硫基-NcCu
210	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(4-第三-丁氧基苯氧基)NcAlOH

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (69)

表 4
(續)

羧花菁化合物
(Nc = 羧花菁核)

實施例 編號	化合物
211	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(4-甲氧基苯硫基)NcSi(OH) ₂
212	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(2-己基己氧基)-NcSi(OH) ₂
213	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(2-羥乙氧基)-NcAlCl
214	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(2-羥乙硫基)-NcSi(OH) ₂
215	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(4-羥丁硫基)-NCH ₂
216	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八甲基-NcAlOH
217	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八-對-第三-丁基苯硫基-Nc-Si(OH) ₂
218	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四二乙基-NcAlOH
219	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四嗎啡基-NcAlOCOCF ₃
220	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四-O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃ Nc-Si(OH) ₂

五、發明說明(70)

表 4
(續)

羰基菁化合物
(Nc = 羰基菁核)

實施例編號	化 合 物
221	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四-O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃ -Nc-Si(OH) ₂
222	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ S]-Nc-Si[OSi(C ₄ H ₉) ₃] ₂
223	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(C ₂ H ₅) ₃ -Si-(CH ₂) ₂ S]-Nc-Si[OSi(CH ₃) ₃] ₂
224	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(C ₆ H ₁₃) ₃ -Si-CH ₂ S]-Nc-Si[OSi(OCH ₃) ₃] ₂
225	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃ S]-Nc-Ge[OSi(C ₂ H ₅) ₃] ₂
226	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(C ₆ H ₅ O) ₃ -Si-CH ₂ -S]-Nc-Ge[OSi(OCH ₃) ₃] ₂
227	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ O]-Nc-Si(OH) ₂
228	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(CH ₃) ₃ SiC(Cl) ₂ CH ₂ S]-Nc-Ge[OSi(CH ₃) ₃] ₂
229	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(C ₆ H ₅) ₃ -SiCH ₂ O]-Nc-Ge(OCOCF ₃) ₂
230	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四 [(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ S]-Nc-Sn[OSi(C ₂ H ₅) ₃] ₂

五、發明說明 (71)

表 4
(續)

羧花菁化合物
(Nc = 羧花菁核)

實施例編號	化合物
231	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四 [(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ S]-Nc-Sn[OC ₁₈ H ₃₇) ₂
232	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四 [(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si-(CH ₂) ₄ O]-Nc-AlOH
233	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30 - 八 [(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ S]-Nc-Si(OH) ₂
234	5(36), 9(14), 18(23), 27(32) - 四(十二烷酸基) - NcAlCl
235	5(36), 9(14), 18(23), 27(32) - 四(正-辛酸基) - NcAlOH
236	2(36), 9(14), 18(23), 27(32) - 四(正-辛酸基) - NcAl-OC ₆ H ₃ -3, 5-di-CO ₂ CH ₃
237	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四(十二烷基) - NcAlOH
238	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四(正-辛硫基) - NcAlCl
239	2(3), 11(12), 20(21), 29(30) - 四(十二烷硫基) - NcAl-OC ₆ H ₃ -3, 5-di-CO ₂ CH ₃

五、發明說明 (72)

表 4
(續)

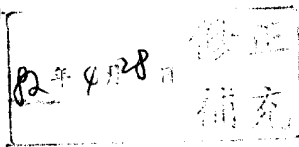
萘花菁化合物
(Nc = 萘花菁核)

實施例 編號	化合物
240	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十二烷硫基)-NcSi(OH) ₂
241	2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十二烷硫基)-NcSi(-OC ₆ H ₄ -4-CO ₂ CH ₃) ₂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

211035



第八一一〇八三三九號專利申請案

中文補充說明書(八十二年四月)

補充實例 1

於回流下，在氮氣份下加熱且攪拌 4-(4-甲氧羰基苯氧基)酞腈 (1.39克, 0.0005m)、乙酸鎂四水合物 (0.27克)、二氮二環 [5·4·0] 土-7-烯 (DBU, 0.7克) 及正戊醇混合物歷 48 小時，令反應混合物冷卻至室溫且經由添加環己烷而沈降產物、過濾收集產物、以環己烷沖洗之，並於空氣中乾燥。質譜測定顯示該產物為 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-四(4-正戊氧羰基)-PcMg (Pc=酞花青部分)，其顯示甲氧羰基酯之轉酯化反應亦已發生。

場吸收 (FD) 質譜 $m/e = 1360$

UV- 可見光譜: $\lambda_{max} 678$ (於二甲基甲醯胺)

$E_{max} 155,312$

補充實例 2

如補充實例 1，反應 3-(甲氧羰基苯氧基)酞腈 (1.39克 0.005 m) 以得 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-四(4-正戊氧羰基) PcMg，於光吸收光譜中，於 N, N-二甲基甲醯胺溶液之最大吸收發現於 689 nm ($E_{max} - 50,568$)。

補充實例 3

以 Dean-Stark 閘，於回流下之氮氣壓中加熱且攪拌 3-苯硫酞腈 (1.18克, 0.005m)、乙酸鎂四水合物 (0.28克, 0.00125m)、1, 8-二氮二環 [5·4·0] 土-7-烯 (0.76克, 0.005m) 混合物歷 48 小時

211035

82年4月
修正
補充

，該閘中係含甲苯以收集任何形成之水。令該反應混合物冷卻且經過濾以收集綠色產物，以異丙醇沖洗產物，且於空氣中乾燥之（產量：1.08克）。當於N，N-二甲基甲醯胺中進行光吸收光譜分析，產物1(4)，8(11)，15(18)，22(25)-四(苯硫)PcMg於705nm具最大吸收(E_{max} -120,011)。FD質譜(m/e)=968。

補充實例 4

於填有甲苯之Dean-Stark閘下，回流3-(2-苯硫羰基)酞腈(1.4克，0.005 m)、乙酸鎂四水合物(0.28克)、1,8-二氮二環[5.4.0]土-7-烯(0.78克)及正戊醇(20ml)混合物歷48小時。令反應混合物冷卻，收集過濾該相信為1(4)，8(11)，15(18)，22(25)-四(2-苯硫羰基)PcMg之綠色產物，以異丙醇沖洗且於空氣中乾燥(產量0.44克)。於二氯甲烷/六氟-2-丙醇(70/30)中之吸收光譜分析的最大吸收發現於767 nm。

補充實例 5

於回流下加熱4-苯硫酞腈(1.18克，0.005m)、乙酸鎂四水合物(0.27克，0.00125m)、1,8-二氮二環[5.4.0]土-7-烯(0.76克，0.005m)與正戊醇(20克)混合物，歷24小時。於冰浴中冷卻該綠色反應混合物，且過濾收集之、以異丙醇沖洗並於空氣中乾燥(產量：1.31克)。以質譜分析證實之產物，2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四(苯硫)PcMg(FD質譜m/e=968)，於N，N-二甲基甲醯胺中進行之光吸收光譜分析的最大吸收，係於686 nm。

補充實例 6

211085

82-4-28 修正
補充

攪拌 5-苯氧基-1, 3-二亞胺異二氫吡啶 (11.04克, 0.047m)、四氫苯 (60 ml) 與三正丁胺 (30.0ml) 混合物, 而後加入四氟化矽 (12.0克, 0.071 m), 且緩慢加熱此反應混合物至回流且持續 4 小時。之後, 令其冷卻, 以等體積甲醇稀釋反應混合物, 過濾收集產物 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-四苯氧基-PcSiCl₂, 以甲醇沖洗, 接著以水沖洗且於空氣中乾燥。產物產量為 7.7 克。

補充實例 7

混合補充實例 6 產物之一部分 (7.0克, 0.0072m) 與 4-羥苯甲酸甲酯 (2.4克, 0.016m) 及吡啶 (150ml), 且於回流下攪拌加熱 20 小時。冷卻反應混合物, 續之倒入 500 ml 水, 攪拌加入 50ml 飽和氯化鈉水溶液。過濾收集產物, 以水沖洗且於空氣中乾燥 (產量 7.1克)。質譜分析 (FD質譜 m/e = 1210) 確認產物為所欲 [2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-四苯氧基-Pc-Si-(OC₆H₄-4-CO₂CH₃)₂], 於二氫甲烷中之光吸收光譜於 649 nm 與 691 nm 具最大吸收值。

補充實例 8

於氮氣壓下, 在約 250℃ 中, 加熱攪拌 3-苯基萘-2, 3-二羧酸酐 (6.26克, 0.023m)、脲 (45.0克)、鉬酸銨 (0.10克) 與氯化銨 (0.90 克, 0.006 m) 混合物, 歷 2.0 小時。移除熱且將該暗棕-黑色固體移至沸水中攪拌。過濾收集產物, 再於稀釋氯化氫中攪拌, 過濾、再於稀釋氫氧化銨中攪拌, 過濾、於熱水中再攪拌且最後過濾, 以水沖洗且於空氣中乾燥 (產量 5.0克)。產物推測係 5 (36), 9 (14), 18 (23), 27 (32)-四苯基-NcAlCl (Nc = 萘基部分)。

211055

82年4月28日 修正
補充

補充實例 9

於氮氣壓下，在 250°C、於 Belmont 金屬浴中，攪拌加熱 3, 6 - 二正丁氧酞亞硝酸酯 (2.50 克, 0.0092 m)、脛 (20.0 克)、鉬酸鉍 (0.1 克) 與氯化鋁 (0.41 克, 0.003 m)，歷 2.0 小時。移除暗色固體、研磨之且接著加至稀釋 HCl 溶液中並攪拌。過濾收集產物，再於稀釋氫氧化鉍中攪拌，過濾、以水沖洗且於空氣中乾燥。產物相信係 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- 八正丁氧 PcAlCl。

211055

8242811 修正
補充

表 2 之補充實例

補充實例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	COOH	COOH	H	H
2	7-NHSO ₂ CH ₃	7-NHSO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	7-NHSO ₂ C ₆ H ₅	7-NHSO ₂ C ₆ H ₅	H	H
4	7-NHSO ₂ C ₆ H ₁₁	7-NHSO ₂ C ₆ H ₁₁	H	H
5	7-N(C ₂ H ₄ OH)SO ₂ CH ₃	7-N(C ₂ H ₄ OH)SO ₂ CH ₃	H	H
6	7-Sn(CH ₃) ₃	7-Sn(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
7	7-Sn(OCH ₂ CH ₃) ₃	7-Sn(OCH ₂ CH ₃) ₃	H	H
8	7-Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	7-Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	H	H
9	7-Si(OC ₄ H _{9-n}) ₃	7-Si(OC ₄ H _{9-n}) ₃	H	H

表 3 之補充實例

補充實例	酞氧化合物
1	3(4),9(10),16(17),23(24)-四苯氧基-Pc-Si [O-Sn(C ₆ H ₅ -n) ₃] ₂
2	3(4),9(10),16(17),23(24)-四苯硫-Pc-Si [O-Ge(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅] ₂
3	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(4-氯苯氧)-Pc-Si [O-Ge(OCH ₃) ₃] ₂
4	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(4-第三丁氧苯氧基)-Pc-Si [OC ₆ H ₄ -4-OC ₆ H ₅] ₂
5	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(3,4-二甲基苯氧基)-Pc-AlOC ₆ H ₄ -4-Cl
6	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(N-環己基-N-羥乙胺基)Pc-AlCl
7	3(4),9(10),16(17),23(24)-四苯胺基Pc-MgCl ₂
8	3(4),9(10),16(17),23(24)-四甲烷磺醯胺基-Pc-AlOH
9	3(4),9(10),16(17),23(24)-四苯磺醯胺基-Pc AlOCOF ₃
10	3(4),9(10),16(17),23(24)-四 [Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅] Pc AlCl
11	3(4),9(10),16(17),23(24)-四 [Si(OCH ₃) ₃] Pc H ₂
12	3(4),9(10),16(17),23(24)-四 [Sn(C ₆ H ₅ -n) ₃] Pc AlCl
13	3(4),9(10),16(17),23(24)-四 [Sn(OCH ₃) ₃] Pc AlOH
14	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(N-苯基甲烷磺醯胺)-Pc Mg Cl ₂
15	3(4),9(10),16(17),23(24)-四(N-甲基苯甲醯胺)-Pc AlCl

表 4 之補充實例

補充實例 萘氧化合物

1	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四第三丁基 Pc Si [OSn(C ₄ H ₉ -n) ₃] ₂
2	2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四第三丁基 Pc Si [O-Ge(OCH ₃)] ₂
3	5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-八正丁氧 Nc-Si(OH) ₂
4	5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-八甲氧 Nc-AlCl
5	5(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(4-甲苯基)Nc-AlCl
6	5(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(4-甲氧苯基)Nc-AlOH
7	5(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(4-氯苯基)Nc-AlCl

四、中文發明摘要(發明之名稱： 以近紅外線螢光物質標誌熱塑性物質之方法)

本發明係提供一種藉使用能很快偵測之近紅外線螢光化合物或其共聚合殘留物來標誌熱塑性容器的方法。同時本發明也係提供一種鑑定熱塑性容器之方法，再者本發明亦提供包含有近紅外線螢光化合物或殘留物之熱塑性聚合物組合物以及含有此類組合物之物件。

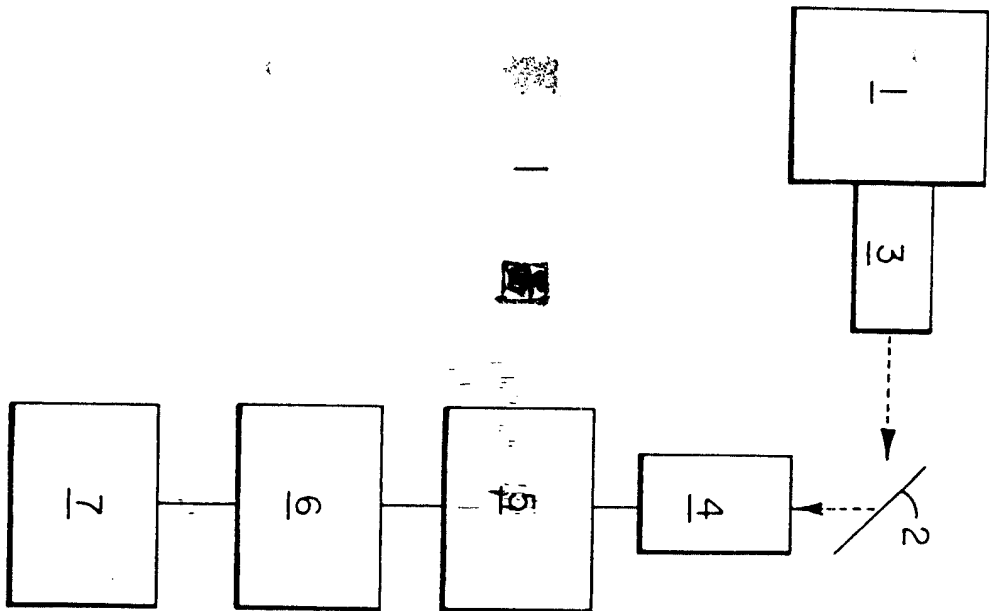
英文發明摘要(發明之名稱： "METHOD FOR TAGGING THERMOPLASTIC MATERIALS WITH NEAR INFRARED FLUOROPHORES")

Provided is a method for tagging thermoplastic containers using near infrared fluorescing compounds or copolymerized residues readily capable of detection. Also provided is a method for identifying a thermoplastic container. Also provided are thermoplastic polymer compositions comprised of the near infrared fluorescing compounds or residues and articles comprised of such compositions.

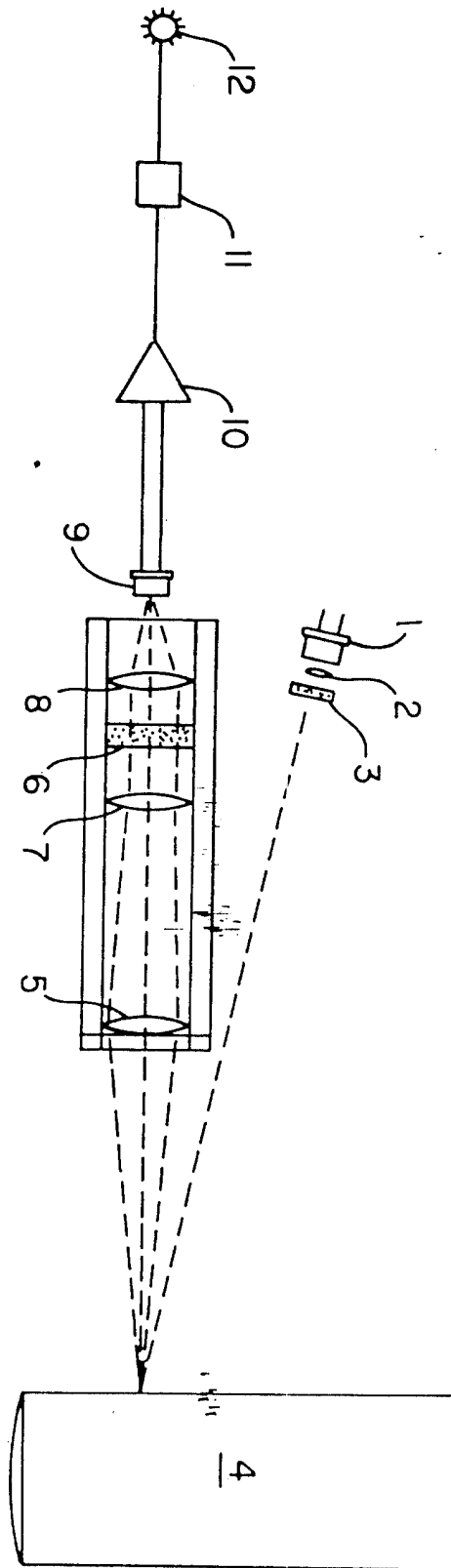
附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期：1991.11.8 案號： 789,570

211085

3/500



211085



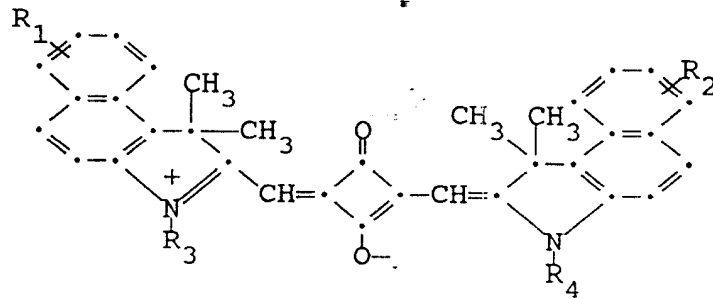
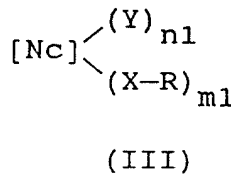
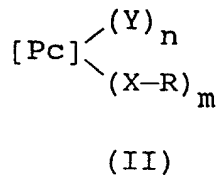
2

專利申請案 82年5月13日 修正 補充
 專利申請案 82年5月13日 修正 補充

82年5月13日 修正 補充

六、申請專利範圍

1. 一種熱塑性聚合物組合物，其包含具有一或多個單體近紅外線螢光化合物混合在其內之熱塑性聚合物，且條件是該等近紅外線螢光化合物確實不會吸收可見光光譜中之光；其中該等化合物係以足量濃度存在，以便在暴露於波長約 670 至 2500 nm 之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線檢波工具側測到之螢光，其中該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式 II、III 及 IV 之酞菁、萘花菁及斯夸雷 (squaraine)：



其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，

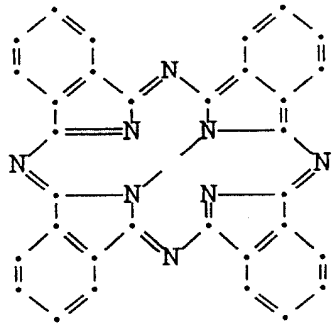
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

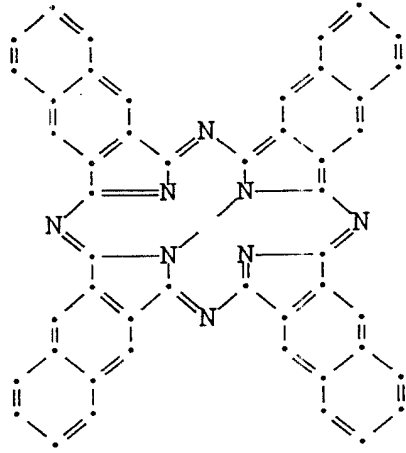
訂

線

六、申請專利範圍



IIa



IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Si(OR_6)_2$ 之氧化金屬上,

其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、 C_1-C_6 烷醯基、三氟乙醯基或如下式之基

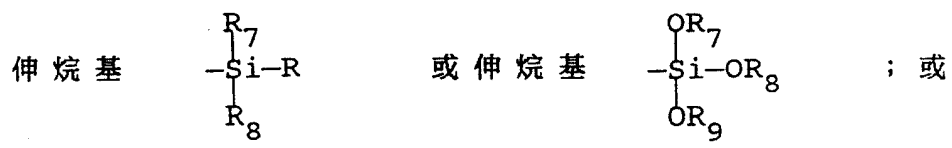


R_7 、 R_8 及 R_9 獨自地選自 C_1-C_{20} 烷基、苯基或經 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或鹵素取代之苯基；

X 係選自氧及硫；

六、申請專利範圍

Y 係選自 C₁-C₂₀ 烷基、鹵素或氫；
R 係選自未取代或經取代之 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₈ 烯基、
C₃-C₈ 炔基、C₃-C₈ 環烷基、芳基、雜芳基，



R₁ 及 R₂ 個別選自氫、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基、鹵素、
芳氧基、C₁-C₈ 烷氧羰基、羥基或 C₁-C₈ 烷醯氧基、



R₃ 及 R₄ 個別選自氫、C₁-C₈ 烷基、C₃-C₈ 烯基或芳基；n
為整數從 0-12；n₁ 為整數從 0-16，m 表示整數從
4-16；m₁ 為整數從 0-16；但條件是 n + m 總和及 n₁
+ m₁ 總和各別為 16 及 24。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合物組合物，其中
該熱塑性聚合物係選自聚酯、聚烯屬烴、聚醯胺、聚氯
乙烯、聚乙烯叉氫、聚碳酸酯、纖維素酯、聚丙烯酸酯
、聚醯亞胺、聚酯-醯胺、及聚苯乙烯。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之熱塑性聚合物組合物，
其中該熱塑性聚合物係聚酯。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之熱塑性聚合物組合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
打
線

經濟部中央標準局印製

六、申請專利範圍

其中該聚酯係聚對苯二甲酸(乙二酯)。

5. 根據申請專利範圍第1或2項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式IV之斯夸雷(squaraine)化合物，其中 R_1 及 R_2 個別表示為羧基或 C_1-C_6 烷氧羰基。
6. 根據申請專利範圍第1項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式III之2,3-萘花菁化合物，其中Y表示氫， n_1 為24，而 m_1 為0。
7. 根據申請專利範圍第1項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式III之2,3-萘花菁化合物，其中該萘花菁主要部份是鍵結在 $SiCl_2$ 、 $Si(OH)_2$ 、或 $Si(OR_6)_2$ 上。
8. 根據申請專利範圍第1項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式II之酞菁化合物，其中X表示氧，R表示芳基，Y表示氫，m為4，而n為12；並且其中該酞菁主要部份係鍵結在 $AlCl$ 、 $AlOH$ 、 $AlOCOCF_3$ 、 $AlOR_6$ 、 $SiCl_2$ 、 $Si(OH)_2$ 、或 $Si(OR_6)_2$ 。
9. 一種熱塑性聚合物組合物，其包含至少0.1ppm一或多個近紅外線螢光化合物共聚合其內之熱塑性縮合聚合物，其中該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式II、III及IV之酞菁、2,3-萘花菁及斯夸雷(squaraine)

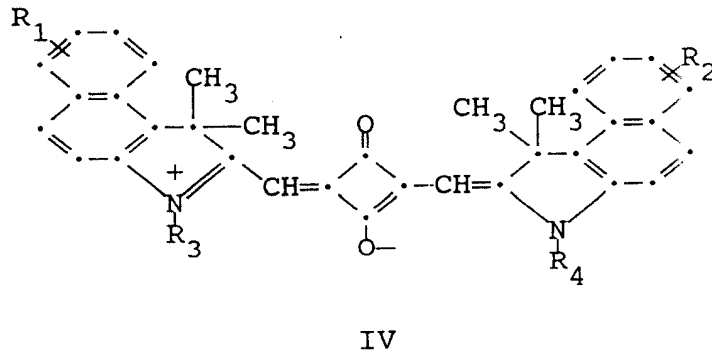
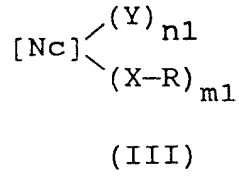
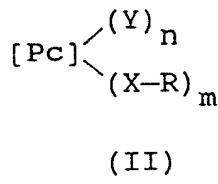
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

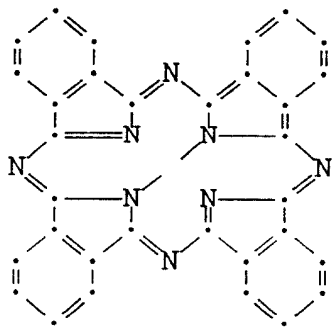
訂

線

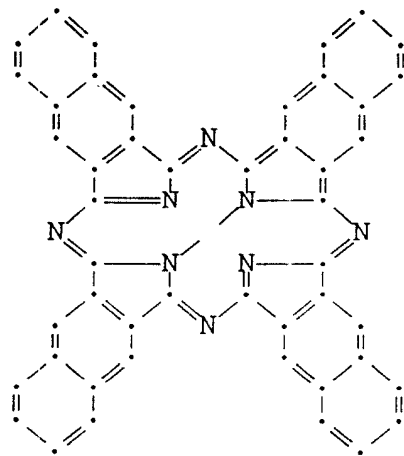
六、申請專利範圍



其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，



IIa



IIIa

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Sn(OR_6)_2$ 之氧化金屬上，其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、 C_1-C_6 烷醯基、三氟乙醯基或如下式之基

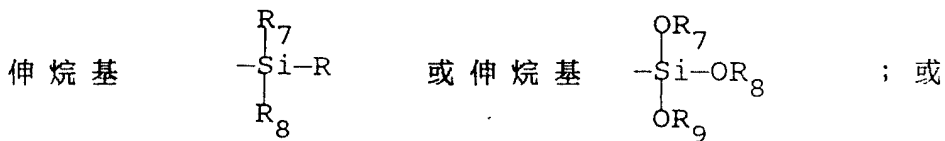


R_7 、 R_8 及 R_9 獨自地選自 C_1-C_{20} 烷基、苯基或經 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或鹵素取代之苯基；

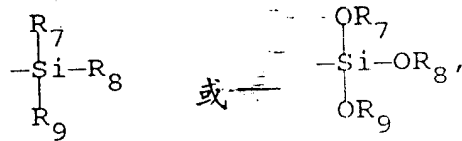
X 係選自氧及硫；

Y 係選自 C_1-C_{20} 烷基、鹵素或氫；

R 係選自未取代或經取代之 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基，



R_1 及 R_2 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、鹵素、芳氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、羥基、 C_1-C_6 烷醯氧基、



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

R_3 及 R_4 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基或 C_3-C_6 芳基； n 為整數從0-12； n_1 為整數從0-16， m 表示整數從4-16； m_1 為整數從0-16；但條件是 $n+m$ 總和及 n_1+m_1 總和各別為16及24，而且至少有一個聚酯反應基存在。

10. 根據申請專利範圍第9項之熱塑性聚合物組合物，其中該熱塑性縮合聚合物係聚(對苯二甲酸乙二酯)。
11. 根據申請專利範圍第9項之熱塑性聚合物組合物，其進一步包含了一或多種熱塑性聚合物摻合其內。
12. 根據申請專利範圍第9項之熱塑性聚合物組合物，其中該(等)摻合其內之熱塑性聚合物係選自聚酯、纖維素酯、聚丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚酯-醯胺、及聚苯乙烯。
13. 根據申請專利範圍第9或11項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式IV之斯夸雷(squaraine)化合物，其中 R_1 及 R_2 個別表示為羧基或 C_1-C_6 烷氧羰基。
14. 根據申請專利範圍第9或11項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式III之2,3-萘花菁化合物，其中Y表示氫， n_1 為24，而 m_1 為0。
15. 根據申請專利範圍第9或11項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式III之2,3-萘花菁化合物，其中該萘花菁主要部份是鍵結在 $SiCl_2$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍

$\text{Si}(\text{OH})_2$ 、或 $\text{Si}(\text{OR}_6)_2$ 上。

16. 根據申請專利範圍第 9 或 11 項之熱塑性聚合物組合物，其中該近紅外線螢光化合物係如化學式 II 之酞菁化合物，其中 X 表示氧，R 表示芳基，Y 表示氫，m 為 4，而 n 為 12；並且其中該酞菁主要部份係鍵結在 AlCl_3 、 AlOH 、 AlOCOCF_3 、 AlOR_6 、 SiCl_2 、 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、或 $\text{Si}(\text{OR}_6)_2$ 。
17. 根據申請專利範圍第 9 或 11 項之熱塑性縮合聚合物組合物，其中該聚酯係具有平均粒子尺寸小於約 50 微米的半結晶粉末。
18. 根據申請專利範圍第 9 項之熱塑性縮合聚合物組合物，其中該聚酯係具有平均粒子尺寸小於約 50 微米的半結晶粉末。
19. 一種識別熱塑性聚合物或彼之混合物的標誌方法，此方法包含令該(等)聚合物與一熱安定性近紅外線螢光標誌化合物或彼之混合物接觸；其中該(等)標誌化合物有幾乎完全的近紅外線輻射吸收並且係以足量添加，以便在暴露於波長約 670-2500nm 之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器側測到的螢光，且該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式 II、III 及 IV 之酞菁、2,3-萘花菁及斯夸雷(squaraine)：

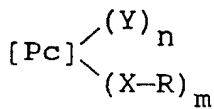
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

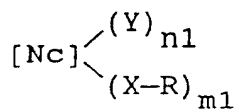
訂

線

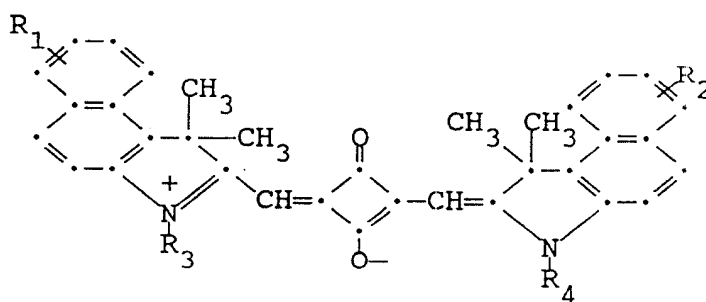
六、申請專利範圍



(II)

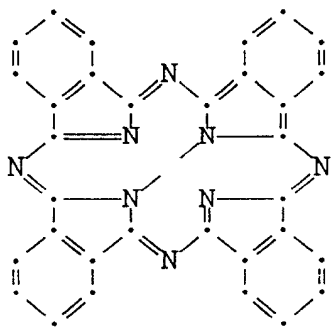


(III)

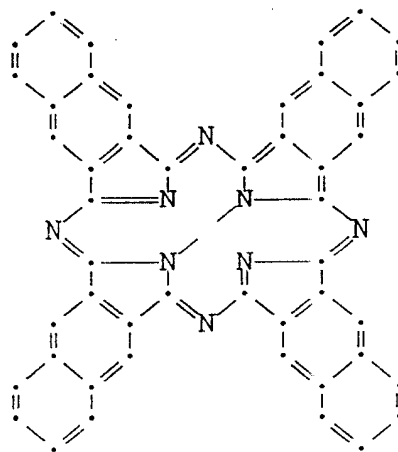


IV

其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，



IIa



IIIa

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

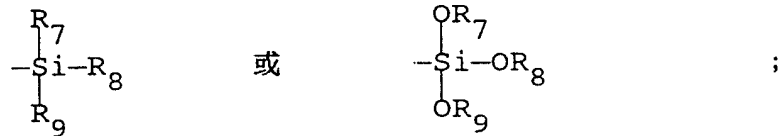
裝

訂

線

六、申請專利範圍

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Sn(OR_6)_2$ 之氧化金屬上，其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、 C_1-C_6 烷醯基、三氟乙醯基或如下式之基

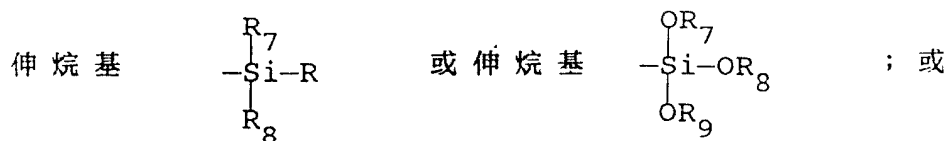


R_7 、 R_8 及 R_9 獨自地選自 C_1-C_{20} 烷基、苯基或經 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或鹵素取代之苯基；

X 係選自氧與硫；

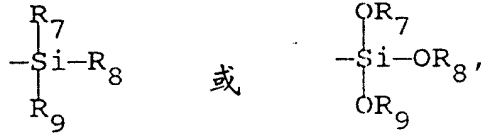
Y 係選自 C_1-C_{20} 烷基、鹵素或氫；

R 係選自未取代或經取代之 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基，



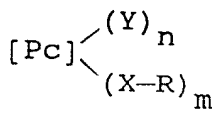
R_1 及 R_2 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、鹵素、芳氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、羥基、 C_1-C_6 烷醯氧基、

六、申請專利範圍

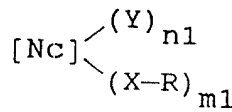


R₃及R₄個別選自氫、C₁-C₆烷基、C₃-C₈烯基或芳基；n為整數從0-12；n₁為整數從0-16，m表示整數從4-16；m₁為整數從0-16；但條件是n+m總和及n₁+m₁總和各別為16及24，而且至少有一個聚酯反應基存在。

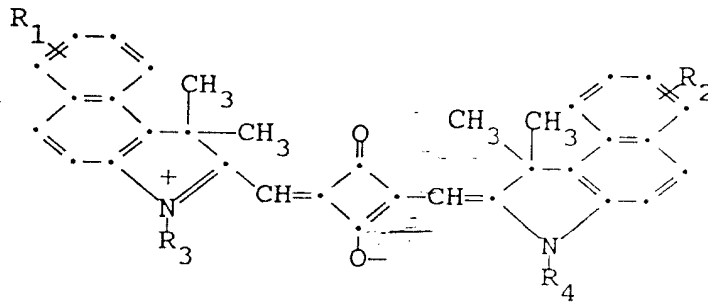
20. 一種標誌縮合聚合物的方法，此方法包含在該聚合物製備期間一熱安定性近紅外線螢光標誌化合物或彼之混合物共聚其內，其中該(等)標誌化合物為有幾乎完全的近紅外線輻射吸收並且係以足量添加，以便在暴露於波長約670-2500nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器側測到的螢光，其中該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式II、III及IV之酞菁、2,3-萘花菁及斯夸雷(squaraine)：



(II)



(III)



IV

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

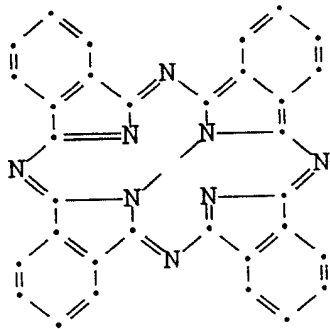
裝

訂

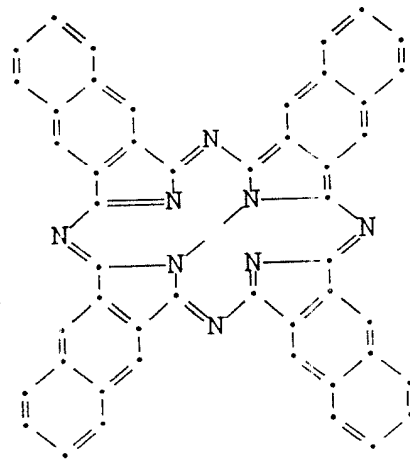
線

六、申請專利範圍

其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，



IIa



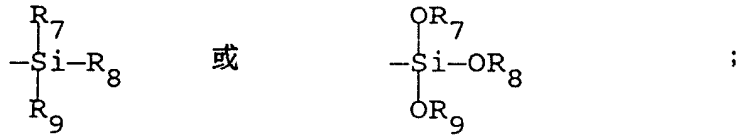
IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Sn(OR_5)_2$ 之氧化金屬上，

其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_2 烷基、芳基、 C_1-C_6 烷醇

六、申請專利範圍

基、三氟乙醯基或如下式之基

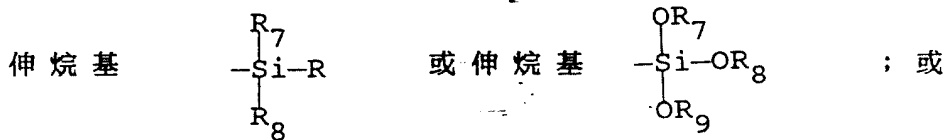


R₇、R₈及R₉獨自地選自C₁-C₂₀烷基、苯基或經C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基或鹵素取代之苯基；

X係選自氧與硫；

Y係選自C₁-C₂₀烷基、鹵素或氫；

R係選自未取代或經取代之C₁-C₂₀烷基、C₃-C₈烯基、C₃-C₈炔基、C₃-C₈環烷基、芳基、雜芳基，



R₁及R₂個別選自氫、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、鹵素、芳氧基、C₁-C₈烷氧羰基、羥基、C₁-C₈烷醯氧基、



R₃及R₄個別選自氫、C₁-C₈烷基、C₃-C₈烯基或芳基；n為整數從0-12；n₁為整數從0-16，m表示整數從4-16

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

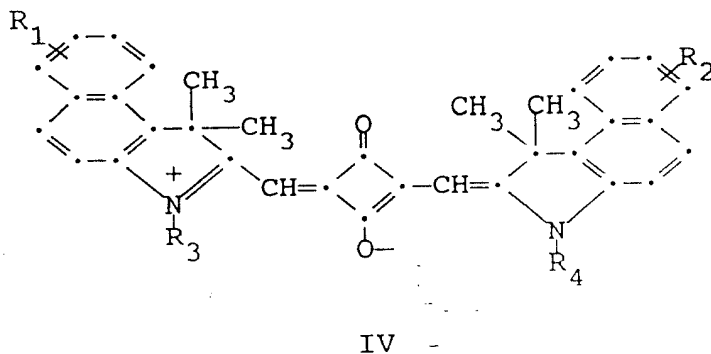
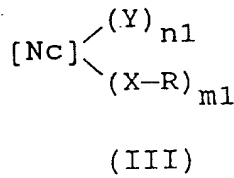
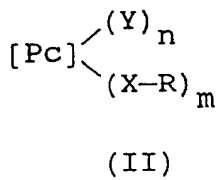
訂

線

六、申請專利範圍

； m_1 為整數從0-16；但條件是 $n + m$ 總和及 $n_1 + m_1$ 總和各別為16及24，而且至少有一個聚酯反應基存在。

21. 一種標誌熱塑性聚合物物質的方法，此方法包含將該物質與選自聚酯、聚碳酸酯及聚胺基甲酸酯之縮合聚合物接觸，該縮合聚合物含有至少100ppm一或多個熱安定性近紅外線螢光標誌化合物共聚合其內；該(等)標誌化合物係以足量存在於取終之熱塑性聚合組合物中，以便在暴露於波長約670-2500nm之電磁輻射時可傳導出能被近紅外線輻射檢波器側測到的螢光，其中該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式II、III及IV之酞菁、2,3-萘花菁及斯夸雷(squaraine)：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

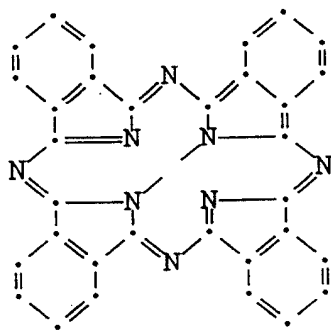
線

211055

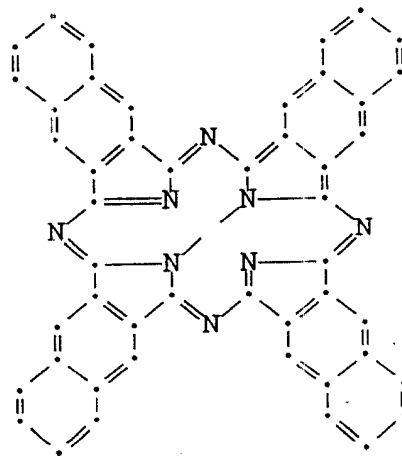
A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，

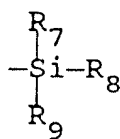


IIa

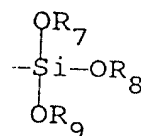


IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Sn(OR_6)_2$ 之氧化金屬上，其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、 C_1-C_8 烷醯基、三氟乙醯基或如下式之基



或



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局印製

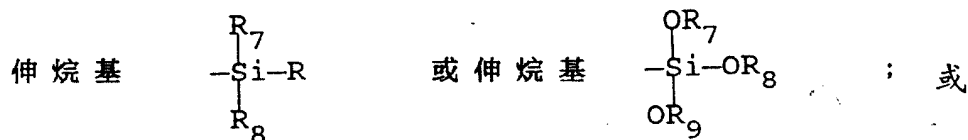
六、申請專利範圍

R_7 、 R_8 及 R_9 獨自地選自 C_1-C_{20} 烷基、苯基或經 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或鹵素取代之苯基；

X係選自氧與硫；

Y係選自 C_1-C_{20} 烷基、鹵素或氫；

R係選自未取代或經取代之 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基，



R_1 及 R_2 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、鹵素、芳氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、羥基、 C_1-C_6 烷醯氧基、

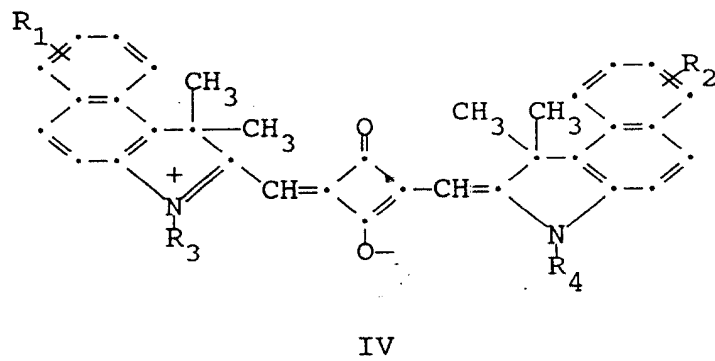
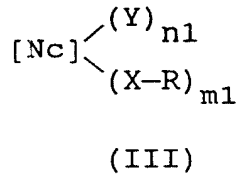
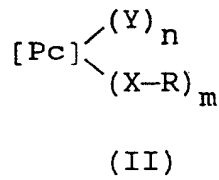


R_3 及 R_4 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 烯基或芳基； n 為整數從0-12； n_1 為整數從0-16， m 表示整數從4-16； m_1 為整數從0-16；但條件是 $n+m$ 總和及 n_1+m_1 總和各別為16及24，而且至少有一個聚酯反應基存在。

21. 一種偵測並分離出熱塑性容器的方法，該等容器包括了

六、申請專利範圍

含有暴露於近紅外線輻射時具有可偵測螢光之化合物或殘留物的熱塑性物質，其中該近紅外線螢光化合物係選自相對應於化學式 II、III 及 IV 之酞菁、2,3-萘花菁及斯夸雷 (squaraine)：



其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，

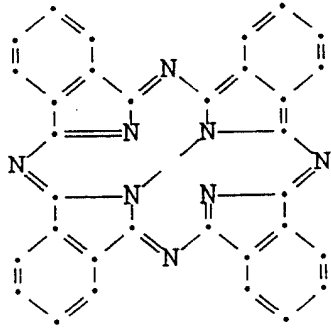
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

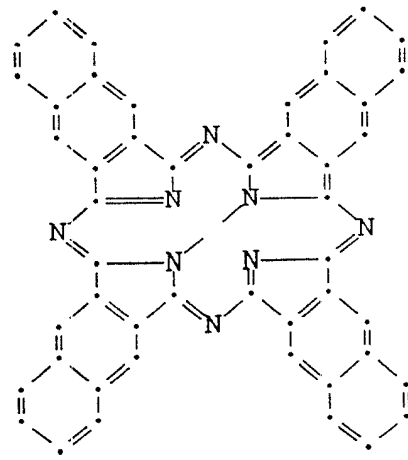
打

線

六、申請專利範圍

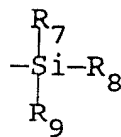


IIa

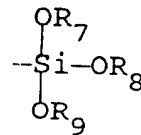


IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在氫原子上或各種金屬、鹵化金屬、有機金屬及選自 $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $AlOR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , 或 $Sn(OR_6)_2$ 之氧化金屬上，其中 R_5 或 R_6 係選自氫、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、 C_1-C_6 烷醯基、三氟乙醯基或如下式之基



或



R_7 、 R_8 及 R_9 獨自地選自 C_1-C_{20} 烷基、苯基或經 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或鹵素取代之苯基；

X 係選自氧與硫；

Y 係選自 C_1-C_{20} 烷基、鹵素或氫；

R 係選自未取代或經取代之 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基，

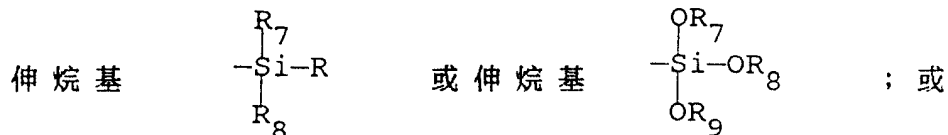
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍



R_1 及 R_2 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、鹵素、芳氧基、 C_1-C_6 烷氧羰基、羥基、 C_1-C_6 烷醯氧基、



R_3 及 R_4 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 烯基或芳基； n 為整數從 0-12； n_1 為整數從 0-16， m 表示整數從 4-16； m_1 為整數從 0-16；但條件是 $n + m$ 總和及 $n_1 + m_1$ 總和各別為 16 及 24，而且至少有一個聚酯反應基存在

此方法包含有下列步驟：

- (a) 將熱塑性容器之混合物暴露於具有波長約 670-2500nm 之近紅外線輻射中，但先決條件是該等熱塑性容器組合物中至少一個含有一或多個具有幾乎完全之紅外線吸收的近紅外線標誌化合物，而且此(等)標誌化合物係以足量存在，以便在暴露於波長約 670-2500nm 之輻射，如光源時，可傳導出螢光；
- (b) 經由近紅外線檢波工具偵測放射出之(螢光)光；以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

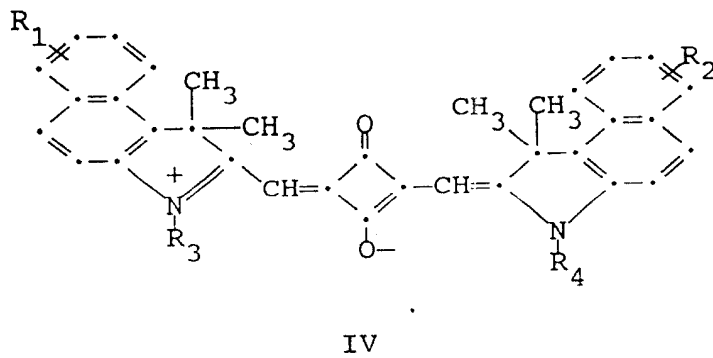
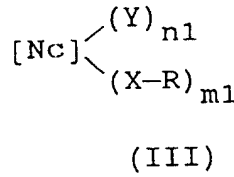
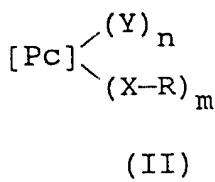
打

線

六、申請專利範圍

及

- (C) 藉由機械式工具分離出發光容器與非發光容器或者分離出偵測得到之不同波長或多個波長的各個容器。
23. 一種包含根據申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合物組合物的物件。
24. 一種包含根據申請專利範圍第 9 項之熱塑性聚合物組合物的物件。
25. 一種如化學式 II、III 或 IV 之化合物；



其中 Pc 及 Nc 表示如化學式 II a 及 III a 之酞菁及 2,3-萘花菁主要部份，

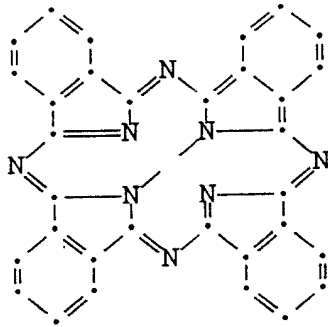
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

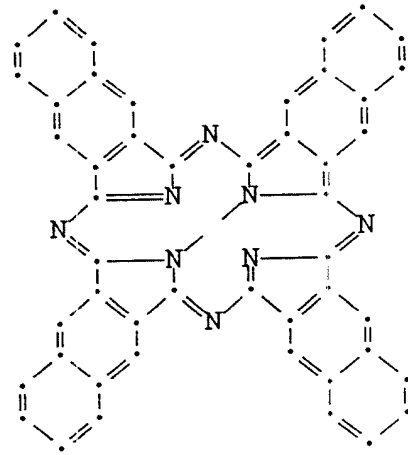
打

線

六、申請專利範圍



IIa



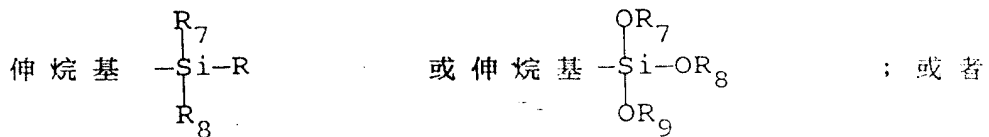
IIIa

此二個主部份個別地共價鍵結在各種選自 $AlOR_5$,
 $AlSR_5$, $Si(OR_6)_2$, 或 $Si(SR_6)_2$ 之有機金屬上 ,
 其中 R_5 或 R_6 係芳基或雜芳基 ,

X 係選自氧與硫 ;

Y 係選自 C_1-C_{20} 烷基、鹵素或氫 ;

R 係選自未取代或經取代之 C_1-C_{20} 烷基、醯基、 C_3-C_8
 烯基、 C_3-C_8 炔基、 C_3-C_8 環烷基、芳基、雜芳基 ,



$-(X-R)_m$ 表示 C_1-C_{20} 烷磺醯胺基、芳磺醯胺基、或下列

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

選自化學式 $-X(C_2H_4O)_zR^1$ 之基，



其中 R^1 表示氫或如上定義之 R；Z 表示整數 1-4；

R_1 及 R_2 表示聚酯反應性基；

R_3 及 R_4 個別選自氫、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 烯基或芳基；n

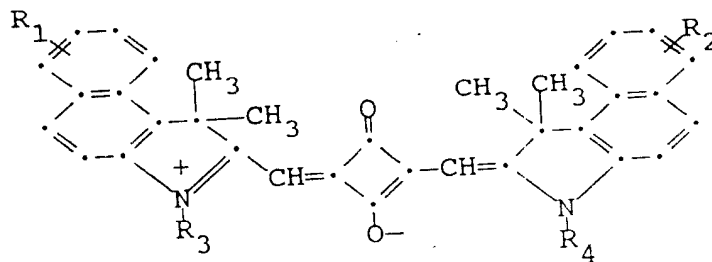
為整數從 0-12； n_1 為整數從 0-16，m 表示整數從 4-16

； m_1 為整數從 0-16；但條件是 n + m 總和及 $n_1 + m_1$

總和各別為 16 及 24。

26. 根據申請專利範圍第 25 項之化合物，其中 R_5 及 R_6 係表示經至少一個聚酯反應性基取代之芳基。

27. 根據申請專利範圍第 25 項之化合物，彼具有如下之化學式



六、申請專利範圍

其中 R_1 及 R_2 個別地表示 $C_1 - C_6$ 烷氧羰基或羧基。

28. 根據申請專利範圍第25項之化合物，係選自包含 2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四苯氧基-Pc-Al-[0-(3，5-二甲氧羰基)苯-1-基]₂；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四苯氧基-Pc-Si-[0-(3，5-二甲氧羰基)苯-1-基]₂。
29. 根據申請專利範圍第25項之化合物，係選自包含 2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四-(4-第三-丁基-1-苯硫基)-PcAl-[0-(3，5-二甲氧羰基)苯-1-基]₂；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四-(4-第三-丁基-1-苯硫基)-PcSi-[0-(4-甲氧羰基)苯-1-基]₂；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四-(SC₁₂H₂₅)-PcAl-[0-(3，5-二甲氧羰基)苯-1-基]；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四-(SC₁₂H₂₅)-PcSi-[0-(4-甲氧羰基)苯-1-基]₂；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四苯氧基-Pc-Al-[0-(2，3，4，5，6-戊氟基苯-1-基)]；
2(3)，9(10)，16(17)，23(24)-四苯氧基-Pc-Si-[0-(2，3，4，5，6-戊氟基苯-1-基)]₂。
30. 根據申請專利範圍第25項之化合物，係選自包含 2，3，11，12，20，21，29，30-八(十六烷硫基)-NcSi-[0-(4-甲氧羰基)苯-1-基]₂；
2，3，11，12，20，21，29，30-八(十六烷硫基)-NcSi-[0-(5-羧萘-1-基)]₂；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍

- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(3, 5-二甲氧羰基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(4-甲氧羰基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-(2, 3, 4, 5, 6-戊氟基苯-1-基);
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(2, 3, 4, 5, 6-戊氟基苯-1-基)]₂;
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(2-羧基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(3-羧基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(4-羧基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(4-羥乙基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(2-甲氧羰基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcAl-0-[(4-三氟甲基)苯-1-基];
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(2-羧基)苯-1-基]₂;
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(3-羧基)苯-1-基]₂;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍

- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(4-羧基)苯-1-基]₂;
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(4-羥乙基)苯-1-基]₂;
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(2-甲氧羰基)苯-1-基]₂;
- 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十六烷硫基)-
NcSi-[0-(4-三氟甲基)苯-1-基]₂;
- 3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)
)-PcAlOH;
- 3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)
)-PcAlCl;
- 3(4), 9(10), 16(17), 23(24)-四(1, 1-二甲基丙基)
)-PcAl-OC₆H₃-3, 5-二-CO₂CH₃;
- 5(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(十二烷胺基)-
NcAlCl;
- 5(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(正-辛胺基)-
NcAlOH;
- 2(36), 9(14), 18(23), 27(32)-四(正-辛胺基)-NcAl
-OC₆H₃-3, 5-二-CO₂CH₃;
- 2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四(十二烷硫基)-
NcAlCl;
- 2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四(正-辛硫基)-
NcAlCl;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

211035

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四(十二烷硫基)-

NcAl-OC₆H₃-3, 5-二-CO₂CH₃;

2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十二烷硫基)-

NcSi(OH)₂;

2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-八(十二烷硫基)-

NcSi(-OC₆H₄-4-CO₂CH₃)₂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線