



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109374823 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(21)申请号 201811351965.X *G01N 21/64*(2006.01)
(22)申请日 2015.03.04 *B07C 5/00*(2006.01)
(30)优先权数据 *B07C 5/342*(2006.01)
102014004529.3 2014.03.27 DE *B29B 17/02*(2006.01)
(62)分案原申请数据 *C09B 5/62*(2006.01)
201580027588.2 2015.03.04 *C09K 11/06*(2006.01)
(71)申请人 联合传感器传感器系统有限公司
地址 德国卡尔斯鲁厄
(72)发明人 H·朗哈尔斯 T·舒卢克
D·齐格拉
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 江磊
(51)Int.Cl.
G01N 31/22(2006.01)

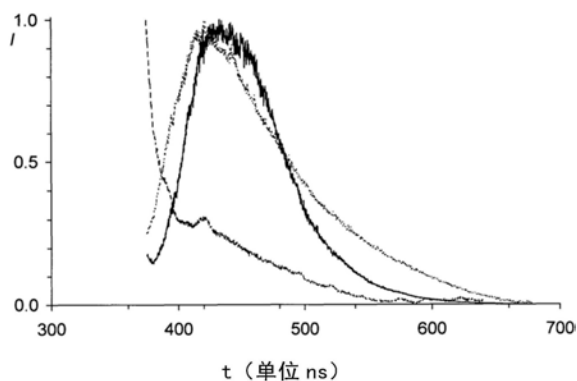
权利要求书3页 说明书10页 附图8页

(54)发明名称

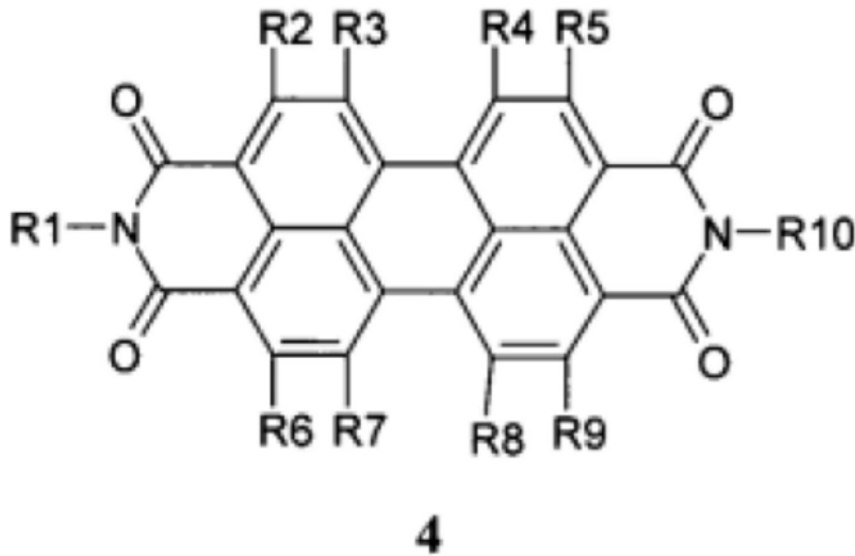
基于聚合物的固有荧光和标记剂的荧光的
荧光衰减时间的自动分选聚合物材料

(57)摘要

本发明涉及基于聚合物材料的固有荧光性的
荧光性衰减时间识别聚合物材料以用完全分
离的方式进行明确分选。本发明还涉及用荧光染
料标记,这因荧光染料的特定荧光性衰减时间而
可以通过冗余进一步增加分选可靠性并且可以
用于识别特定批次。



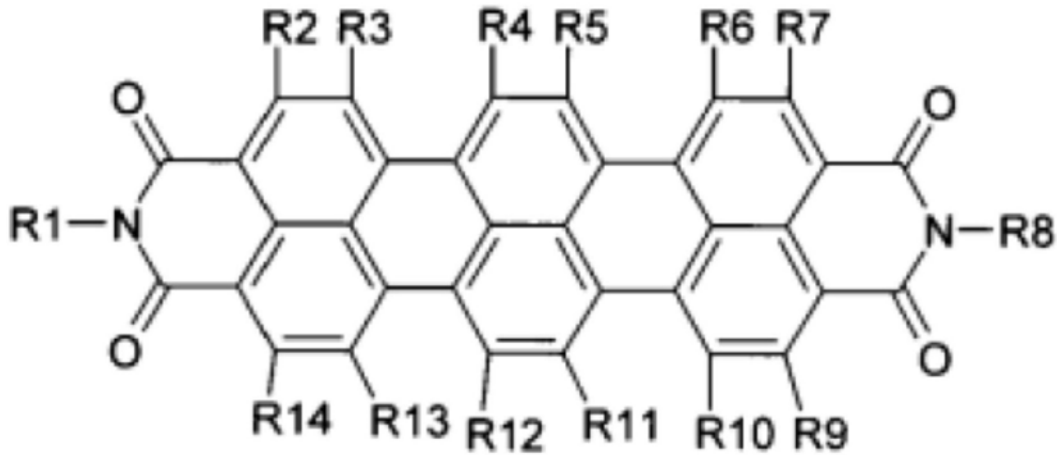
1. 使用通式4的花四羧基双酰亚胺对大分子物质进行荧光编码以通过荧光衰减时间对其进行清楚识别,所述荧光衰减时间是每种标记物-聚合物组合的特征



其中,基团 R^1 至 R^{18} 可以彼此相同或不同,并且可以彼此独立地表示氢或具有至少一个且最多37个碳原子的直链烷基基团,其中彼此独立的1至10个 CH_2 单元可以各自被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ -基或反式 $CH=CH$ -基取代,其中 CH -单元也可以被氮原子、炔属 $C\equiv C$ -基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘基团取代,其中一个或两个 CH -基团可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中,一个或两个 CH 基可以被氮原子替代; CH_2 -基的最多12个的单氢原子也可以彼此独立地在同一C原子上被卤素氟、氯、溴或碘或氰基或具有最多18个C原子的直链烷基链取代,其中,1-6个 CH_2 -单元可以独立地被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ -基或反式 $CH=CH$ -基取代,其中, CH -单元也可以被氮原子、炔属 $C\equiv C$ -基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘基团取代,其中,一个或两个碳原子可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中一个或两个碳原子可以被氮原子替代;烷基基团的 CH_2 -基的最多12个单氢原子也可以各自彼此独立地在同一C原子上被卤素氟、氯、溴或碘或氰基或具有最多18个碳原子的直链烷基链取代,其中,一至六个 CH_2 -单元可以彼此独立地被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ -基或反式 $CH=CH$ -基取代,其中 CH -单元可以被氮原子、炔属 $C\equiv C$ -基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘基团取代,其中,一个或两个碳原子可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中一个或两个碳原子可以被氮原子替代;次甲基或季碳原子的自由价分别可以成对地连接以形成类似环己烷的环,而不是携带取代基;基团 R^1 - R^9 还可以

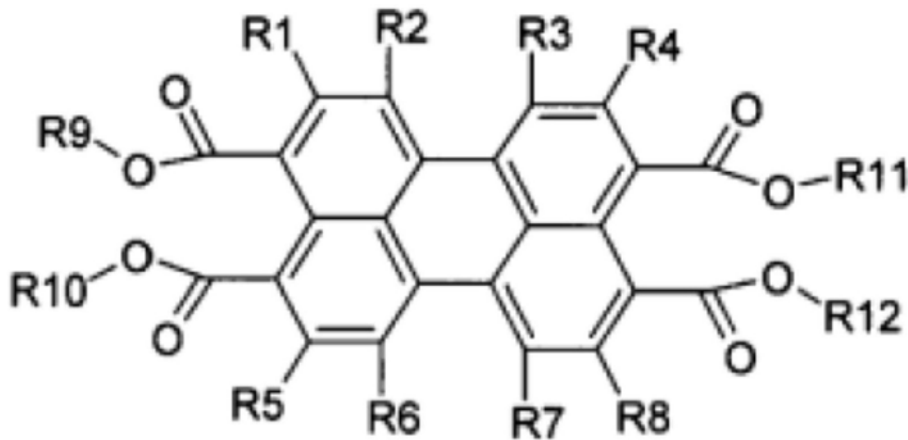
彼此独立地表示卤素原子F、Cl、Br、I。

2. 使用通式5的对三联苯四羧基双酰亚胺对大分子物质进行荧光编码以通过荧光衰减时间对其进行清楚识别,所述荧光衰减时间是每种标记物-聚合物组合的特征,其中,基团R¹至R¹⁴具有如权利要求1所述的含义



5

3. 使用通式6的花四羧基衍生物对大分子物质进行荧光编码以通过荧光衰减时间对其进行清楚识别,所述荧光衰减时间是每种标记物-聚合物组合的特征,其中,基团R¹至R¹²具有如权利要求1所述的含义



6

4. 一种对荧光编码的聚合物材料进行识别的方法,其特征在于,小浓度的权利要求1所述的通式4的花四羧基双酰亚胺、权利要求2所述的通式5的对三联苯四羧基双酰亚胺或权利要求3所述的通式6的花四羧基衍生物被引入聚合物材料并通过其荧光衰减时间进行检测,所述荧光衰减时间是每种标记物-聚合物组合的特征。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,浓度位于1ppb至100ppm之间。

6. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,浓度位于1ppb至100ppb之间。

7. 一种对使用权利要求1所述的通式4的花四羧基双酰亚胺、权利要求2所述的通式5的

对三联苯四羧基双酰亚胺或权利要求3所述的通式6的茈四羧基衍生物荧光编码的聚合物材料进行识别的方法,其特征在于,脉冲光源用于荧光激励。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,光源是半导体光源或气体放电灯。

9. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,半导体光源是激光二极管或发光二极管。

10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,半导体光源包含氮化镓。

11. 一种对使用权利要求1所述的通式4的茈四羧基双酰亚胺、权利要求2所述的通式5的对三联苯四羧基双酰亚胺或权利要求3所述的通式6的茈四羧基衍生物荧光编码的聚合物材料进行检测的方法,其特征在于,所述检测使用相敏检测器进行。

12. 如权利要求1-3中任一项所述的应用,其特征在于,周期性脉冲光源用于激励荧光,并且荧光信号被累积和平均。

13. 如权利要求1-3中任一项所述的应用,其特征在于,所述聚合物材料被荧光编码,以用于完全分离的方式进行分选,进而回收。

14. 如权利要求13所述的应用,其特征在于,聚合物材料是热塑性材料。

15. 如权利要求14所述的应用,其特征在于,所述热塑性材料选自聚氧乙烯(POM)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚醚酮(PEK)或芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜。

16. 如权利要求1-3中任一项所述的应用,其特征在于,所述聚合物材料被荧光编码,以用于其目标识别,进而从产品伪造的意义上说,用于其清楚识别。

基于聚合物的固有荧光和标记剂的荧光的荧光衰减时间的自动分选聚合物材料

[0001] 本申请是基于名称为“基于聚合物的固有荧光和标记剂的荧光的荧光衰减时间的自动分选聚合物材料”的中国申请201580027588.2(以下称为母案)提交的分案,该母案是基于PCT申请PCT/DE2015/000102进入中国国家阶段的发明专利申请,享有德国专利申请102014004529.3的优先权,优先权日为2014年3月27日,申请人为联合传感器传感器系统有限公司。

[0002] 技术现状

[0003] 有机聚合物材料是工业大批量产品,其回收变得越来越重要和有意义。由于这种材料的不受管制处置,环境问题已经变得越来越严重(“塑料行星”)。此外,聚合物材料的回收是有机原料的有价值来源。工业上所用的大分子材料的主要部分是热塑性材料,其可以基本上通过熔融和新成形来再利用;然而这因聚合物材料在彼此之间的不相容性而需要高度的分选纯度,因为已经5%的污染物使性能大大地恶化。然而,在最罕见的情况下,用过的材料在生产过程期间用完全分离的方式提供,顶多作为废弃物;收集的材料通常或多或少混合并且必须被分选,特别是在转化成高质量产品之前。当用不同的方式再利用时,分选也是有意义的,因为对应处理过程可以精确地调整到相应材料。回收的分选需要快速、高效和不太复杂的检测方法。已知的检测方法是基于大分子材料的不同密度或静电性能[1];这种方法本质上是复杂的和容易出现意外的。

[0004] 光学方法因其快速和可靠并且仅需要相对较少工作量而是有吸引力的。已经描述了使用荧光染料对聚合物材料进行标记[2],以分别使用荧光光谱(荧光强度的波长依赖性)来识别相应材料或相应电荷[3,4]。这种方法需要针对每个聚合物颗粒进行单独记录并分配荧光光谱,并且因此本质上相对复杂。此外,聚合物材料必须为了其分选而已被作标记,这将该方法限制于选择性回收。特别地,这对于二次材料基本上是不可行的。如果也可以为未作标记的材料提供分选方法,则这将是所希望的,并且因此可以避免荧光光谱的复杂记录。

[0005] 问题

[0006] 问题是开发一种光学检测系统以用完全分离的方式识别聚合物原料。

[0007] 描述说明

[0008] 我们已经发现,如果工业聚合物原料(这里如实例Luran、Delrin和Ultramid)在例如UV区域,特别是在UVA区域中并且在短波可视范围内被光学激励,则该工业聚合物原料令人惊讶地显示较大固有荧光,参见图1。现在可以通过固有荧光光谱来尝试识别,但是仍然存在感测荧光的波长依赖性的问题并且用其提供识别。相比之下,我们已经发现,荧光衰减时间令人惊讶地严重依赖于所用材料;参见图2至4和表1。荧光衰减时间的时间常数可以用作相应聚合物材料的“指纹”;该时间常数仅稍稍取决于激励波长;参见图5。优选地,光学激励通过任何光源在UVA区域中进行,优选在365nm范围内进行;这里感兴趣的是在365nm处的汞蒸气放电灯线或在397,389和384nm处的氢-巴尔默线或者例如在355nm处的氩YAG激光器的谐波(overtone)或者各种半导体激光器的光发射(例如,基于氮化镓),其在高达例如

405nm的波长范围内提供,并且非常适合作为脉冲光源。其用在365nm的荧光激励获得,例如通过在573nm检测(该波长是优选的,因为其可以覆盖多种塑料和标记物)工业塑料的衰减时间(短时间分量是优选的,这可以非常好地区分并且因此能够具有高检测可靠性),其中Ultramid的衰减时间是1.96ns,Delrin的衰减时间0.74ns和Luran的衰减时间3.53ns;参见表1。

[0009] 由于荧光衰减曲线通常可以精确地用指数函数来描述,因此用于检测各种聚合物材料的类似程序是可能的。根本不需要捕获完整的指数曲线,相反地,在不同时间的两个准时(punctual)或还积分强度测量[5](单个测量的累加-求和,每个在限定时间段上的累加-求和)是足够的。当具有双指数曲线时,需要三个强度测量,然而,如果具有纯塑料,则单指数部分是相关的。

[0010] 表1:在氯仿溶液中的纯聚合物、标记物的荧光衰减时间以及掺杂聚合物的荧光衰减时间

探针	τ in ns ^{a)}	τ_{bi} in ns ^{b)}	λ_{ex} ^{c)}	λ_{em} ^{d)}
[0011] Delrin	0.74 ^{e)}	5.78	365	573
Luran	3.53 ^{e)}	8.42	365	573
Ultramid	1.96 ^{e)}	7.83	365	573
CHCl ₃ 中的酯 1	3.53		442	485
CHCl ₃ 中的 S-13(2)	4.06		490	573
CHCl ₃ 中的 Terrylen 3	3.66		598	667
Delrin-酯 (1)	3.90		442	485
Delrin-酯 (1)	3.92		490	573
Delrin-S-13(2)	3.74		490	573
[0012] Delrin-Terrylen (3)	3.31		598	667
Delrin-Terrylen (3)	3.34		490	667
Luran-酯 (1)	4.08		490	573
Luran-S-13(2)	4.56		490	573
Luran-Terrylen (3)	3.53		598	667
Luran-Terrylen (3)	3.96		490	667
Ultramid-酯 (1)	2.44 ^{e)}	7.53	442	485
Ultramid-酯 (1)	2.26 ^{e)}	5.75	490	573
Ultramid-S-13(2)	1.83 ^{e)}	5.37	490	573
Ultramid-Terrylen (3)	2.34 ^{e)}	6.98	598	667

[0013] a) 荧光衰减常数;

[0014] b) 附加双指数部分

[0015] c) 激励波长 (nm)

[0016] d) 检测波长 (nm)

[0017] e) 双指数评估

[0018] 在每个限定时间段上的积分,优选在第一半值周期之前的测量和在第一半值周期之后的测量是特别有利的,因为信噪比可以显著提高(探针的荧光被更有效地使用)。从约5ns的常见荧光衰减时间开始,则这在1至2ns的时间间隔内需要两次测量,其中,积分时

间也约为1至2ns。具有这种时间分辨率的测量不会产生电子方面的问题,然而,测量过程可以通过不仅激励塑料探针一次而是周期性地激励塑料探针来进一步简化。假定在大约十个半值周期之后,光学激励减少到可以另一激励不受干扰地进行的程度;当从具有10ns荧光衰减时间的不利情况开始时,这在约70ns之后实现。可以用70ns的脉冲序列周期性地光学激励探针,因此具有大约15MHz的重复频率。那么,用于确定荧光衰减时间的两个测量不需要必须位于单一衰减时间内,而是可以位于两个连续脉冲内,并且对于用于评估的电子部件的要求进一步降低。

[0019] 表2:通过分别通过不同摇动并因此不同取向的粒状探针重复单次测试来测量荧光衰减时间的测量的可重复性和方法

探针	τ in ns ^{a)}	τ_m, s ^{b)}	λ_{ex} ^{c)}	λ_{em} ^{d)}
Delrin-酯 (1)	3.92		442	485
Delrin-酯 (1)	3.91		442	485
Delrin-酯 (1)	3.95		442	485
Delrin-酯 (1)	3.91		442	485
Delrin-酯 (1)	3.90	3.92, 0.02	442	485
Delrin-S-13(2)	3.78		490	573
Delrin-S-13(2)	3.77		490	573
Delrin-S-13(2)	3.79		490	573
Delrin-S-13(2)	3.79		490	573
Delrin-S-13(2)	3.73		490	573
Delrin-S-13(2)	3.74	3.77, 0.03	490	573
Delrin-Terrylen (3)	3.35		598	667
Delrin-Terrylen (3)	3.45		598	667
Delrin-Terrylen (3)	3.31	3.37, 0.07	598	667
Luran-S-13(2)	4.55		490	573
Luran-S-13(2)	4.56		490	573
Luran-S-13(2)	4.43	4.51, 0.07	490	573
Ultramid-酯 (1)	2.43		442	485
Ultramid-酯 (1)	2.44	2.44	442	485

[0021] a) 荧光衰减常数;

[0022] b) 平均标准偏差s;

[0023] c) 激励波长(纳米)

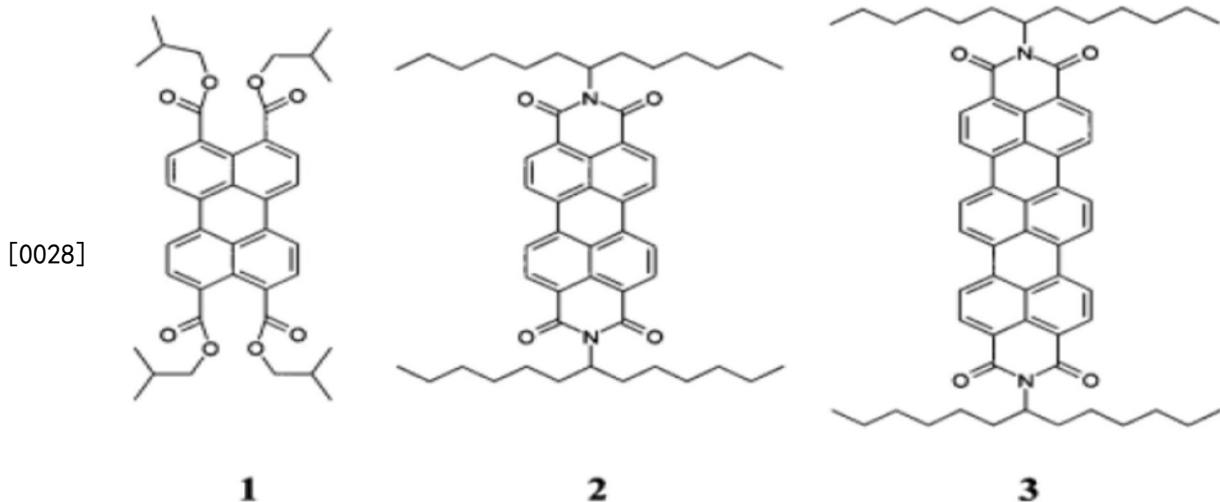
[0024] d) 检测波长(纳米)

[0025] 生产效率更高的是,利用荧光衰减过程的测量通过利用周期性激励检测两个所需的积分信号,其中所述周期性激励是时移的并且由激励脉冲触发;这里分离可以例如利用两个并行运行的相敏检测器(PSD)执行,强度利用所述检测器测量,并在衰减曲线的两个不同时间范围上进行积分。最后,因为设备特定的原始数据只要它们具有足够的可再现性即

可以使用,所以不需要确定绝对衰减时间;对于所有所用装置,获得测量值以及原始数据(例如未通过解卷积校正)的非常好的再现性。已经发现了0.02至0.07纳秒的非常小的标准偏差,其记录了各个探针之间的明显区别;参见表2。该方法因原始数据的无问题使用而显著地进一步简化。

[0026] 当考虑到回收薄片在最大尺寸为10mm的最坏情况下并且出于可靠性原因,在两薄片之间赋予20mm的距离时,然后在15MHz脉冲序列和500m/s的形式进给速度(由于技术原因,应该保持低于声速)下,提供超过200个激励脉冲每薄片。当对这些进行平均时,可以显著提高信噪比,并且可以进一步增加检测可靠性。假定回收片的质量为25mg(该值通过对可从市场上购得的工业用回收材料的薄片进行平均来获得),则可以使用分选线每小时分选1.5吨材料。这可以被认为是实际技术连续分选能力,该实际技术连续分选能力可以通过所描述的检测方法进行管理。在许多情况下,不需要这样高的分选能力;当需要小的分选能力时,电子学和力学的要求显著降低。

[0027] 这里所述的方法利用材料的固有荧光。可以另外用荧光标记物掺杂聚合物材料;当掺杂浓度低于0.02ppm时,标记物对于人眼是不可见的。标记物需要最低的耐光性;当在检测之前粉碎塑料时,这因新断裂区域的形成而不是严重的问题。对于光固定的荧光染料花衍生物和其它的邻-亚芳基,像例如1至3可以被使用;对于氯仿溶液中的UV/VIS-吸收-和荧光光谱,参见图6。



[0029] 当短波时,我们已经使用视觉荧光花衍生物花四羧基四异丁酯1[6],对于中波波长,使用双酰亚胺2[7],对于更长波长,使用对三联苯(terrylene)衍生物3[8]-参见图12-,它们的荧光光谱非常不同-参见图6-,因此我们获得了令人惊讶的清晰附加标记选项。因此,当用较短波长(例如在365nm,但也可高达405nm)照射到被标记的材料中时,接着获得聚合物的固有荧光。在365nm,没有染料实际上被光学激励,并且我们实验上几乎仅发现聚合物材料的主要固有荧光;标记物的荧光是可忽略的。当用更长波长照射到染料的长波长吸收光谱中时-在这里也可以对所有标记染料均使用490nm-则实际上仅发现标记物的荧光。这在技术上是有意义的,因为可以以这种方式通过借助其固有荧光用短波长激励聚合物基础材料并接着借助所添加的标记物(例如1至3)的荧光分选特定电荷来识别聚合物基础材料。因为标记物提供在良好可区分的光谱范围内的荧光,所以多个标记物可以同时存在并且彼此独立地被检测。因此,电荷的编码也可以以二进制提供,例如通过一个标记物的存在

或另一个标记物的存在或两者的同时存在等。因此,用n个标记物获得 2^n-1 个的编码可能性(如果不考虑未掺杂的材料的话)。在这个具体情况下,获得七个编码可能性,该七个编码可能性可以与相应聚合物的七个不同电荷相关。这里,标记物的区别基于荧光波长进行。此外,标记物还可以在其荧光衰减时间上进行区分,荧光衰减时间是每种标记物-聚合物组合的特征;参见图7至15。因此,可以要么基于波长要么基于荧光衰减时间进行分选。当使用这两个标准时,获得冗余性(redundancy),该冗余性进一步提高了分选可靠性;这可以获得高质量材料的特定电荷的具体意义。最后,可以此后用荧光染料掺杂未掺杂的材料,例如通过从液相或经由气相扩散或也经由熔融过程;由此,例如通过冗余性,可以特别显著地提高回收材料的分选可靠性。

[0030] 这里描述的方法主要用于塑料的回收,然而其可以一般用于例如歧管标记目的,例如通过替换条形码或QR码标记;对于后者,通常需要光学可读标记,而荧光衰减时间也可由任意光散射物体确定。标记可以隐藏或部分隐藏地附着,因此例如可以用作防止产品伪造的标记。当将标记物引入塑料瓶的塑料中时,因为不需要可能丢失的标签或铭文,所以可以获得关于其识别的特定可靠性。

[0031] 结论

[0032] 使用固有荧光聚合物材料的荧光衰减时间可以被清楚地识别,并且以这种方式可以用完全分离的方式自动分选。由于检测过程的高速度,因此打开了具有高材料通过量的分选装置的可能性。由于相敏检测器和集成测量的使用,因此检测单元的电子成本是有利的。此外,聚合物材料可以用荧光染料为其检测作标记,像例如茚酯、茚酰亚胺和对三联苯酰亚胺,该荧光染料在不同的光谱区域中通过其荧光或者也通过在各种聚合物材料中的其各自荧光衰减时间来检测。由于标记物的二进制组合,因此提供了检测可能性的乘积。识别可以通过其光谱区域以及通过在该相应聚合物中的其各自衰减时间来实现。

[0033] 文献

[0034] 参见W0 2015/144114的第9页

[0035] 发明目的

[0036] a. 使用聚合物的固有荧光(自发荧光)的各自荧光衰减时间对其进行检测,优选对其进行检测以用完全分离的方式进行分选,进而回收。

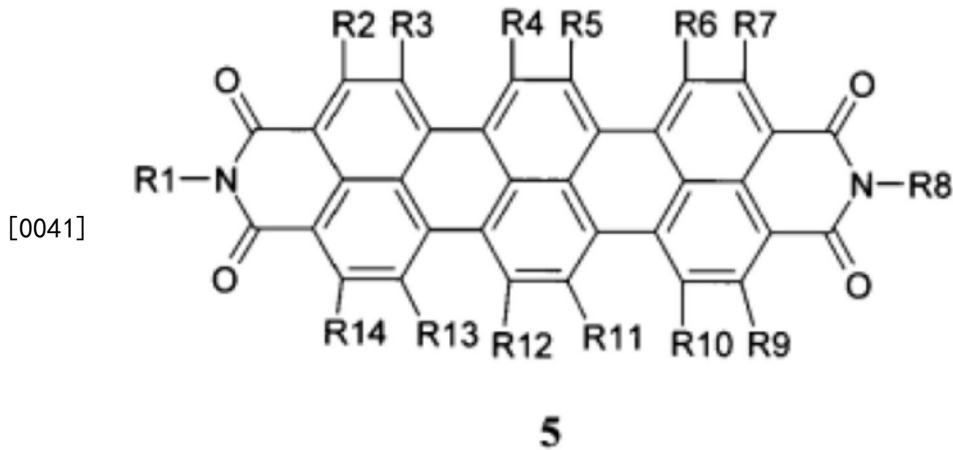
[0037] b. 使用通式4的花四羧基二酰亚胺对大分子物质进行荧光编码以通过荧光衰减时间对其进行清楚识别,



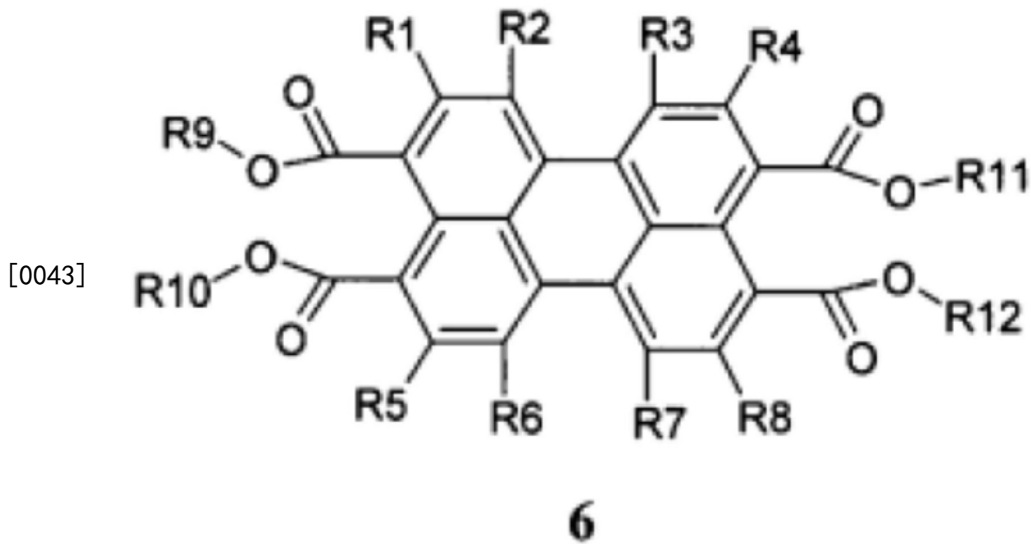
[0039] 其中,基团 R^1 至 R^{18} 可以彼此相同或不同,并且可以彼此独立地表示氢或具有至少一个且最多37个碳原子的直链烷基基团,其中彼此独立的1至10个 CH_2 单元可以各自被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ 或反式 $CH=CH$ 基取代,其中 CH 单元也可以被氮原子、炔基 $C\equiv C$ 基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘(naphtaline)基团取代,其中一个或两个 CH -基团可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中,一个或两个 CH 基可以被氮原子替代。 CH_2 基的最多12个的单氢原子也可以彼此独立地在同一C原子上被卤素氟、氯、溴或碘或氰基或具有最多18个C原子的直链烷基链取代,其中,一个至多6个 CH_2 单元可以独立地被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ 或反式 $CH=CH$ 基取代,其中, CH 单元也可以被氮原子、炔基 $C\equiv C$ 基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘基团取代,其中,一个或两个碳原子可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中一个或两个碳原子可以被氮原子替代。烷基基团的 CH_2 基的最多12个单氢原子也可以各自彼此独立地在同一C原子上被卤素氟、氯、溴或碘或氰基或具有最多18个碳原子的直链烷基链取代,其中,一至六个 CH_2 单元可以彼此独立地被羰基、氧原子、硫原子、硒原子、碲原子、顺式 $CH=CH$ 或反式 $CH=CH$ 基取代,其中 CH -单元可以被氮原子、炔基 $C\equiv C$ 基、1,2-、1,3-或1,4-取代的苯基基团、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或3,5-二取代的吡啶基团、2,3-、2,4-、2,5-或3,4-二取代的噻吩基团、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,6-或2,7-二取代的萘基团取代,其中,一个或两个碳原子可以被氮原子、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、1,9-、1,10-、2,3-、2,6-、2,7-、2,9-、2,10-或9,10-二取代的蒽基团取代,其中一个或两个碳原子可以被氮原子替代。次甲基或季碳原子的自由价分别可以成对地连接以形成类似环己烷的环,而不是携带取代基。基团 R^1 - R^9 还可以彼此独立地表示卤素原子F、Cl、Br、I。

[0040] c. 使用通式5的对三联苯四羧基双酰亚胺通过荧光衰减时间进行荧光编码,其中,

基团R¹至R¹⁴具有如2所述的含义。



[0042] d. 使用通式6的花四羧基衍生物通过荧光衰减时间进行荧光编码,其中,基团R¹至R¹²具有如2所述的含义。



[0044] e. 如b至d所述的方法,其特征在于,小浓度的花衍生物被引入聚合物材料并通过其荧光衰减时间进行检测;优选浓度位于1ppb至100ppm之间,最优选的浓度在1至100ppb之间。

[0045] f. 如a至d所述的方法,其特征在于,脉冲光源用于荧光激励;优选光源是如激光二极管和发光二极管的半导体光源,优选地包括氮化镓或者气体放电灯。

[0046] g. 如a至d所述的方法,其特征在于,检测使用相敏检测器进行。

[0047] h. 如a所述的使用荧光衰减时间对聚合物材料进行检测,其特征在于,周期性脉冲光源用于激励荧光,并且荧光信号被累积和平均。

[0048] i. 如b至d所述的使用荧光衰减时间对聚合物材料进行编码,其特征在于,周期性脉冲光源用于激励荧光,并且荧光信号被累积和平均。

[0049] j. 如a所述的使用荧光衰减时间检测聚合物材料以便进行正确分选分离,进而用于回收目的,优选聚合物材料是热塑性材料,其中,特别优选的是,聚氧乙烯(POM)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚醚酮(PEK)或芳族聚酰胺、聚酰亚胺(kapton)、聚砒。

[0050] k. 如b至d所述的使用荧光衰减时间对聚合物材料进行编码以便进行正确分选分

离,进而用于回收目的;优选聚合物材料是热塑性材料,并且在这些中,特别优选的是,聚氧乙烯(POM)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(pp)、聚氯乙烯(PVC)、聚醚酮(PEK)或芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜。

[0051] 1.如b至d所述的使用荧光衰减时间对聚合物材料进行编码以便用于其目标识别,进而从产品伪造的意义上说,也用于其清楚识别。

[0052] 附图标记

[0053] 图1:聚合物材料的荧光光谱和在356nm的光学激励。Delrin:虚线,Luran:点线,Ultramid:实线

[0054] 图2:Luran的荧光衰减行为。点线:时间相关的激励灯强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0055] 图3:Delrin的荧光衰减行为。点线:时间相关的激励灯强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0056] 图4:Ultramid的荧光衰减行为。点线:时间相关的激励灯强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0057] 图5:激励灯的时间相关强度曲线的总览,双开口(parent open)点线,左边闭合(left her in close),并且从左到右是,Delrin(实线)、Ultramid(点线)和Luran(虚线)的解卷积函数。

[0058] 图6:从左到右:在氯仿中的Perylene ester 1(茈酯1)(点线)、Peryleneimide 2(茈酰亚胺2)(实线)和Terryleneimide 3(对三联苯酰亚胺3)(虚线)的UV/VIS-吸收-(分别在左边)和荧光光谱(分别在右边)。

[0059] 图7:Luran中的ester 1(酯1)的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0060] 图8:Delrin中的ester 1(酯1)的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0061] 图9:Ultramid中的ester 1(酯1)的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0062] 图10:Luran中的S-13(2)的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0063] 图11:Delrin中的S-13 (2) 的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0064] 图12:Ultramid中的S-13 (2) 的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在573nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0065] 图13:Luran中的terrylene (3) (对三联苯(3))的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在667nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0066] 图14:Delrin中的terrylene (3) (对三联苯(3))的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在667nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0067] 图15:Ultramid中的terrylene (3) (对三联苯(3))的荧光衰减行为:在490nm荧光激励,在667nm检测。点线:激励灯的时间相关强度曲线。实线,噪声曲线:作为平衡曲线的具有解卷积函数的固有荧光的时间曲线(大部分被测量曲线覆盖)。在右侧:荧光衰减曲线的细节和具有对数标度的平衡函数。

[0068] [1] (a) E. Ncmeth, G. Schubert, V. Albrecht, F. Simon, *Aufbereitungs Tech.* 2005, 46, 35-46. (b) E. Nemeth, F. Simon, V. Albrecht, G. Schubert, *Ger. Patent* (2006), DE 102004024754 B3 (12.5.2004); *Chem. Abstr.* 2006, 144, 392348. (d) U. Gohs, V. Albrecht, K. Husemann, E. Reinsch, R. Schuenemann, F. Simon, *Ger. Offen.* (2009), DE 102007055765 A1 (11.12.2007); *Chem. Abstr.* 2009, 151:57663.

[0069] [2] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Int. J. Environm. Engin. Sci. Technol. Res.* 2013, 7, 124-132.

[0070] [3] (a) H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012012772.3 (22.6.2012). (b) General Electric (Erf. S. Hubbard, R. Potyrailo, P. Schottland, V. Thomas), *US-Pat.* 2005/0095715 (5.5.2005).

[0071] [4] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012012772.3 (June 22, 2012); *Chem. Abstr.* 2013, 160, 63983.

[0072] [5] (a) R. M. Ballew, J. N. Demas, *Anal. Chem.* 1989, 61, 30-33. (b) R. J. Woods, S. Scypinski, L. J. Cline Love, H. A. Ashworth, *Anol. Chem.* 1984, 56, 1395-1400. (c) R. J. Meier, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, M. Schäferling, *Sensors and Actuators B* 2013, 177, 500-506.

[0073] [6] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Europ. J.* 2007, 13, 1746-1753.

[0074] [7] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1988, 121, 225-230.

[0075] [8] (a) H.Langhals, S.Poxleitner, Eur. J. Org. Chem. 2008, 797-800. (b) H.Langhals, A.Walter, E.Rosenbaum, L.B.-A.Johansson, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 11055.11059.

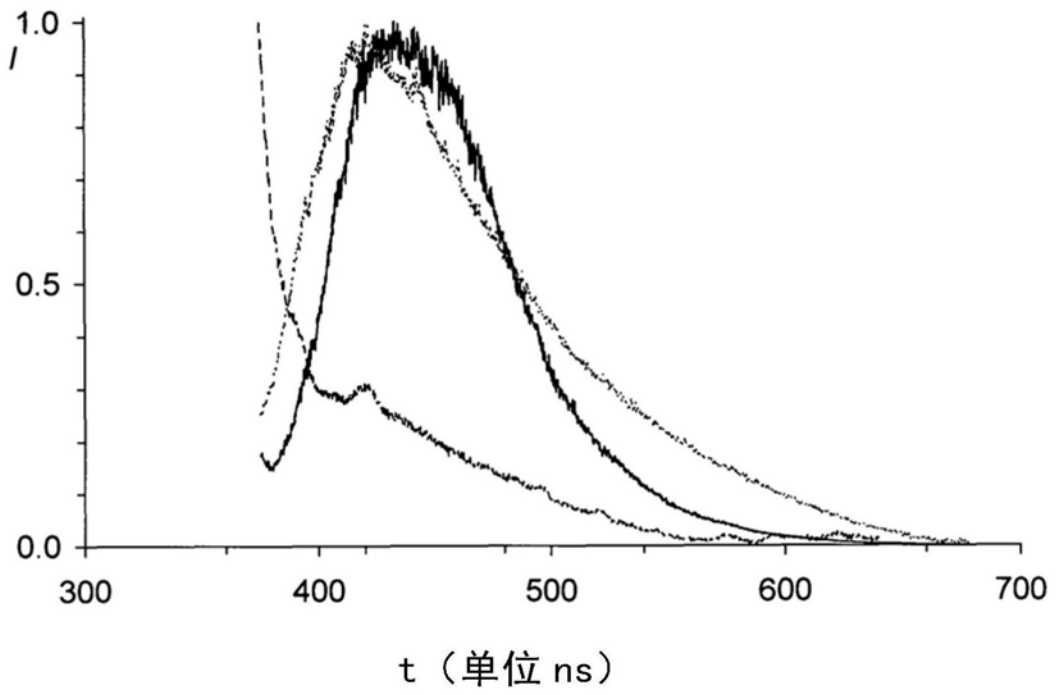


图1

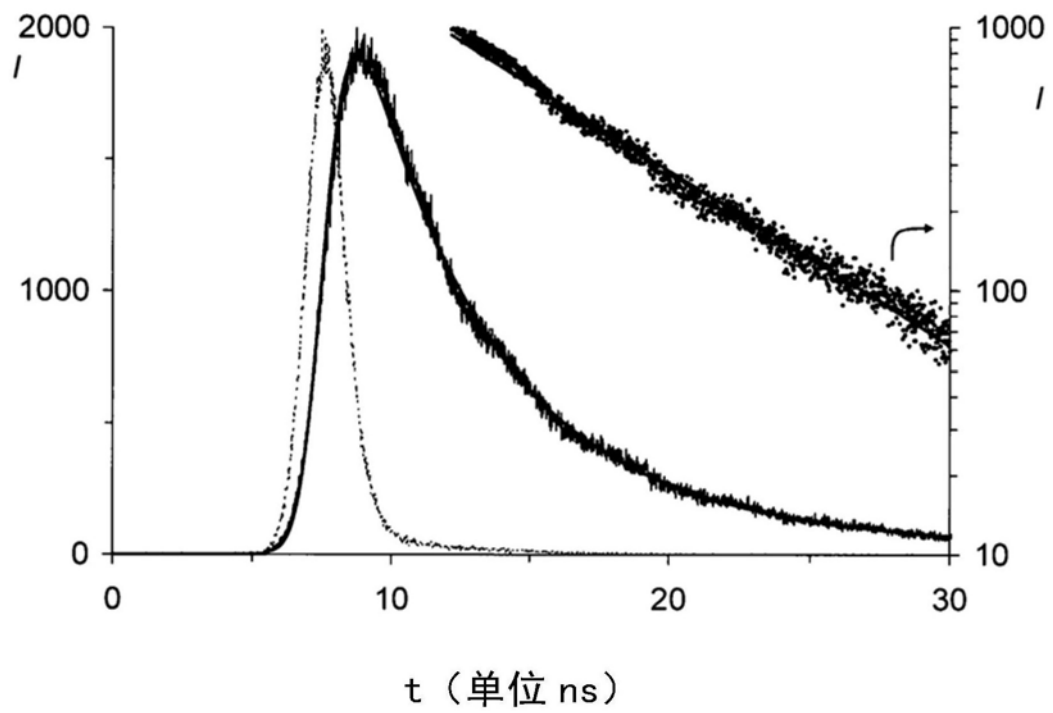


图2

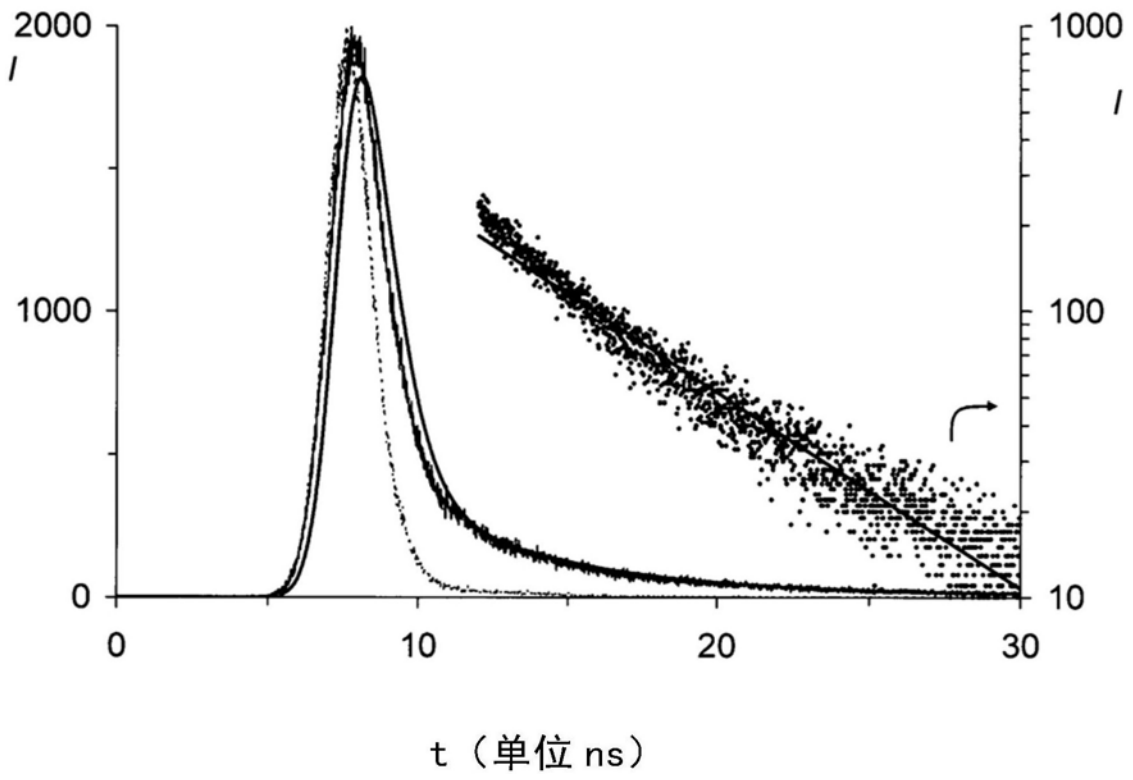


图3

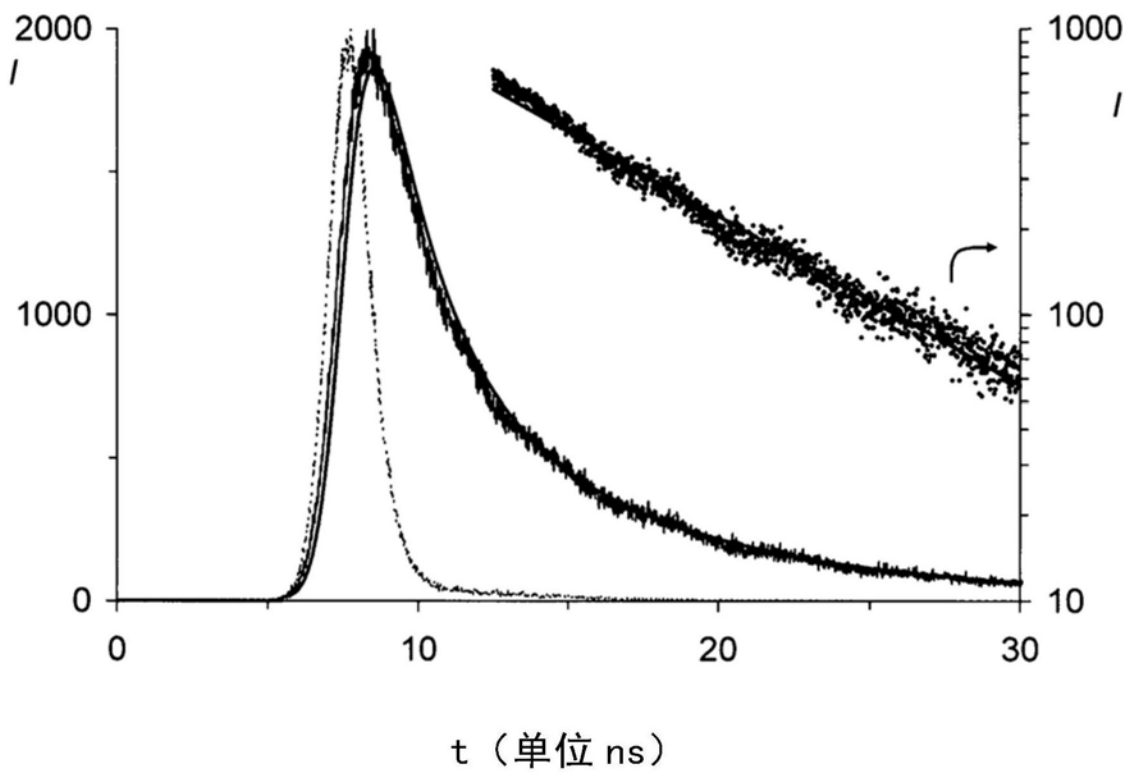


图4

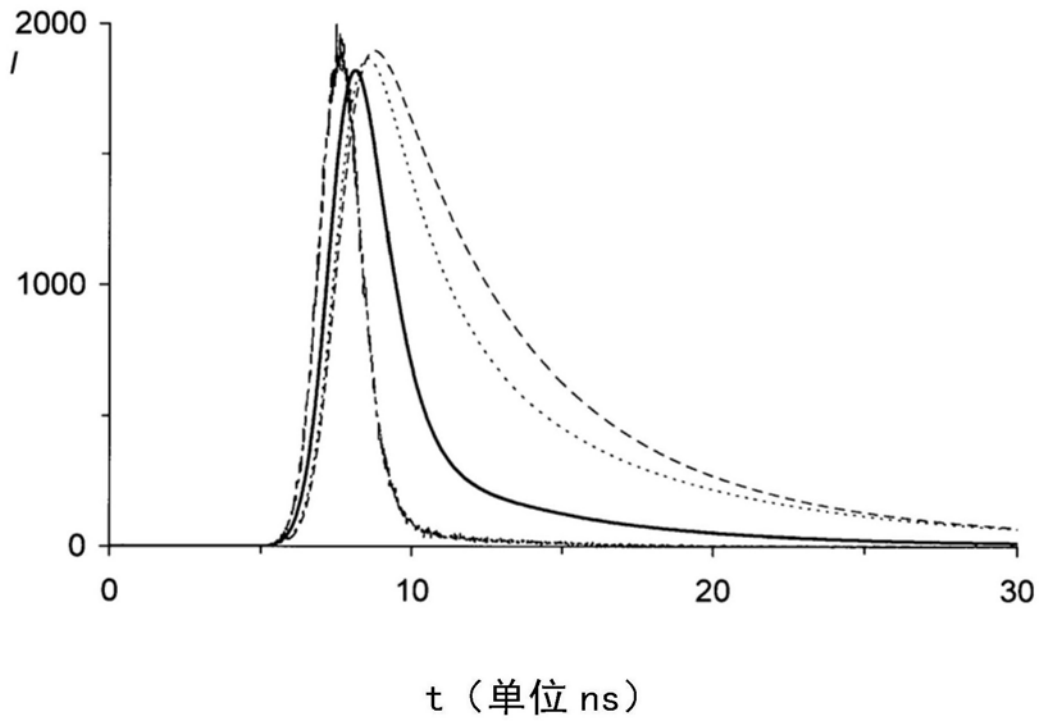


图5

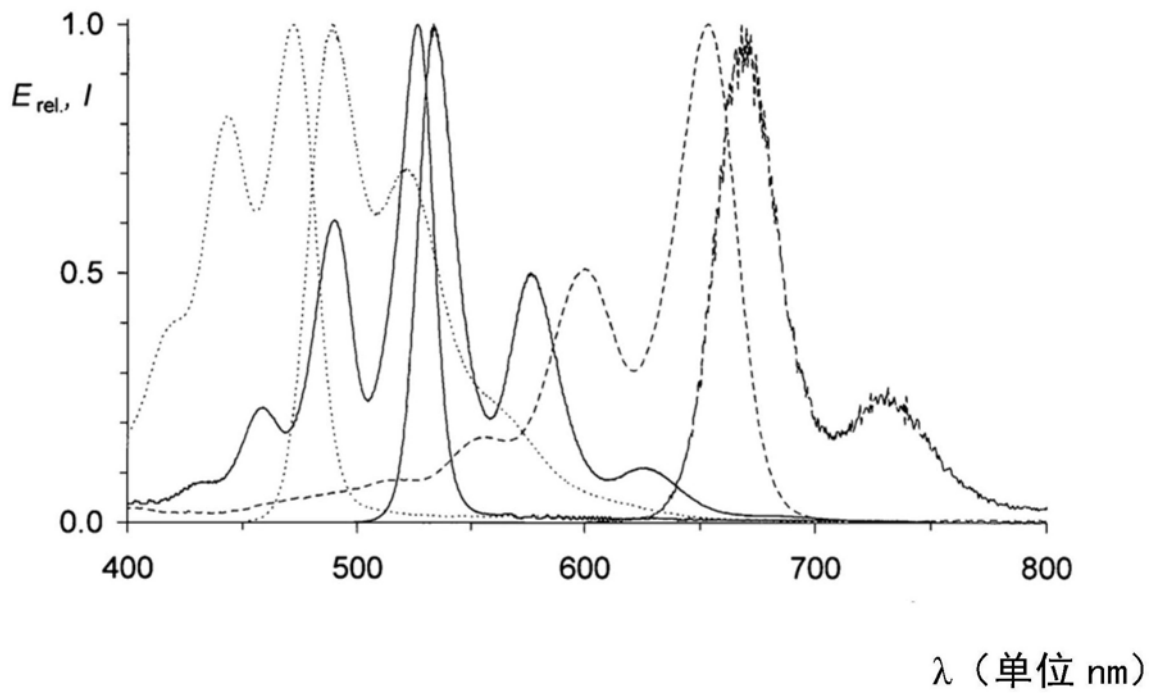


图6

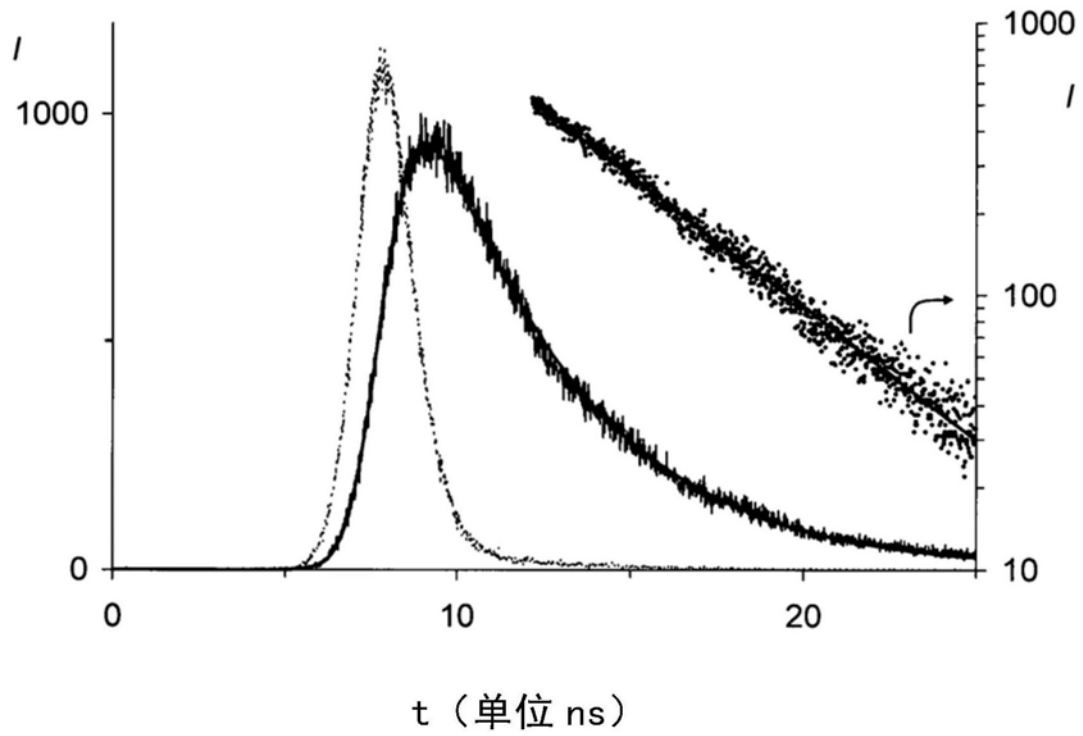


图7

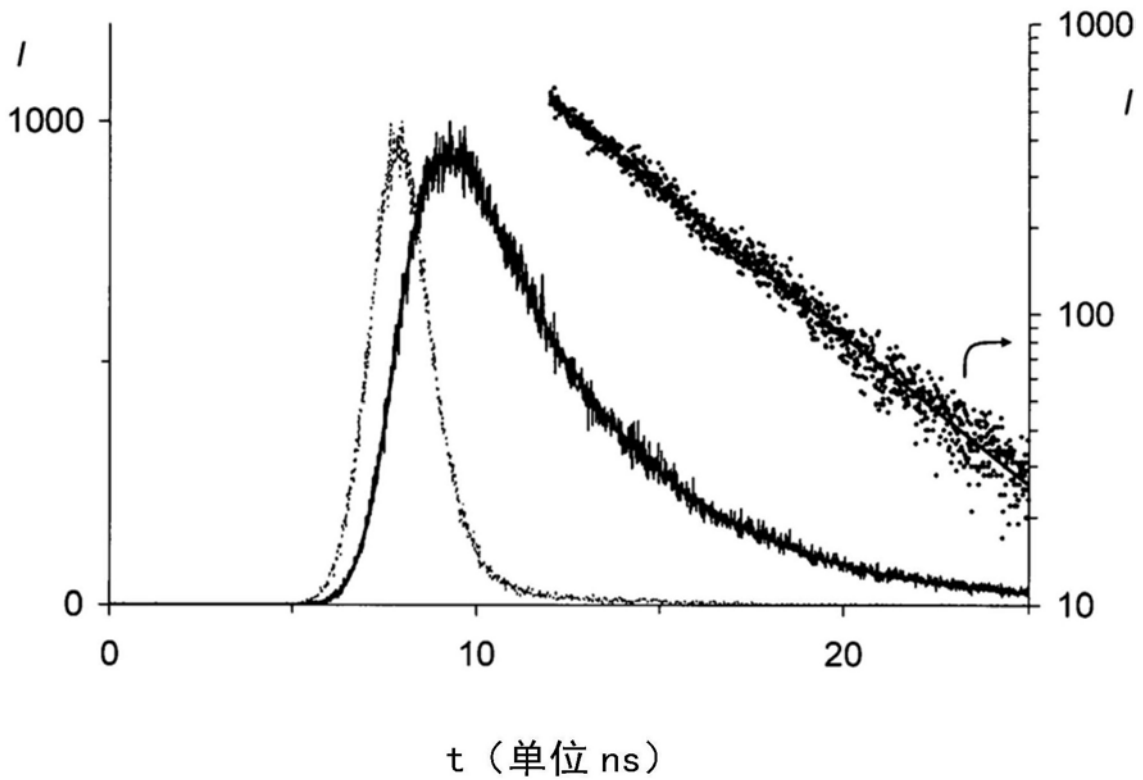


图8

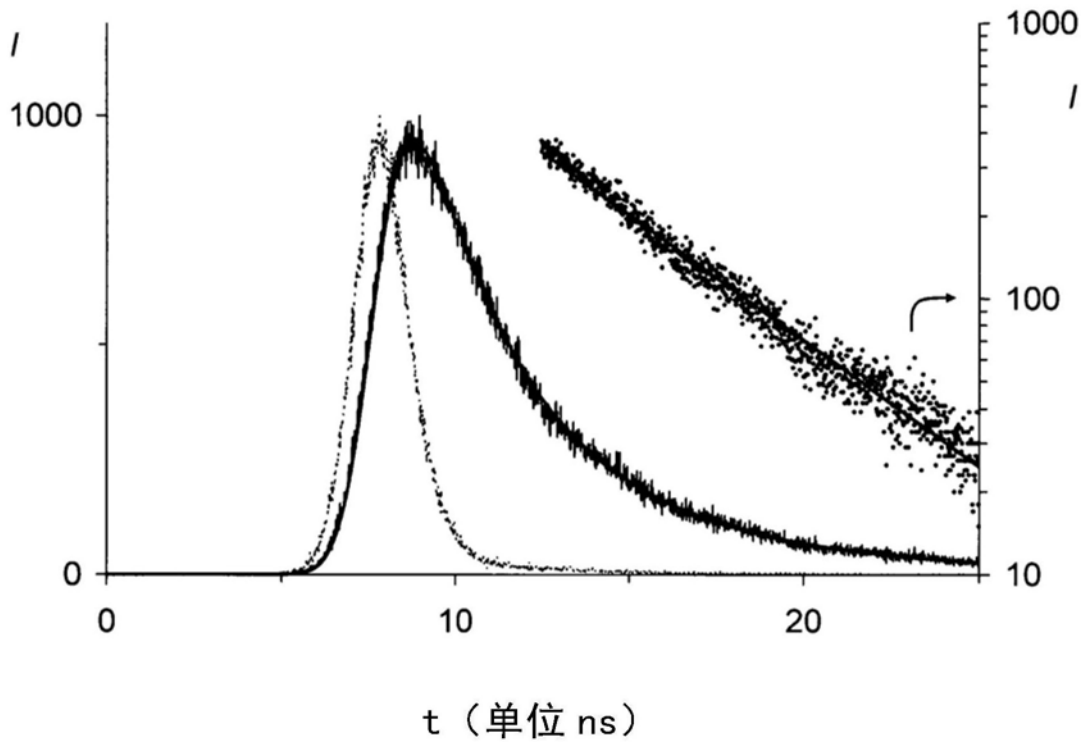


图9

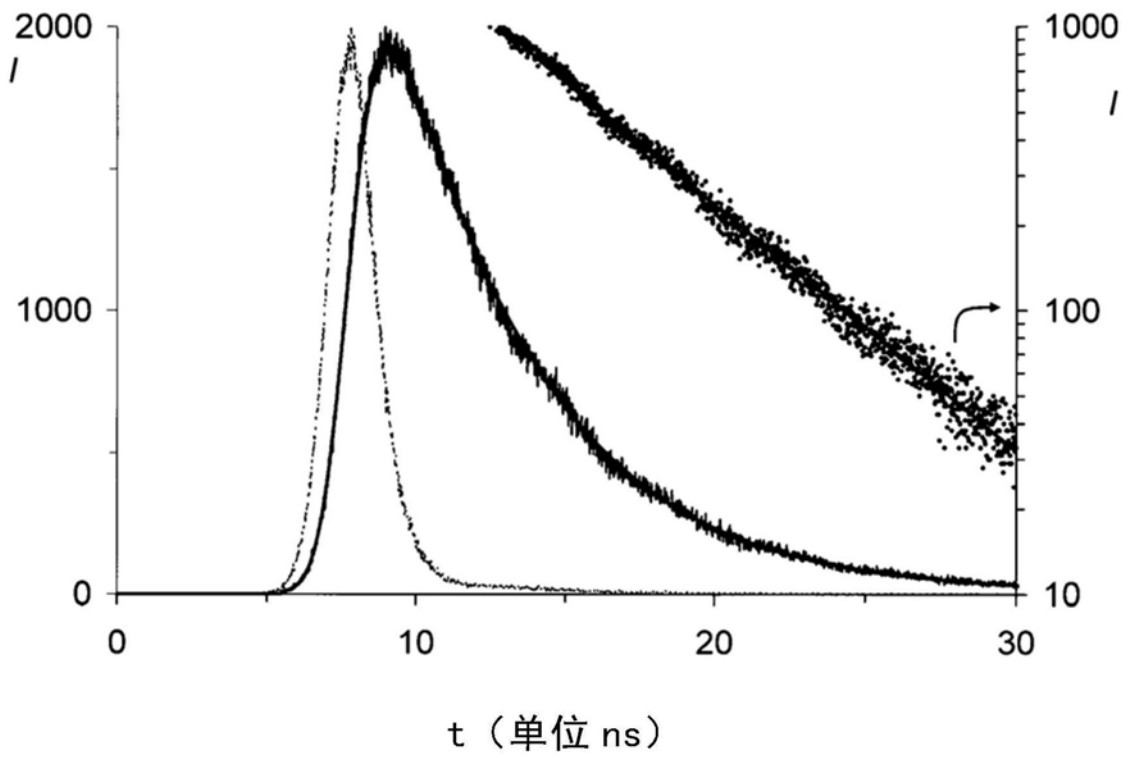


图10

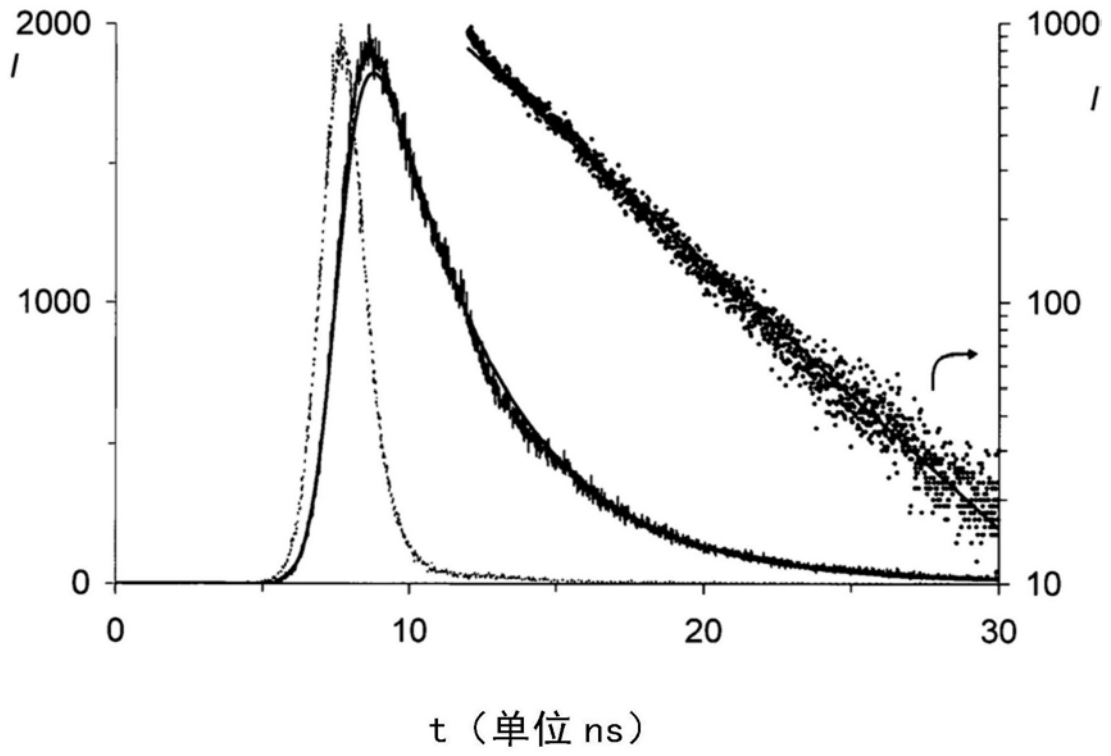


图11

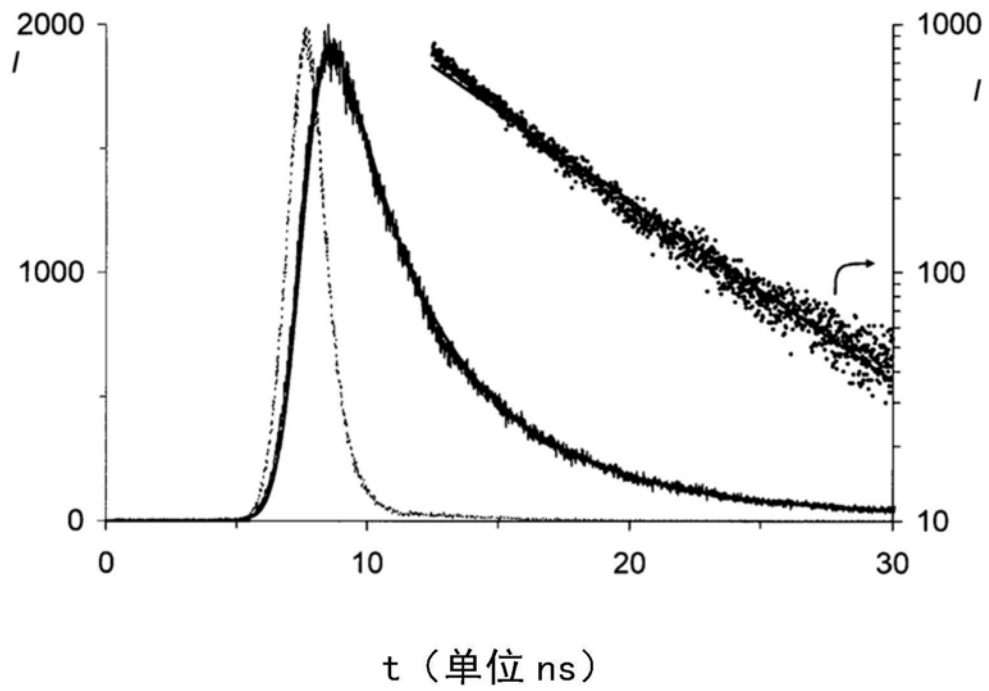


图12

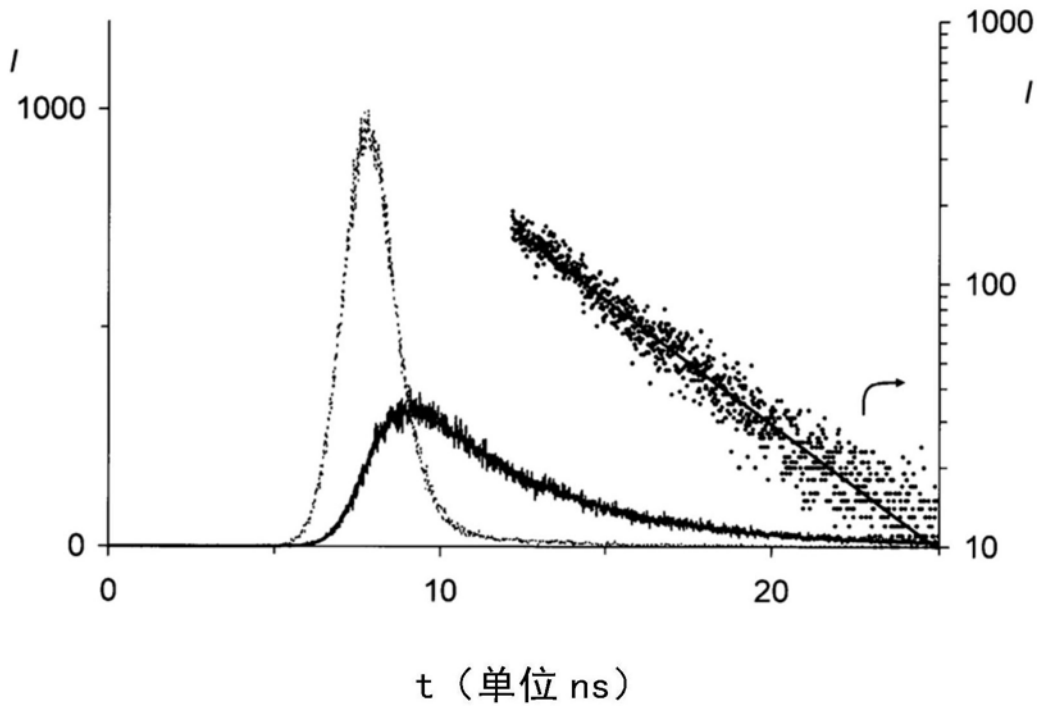


图13

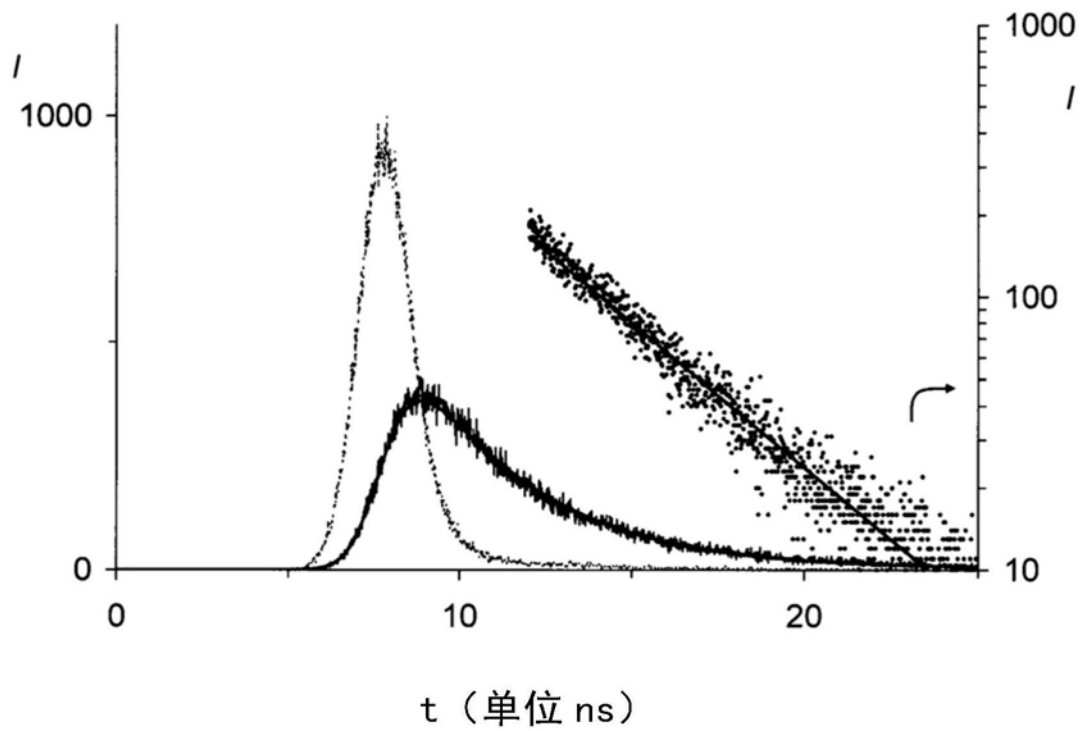


图14

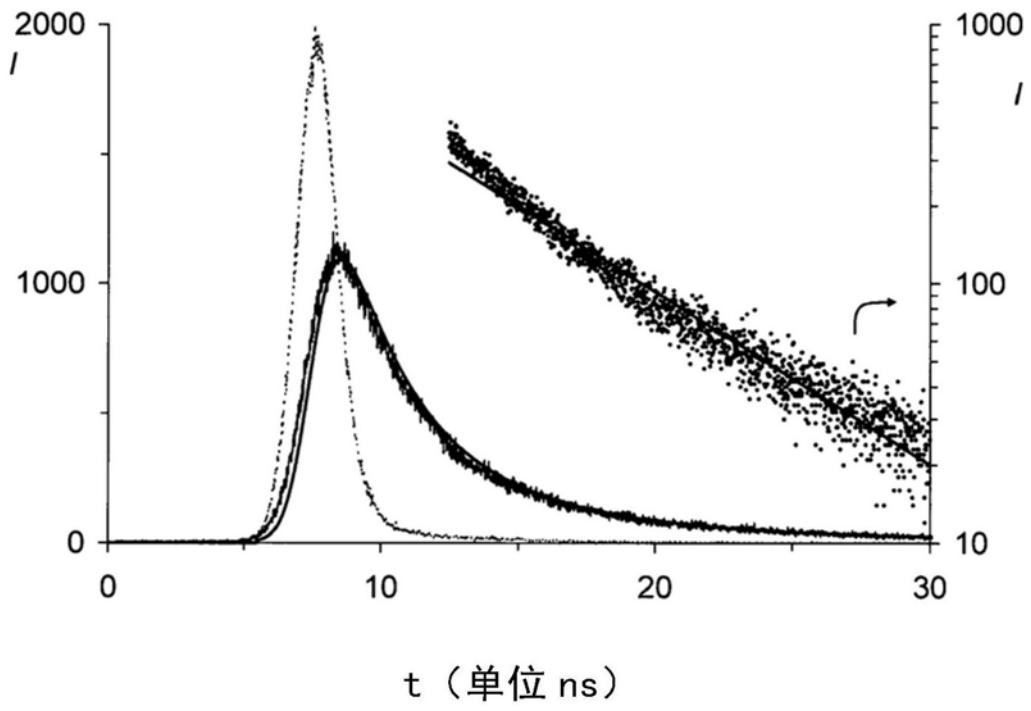


图15