



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I612105 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：105114078

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. :	<i>C09B69/06 (2006.01)</i>	<i>C09B11/00 (2006.01)</i>
	<i>C09B17/00 (2006.01)</i>	<i>C09B19/00 (2006.01)</i>
	<i>C09B21/00 (2006.01)</i>	<i>C09B23/00 (2006.01)</i>
	<i>C09B23/04 (2006.01)</i>	<i>C09B23/06 (2006.01)</i>
	<i>C09B23/08 (2006.01)</i>	<i>C09B23/10 (2006.01)</i>
	<i>C09B23/14 (2006.01)</i>	<i>C09B55/00 (2006.01)</i>
	<i>C09B57/00 (2006.01)</i>	<i>G11B7/245 (2006.01)</i>
	<i>G11B7/246 (2013.01)</i>	

(30)優先權：2010/11/08 歐洲專利局 10190324.3

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：貝瑞斯 赫斯特 BERNETH, HORST (DE)；羅耶里 湯瑪士 ROELLE, THOMAS (DE)；伯德 費德瑞奇凱爾 BRUDER, FRIEDRICH-KARL (DE)；法奇 湯瑪士 FAECKE, THOMAS (DE)；威斯爾 麥克史蒂芬 WEISER, MARC-STEPHAN (DE)；赫內 丹尼斯 HOENEL, DENNIS (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

US 4,063,889

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：7 共 159 頁

(54)名稱

用於製造具有高度交聯的基質聚合物之全像媒體的光聚合物調配物

PHOTOPOLYMER FORMULATION FOR PRODUCING HOLOGRAPHIC MEDIA WITH HIGHLY
CROSSLINKED MATRIX POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於一種光聚合物調配物其含有多元醇成份、聚異氰酸酯成份、書寫單體及含有共引發劑及式 F^+An^- 的染料之光引發劑，其中 F^+ 代表陽離子型染料且 An^- 代表陰離子，其中式 F^+An^- 的染料之吸水性是 $\leq 5\%$ 。本發明還關於一種全像媒體，特別是膜的形式，其含有根據本發明之光聚合物調配物，關於此媒體用於記錄全像之用途，以及關於可以在本發明的光聚合物調配物中使用的特定染料。

The invention relates to a photopolymer formulation comprising a polyol component, a polyisocyanate component, a writing monomer and a photoinitiator containing a coinitiator and a dye of formula F^+An^- , where F^+ represents a cationic dye and An^- represents an anion, wherein the dye of formula F^+An^- has a water uptake of $\leq 5\%$. The invention further relates to a holographic medium, particularly in the form of a film, containing a photopolymer formulation according to the invention, to the use of such a medium for

recording of holograms, and also to a specific dye usable in the photopolymer formulations according to the invention.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製造具有高度交聯的基質聚合物之全像媒體的光聚合物調配物
PHOTOPOLYMER FORMULATION FOR PRODUCING
HOLOGRAPHIC MEDIA WITH HIGHLY CROSSLINKED
MATRIX POLYMERS

【技術領域】

本發明係關於一種光聚合物調配物其含有多元醇成份、聚異氰酸酯成份、書寫單體及含有共引發劑及式 F^+An^- 的染料之光引發劑，其中 F^+ 代表陽離子型染料且 An^- 代表陰離子，其中式 F^+An^- 的染料之吸水性是 $\leq 5\%$ 。本發明還關於一種全像媒體，特別是在膜的形式，其含有根據本發明之光聚合物調配物，關於此媒體用於記錄全像之用途，以及關於可以在本發明的光聚合物調配物中使用的特定染料。

【先前技術】

在前言中提到的光聚合物調配物之類型是已知於此項技藝中。例如 WO 2008/125229 A1 揭示一種光聚合物調配物其含有多元醇成份、聚異氰酸酯成份、以丙烯酸酯為基質的書寫單體及含有共引發劑及染料之光引發劑。在固化的狀態中，該書寫單體及光引發劑形成空間各向同性分佈包埋在從多元醇及聚異氰酸酯成份形成之聚胺基甲酸酯基質中。

光聚合物調配物之用途是經由全像曝光在光聚合物產生的折射率調整 Δn 所斷然決定。在全像曝光中，訊號光束及參考光束(在最簡單的情形中，兩個平面波)之干擾場是經由例如高

折射率丙烯酸酯在干擾場中高強度的位點之局部光聚合作用而映射成折射率光柵。在光聚合物(全像)中的折射率光柵含有訊號光束的全部資訊。只用參考光束照明全像則將重建該訊號。據此重建的訊號強度相對於入射參考光是繞射效率，以下稱為DE。

在從兩個平面波重疊產生的全像之最簡單的情形中，DE是重建時繞射光的強度對入射參考光及繞射光的強度總和之比。DE愈高，全像的效率關於用固定亮度目視訊號所需的參考光的量就愈大。

當全像是用例如白光照明時，可以導致重建全像的光譜範圍之寬度，同樣只與層厚度 d 相關。存在的關係是厚度 d 愈小，特定光譜頻寬將愈大。因此，為了產生鮮明且容易目視的全像，通常需要尋找高 Δn 及低厚度 d 而使DE最大化。也就是說，增加的 Δn 增大製造層厚度 d 的範圍而沒有損失鮮明全像之DE。因此， Δn 之最適化在光聚合物調配物之最適化中有突出的重要性 (P. Hariharan, Optical Holography, 2nd Edition, Cambridge Iniversity Press, 1996)。

為了實現非常高的 Δn 及DE用於全像，光聚合物調配物之基質聚合物與書寫單體原則上必須選擇使得其折射率有非常大的差異。一種可能的實現方法是使用非常低折射率的基質聚合物及非常高折射率的書寫單體。合適的低折射率基質聚合物是例如多元醇成份與聚異氰酸酯成份反應所得的聚胺基甲酸酯。

但是除了高 Δn 及DE值之外，對於光聚合物調配物之全像媒體的另一個重要需求是基質聚合物在最終的媒體中是高度

交聯化。當交聯的程度太低時，媒體將缺少適當的安定性。如此的一個後果是明顯品質下降的全像呈現在媒體上。在最壞的情形中，該全像隨後甚至會損毀。

對於從光聚合物調配物大規模工業生產全像媒體時，更非常重要重要的是基質聚合物交聯快速。短固化時間至抗黏性在此非常重要，因為此參數決定加工速度及/或任何固化部門所需的長度。

但是，經測定從已知的光聚合物調配物所得之媒體通常沒有適當交聯。而且，在許多情形中，僅是達到適當交聯密度就需要長的固化時間。此表示從已知的光聚合物調配物所得之媒體可能有品質問題且延長的固化時間在大規模工業生產中伴隨著可觀的成本及不便。

本發明提出的問題因此是提供在前言提到的光聚合物調配物之類型，可以在低成本及方便下快速從其得到安定全像媒體用於鮮明全像。

【發明內容】

此問題經由根據本發明之光聚合物調配物解決，當染料之吸水性是 $\leq 5\%$ 。

吸水性是明顯從式(F-1)

$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\% \quad (F-1),$$

在此 m_f 是水飽和化後的染料質量且 m_t 是乾燥後的染料之質量。 m_t 是經由乾燥特定量的染料至恆重而確定，例如在升溫的真空中。 m_f 是經由使特定量的染料放在定義濕度的空氣中至恆重而測定。

訝異地，發現可以從含有式 F^+An^- 的染料其吸水性是 $\leq 5\%$ 之

光聚合物調配物得到快速固化的全像媒體。該媒體顯現快速且高交聯的基質聚合物並使其可在當中曝光鮮明的全像。

在本發明之第一個較佳具體實施例中，該染料之吸水性是 $\leq 3\%$ 且較宜是 $\leq 2\%$ 。如果有任何吸收，該染料非常特別較宜為只吸收微量的水。

式 F^+ 之陽離子型染料在本文中是指染料其揭示在例如 H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008。

式 F^+ 之陽離子型染料較宜指下面種類之陽離子型染料：吡啶染料、吡啶染料、硫吡啶染料、吡啶染料、吩嗪染料、吩嗪染料、三(雜)芳基甲烷染料、特別是二胺基-及三胺基(雜)芳基甲烷染料、單-、二-及三次甲基花青染料、半花青染料、外陽離子型部花青染料、外陽離子型中性花青染料、裸次甲基(nullmethine)染料-特別是蔡內醯胺染料、鏈花青(streptocyanine)染料。此種染料是揭示在例如 H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008、H. Berneth in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008、T. Gessner, U. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000。

染料之陰離子 An^- 也較宜具有 AClogP 範圍在 1-30，較宜在範圍 1-12，更宜在範圍 1-6.5 且再更宜在範圍 1-4。

AClogP 之計算是揭示在 J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory,

<http://www.vcclab.org>。

在本發明之更佳具體實施例中， An^- 之莫耳質量是 >150 克/莫耳且更宜 >250 克/莫耳。

式 An^- 之陰離子可含有至少一個磷、硼或硫原子，較宜至少一個硼或硫原子且更宜至少一個硫原子，特別是一個硫原子在 SO_3 基團。

同樣較宜陰離子 An^- 有一或一個以上的直鏈或支鏈脂族基團且較宜是一個直鏈或支鏈脂族 C_8 至 C_{18} 基團。如果該陰離子含有一個以上的直鏈或支鏈脂族基團時，這些基團總計含 8 至 36 且較宜 8 至 24 個碳原子。此脂族基團可帶有取代基例如氟、甲氧基或乙氧基。

因此，特佳的式 An^- 之陰離子其莫耳質量是 >250 克/莫耳並含有 SO_3 基團以及至少一個有 8 或更多碳原子之烷基且 AClogP 範圍在 1-6.5。

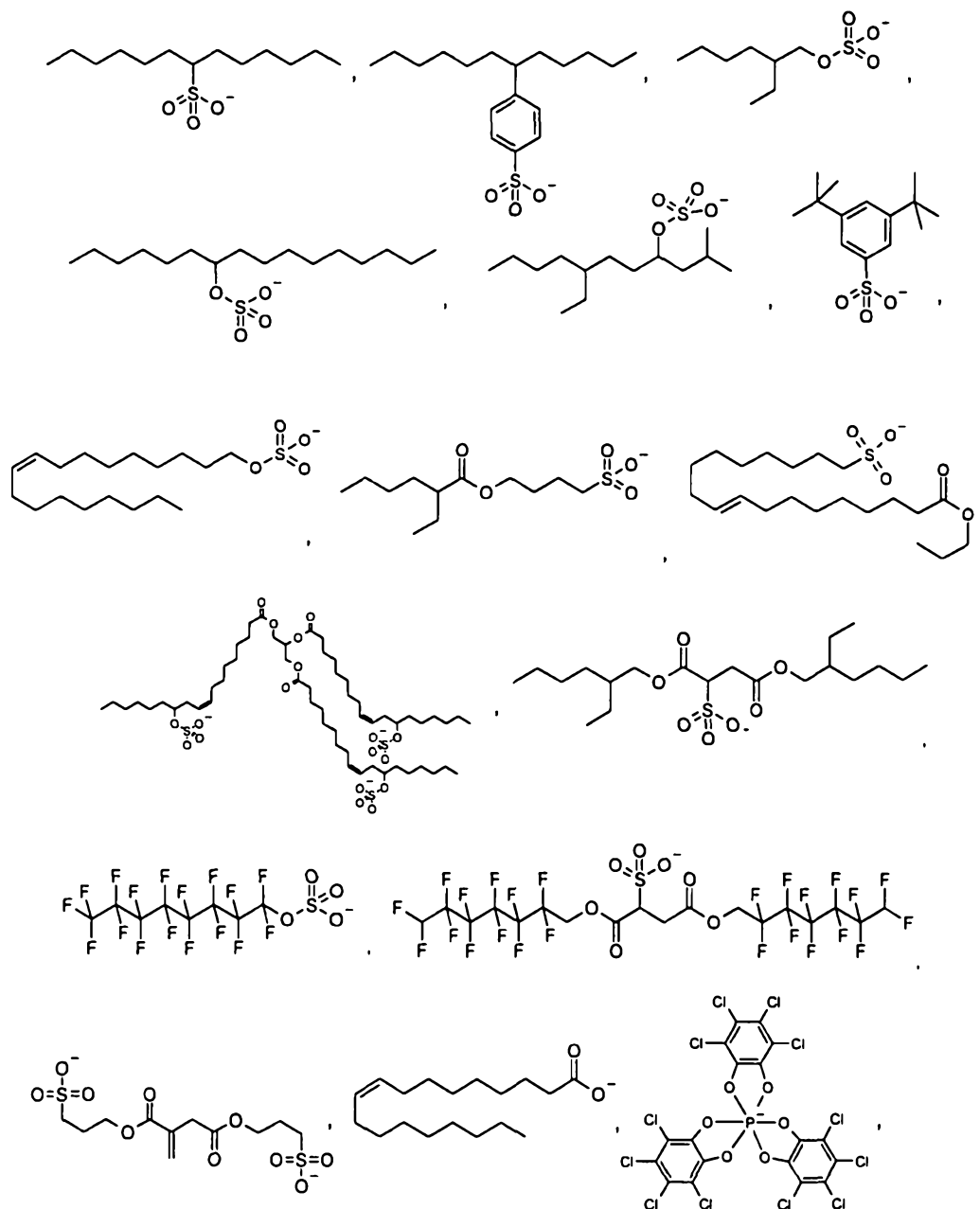
根據本發明的式 An^- 之陰離子也包括特別是： C_8 -至 C_{25} -烷磺酸酯，較宜是 C_{13} -至 C_{25} -烷磺酸酯、 C_3 -至 C_{18} -全氟烷磺酸酯，較宜是 C_4 -至 C_{18} -全氟烷磺酸酯、 C_9 -至 C_{25} -烷酸酯、 C_9 -至 C_{25} -烯酸酯、 C_8 -至 C_{25} -烷硫酸酯，較宜是 C_{13} -至 C_{25} -烷硫酸酯、 C_8 -至 C_{25} -烯硫酸酯，較宜是 C_{13} -至 C_{25} -烯硫酸酯、 C_3 -至 C_{18} -全氟烷硫酸酯，較宜是 C_4 -至 C_{18} -全氟烷硫酸酯，以 4 或更多當量的環氧乙烷及/或環氧丙烷為主的聚醚硫酸酯，雙- C_4 -至 C_{25} -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基、 C_3 -至 C_8 -烯基或 C_7 -至 C_{11} -芳烷基磺基琥珀酸酯，經 8 或更多氟原子取代之雙- C_2 -至 C_{10} -烷基磺基琥珀酸酯，經至少一個鹵素、 C_4 -至 C_{25} -烷基、全氟- C_1 -至 C_8 -烷基及/或 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基取代之 C_8 -至 C_{25} -烷基磺基

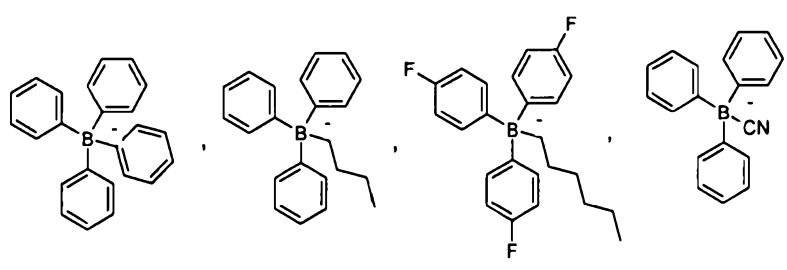
醋酸酯、苯磺酸酯，隨意地經硝基-、氰基-、羥基-、 C_1 -至 C_{25} -烷基-、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基-、胺基-、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基-或氯-取代之萘-或聯苯磺酸酯，隨意地經硝基-、氰基-、羥基-、 C_1 -至 C_{25} -烷基-、 C_1 -至 C_{12} -烷氧基-、 C_1 -至 C_{12} -烷氧羰基-或氯-取代之苯-、萘-或聯苯磺酸酯，二硝基-、 C_6 -至 C_{25} -烷基-、 C_4 -至 C_{12} -烷氧羰基-、苯甲醯基-、氯苯甲醯基-或甲苯醯基-取代之苯甲酸酯，萘二羧酸之陰離子，二苯基醚二磺酸酯，脂族 C_1 -至 C_8 -醇類或甘油之磺化或硫化、隨意地單-或多不飽和化之 C_8 -至 C_{25} -脂肪酸酯，雙(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基) C_3 -至 C_{12} -烷二羧酸酯，雙(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)衣康酸酯，(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基) C_6 -至 C_{18} -烷羧酸酯，(磺基- C_2 -至 C_6 -烷基)丙烯酸或甲基丙烯酸酯，隨意地經至多 12 個鹵素取代之參兒茶酚磷酸酯，硼酸四苯酯，硼酸氰基三苯酯，硼酸四苯氧基酯，硼酸 C_4 -至 C_{12} -烷基三苯酯之陰離子，其苯基或苯氧基部份可經鹵素、 C_1 -至 C_4 -烷基及/或 C_1 -至 C_4 -烷氧基取代， C_4 -至 C_{12} -烷基三萘硼酸酯，四- C_1 -至 C_{20} -烷氧基硼酸酯，7,8-或 7,9-二碳硫十一烷硼酸酯(1-)或(2-)，其隨意地在 B 及/或 C 原子上帶有一或兩個 C_1 -至 C_{12} -烷基或苯基取代基，十二氫二碳癸硼酸酯(2-)或 B- C_1 -至 C_{12} -烷基-C-苯基十二氫二碳癸硼酸酯(1-)，其中 An-在多價陰離子例如萘二磺酸酯中代表一當量的此陰離子，且其中烷及烷基可以是支鏈化及/或可經鹵素、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧羰基或乙氧羰基取代。

特別較佳的是：第二- C_{11} -至 C_{18} -烷磺酸酯、 C_{13} -至 C_{25} -烷硫酸酯、支鏈化的 C_8 -至 C_{25} -烷硫酸酯、隨意地支鏈化的磺基琥珀酸雙- C_6 -至 C_{25} -烷酯、第二-或第三- C_4 -至 C_{25} -烷苯磺酸

酯、脂族 C₁-至 C₈-醇類或甘油之磺化或硫化、隨意地單-或多不飽和化的 C₈-至 C₂₅-脂肪酸酯、雙(磺基-C₂-至 C₆-烷基) C₃-至 C₁₂-烷二羧酸酯、(磺基-C₂-至 C₆-烷基) C₆-至 C₁₈-烷羧酸酯、經至多 12 個鹵素取代之參兒茶酚磷酸酯、硼酸氨基三苯酯、硼酸四苯氧基酯。

實例是：

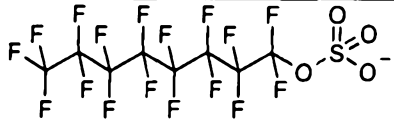
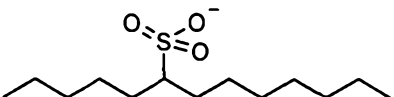
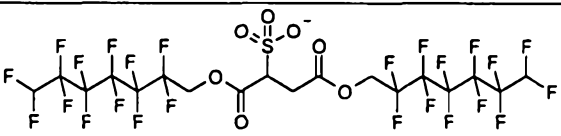
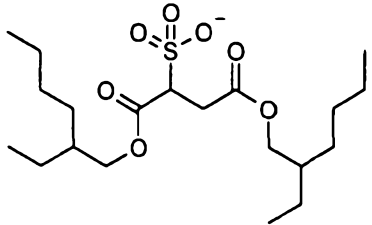
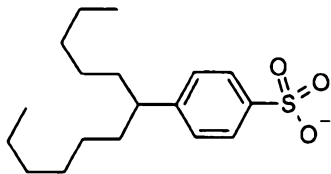
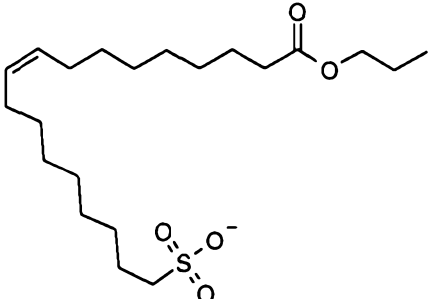
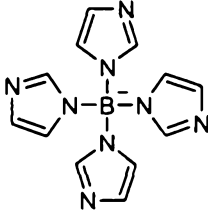
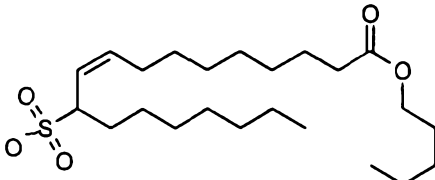
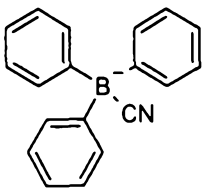


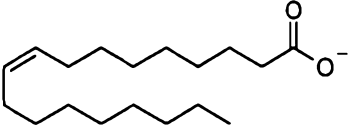
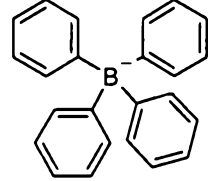
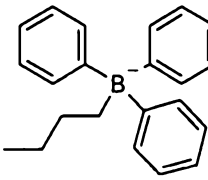
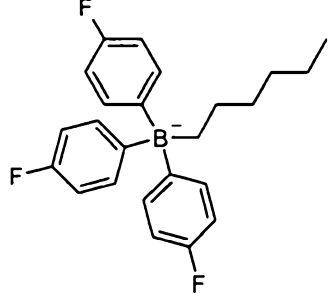
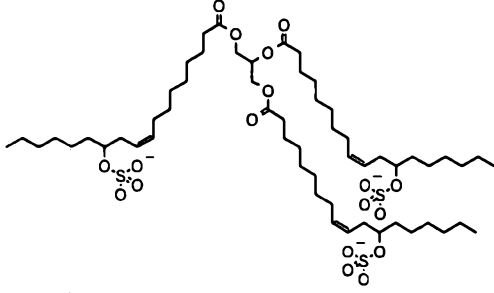
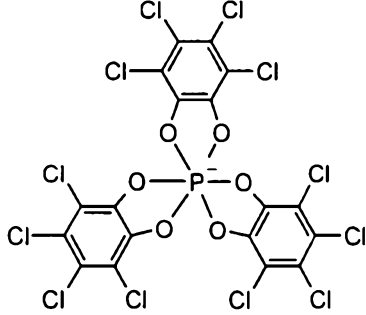


不同陰離子之 AClogP 值列於下表 1：

表 1：選擇的陰離子之 AClogP 值：

陰離子	AClogP
	-1.50
	-0.11
	0.23
	0.76
	0.76
	1.07
	1.84
	1.96
	3.05
	3.32

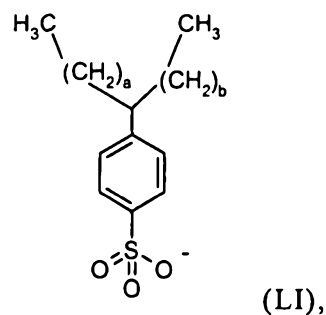
陰離子	AClogP
	
	3.45
	3.62
	3.67
	4.85
	5.78
	5.81
	6.34
	6.86

陰離子	AClogP
	7.55
	8.76
	8.99
	9.16
	12.49
	17.49

同樣特別較宜

An⁻代表式(LI)之 4-(第二烷基)苯磺酸酯





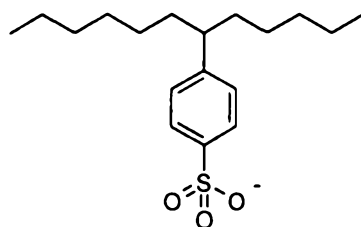
其中

a 及 b 各彼此獨立地代表 0 至 20 之整數，先決條件是 a+b 是 ≥ 3 。

a+b 在此是較宜 ≥ 5 ，更宜 ≥ 7 且再更宜 ≥ 9 。

式(LI)也包括其中 a+b 是相同之具有多種值 a 及 b 的陰離子之混合物。但是，式(LI)也包括具有不同值 a 及 b 的陰離子之混合物。

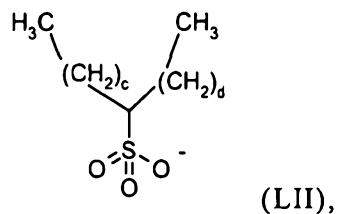
式(LI)的陰離子之實例是：



以及全部五種可以想像到的異構物之混合物。

同樣特別較宜

An⁻代表式(LII)之第二烷基磺酸酯



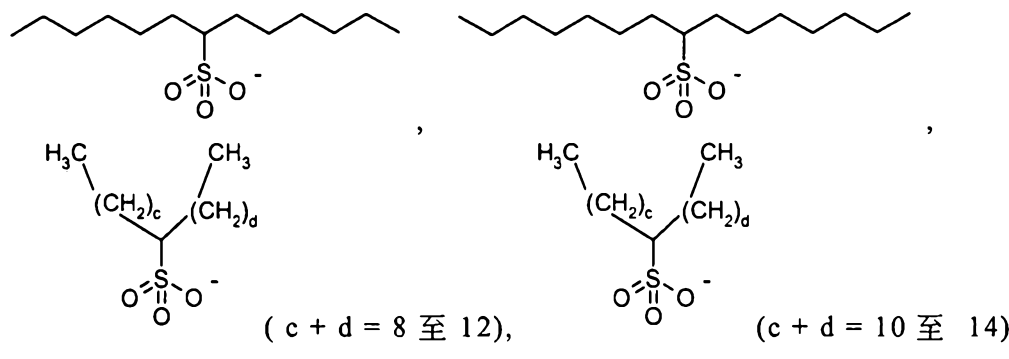
其中

c 及 d 各彼此獨立地代表 0 至 20 之整數，先決條件是 c+d 是 ≥ 5 。

c+d 較宜 ≥ 7 , 更宜 ≥ 9 且再更宜 ≥ 11 。

式(LII)也包括其中 c+d 是相同之多種值 c 及 d 的陰離子之混合物。但是, 式(LII)也包括不同值 c 及 d 的陰離子之混合物。

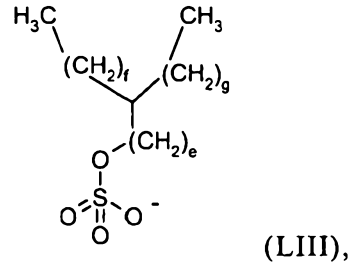
式(LII)的陰離子之實例是：



以及全部可以想像到的異構物之混合物。

同樣特別較宜

An⁻代表式(LIII)之二級或支鏈烷基硫酸酯



其中

e 代表 0 至 5 之整數 ,
f 及 g 各彼此獨立地代表 0 至 15 之整數 , 先決條件是 e+f+g 是 ≥ 5 , 且
CH₂ 可另外經其他甲基或乙基取代。

e+f+g 較宜 ≥ 7 , 更宜 ≥ 9 且再更宜 ≥ 11 。

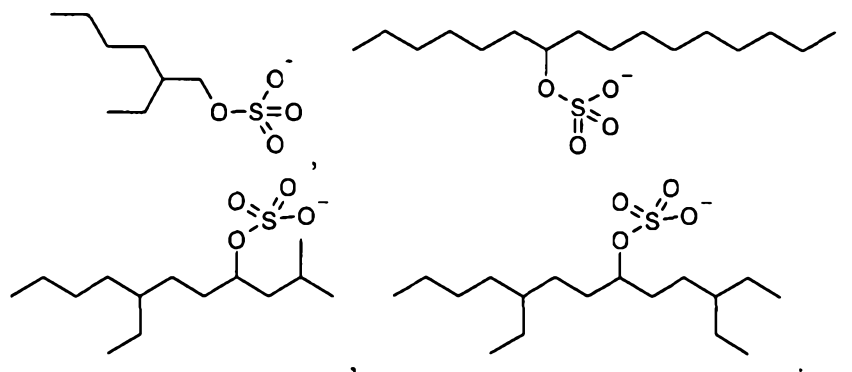
e 較宜代表 0 或 1 。

較宜兩個 CH₂ 經甲基及/或乙基取代。

式(LIII)也包括其中 e+f+g 是相同之多種值 e、f 及 g 的陰

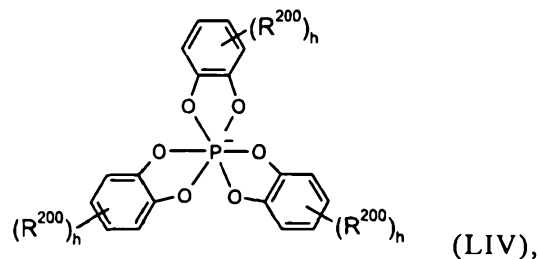
離子之混合物。但是，式(LIII)也包括不同值 e、f 及 g 的陰離子之混合物。

式(LIII)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An⁻代表式(LIV)之支鏈磷酸酯



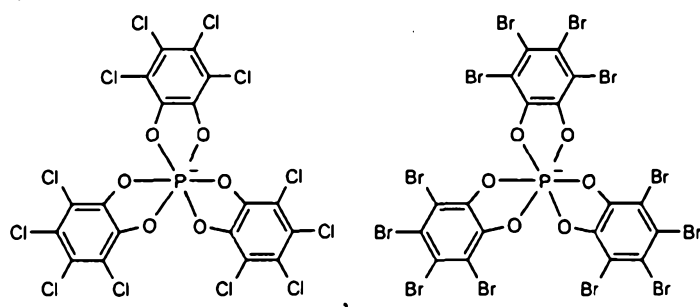
其中

R²⁰⁰ 代表氫或鹵素，

h 代表 1 至 4 之整數。

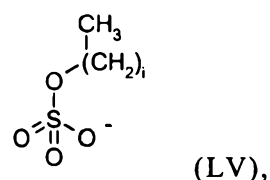
較宜 R²⁰⁰ 代表氯或溴且 h 代表 4。

式(LIV)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An⁻代表式(LV)之硫酸烷酯

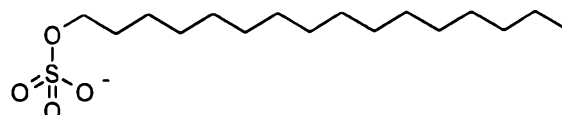


其中

i 代表 12 至 25 之整數。

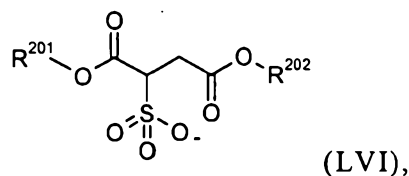
較宜 i 代表 18 至 25。

式(LV)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An⁻代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



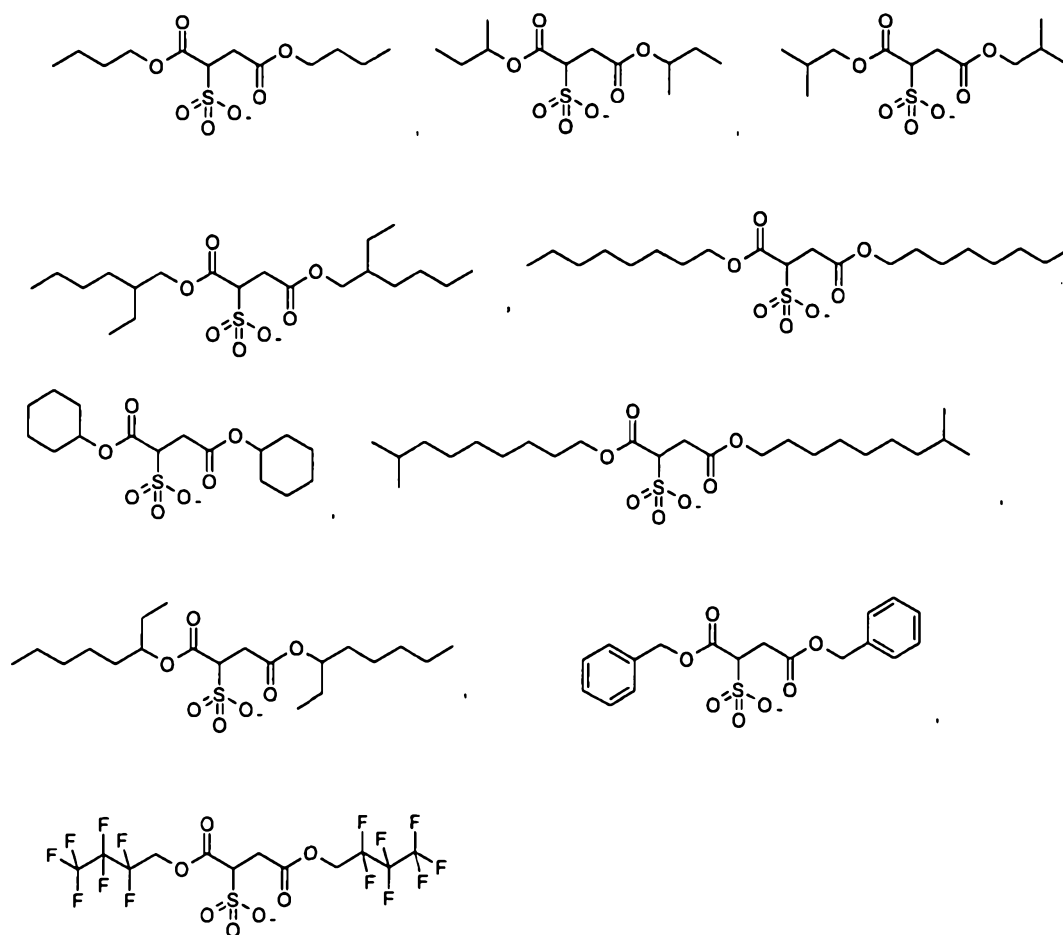
其中

R²⁰¹ 及 R²⁰² 各彼此獨立地代表 C₄-至 C₁₆-烷基部分，其可以是支鏈化，經 4 個以上氟原子取代之 C₂-至 C₁₂-烷基部分、C₅-至 C₇-環烷基部分或 C₇-C₁₀-芳烷基部分。

較宜 R²⁰¹ 及 R²⁰² 是相同。

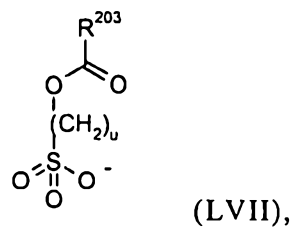
特別較宜 R²⁰¹ 及 R²⁰² 代表 C₆-至 C₁₂-烷基部分，其可以是支鏈化，經 6 個以上氟原子取代之 C₄-至 C₈-烷基部分、環己基或苄基。非常特別較宜 R²⁰¹ 及 R²⁰² 代表正己基、正辛基、2-乙基己基或 1H,1H,7H-十二氟庚基。

式(LVI)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An⁻代表式(LVII)之磺酸酯



其中

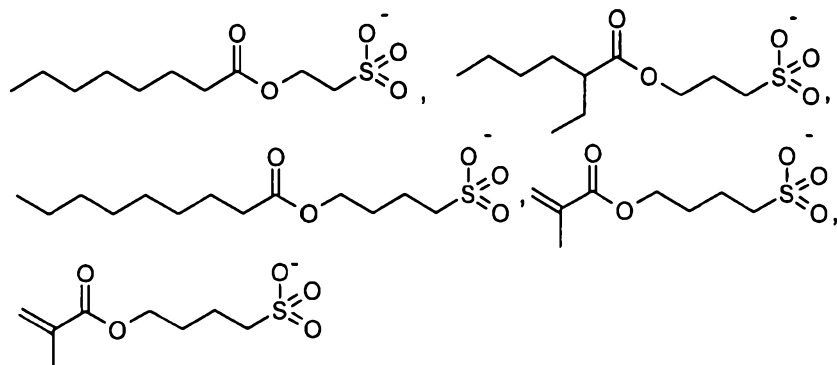
R²⁰³ 代表 C₂-至 C₂₂-烷基或烯基部分，其可以是支鏈化或經取代，且

u 代表 2 至 4 之整數。

較宜 R²⁰³ 代表支鏈化或沒有支鏈化的 C₆-至 C₁₇-烷基或烯

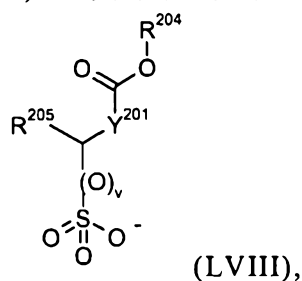
基基團或代表 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，且更宜代表支鏈化或沒有支鏈化的 C_6 -至 C_{17} -烷基或烯基基團。

式(LVII)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An^- 代表式(LVIII)之磺酸酯或硫酸酯



其中

v 代表 0 或 1，

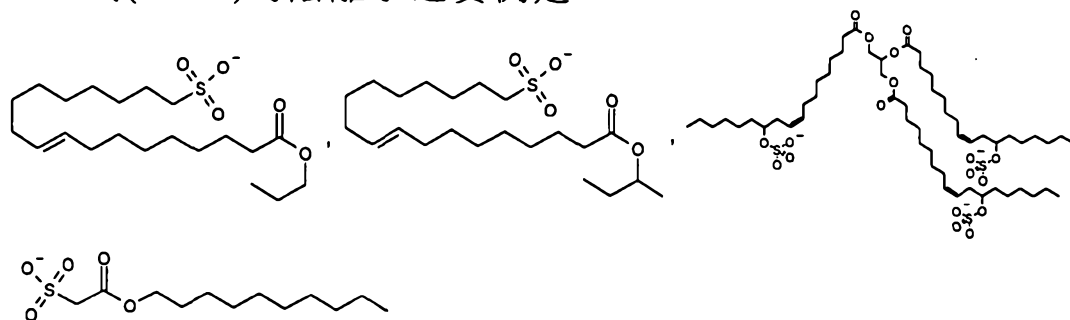
R^{204} 代表 C_1 -至 C_{18} -烷基，其可以是支鏈化及/或經取代，

R^{205} 代表氫或 C_1 -至 C_8 -烷基，且

Y^{201} 代表直接鍵、脂族 C_1 至 C_{22} 橋或烯系 C_2 至 C_{22} 橋，

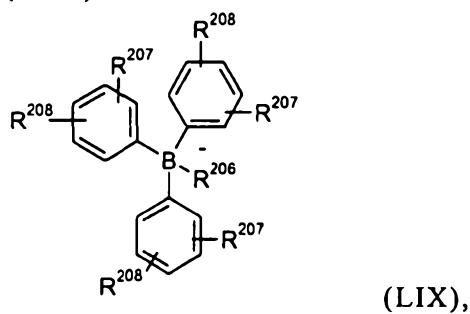
先決條件是 Y^{201} 及 R^{204} 一起有 7 個以上碳原子。

式(LVIII)的陰離子之實例是：



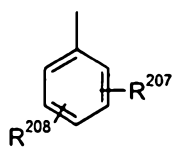
同樣特別較宜

An⁻代表式(LIX)之硼酸酯



其中

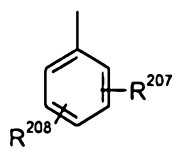
R^{206} 代表氰基、 C_1 -至 C_{12} -烷基、 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或下式之部分



R^{207} 及 R^{208} 各彼此獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{10} -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基或硝基，或
兩個相鄰的 R^{207} 及 R^{208} 形成 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 橋。

特別較宜

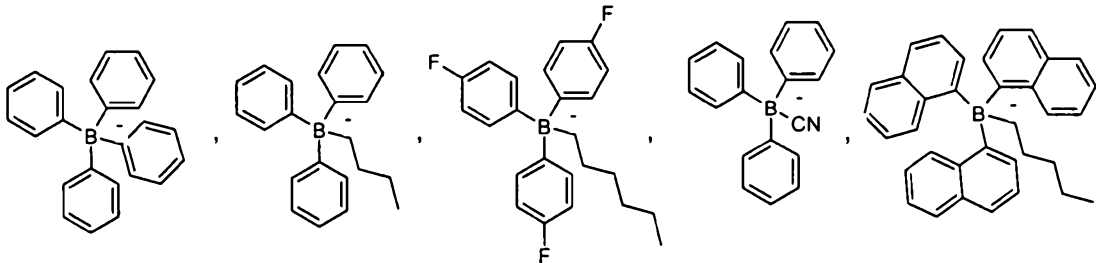
R^{206} 代表氰基、丁基、戊基、己基、辛基或下式之部分



R^{207} 及 R^{208} 各彼此獨立地代表氫、甲基、甲氧基、氟、氯或氰基，或

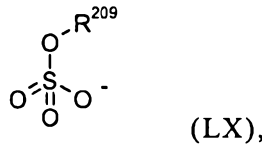
兩個相鄰的 R^{207} 及 R^{208} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 橋。

式(LIX)的陰離子之實例是：



同樣特別較宜

An^- 代表式(LX)之氟化硫酸烷酯

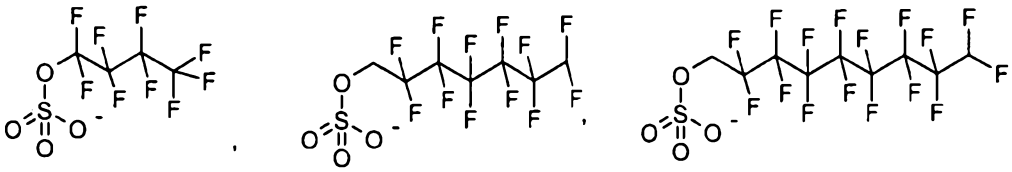


其中

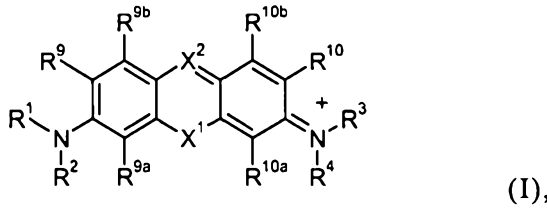
R^{209} 代表帶有 4 個以上氟原子之 C_4 -至 C_{18} -烷基。

較宜 R^{209} 代表帶有 6 個以上氟原子之 C_8 -至 C_{18} -烷基部分。同樣較宜 R^{209} 代表全氟化的 C_6 -至 C_{12} -烷基部分。

式(LX)的陰離子之實例是：



式 F^+ 之陽離子型染料較宜是下式：



其中

X^1 代表 O、S、N- R^6 或 $CR^{6a}R^{6b}$ ，

X^2 代表 N 或 C- R^5 ，

R^5 代表氫、氰基、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、隨意地經 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基-或 NR^7R^8 -取代之 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基，

R^6 代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基，

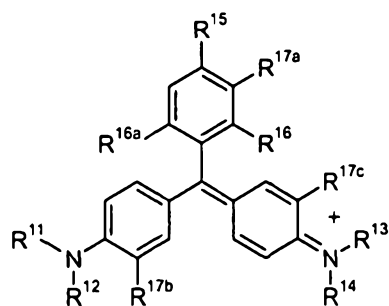
R^{6a} 及 R^{6b} 是相同且代表甲基、乙基或結合成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 橋，

R^1 至 R^4 、 R^7 及 R^8 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基部分，或

NR^1R^2 、 NR^3R^4 及 NR^7R^8 各獨立地代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接且其可另外含有 N 或 O 及/或可經非離子型部分取代，或

R^1 至 R^4 、 R^7 及 R^8 各獨立地與相鄰至氮原子的苯環碳原子結合形成一個二-或三-員橋 其可含有一個 N 或 O 及/或可經非離子型部分取代，

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 各獨立地代表氫、鹵素或 C_1 -至 C_4 -烷基，



(II),

其中

R^{15} 代表氫、鹵素、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基或 $NR^{18}R^{19}$ ，

R^{11} 至 R^{14} 、 R^{18} 及 R^{19} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基部分，或

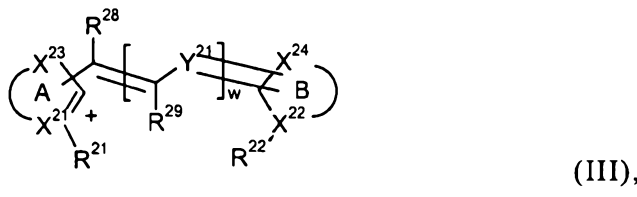
$NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 及 $NR^{18}R^{19}$ 各獨立地代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接且其可另外含有一個 N 或 O 及/或可經非離子型部分取代，或

R^{12} ； R^{17b} 、 R^{13} ； R^{17c} 及 R^{18} ； R^{17a} 各獨立地形成二-或三-員橋 其可含有 N 或 O 及/或可經非離子型部分取代，

R^{16} 代表氫、氯、甲基、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{16a} 代表氫、氯或甲基，

R^{17a} 、 R^{17b} 及 R^{17c} 各獨立地代表氫、氯、甲基或甲氧基，



其中

A 及 B 一起與 X^{21} 至 X^{24} 及和其連接的原子各獨立地代表五-或六-員芳族或準芳族(quasiaromatic)或部份氫化的雜環，其可各含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於各 X^{21} 及 X^{22} 的 2 或 4 位置連接至各環，

X^{21} 及 X^{22} 代表氫，或

$X^{21}-R^{21}$ 及 $X^{22}-R^{22}$ 各獨立地代表 O 或 S，

X^{23} 及 X^{24} 各獨立地代表 O、S、N- R^{23} 、 CR^{24} 或 $CR^{25}R^{26}$ ，

Y^{21} 代表 N 或 C- R^{27} ，

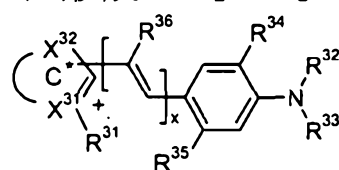
w 代表 0 或 1，

R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基，

R^{27} 、 R^{28} 及 R^{29} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基或氨基，

R^{24} 代表氫或 C_1 -至 C_4 -烷基，

R^{25} 及 R^{26} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 橋，



(IV),

其中

C 一起與 X^{31} 及 X^{32} 及和其連接的原子各獨立地代表五-或六-員芳族或準芳族或部份氫化的雜環其可各含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{31} 的 2 或 4 位置連接至環，

X^{31} 代表氫，或

$X^{31}-R^{31}$ 代表 O 或 S，

X^{32} 代表 O、S、N- R^{37} 、 CR^{38} 或 $CR^{39}R^{40}$ ，

R^{31} 及 R^{37} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基，

R^{38} 代表氫或 C_1 -至 C_4 -烷基，

R^{39} 及 R^{40} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_4 -至

C₇-環烷基或 C₇-至 C₁₀-芳烷基或結合形成
-CH₂-CH₂-CH₂-或-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-橋，

R³² 及 R³³ 各獨立地代表氫、C₁-至 C₁₆-烷基、C₄-至 C₇-環烷基、C₇-至 C₁₆-芳烷基、C₆-至 C₁₀-芳基或雜環基部分，或

NR³²R³³ 代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接且其可另外含有 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

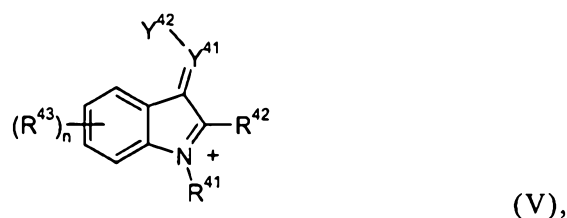
R³⁴ 代表氫、C₁-至 C₁₆-烷基、C₁-至 C₁₆-烷氧基或鹵素，或

R³⁴ 結合 R³² 形成二-或三-員橋其可含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

R³⁵ 代表氫、C₁-至 C₄-烷基、C₁-至 C₄-烷氧基、鹵素、氰基、C₁-至 C₄-烷氧羰基，O-CO-C₁-至 C₄-烷基、NH-CO-C₁-至 C₄-烷基、O-SO₂-C₁-至 C₄-烷基或 NH-SO₂-C₁-至 C₄-烷基，

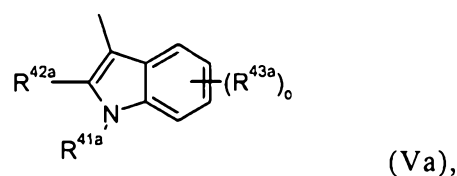
R³⁶ 代表氫、C₁-至 C₄-烷基或氰基，

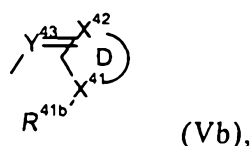
x 代表 0 或 1，



其中

Y⁴² 代表式(Va)或(Vb)之基團





R^{41} 、 R^{41a} 及 R^{41b} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{42} 及 R^{42a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜芳基，

R^{43} 及 R^{43a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基或兩個相鄰的 R^{43} 或 R^{43a} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

n 及 o 各獨立地代表 0 至 4 之整數，

Y^{41} 代表 CR^{44} 、 $=\text{CR}^{45a}-\text{CR}^{46}=\text{CR}^{45b}$ -或 N ，

Y^{43} 代表 CH 或 N ，

R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 及 R^{46} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_5 -至 C_6 -環烷基、 C_6 -芳基、雜芳基、鹵素或氰基，

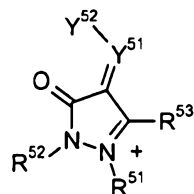
D 一起與 X^{41} 、 X^{42} 及和其連接的原子代表五-或六-員芳族或準芳族或部份氫化的雜環 其可含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{41} 的 2 或 4 位置連接至環，

X^{41} 代表 N ，或

$\text{X}^{41}-\text{R}^{41b}$ 代表 O 或 S ，

X^{42} 代表 O 、 S 、 $\text{CR}^{47}\text{R}^{48}$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

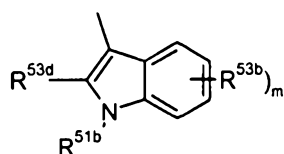
R^{47} 及 R^{48} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或結合形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 橋，



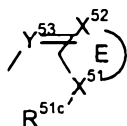
(VI),

其中

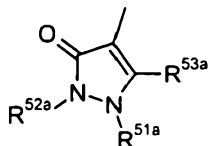
Y^{52} 代表式(VIa)、(VIb)或(VIc)之基團



(VIa),



(VIb),



(VIc),

R^{51} 、 R^{51a} 、 R^{51b} 及 R^{51c} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{52} 及 R^{52a} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{53} 及 R^{53a} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基，

R^{53d} 代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜芳基，

R^{53b} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基或兩個相鄰的 R^{53b} 或 R^{53c} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

m 代表 0 至 4 之整數，

Y^{51} 代表 CR^{54} 、 $=\text{CR}^{55a}-\text{CR}^{56}=\text{CR}^{55b}$ -或 N ，

Y^{53} 代表 CH 或 N ，

R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 及 R^{56} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_5 -至 C_6 -環烷基、 C_6 -芳基、雜芳基、鹵素或氰基，

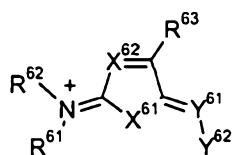
E 一起與 X^{51} 、 X^{52} 及和其連接的原子代表五-或六-員芳族或準芳族或部份氫化的雜環其可含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{51} 的 2 或 4 位置連接至環，

X^{51} 代表 N ，或

$X^{51}-R^{51c}$ 代表 O 或 S ，

X^{52} 代表 O 、 S 、 $\text{CR}^{57}\text{R}^{58}$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

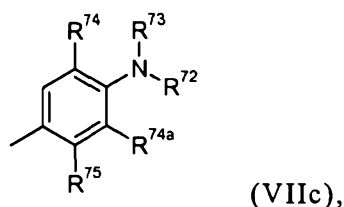
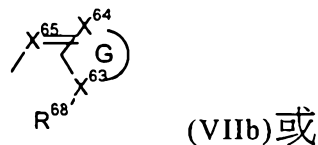
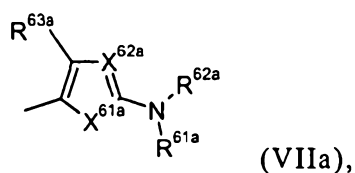
R^{57} 及 R^{58} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或結合形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 橋，



(VII),

其中

Y^{62} 代表下式之基團



X^{61} 及 X^{61a} 各獨立地代表 O 或 S，

X^{62} 及 X^{62a} 各獨立地代表 CR^{66} 或 N，

R^{63} 及 R^{63a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_6 -烷基、鹵素、羥基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或 $NR^{64}R^{65}$ 或 R^{63} 及 R^{63a} 一起代表 $-C(CH_3)_2$ -橋當 Y^{61} 代表 CH 且 Y^{62} 代表式(VIIa)之基團，

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 及 R^{65} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_6 -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或 C_7 -至 C_{15} -芳烷基，或

$NR^{61}R^{62}$ 及 $NR^{64}R^{65}$ 各獨立地代表吡咯啶基、嗎福啉基、六氫吡啶基或六氫吡啶基，

R^{66} 代表氫、氰基、 C_1 -至 C_6 -烷基、鹵素或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

Y^{61} 代表 $=Y^{63}-(Y^{64}=Y^{65})_p-$ ，

Y^{63} 至 Y^{65} 各獨立地代表 N 或 $C-R^{67}$ ，

p 代表 0 或 1，

R^{67} 代表氫、氰基或 C_1 -至 C_3 -烷基，或

R^{67} 代表式(VIIa)之基團，當 p 代表 1，

G 一起與 X^{63} 、 X^{64} 及和其連接的原子代表五-或六-員芳族或準芳族或部份氫化的雜環 其可含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{63} 的 2 或 4 位置連接至環，

X^{63} 代表氮，或

X^{63} - R^{68} 代表 O 或 S，

X^{64} 代表 O、S、N- R^{69} 或 $CR^{70}R^{71}$ ，

X^{65} 代表 N 或 C- R^{67} ，

R^{68} 及 R^{69} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基，

R^{70} 及 R^{71} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或結合形成- CH_2 - CH_2 - CH_2 -或- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -橋，

R^{72} 及 R^{73} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基團，或

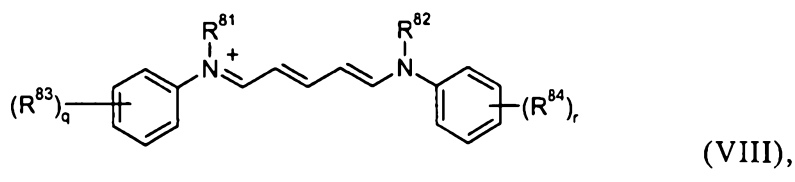
$NR^{72}R^{73}$ 代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接其可另外含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

R^{74} 及 R^{74a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基或鹵素，或

R^{74} 、 R^{73} 及/或 R^{74a} 、 R^{72} 形成二-或三-員橋其可含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

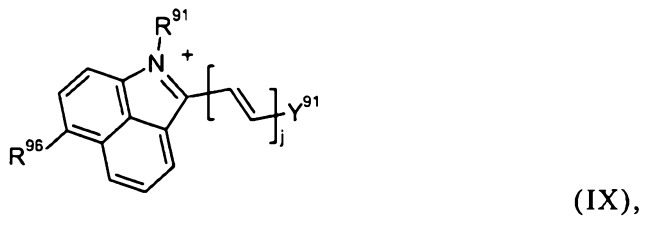
R^{75} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、

C₁-至 C₄- 烷 氧 羰 基 , O-CO-C₁- 至 C₄- 烷 基 、
NH-CO-C₁- 至 C₄- 烷 基 、 O-SO₂-C₁- 至 C₄- 烷 基 或
NH-SO₂-C₁- 至 C₄- 烷 基 ,

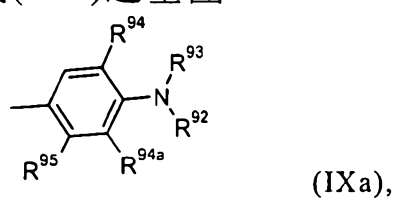


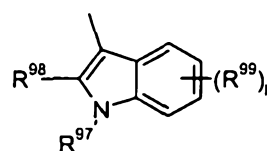
其中
R⁸¹ 及 R⁸² 各獨立地代表氫、C₁-至 C₁₆-烷基、C₃-至 C₆-烯基、
C₅-至 C₇-環烷基或 C₇-至 C₁₆-芳烷基或 C₆-至 C₁₀-芳
基 ,
R⁸³ 及 R⁸⁴ 各獨立地代表氫、C₁-至 C₄-烷基、C₁-至 C₄-烷氧基、
鹵素、氰基、硝基或 C₁-至 C₄-烷氧羰基或兩個相鄰
的 R⁸³ 或 R⁸⁴ 代表-CH=CH-CH=CH- , 或
R⁸³ ; R⁸¹ 及/或 R⁸⁴ ; R⁸² 形成二-或三-員橋其可經非離子型部分
取代 ,

q 及 r 各獨立地代表 0 至 4 之整數 ,



其中
Y⁹¹ 代表式(IXa)或(IXb)之基團





(IXb),

R^{91} 代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或
 C_7 -至 C_{16} -芳烷基，

R^{92} 及 R^{93} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、
 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基團，或

$NR^{92}R^{93}$ 代表五-或六-員飽和的環其經由氮連接且其可另外含
有 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

R^{94} 及 R^{94a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基
或鹵素，或

R^{94} 、 R^{93} 及/或 R^{94a} 、 R^{92} 形成二-或三-員橋其可含有一個 N 或 O
及/或經非離子型部分取代，

R^{95} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、
 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基、 $O-CO-C_1$ -至 C_4 -烷基、
 $NH-CO-C_1$ -至 C_4 -烷基、 $O-SO_2-C_1$ -至 C_4 -烷基或
 $NH-SO_2-C_1$ -至 C_4 -烷基，

R^{96} 代表氫、鹵素、 $O-C_1$ -至 C_4 -烷基或 $S-C_1$ -至 C_4 -烷基、

j 代表 0 或 1，

R^{97} 代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或
 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{98} 代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基
或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜芳基，

R^{99} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、
硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基或兩個相鄰的 R^{99} 代表

員芳族或準芳族或部份氫化的雜環 其可含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{103} 的 2 或 4 位置連接至環，

X^{103} 代表 N，或

X^{103} - R^{104} 代表 O 或 S，

X^{104} 代表 O、S、 $CR^{115}R^{116}$ 或 $-CH=CH-$ ，

R^{115} 及 R^{116} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或 C_6 -芳基或結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 橋，

R^{104} 代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{105} 及 R^{106} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基部分，或

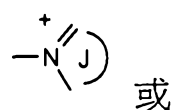
$NR^{105}R^{106}$ 代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接且其可另外含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

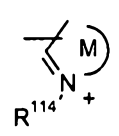
Y^{102} 及 Y^{105} 各獨立地代表 N 或 CR^{108} ，

R^{108} 代表氫、氰基或 C_1 -至 C_4 -烷基，

Y^{103} 代表 CN 、 $CO-R^{109}$ 、 $COO-R^{110}$ 、 $CONHR^{110}$ 或 $CONR^{110}R^{111}$ ，

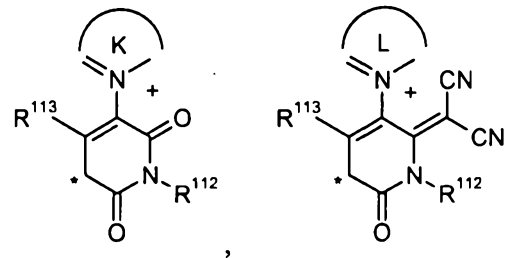
Y^{104} 代表下式之陽離子型基團





或

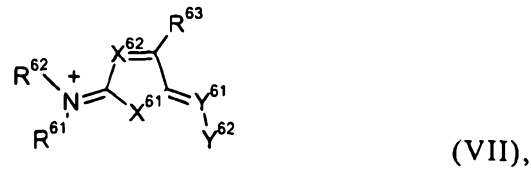
CY¹⁰³Y¹⁰⁴ 一起代表下式之基團



其中星號(*)指出雙鍵從其產生之環原子，
R¹⁰⁹至 R¹¹² 各獨立地代表氫、C₁-至 C₆-烷基、C₃-至 C₆-烯基、
C₅-至 C₇-環烷基、C₆-至 C₁₀-芳或 C₇-至 C₁₅-芳烷基，
R¹¹³ 代表氫、氰基、COO-R¹¹⁰ 或 C₁-至 C₄-烷基，
J、K 及 L 各獨立地結合氮原子代表五-或六-員芳族或準芳族
或部份氫化的雜環，其可含有 1 至 4 個雜原子及/或
苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部分取代，
M 結合氮原子代表五-或六-員芳族或準芳族或部份氫
化的雜環 其可含有 1 至 4 個雜原子及/或苯并-或萘
并-稠合及/或經非離子型部分取代，在此情形中該鏈
在相對於 N 原子的 2 或 4 位置連接至環，
R¹¹⁴ 代表 C₁-至 C₆-烷基、C₃-至 C₆-烯基、C₅-至 C₇-環烷基、C₆-
至 C₁₀-芳基或 C₇-至 C₁₅-芳烷基，

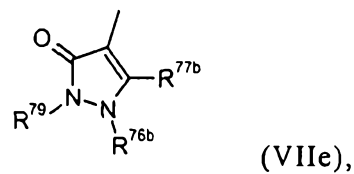
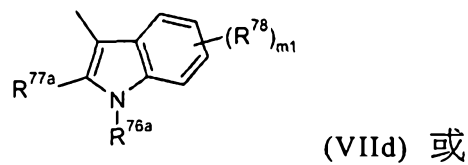
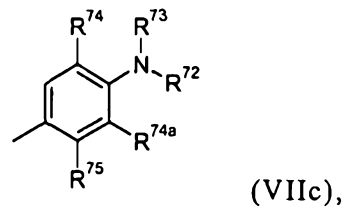
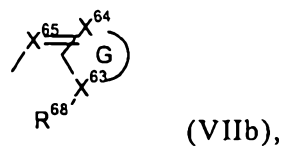
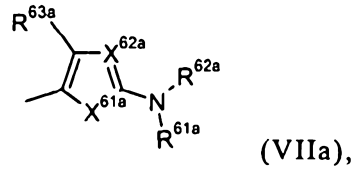
其中二個以上這些式(I)至(X)的染料可以經由橋連接且此橋位
置是在 R²¹、R²²、R³¹、R³²、R⁴¹、R^{41a}、R^{41b}、R^{51b}、
R^{51c}、R⁶¹、R^{61a}、R⁶⁶、R⁷²、R⁹¹、R⁹²、R¹⁰¹、R¹⁰⁴ 及
/或 R¹⁰⁵。

式 F^+ 之陽離子型染料也較宜是下式；



其中

Y^{62} 代表下式之基團



X^{61} 及 X^{61a} 各獨立地代表 O 或 S，

X^{62} 及 X^{62a} 各獨立地代表 CR^{66} 或 N，

R^{63} 及 R^{63a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_6 -烷基、鹵素、羥基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或 $NR^{64}R^{65}$ 或結合形成 $-C(CH_3)_2$ -橋，如

果 Y^{61} 代表 CH 且 Y^{62} 代表式(VIIa)之基團，
 R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 及 R^{65} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_6 -
 烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或 C_7 -至 C_{15} -
 芳烷基，或
 $NR^{61}R^{62}$ 及 $NR^{64}R^{65}$ 各獨立地代表吡咯啶基、嗎福啉基、六氫
 吡咩基或六氫吡啶基，
 R^{66} 代表氫、氰基、 C_1 -至 C_6 -烷基、鹵素或 C_6 -至 C_{10} -芳基，
 Y^{61} 代表 $=Y^{63}-(Y^{64}=Y^{65})_p-$ ，
 Y^{63} 及 Y^{65} 各獨立地代表 N 或 $C-R^{67}$ ，
 p 代表 0 至 1 之整數，
 R^{67} 代表氫、氰基或 C_1 -至 C_3 -烷基，或
 R^{67} 代表式(VIIa)、(VIIc)之基團或代表苯基其可含有一個以上
 C_1 -至 C_4 -烷基、鹵素、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、氰基、硝
 基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基之基團，如果 p 代表 1，
 G 一起與 X^{63} 、 X^{64} 及和其連接的原子代表五-或六-員
 芳族或準芳族或部份氫化的雜環其可含有 1 至 4 個
 雜原子及/或苯并-或萘并-稠合及/或經非離子型部
 分取代，在此情形中該鏈在相對於 X^{63} 的 2 或 4 位
 置連接至環，
 X^{63} 代表氮，或
 $X^{63}-R^{68}$ 代表 O 或 S，
 X^{64} 代表 O、S、 $N-R^{69}$ 或 $CR^{70}R^{71}$ ，
 X^{65} 代表 N 或 $C-R^{67}$ ，
 R^{68} 及 R^{69} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -
 至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基，

R^{70} 及 R^{71} 各獨立地代表 C_1 -至 C_4 -烷基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基或結合成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 橋，

R^{72} 及 R^{73} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_4 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜環基部分，或 $\text{NR}^{72}\text{R}^{73}$ 代表五-或六-員飽和的環其是經由 N 連接且其可另外含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

R^{74} 及 R^{74a} 各獨立地代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基或鹵素，或

R^{74} 、 R^{73} 及/或 R^{74a} 、 R^{72} 形成二-或三-員橋其可含有一個 N 或 O 及/或經非離子型部分取代，

R^{76a} 、 R^{76b} 及 R^{79} 各獨立地代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

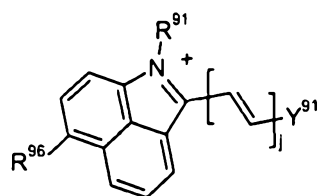
R^{77a} 代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基、 C_7 -雙 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜芳基，

R^{77b} 代表 C_1 -至 C_4 -烷基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基，

R^{78} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基或兩個相鄰的 R^{78} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

m^1 代 0 至 4 之整數。

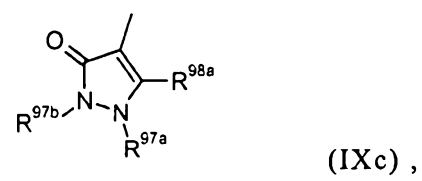
式 F^+ 之陽離子型染料也較宜是下式；



(IX),

其中

Y⁹¹ 代表式(IXc)之基團

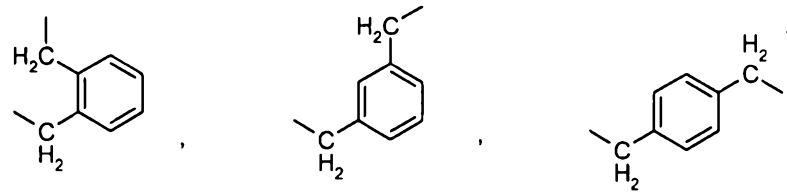
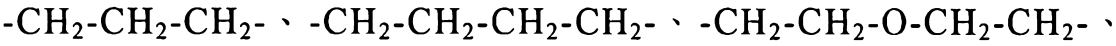


R⁹¹ 代表 C₁-至 C₁₆-烷基、C₃-至 C₆-烯基、C₅-至 C₇-環烷基或 C₇-至 C₁₆-芳烷基，

j 代表 0 至 1 之整數，

R^{97a} 及 R^{97b} 各獨立地代表 C₁-至 C₁₆-烷基、C₃-至 C₆-烯基、C₅-至 C₇-環烷基、C₇-至 C₁₆-芳烷基或 C₆-至 C₁₀-芳基，
R^{98a} 代表 C₁-至 C₄-烷基、鹵素、氰基、硝基或 C₁-至 C₄-烷氧羰基。

合適的橋是例如下式；



非離子型部分是 C₁-至 C₄-烷基、C₁-至 C₄-烷氧基、鹵素、
氰基、硝基、C₁-至 C₄-烷氧羰基、C₁-至 C₄-烷硫基、C₁-至 C₄-
烷醯基胺基、苯甲醯基胺基、單-或二-C₁-至 C₄-烷基胺基。

烷基、烷氧基、環烷基、芳基及雜環基部分可隨意地帶有其
他基團例如烷基、鹵素、硝基、氰基、CO-NH₂、烷氧基、
三烷基矽烷基、三烷基矽烷氧基或苯基，該烷基及烷氧基部分
可以是直鏈或支鏈，烷基 可以部份鹵化或全鹵化，烷基及烷
氧基部分可以乙氧基化或丙氧基化或矽烷基化，在芳基或雜環

基部分上的相鄰烷基及/或烷氧基部分可結合形成三-或四-員橋，且雜環基可以是苯并-稠合及/或四級化。

鹵素係指氟、氯、溴或碘，較宜是氟、氯或溴。

經取代的烷基部分之實例是三氟甲基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基。支鏈化烷基之實例是異丙基、第三丁基、2-丁基、新戊基。烷氧基部分之實例是甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基。

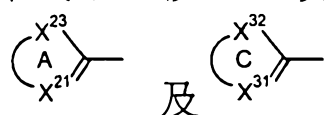
較佳隨意經取代之 C_1 -至 C_4 -烷基部分是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-丁基、異丁基、第三丁基、全氟甲基、全氟乙基、2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟乙基、全氟丁基、氰基乙基、甲氧基乙基、氯乙基。

較佳的芳烷基是例如苄基、苄乙基或苄丙基。

C_6 -至 C_{10} -芳基之實例是苯基及萘基。經取代的芳基之實例是甲苯基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、硝基苯基、氰基苯基、二甲胺基苯基、二乙胺基苯基。

雜芳基部分特別是五-或六-員雜環基部分之實例是吡啶基、吡啶基、噻啉基、苯并噻啉基。經取代的雜環基部分之實例是 1,2-二甲基吡啶-3-基、1-甲基-2-苯基吡啶-3-基。

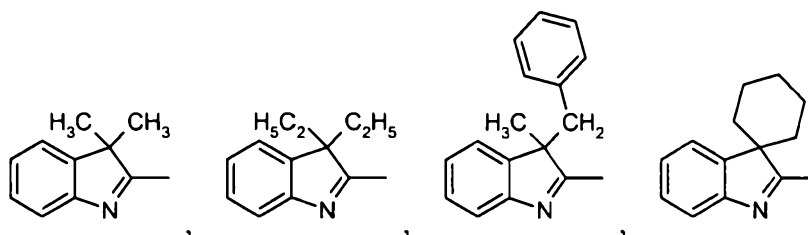
下式環 A 及 C 之實例



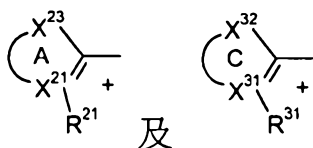
分別是：2-或 4-吡啶基、2-或 4-噻啉基、2-或 4-嘧啶基、嘧啶-2-酮-4-基、2-吡啶基、1,3-噻啉-2-基、1,3-噻啉-2-基、苯并噻啉-2-基、1,3-噻啉-2-基、1,3-噻啉-2-基、苯并噻啉-2-基、咪啉-2-基、咪啉-2-基、苯并咪啉-2-基、吡咯啉-2-基、吡咯

-2-基、3-H-吲哚-2-基、3-H-苯并吲哚-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基、1,2,4-噻二唑-3-基、苯并-1,4-噻吡-3-基、喹啉-2-基或喹啉-3-酮-2-基，其各可經 C₁-至 C₆-烷基、C₁-至 C₆-烷氧基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、C₁-至 C₆-烷氧羰基、C₁-至 C₆-烷硫基、C₁-至 C₆-醯基胺基、C₆-至 C₁₀-芳基、C₆-至 C₁₀-芳氧基、C₆-至 C₁₀-芳基羰基胺基、單-或二-C₁-至 C₆-烷基胺基、N-C₁-至 C₆-烷基-N-C₆-至 C₁₀-芳基胺基、吡咯啉基、嗎福啉基、六氫吡啶基或六氫吡嗪基取代。

3-H-吲哚-2-基特別是指 3,3-二烷基衍生物，例如下式

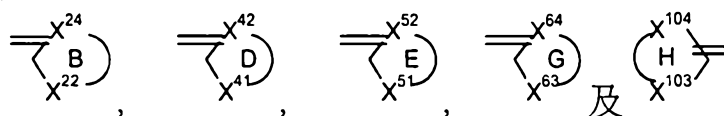


下式環 A 及 C 之實例



分別是：吡喃-2-或-4-基、硫代吡喃-2-或-4-基，其各可經 C₁-至 C₆-烷基或 C₆-至 C₁₀-芳基取代。

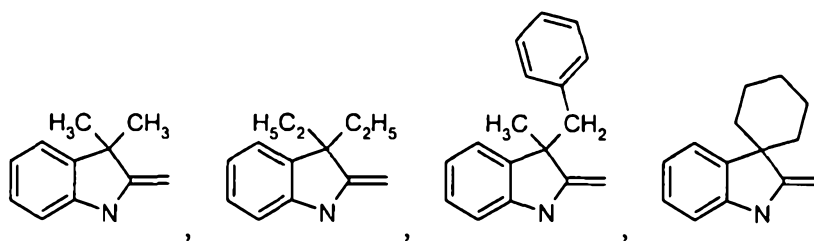
下式環 B、D、E、G 及 H 之實例



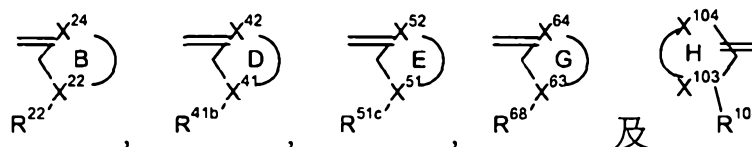
分別是：伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、伸嘧啶-2-或-4-基、伸嘧啶-2-酮-4-基、伸吡嗪-2-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、

伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、伸吡咯-2-基、3-H-伸吡啶-2-基、3-H-伸苯并吡啶-2-基、伸苯并[c,d]吡啶-2-基、1,3,4-伸噻二唑-2-基、1,2,4-伸噻二唑-3-基、伸苯并-1,4-噻吩-3-基、伸噻吩-2-基或伸噻吩-3-酮-2-基，其各可經 C₁-至 C₆-烷基、C₁-至 C₆-烷氧基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、C₁-至 C₆-烷氧羰基、C₁-至 C₆-烷硫基、C₁-至 C₆-鹼基胺基、C₆-至 C₁₀-芳基、C₆-至 C₁₀-芳氧基、C₆-至 C₁₀-芳基羰基胺基、單-或二-C₁-至 C₆-烷基胺基、N-C₁-至 C₆-烷基-N-C₆-至 C₁₀-芳基胺基、吡咯啉基，嗎福啉基、六氫吡啶基或六氫吡嗪基取代。

3-H-伸吡啶-2-基特別是指 3,3-二烷基衍生物，例如下式

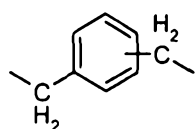


下式 B、D、E、G 及 H 之實例



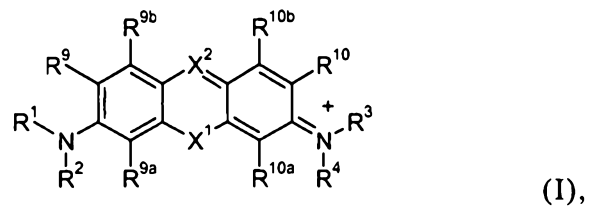
分別是：2H-伸吡喃-2-基、4H-吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其各可經 C₁-至 C₆-烷基或 C₆-至 C₁₀-芳基取代。

也可能二或多種，較宜兩種式(I)至(X)之染料經由橋連接。較宜兩種相同的染料彼此連接。該橋可以有例如下式之一 -CH₂-[CH₂]_k-CH₂-或



其中
k 代表 0 至 4 之整數，且
在苯環上的兩個亞甲基是相對於彼此在鄰位-、間位-或對位-位置。

非常特別較宜是式(I)之陽離子型染料



其中
 X^1 代表 O、S 或 $CR^{6a}R^{6b}$ ，
 X^2 代表 C- R^5 ，
 R^5 代表氫、氰基、甲基、乙基、環己基、苯基、2-甲氧羰基苯基、2-乙氧羰基苯基或 4- (R^7R^8N) -苯基，
 R^{6a} 及 R^{6b} 代表甲基，
 R^1 至 R^4 、 R^7 及 R^8 各獨立地代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基、或氯苯基，或
 NR^1R^2 、 NR^3R^4 及 NR^7R^8 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，
 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫或在各情形下其中一個
 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及/或其中一個 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表甲基，或
 R^1 ； R^9 、 R^2 ； R^{9a} 、 R^3 ； R^{10} 及 R^4 ； R^{10a} 各獨立地形成- CH_2CH_2 -、- $CH_2CH_2CH_2$ -或- CH_2CH_2-O -橋其可帶有至多三個甲



R^1 至 R^4 各獨立地代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、
 氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己
 基、環己基甲基、苜基、苯基、甲苯基、茴香基、
 或氯苯基，或

NR^1R^2 及 NR^3R^4 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉
 基或 N-甲基六氫吡啶基，

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫或或在各情形下其中一
 個 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及/或其中一個 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代
 表甲基，或

R^1 ； R^9 、 R^2 ； R^{9a} 、 R^3 ； R^{10} 及 R^4 ； R^{10a} 各獨立地形成 $-CH_2CH_2-$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 橋其可帶有至多三個
 甲基。

突出較宜的是式(I)之陽離子型染料，

其中

X^1 代表 O、S 或 N- R^6 ，

X^2 代表 N，

R^6 代表苯基，

R^1 至 R^4 各獨立地代表氫、甲基、乙基、氰基乙基或苯基，

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫或或在各情形下其中一
 個 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及/或其中一個 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代
 表甲基。

同樣突出較宜的是式(I)之陽離子型染料，

其中

X^1 代表 O，

X^2 代表 N，

NR^1R^2 代表二甲胺基或二乙胺基，

NR^3R^4 代表二甲胺基、二乙胺基、N-甲基-N-(2-氰基乙基)胺基、雙(2-氰基乙基)胺基或苯胺基，

R^9 代表氫或甲基，且

R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫。

同樣較宜是式(I)染料之混合物其中 X^2 代表 N。

特別較宜是彼等式(I)染料之混合物

其中

X^1 代表 S 或 N-R^6 ，

X^2 代表 N，

R^6 代表苯基或甲苯基，

R^1 至 R^4 各獨立地代表氫、甲基、乙基、氰基乙基或苯基，或 NR^1R^2 及 NR^3R^4 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，且

在各情形下其中一個基團 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及 R^{10} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 代表甲基且其他兩個代表氫。

同樣特別較宜是彼等式(I)染料之混合物

其中

X^1 代表 S 或 N-R^6 ，

X^2 代表 N，

R^6 代表苯基或甲苯基，

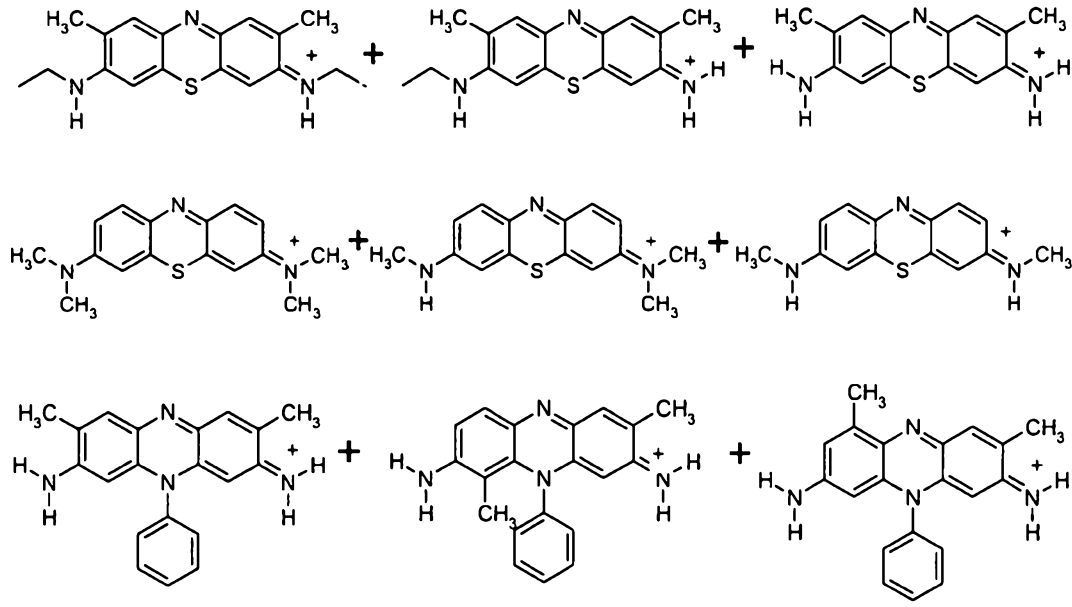
R^1 及 R^3 各獨立地代表氫、甲基、乙基、氰基乙基或苯基，

R^2 及 R^4 各獨立地代表氫、甲基或乙基，

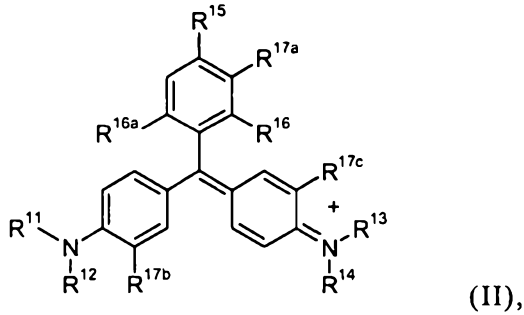
R^9 及 R^{10} 代表氫或甲基且彼此相同，且

R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫。

這些混合物之實例是：



同樣非常特別較宜是式(II)之陽離子型染料



其中
R¹⁵ 代表氫、氯、甲基、甲氧基、NR¹⁸R¹⁹ 或 N⁺R¹⁸R¹⁹N²⁰An⁻，
R¹¹ 至 R¹⁴、R¹⁸、R¹⁹ 及 R²⁰ 各獨立地代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基、或氯苯基，或
NR¹¹R¹²、NR¹³R¹⁴ 及 NR¹⁸R¹⁹ 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，或
R¹²；R^{17b}、R¹³；R^{17c} 及 R¹⁸；R^{17a} 各獨立地形成-CH₂CH₂-、

-CH₂CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-O-橋其可帶有至多三個甲基，

An⁻代表陰離子，

R¹⁶代表氫、氯、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{16a}代表氫或氯，且

R^{17a}、R^{17b}及R^{17c}各獨立地代表氫或甲基。

突出較宜的是式(II)之陽離子型染料，

其中

R¹⁵代表氫或NR¹⁸R¹⁹，

NR¹¹R¹²、NR¹³R¹⁴及NR¹⁸R¹⁹各獨立地代表胺基、甲基胺基、乙基胺基、氰基乙基胺基、二甲胺基、二乙胺基、雙(2-氰基乙基)胺基或苯胺基，

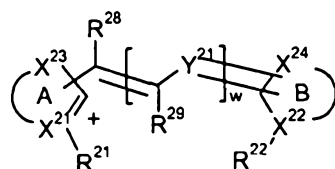
R¹⁶及R^{16a}代表氫，或

R¹⁶可另外代表氯當R¹⁵代表氫，

R^{17a}、R^{17b}及R^{17c}代表氫，或

R^{17a}、R^{17b}及R^{17c}各獨立地可另外代表甲基當各相鄰的NR¹¹R¹²、NR¹³R¹⁴或NR¹⁸R¹⁹代表胺基、甲胺基、乙胺基或氰基乙胺基。

同樣非常特別較宜是式(III)之陽離子型染料，



(III),

其中

A 一起與X²¹及X²³及和其連接的原子代表2-或4-噻啉基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-

基、1,3-噁唑啉-2-基、苯并噁唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基、3H-吡啶-2-基或噻唑啉-2-基，其可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在咪唑-2-基、咪唑啉-2-基及苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{21} 取代，或

A 一起與 $X^{21}-R^{21}$ 及 X^{23} 及和其連接的原子代表吡喃-2-或-4-基、硫代吡喃-2-或-4-基其經 2 個苯基、甲苯基或茴香基之基團取代，

B 一起與 X^{22} 及 X^{24} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3-伸噁唑啉-2-基、伸苯并噁唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、3-H-伸吡啶-2-基、1,3,4-伸噻二唑-2-基、1,2,4-伸噻二唑-3-基或伸噻唑啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基、甲氧羰基、二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、吡咯啉基、嗎福啉基或六氫吡啶基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{22} 取代，

Y^{21} 代表 N 或 $C-R^{27}$ ，

w 代表 0 或 1，

R^{21} 及 R^{22} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

R^{27} 及 R^{28} 各獨立地代表氫或氰基，且

R^{29} 代表氫。

突出較宜的是式(III)之陽離子型染料，

其中

A 一起與 X^{21} 及 X^{23} 及和其連接的原子代表 2-或 4-噻啉基、1,3-噻啉-2-基、1,3-噻啉啉-2-基、苯并噻啉-2-基、咪啉-2-基、咪啉啉-2-基、苯并咪啉-2-基、吡咯啉-2-基或 3H-吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、硝基或甲氧羰基取代，其中在咪啉-2-基、咪啉啉-2-基及苯并咪啉-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{21} 取代，

B 一起與 X^{22} 及 X^{24} 及和其連接的原子代表伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、1,3-伸噻啉啉-2-基、伸苯并噻啉-2-基、伸咪啉-2-基、伸咪啉啉-2-基、伸苯并咪啉-2-基、伸吡咯啉-2-基或 3-H-伸吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪啉-2-基、伸咪啉啉-2-基及伸苯并咪啉-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{22} 取代，

Y^{21} 代表 $C-R^{27}$ ，

w 代表 0 或 1 且較宜代表 1，

R^{21} 及 R^{22} 各獨立地代表甲基、乙基或苄基，

R^{27} 代表氫或氰基，且

R^{28} 及 R^{29} 代表氫。

同樣突出較宜的是式(III)之陽離子型染料，

其中

A 一起與 X^{21} 及 X^{23} 及和其連接的原子代表 2-或 4-噻啉基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基或 3H-吲哚-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、硝基或甲氧羰基取代，

B 一起與 X^{22} 及 X^{24} 及和其連接的原子代表 1,3-伸噻唑-2-基、伸苯并噻唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸苯并咪唑-2-基，其各可經甲基、乙基、甲氧基、氯、氰基、苯基、甲氧羰基取代，代表 1,3,4-伸噻二唑-2-基，其可經甲基、甲氧基、甲硫基、溴、二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、N-甲基-N-(2-氰基乙基)胺基、N-甲基苯胺基、吡咯啉基、嗎福啉基或六氫吡啶基取代，或代表 1,2,4-伸噻二唑-3-基，其可經甲基、乙基、甲硫基或苯基取代，其中在伸咪唑-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{22} 取代，

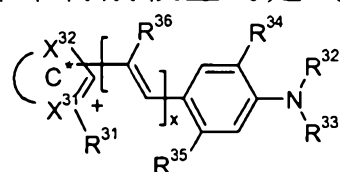
Y^{21} 代表 N，

w 代表 1，

R^{21} 及 R^{22} 各獨立地代表甲基、乙基或苄基，且

R^{28} 及 R^{29} 代表氫。

同樣非常特別較宜的是式(IV)之陽離子型染料，



(IV),

其中

C 一起與 X^{31} 及 X^{32} 及和其連接的原子代表 2-或 4-吡

- 啖基、2-或 4-噻啉基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、1,3-噁唑啉-2-基、苯并噁唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基、3H-吡啶-2-基或噻吡啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在咪唑-2-基、咪唑啉-2-基及苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{31} 取代，或
- C 一起與 $X^{31}-R^{31}$ 及 X^{32} 及和其連接的原子代表吡喃-2-或-4-基、硫代吡喃-2-或-4-基其經 2 個苯基、甲苯基或茴香基之基團取代，
- R^{31} 代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，
- R^{32} 及 R^{33} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基、4-乙氧基苯基 或氯苯基，且
- R^{32} 可另外代表氫，或
- $NR^{32}R^{33}$ 代表吡咯啖基、六氫吡啖基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，
- R^{34} 代表氫、氯、甲基或甲氧基，或
- R^{34} 結合 R^{32} 形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 橋其中至多三個氮原子可經甲基取代，
- R^{35} 代表氫、氯、甲基、甲氧基、乙醯胺基、丙醯胺基或甲磺醯胺基，
- R^{36} 代表氫或氰基，
- x 代表 1，且

x 可另外代表 0 當 C 代表 1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、1,3-噁唑啉-2-基、苯并噁唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基或苯并咪唑-2-基。

突出較宜的是式(IV)之陽離子型染料，

其中

C 一起與 X^{31} 及 X^{32} 及和其連接的原子代表 2-或 4-噻啉基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基或 3H-吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、硝基或甲氧羰基取代，其中在咪唑-2-基、咪唑啉-2-基及苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{31} 取代，或

C 一起與 $X^{31}-R^{31}$ 及 X^{32} 及和其連接的原子代表吡喃-2-或-4-基、硫代吡喃基其經 2 個苯基取代，

R^{31} 代表甲基、乙基或苄基，

R^{32} 及 R^{33} 各獨立地代表甲基、乙基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、苄基、苯基、茴香基或 4-乙氧基苯基，或

$NR^{32}R^{33}$ 代表吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，

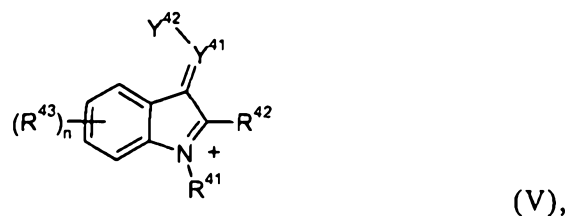
R^{34} 代表氫，

R^{35} 代表氫或甲基，

R^{36} 代表氫或氰基，且

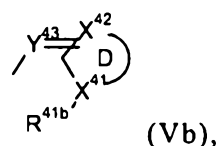
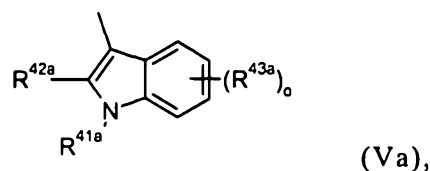
x 代表 1。

同樣非常特別較宜的是式(V)之陽離子型染料，



其中

Y^{42} 代表式(Va)或(Vb)之基團



R^{41} 、 R^{41a} 及 R^{41b} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苄乙基且 R^{41} 及 R^{41a} 可另外代表氫，

R^{42} 及 R^{42a} 各獨立地代表氫、甲基、乙基、環己基、苯基、甲苄基、茴香基或氯苄基，

R^{43} 及 R^{43a} 各獨立地代表氫、甲基、甲氧基或氯，或兩個相鄰的 R^{43} 或 R^{43a} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

n 及 o 各獨立地代表 0 至 2 之整數，

Y^{41} 代表 CR^{44} 或 $=\text{CR}^{45a}-\text{CR}^{46}=\text{CR}^{45b}$ -當 Y^{42} 代表式(Va)之部分，
或

Y^{41} 代表 CR^{44} 當 Y^{42} 代表式(Vb)之部分，

Y^{43} 代表 CH ，或

Y^{41} 及 Y^{43} 都代表 N ，

R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 及 R^{46} 代表氫，且

D 一起與 X^{41} 及 X^{42} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-

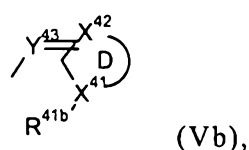
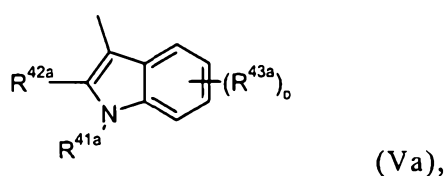
伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3,4-伸噻二唑-2-基、1,3-伸噁唑-2-基、伸苯并噁唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、1,3,4-伸三唑-2-基、3-H-伸吡啶-2-基或伸噻噁啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{41b} 取代，且在 1,3,4-伸噻二唑-2-基之情形中，可能得另外取代基是二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、N-甲基,N-氰基乙胺基、雙(氰基乙基)胺基、N-甲基-N-苯基胺基、吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，或

D 一起與 X^{41} - R^{41b} 及 X^{42} 及和其連接的原子代表 2H-伸吡喃-2-基、4H-伸吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其可經 2 個苯基、甲苯基或茴香基取代。

突出較宜的是式(V)之陽離子型染料，

其中

Y^{42} 代表式(Va)或(Vb)之部分



R^{41} 、 R^{41a} 及 R^{41b} 各獨立地代表甲基、乙基或苄基，

R^{42} 及 R^{42a} 各獨立地代表氫、甲基或苯基，

R^{43} 及 R^{43a} 代表氫，

n 及 o 各獨立地代表 1，

Y^{41} 代表 CR^{44} 或 $=CR^{45a}-CR^{46}=CR^{45b}$ -當 Y^{42} 代表式(Va)之基團，
或

Y^{41} 代表 CR^{44} 當 Y^{42} 代表式(Vb)之基團，

Y^{43} 代表 CH，

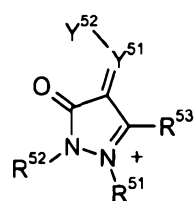
R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 及 R^{46} 代表氫，且

D 一起與 X^{41} 及 X^{42} 及和其連接的原子代表伸嗒啉-2-或-4-基、1,3-伸噻唑-2-基、伸苯并噻唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基或 3-H-伸吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{41b} 取代，或

D 一起與 $X^{41}-R^{41b}$ 及 X^{42} 及和其連接的原子代表 2H-伸吡喃-2-基、4H-伸吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其可經 2 個苯基、甲苯基或茴香基取代。

同樣突出較宜的是式(V)之陽離子型染料，其中 R^{41} 與 R^{41a} 、 R^{42} 與 R^{42a} 、 R^{43} 與 R^{43a} 對以及 n 與 o 在各情形中具有相同的意義。

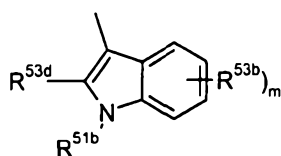
同樣非常特別較宜的是式(VI)之陽離子型染料，



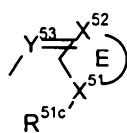
(VI),

其中

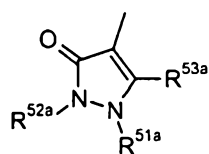
Y^{52} 代表式(VIa)、(VIb)或(VIc)之基團



(VIa),



(VIb),



(VIc),

R^{51} 、 R^{51a} 、 R^{51b} 及 R^{51c} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、
苄基或苯乙基，

R^{52} 及 R^{52a} 各獨立地代表環己基、苯基、甲苯基、茴香基、或
氯苯基，

R^{53} 及 R^{53a} 各獨立地代表甲基、氰基、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{53d} 代表甲基、乙基、環己基、苯基、甲苯基、茴香基、或氯
苯基，

R^{53b} 代表氫、甲基、甲氧基或氯或兩個相鄰的 R^{53b} 代表
-CH=CH-CH=CH-，

m 代表 0 至 2 之整數，

Y^{51} 代表 CR^{54} 或 $=CR^{55a}-CR^{56}=CR^{55b}$ -當 Y^{52} 代表式(VIa)或(VIc)
之部分，或

Y^{51} 代表 CR^{54} 當 Y^{52} 代表式(VIb)之部分，

Y^{53} 代表 CH，或

Y^{51} 及 Y^{53} 都代表 N，

R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 及 R^{56} 代表氫，

E 一起與 X^{51} 及 X^{52} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3,4-伸噻二唑-2-基、1,3-伸噻唑-2-基、伸苯并噻唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、1,3,4-伸三唑-2-基、3-H-伸吡啶-2-基或伸噻吡啶-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{51c} 取代，且在 1,3,4-伸噻二唑-2-基之情形中，可能得另外取代基是二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、N-甲基,N-氰基乙胺基、雙(氰基乙基)胺基、N-甲基-N-苯基胺基、吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，或

E 一起與 $X^{51}-R^{51c}$ 及 X^{52} 及和其連接的原子代表 2H-伸吡喃-2-基、4H-伸吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其可經 2 個苯基、甲苯基或茴香基取代。

突出較宜的是式(VI)之陽離子型染料，

其中

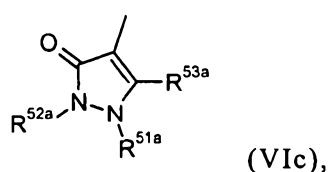
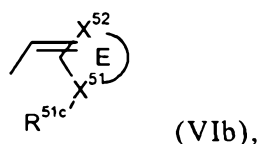
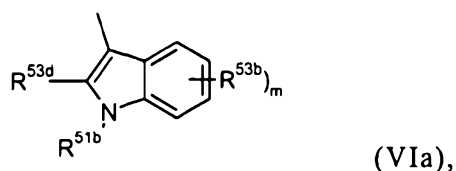
R^{51} 與 R^{51a} 、 R^{52} 與 R^{52a} 以及 R^{53} 與 R^{53a} 對在各情形中有相同的

意義。

突出較宜的是式(VI)之陽離子型染料，

其中

Y^{52} 代表式(VIa)、(VIb)或(VIc)之基團



R^{51} 、 R^{51a} 、 R^{51b} 及 R^{51c} 各獨立地代表甲基、乙基或苄基，

R^{52} 及 R^{52a} 各獨立地代表苯基、甲苯基、茴香基、或氯苯基，

R^{53} 及 R^{53a} 各獨立地代表甲基或甲氧羰基，

R^{53d} 代表甲基或苯基，

R^{53b} 代表氫，

m 代表 1，

Y^{51} 代表 CR^{54} 或 $=CR^{55a}-CR^{56}=CR^{55b}$ -當 Y^{52} 代表式(VIa)或(VIc)

之基團，或

Y^{51} 代表 CR^{54} 當 Y^{52} 代表式(VIb)之基團，

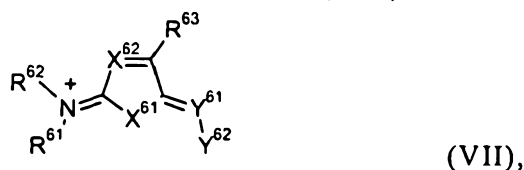
Y^{53} 代表 CH，

R^{54} 、 R^{55a} 、 R^{55b} 及 R^{56} 代表氫，

E 一起與 X^{51} 及 X^{52} 及和其連接的原子代表伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、伸苯并噻啉-2-基、伸咪

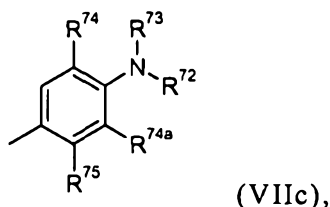
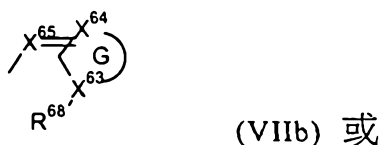
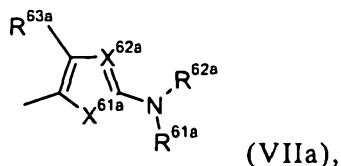
唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基或 3-H-伸吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{41b} 取代，或
 E 一起與 $X^{51}-R^{51c}$ 及 X^{52} 及和其連接的原子代表 2H-伸吡喃-2-基、4H-伸吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其可經 2 個苯基 取代。

同樣非常特別較宜的是式(VII)之陽離子型染料，



其中

Y^{62} 代表下式之基團



X^{61} 及 X^{61a} 各獨立地代表 O 或 S，

X^{62} 及 X^{62a} 各獨立地代表 CR^{66} 或 N，

R^{63} 及 R^{63a} 各獨立地代表氫、甲基、2-丙基、第三丁基、氯、

苯基、甲苯基、茴香基、氯苯基或 $\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$,

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 及 R^{65} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，或

$\text{NR}^{61}\text{R}^{62}$ 及 $\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$ 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，

Y^{61} 代表 $=\text{CR}^{67}$ -或 N，

R^{67} 代表氫或式(VIIa)之基團，

G 一起與 X^{63} 及 X^{64} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、1,3-伸噻啉啉-2-基、伸苯并噻啉-2-基、1,3-伸噁啉啉-2-基、伸苯并噁啉-2-基、伸咪啉-2-基、伸咪啉啉-2-基、伸苯并咪啉-2-基、伸吡咯啉-2-基、3-H-伸吡啶-2-基或伸噻噁啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪啉-2-基、伸咪啉啉-2-基及伸苯并咪啉-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{68} 取代，

R^{68} 代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

X^{65} 代表 N 或 C-R^{67} ，

R^{66} 及 R^{67} 各獨立地代表氫或氰基，

R^{72} 及 R^{73} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，且

R^{72} 可另外代表氫，或

$NR^{72}R^{73}$ 代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，

R^{74a} 代表氫，

R^{74} 代表氫、甲基、甲氧基或氯，或

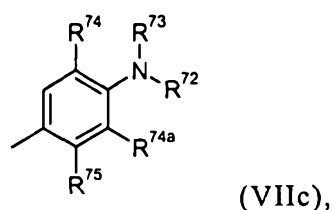
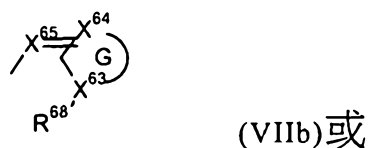
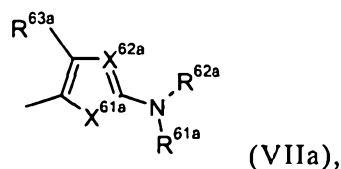
R^{74} ； R^{73} 形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 橋其中至多三個氫原子可經甲基取代，

R^{75} 代表氫、氯、甲基、甲氧基、乙醯胺基、丙烯胺基或甲磺醯胺基。

突出較宜的是式(VII)之陽離子型染料，

其中

Y^{62} 代表下式之基團



X^{61} 及 X^{61a} 各獨立地代表 S，

X^{62} 及 X^{62a} 各獨立地代表 CR^{66} 或 N，

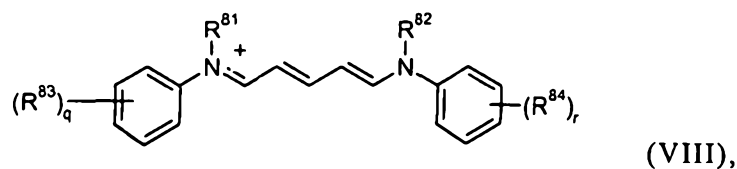
R^{63} 及 R^{63a} 各獨立地代表氫、甲基、苯基或 $NR^{64}R^{65}$ ；

R^{61} 、 R^{61a} 、 R^{62} 、 R^{62a} 、 R^{64} 及 R^{65} 各獨立地代表甲基、乙基、丙

基、丁基、氰基乙基、苄基或苯基，或
 $\text{NR}^{61}\text{R}^{62}$ 及 $\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$ 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎
 福啉基，
 Y^{61} 代表 $=\text{CR}^{67}-$ ，
 R^{67} 代表氫或式(VIIa)之基團，
 G 一起與 X^{63} 及 X^{64} 及和其連接的原子代表伸噻啉-2-
 或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、伸苯并噻啉-2-基、伸咪
 啉-2-基、伸咪啉-2-基、伸苯并咪啉-2-基、伸吡咯
 啉-2-基或 3-H-伸吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧
 基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪
 啉-2-基、伸咪啉-2-基及伸苯并咪啉-2-基之情形
 中，兩個氮原子都經 R^{41b} 取代，
 R^{68} 代表甲基、乙基或苄基，
 X^{65} 代表 C-R^{67} ，
 R^{66} 及 R^{67} 代表氫，
 R^{72} 及 R^{73} 各獨立地代表甲基、乙基、氯乙基、氰基甲基、氰
 基乙基、苄基或苯基，或
 $\text{NR}^{72}\text{R}^{73}$ 代表吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，
 R^{74} 及 R^{74a} 代表氫，
 R^{75} 代表氫或甲基。

同樣突出較宜的是式(VII)之陽離子型染料其中 X^{61} 與
 X^{61a} 、 X^{62} 與 X^{62a} 、 R^{61} 與 R^{61a} 、 R^{62} 與 R^{62a} 、 R^{63} 與 R^{63a} 在各情
 形下是相同的對。

同樣非常特別較宜的是式(VIII)之陽離子型染料



其中

R^{81} 及 R^{82} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、
 氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己
 基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或
 氯苯基。

R^{83} 及 R^{84} 各獨立地代表氫、甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基、
 甲氧羰基或乙氧羰基，或兩個相鄰的 R^{83} 或 R^{84} 代表
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，或

R^{83} ； R^{81} 及 / 或 R^{84} ； R^{82} 形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 橋其中至多三個氫原子可經甲基取代，

q 及 r 各獨立地代表 0 至 2 之整數。

突出較宜的是式(VIII)之陽離子型染料，

其中

R^{81} 及 R^{82} 各獨立地代表甲基或乙基，

R^{83} 及 R^{84} 各獨立地代表氫、甲基、甲氧基、氯、氰基、硝基、
 甲氧羰基或乙氧羰基，或兩個相鄰的 R^{83} 或 R^{84} 代表
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，或

R^{83} ； R^{81} 及 / 或 R^{84} ； R^{82} 形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 橋，且

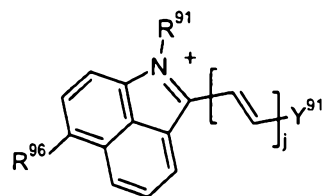
q 及 r 代表 1。

同樣突出較宜的是式(VIII)之陽離子型染料，

其中

R^{81} 與 R^{82} 、 R^{83} 與 R^{84} 以及 q 與 r 對是相同。

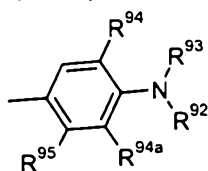
同樣非常特別較宜的是式(IX)之陽離子型染料



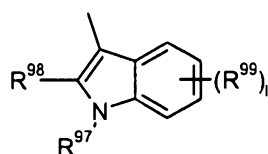
(IX),

其中

Y^{91} 代表式(IXa)或(IXb)之基團



(IXa),



(IXb),

R^{91} 代表甲基、乙基、丙基、丁基、氰基乙基、苄基或苯乙基，

R^{92} 及 R^{93} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、
氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、
環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基、
4-乙氧基苯基或氯苯基，或

$NR^{92}R^{93}$ 代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫
吡啶基，

R^{94a} 代表氫，

R^{94} 代表氫、甲基、甲氧基或氯，或

R^{94} ； R^{93} 形成 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 橋其中至多三個氫原
子可經甲基取代，

R^{95} 代表氫、氯、甲基、甲氧基、乙醯胺基、丙醯胺基或甲磺

醯胺基，

R^{96} 代表氫或溴，

R^{97} 代表甲基、乙基、丙基、丁基、苺基或苯乙基，

R^{98} 代表氫、甲基、乙基、環己基、苯基、甲苯基、茴香基、
或氯苯基，

R^{99} 代表氫、甲基、甲氧基或氯，或兩個相鄰的 R^{99} 代表
-CH=CH-CH=CH-，

l 代表 0 至 2 之整數，且

j 代表 0 或 1。

突出較宜的是式(IX)之陽離子型染料，

其中

R^{91} 代表甲基或乙基，

R^{92} 及 R^{93} 各獨立地代表甲基、乙基、氯乙基、氰基乙基、苺
基、苯基、甲苯基、茴香基或乙氧基苯基，或

$NR^{92}R^{93}$ 代表吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，

R^{94} 及 R^{94a} 代表氫，或

R^{94} ； R^{93} 形成 -CH₂CH₂- 或 -CH₂CH₂CH₂- 橋其中至多三個氫
原子可經甲基取代，

R^{95} 代表氫或甲基，

R^{96} 代表氫或溴，

R^{97} 代表甲基、乙基或苺基，

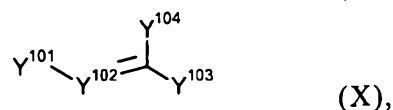
R^{98} 代表氫、甲基或苯基，

R^{99} 代表氫，

l 代表 1，且

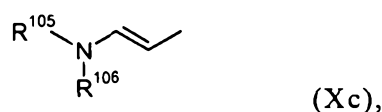
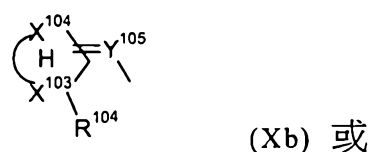
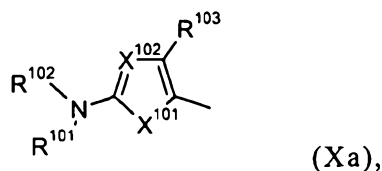
j 代表 0 或 1。

同樣非常特別較宜的是式(X)之陽離子型染料



其中

Y^{101} 代表下式之部分



X^{101} 代表 O 或 S，

X^{102} 代表 CR^{107} 或 N，

R^{103} 代表氫、甲基、2-丙基、第三丁基、氯、苯基、甲苯基、
茴香基、氯苯基或 $NR^{101a}R^{102a}$ ，

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{101a} 、 R^{102a} 、 R^{105} 及 R^{106} 各獨立地代表甲基、乙基、
丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧
基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯
基、甲苯基、茴香基或氯苯基，或

$NR^{101}R^{102}$ 及/或 $NR^{101a}R^{102a}$ 及/或 $NR^{105}R^{106}$ 代表吡咯啉基、嗎
福啉基、六氫吡啶基或六氫吡啶基，

R^{107} 代表氫或氰基，

H 一起與 X^{103} 及 X^{104} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-
或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、1,3-

伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3-伸噁唑啉-2-基、伸苯并噁唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、3-H-伸吡啶-2-基或伸噻噁啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{104} 取代，

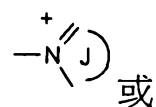
R^{104} 及 R^{114} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

Y^{102} 代表 CH，

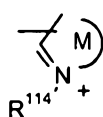
Y^{105} 代表 N 或 CH，

Y^{103} 代表 CN，

Y^{104} 代表下式之陽離子型部分

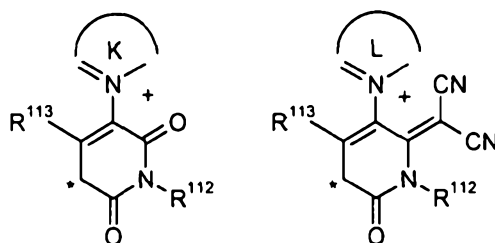


或



或

$CY^{103}Y^{104}$ 一起代表下式之部分

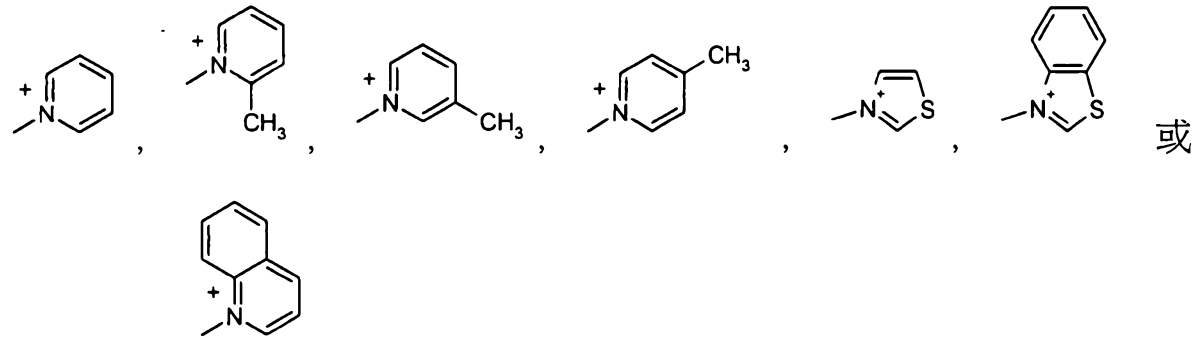


其中星號(*)指出雙鍵從其產生之環原子，

R^{112} 代表氫、甲基、乙基、氰基乙基、苄基或苯基，

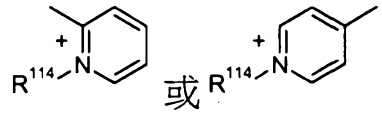
R^{113} 代表甲基、氰基、甲氧羰基或乙氧羰基，

J、K 及 L 代表下式之部分



且

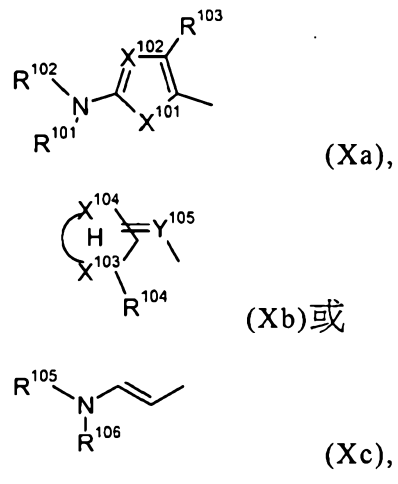
M 代表下式之部分



突出較宜的是式(X)之陽離子型染料，

其中

Y^{101} 代表下式之部分



X^{101} 代表 S，

X^{102} 代表 CR^{107} 或 N，

R^{103} 代表氫、甲基、苯基或 $NR^{101a}R^{102a}$ ，

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{101a} 、 R^{102a} 、 R^{105} 及 R^{106} 各獨立地代表甲基、乙基、

氨基乙基、苄基或苯基，或

$\text{NR}^{101}\text{R}^{102}$ 及/或 $\text{NR}^{101a}\text{R}^{102a}$ 及/或 $\text{NR}^{105}\text{R}^{106}$ 代表吡咯啉基、嗎福啉基或六氫吡啶基，

R^{107} 代表氫或氨基，

H 一起與 X^{103} 及 X^{104} 及和其連接的原子代表伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻啉-2-基、伸苯并噻啉-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基或 3-H-伸吡啶-2-基，其各可經甲基、甲氧基、氯、氨基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{104} 取代，

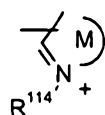
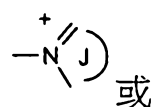
R^{104} 及 R^{114} 各獨立地代表甲基、乙基或苄基，

Y^{102} 代表 CH，

Y^{105} 代表 CH，

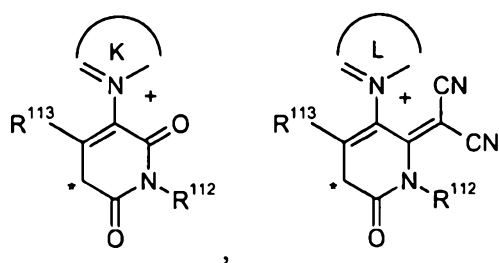
Y^{103} 代表 CN，

Y^{104} 代表下式之陽離子型基團



或

$\text{CY}^{103}\text{Y}^{104}$ 一起代表下式之基團

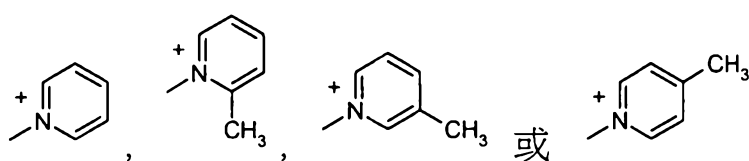


其中星號(*)指出雙鍵從其產生之環原子，

R^{112} 代表甲基、乙基、氰基乙基或苄基，

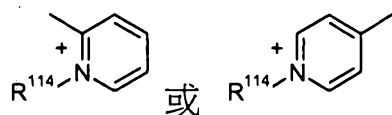
R^{113} 代表甲基、氰基或甲氧羰基，

J、K 及 L 代表下式之基團



且

M 代表下式之基團

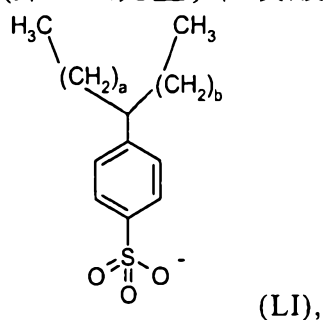


本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LI)之 4-(第二-烷基)苯磺酸酯

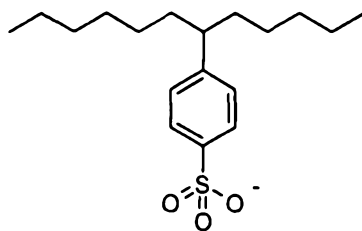


a 及 b 各獨立地代表 0 至 20 之整數，先決條件是 $a + b \geq 3$ ，

$a + b$ 較宜 ≥ 5 ，更宜 ≥ 7 且再更宜 ≥ 9 。

式(LI)也包括不同值 a 及 b 的陰離子之混合物其中 $a+b$ 是相同。但是，式(LI)也包括不同值 a 及 b 的陰離子之混合物。

式(LI)之陰離子的實例是：



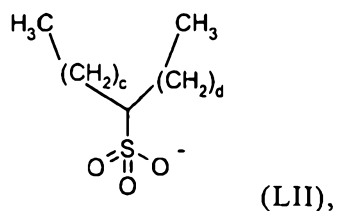
以及全部五種可以想像到的異構物之混合物。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LII)之第二-烷基磺酸酯

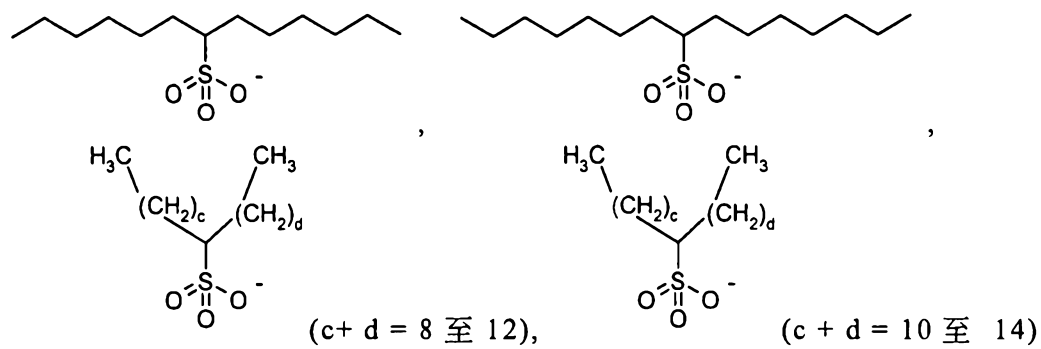


c 及 d 各獨立地代表 0 至 20 之整數，先決條件是 $c + d \geq 5$ 。

$c + d$ 較宜 ≥ 7 ，更宜 ≥ 9 且再更宜 ≥ 11 。

式(LII)也包括不同值 c 及 d 的陰離子之混合物其中 $a+b$ 是相同。但是，式(LII)也包括不同值 c 及 d 的陰離子之混合物。

式(LII)之陰離子的實例是：



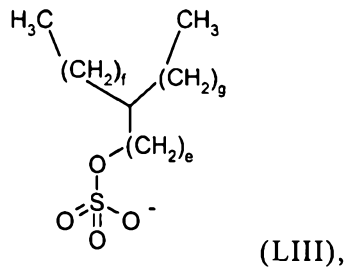
以及全部可以想像到的異構物之混合物。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LIII)之支鏈烷基硫酸酯



e 代表 0 至 5 之整數，

f 及 g 各獨立地代表 0 至 15 之整數，先決條件是 $e + f + g \geq 5$ 且

CH_2 可另外經其他甲基或乙基取代。

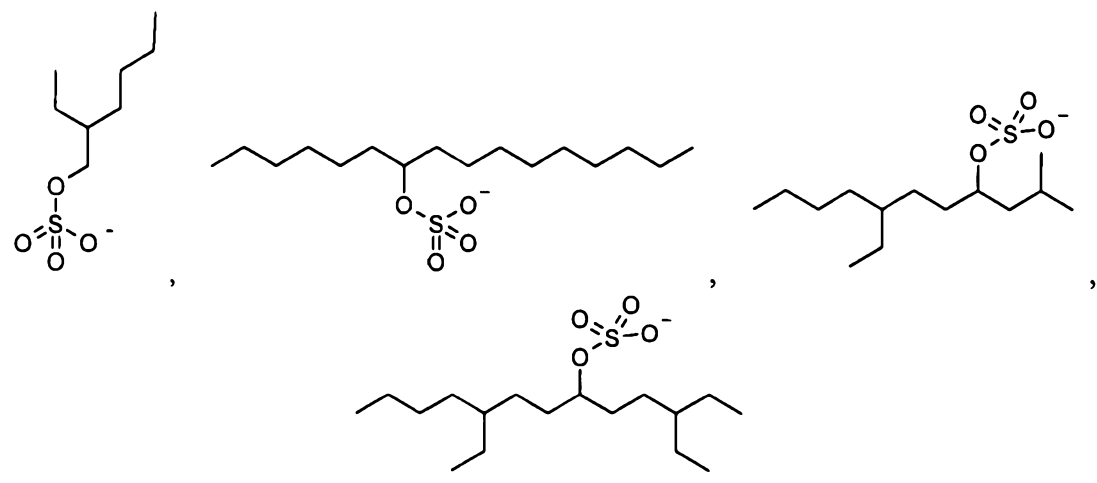
$e + f + g$ 較宜 ≥ 7 ，更宜 ≥ 9 且再更宜 ≥ 11 。

e 較宜代表 0 或 1。

較宜兩個 CH_2 是經甲基及/或乙基取代。

式(LIII)也包括不同值 e、f 及 g 的陰離子之混合物其中 $e+g+f$ 是相同。但是，式(LIII)也包括不同值 e、f 及 g 的陰離子之混合物。

式(LIII)之陰離子的實例是：

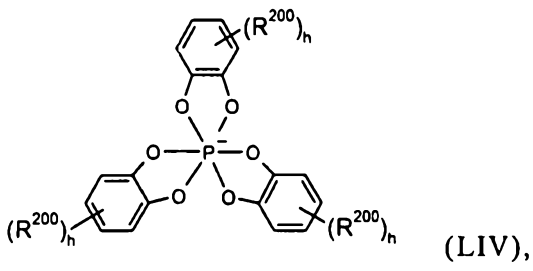


本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LIV)之環狀磷酸酯

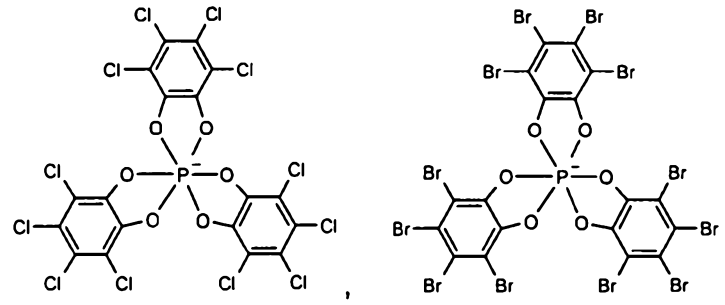


R^{200} 代表氫或鹵素，

h 代表 1 至 4 之整數。

較宜 R^{200} 代表氯或溴且 h 代表 4。

式(LIV)之陰離子的實例是：

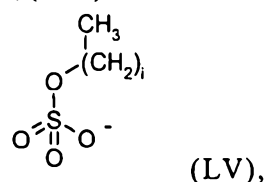


本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(III)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LV)之烷基硫酸酯



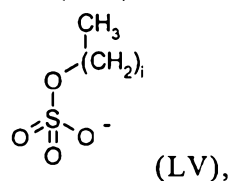
i 代表 8 至 25 之整數。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)及(II)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LV)之烷基硫酸酯



i 代表 12 至 25 之整數，或

i 代表 18 至 25 之整數，當

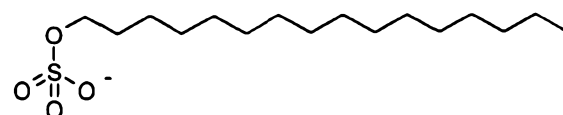
F^+ 代表式(I)， X^2 代表 N， X^1 代表 O 或 S 且 R^1 至 R^4 是相同且代表甲基或乙基，或

F^+ 代表式(II)且 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 及 $R^{18}R^{19}$ 是相同且代表二甲胺基，且

全部其他基團具有指出的一般至突出較佳的意義。

較宜 i 代表 18 至 25 之整數。

式(LV)之陰離子的實例是：

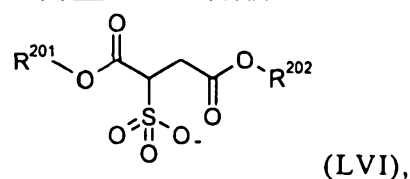


本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表直鏈 C_4 -至 C_{16} -烷基部分。

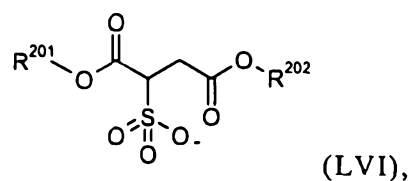
較宜 R^{201} 及 R^{202} 是相同。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基部分、 C_5 -至 C_7 -環烷基部分或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基部分。

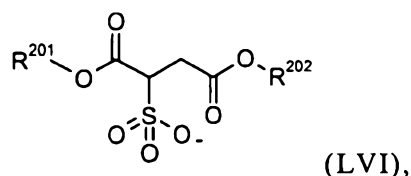
較宜 R^{201} 及 R^{202} 是相同。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)其中 $X^2 = C-R^5$ 及(III)、(VI)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表可以是支鏈的 C_4 -至 C_{16} -烷基部分、經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基部分、 C_5 -至 C_7 -環烷基部分或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基部分。

較宜 R^{201} 及 R^{202} 是相同。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 代表式(I)其中 $X^2 = N$ 及(II)，其中

X^1 代表 O、S、 $N-R^6$ 或 $CR^{6a}R^{6b}$ ，

R^6 代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、苺基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{6a} 及 R^{6b} 是相同或代表甲基、乙基或結合成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 橋，

R^1 至 R^4 各獨立地代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苺基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，雖然至少一個 R^1 至 R^4 不是代表甲基當 X^1 代表 S，或 NR^1R^2 不是代表二乙胺基當 X^1 代表 O，

NR^1R^2 及 NR^3R^4 各獨立地代表吡咯啶基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫或在各情形中其中一個 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及/或其中一個 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表甲基，或

R^1 ； R^9 、 R^2 ； R^{9a} 、 R^3 ； R^{10} 及 R^4 ； R^{10a} 各獨立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 橋，

R^{15} 代表氫、氯、甲基、甲氧基或 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ ，

R^{11} 至 R^{14} 、 R^{18} 及 R^{19} 各獨立地代表氫、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苺基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，且

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{18} 及 R^{19} 可另外代表甲基，或

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ 及 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ 各獨立地代表吡咯啶基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，或

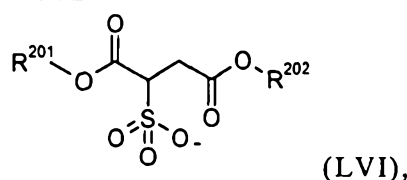
R^{12} ； R^{17b} 、 R^{13} ； R^{17c} 及 R^{18} ； R^{17a} 各獨立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ 橋其中至多三個氫原子可經甲基取代，

R^{16} 代表氫、氯、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{16a} 代表氫，且

R^{17a} 、 R^{17b} 及 R^{17c} 各獨立地代表氫或甲基，

An 代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表可以支鏈化之 C_4 -至 C_{16} -烷基、經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 代表式(II)，

R^{15} 代表氫、氯、甲基、甲氧基或 $NR^{18}R^{19}$ ，

R^{11} 至 R^{14} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 各獨立地代表氫、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，或

$NR^{11}R^{12}$ 、 $NR^{13}R^{14}$ 及 $NR^{18}R^{19}$ 各獨立地代表吡咯啶基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，或

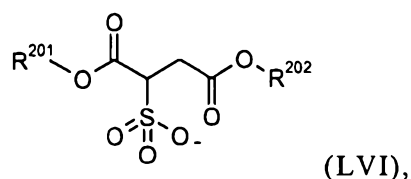
R^{12} ； R^{17b} 、 R^{13} ； R^{17c} 及 R^{18} ； R^{17a} 各獨立地形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 橋其可帶有至多三個甲基，

R^{16} 代表氫、氯、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{16a} 代表氫，且

R^{17a} 、 R^{17b} 及 R^{17c} 各獨立地代表氫或甲基，

An^- 代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表可以支鏈化之 C_4 -至 C_{16} -烷基、經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基

基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 代表式(IV)及(V)，其中

C 一起與 X^{31} 及 X^{32} 及和其連接的原子代表 2-或 4-吡啶基、2-或 4-喹啉基、1,3-噻唑-2-基、1,3-噻唑啉-2-基、苯并噻唑-2-基、1,3-嘔唑-2-基、1,3-嘔唑啉-2-基、苯并嘔唑-2-基、咪唑-2-基、咪唑啉-2-基、苯并咪唑-2-基、吡咯啉-2-基、3-H-吲哚-2-基或喹啉-2-基，其可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氘基、硝基或甲氧羰基取代，其中在咪唑-2-基、咪唑啉-2-基及苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{31} 取代，或

C 一起與 $X^{31}-R^{31}$ 及 X^{32} 及和其連接的原子代表吡喃-2-或-4-基、硫代吡喃-2-或-4-基其可經 2 個苯基、甲苯基或茴香基取代，

R^{31} 代表甲基、乙基、丙基、丁基、苄基或苯乙基，

R^{32} 及 R^{33} 各獨立地代表甲基、丙基、丁基、氯乙基、氘基甲基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，且

R^{32} 可另外代表氘或乙基，或

$NR^{32}R^{33}$ 代表吡咯啉基、六氘吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氘吡啶基，

R^{34} 代表氘、氯、甲基或甲氧基，或

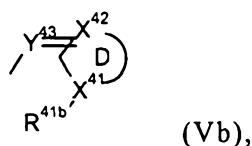
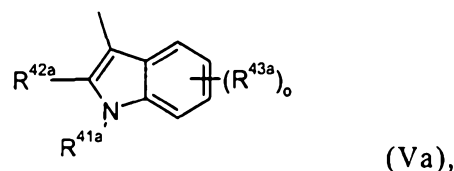
R^{34} 結合 R^{32} 形成 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-O-$ 橋

其中至多三個氫原子可經甲基取代，

R^{35} 代表氫、氯、甲基、甲氧基、乙醯胺基、丙醯胺基或甲磺醯胺基，

R^{36} 代表氫或氰基，

Y^{42} 代表式(Va)或(Vb)之基團



R^{41} 、 R^{41a} 及 R^{41b} 各獨立地代表甲基、乙基、丙基、丁基、苺基或苺乙基且 R^{41} 及 R^{41a} 可另外代表氫，

R^{42} 及 R^{42a} 各獨立地代表氫、乙基、環己基、苺基、甲苺基、茴香基或氯苺基，

R^{43} 及 R^{43a} 各獨立地代表氫、甲基、甲氧基或氯，或兩個相鄰的 R^{43} 或 R^{43a} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

n 及 o 各獨立地代表 0 至 2 之整數，

Y^{41} 代表 CR^{44} 或 $=\text{CR}^{45a}-\text{CR}^{46}=\text{CR}^{45b}$ -當 Y^{42} 代表式(Va)之基團，
或

Y^{41} 代表 CR^{44} 當 Y^{42} 代表式(Vb)之基團，

Y^{43} 代表 CH，或

Y^{41} 及 Y^{43} 都代表 N，

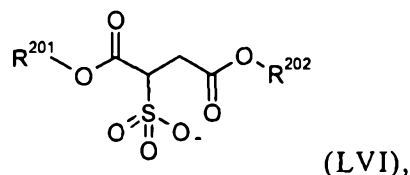
R^{44} 、 R^{45a} 、 R^{45b} 及 R^{46} 代表氫，且

D 一起與 X^{41} 及 X^{42} 及和其連接的原子代表伸吡啶-2-或-4-基、伸噻啉-2-或-4-基、1,3-伸噻唑-2-基、1,3-

伸噻唑啉-2-基、伸苯并噻唑-2-基、1,3,4-伸噻二唑-2-基、1,3-伸噁唑-2-基、伸苯并噁唑-2-基、伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基、伸苯并咪唑-2-基、伸吡咯啉-2-基、1,3,4-伸三唑-2-基、3-H-伸吡啶-2-基或伸噻噁啉-2-基，其各可經甲基、乙基、苄基、甲氧基、氯、氰基、硝基或甲氧羰基取代，其中在伸咪唑-2-基、伸咪唑啉-2-基及伸苯并咪唑-2-基之情形中，兩個氮原子都經 R^{41b} 取代，且在 1,3,4-伸噻二唑-2-基之情形中，可能得另外取代基是二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、N-甲基,N-氰基乙胺基、雙(氰基乙基)胺基、N-甲基-N-苯基胺基、吡咯啉基、六氫吡啶基或嗎福啉基，或

D 一起與 $X^{41}-R^{41b}$ 及 X^{42} 及和其連接的原子代表 2H-伸吡喃-2-基、4H-伸吡喃-4-基、2H-伸硫代吡喃-2-基、4H-伸硫代吡喃-4-基，其可經 2 個苯基、甲苯基或茴香基取代，

An⁻代表式(LVI)之磺基琥珀酸酯

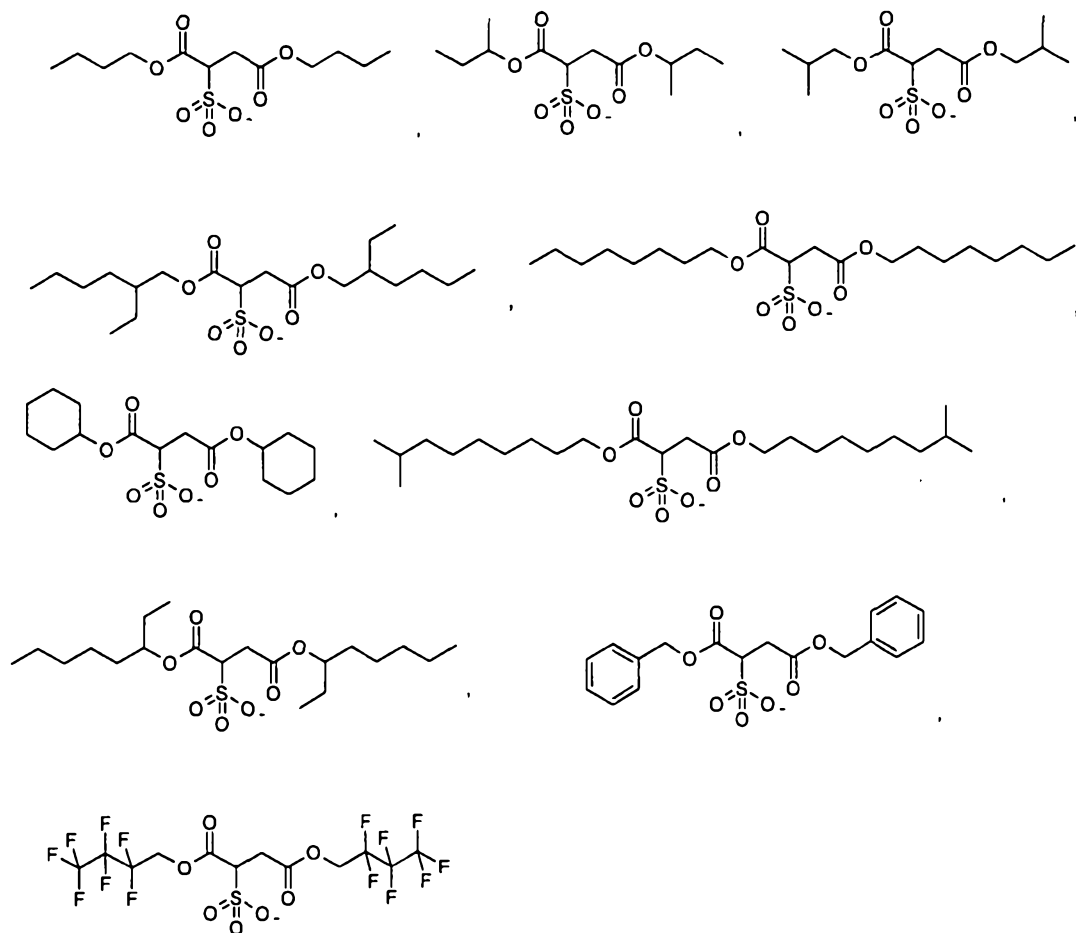


R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表可以支鏈化之 C_4 -至 C_{16} -烷基、經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{10} -芳烷基。

特別較宜 R^{201} 及 R^{202} 代表可以是支鏈化的 C_6 -至 C_{12} -烷基，或代表環己基或苄基。非常特別較宜 R^{201} 及 R^{202} 代表正己

基、正辛基或 2-乙基己基。同樣非常特別較宜 R^{201} 及 R^{202} 代表 2,2,3,3-四氟丙基、1H,1H-七氟丁基、全氟辛基、1H,1H,7H-十二氟庚基、1H,1H,2H,2H-十三氟辛基。

式(LVI)之陰離子的實例是：

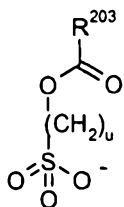


本發明還提供式 F^+An^- 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LVII)之磺酸酯

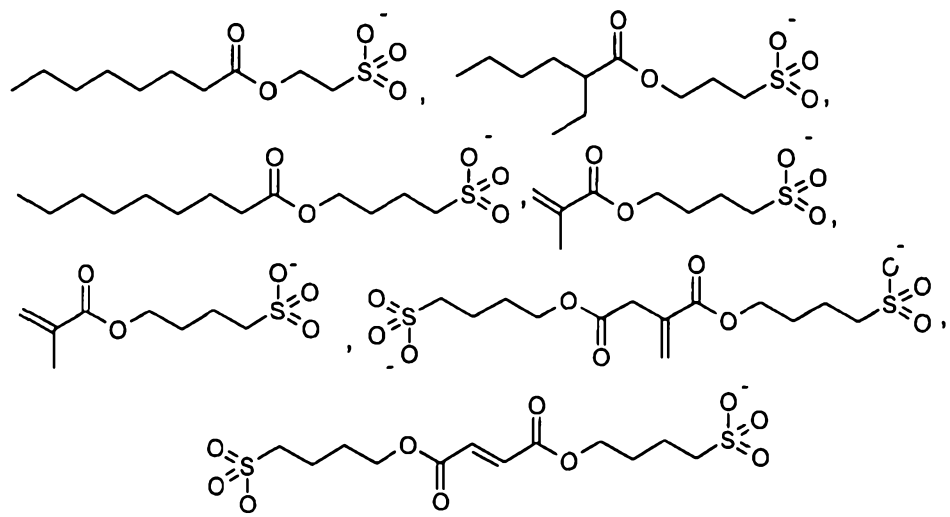


(LVII),

R^{203} 代表 C_2 -至 C_{22} -烷基或烯基部分，其可以是支鏈化或經取代，且

u 代表 2 至 4 之整數。

式(LVII)之陰離子的實例是：

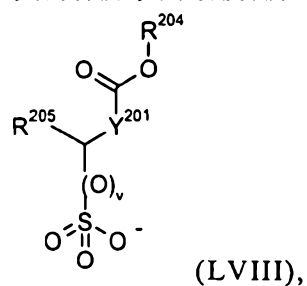


本發明還提供式 $F^+ An^-$ 之染料，

其中

F^+ 具有上述一般或較佳的意義，特別是式(I)至(X)指出的一般至突出較佳的意義，

An^- 代表式(LVIII)之磺酸酯或硫酸酯



v 代表 0 或 1，

R^{204} 代表 C_1 -至 C_{18} -烷基，其可以是支鏈化或經取代，

R^{205} 代表氫或 C_1 -至 C_8 -烷基，且

Y^{201} 代表直接鍵、脂族 C_1 至 C_{22} 橋或烯烴 C_2 至 C_{22} 橋，

或乙酸 1-丁酯及/或丁酮。丁酮比例在此混合物中較宜是 $\leq 50\%$ 且更宜 $\leq 20\%$ 。

在根據本發明的染料之此溶液中，濃度範圍是 1% 至 50 重量%，較佳的範圍是 5% 至 40 重量%，且更佳的範圍是 10% 至 30 重量%。較宜提供的此溶液其含水量 $<0.3\%$ ，更宜 $<0.2\%$ 且再更宜 $<0.1\%$ 。

本發明還提供生產式(I)染料之方法，其特徵在於其是從懸浮液分離。

在此方法中，式 $F^+ An'^-$ 之染料，其中 F^+ 是根據上面之定義且 An'^- 代表從染料合成或分離所產生的陰離子，是溶解或懸浮在合適的溶劑或溶劑混合物中。根據本發明陰離子 $M^+ An^-$ 之鹽，其中 M^+ 代表一個陽離子或 1 當量的陽離子且 An^- 具有上述陰離子之意義，同樣溶解在溶劑或溶劑混合物中，而用於染料及鹽的溶劑不需要相同但必須是互溶。鹽 $M^+ An^-$ 之此溶液，隨後在室溫或升溫下，添加至染料 $F^+ An'^-$ 之溶液或懸浮液中，且根據本發明式 $F^+ An^-$ 之染料沈澱。將其過濾，清洗且如果需要時，可以用在其中如果有也只少量溶解之溶劑研製，或從此溶劑再結晶。此提供式 $F^+ An^-$ 之染料其中 F^+ 及 An^- 具有上述之意義。

陰離子 An'^- 之實例是氯化物、溴化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、甲磺酸鹽。

陽離子 M^+ 之實例是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

溫度可以在室溫及混合物的沸點之間。特別較宜是在室溫及 50°C 之間。

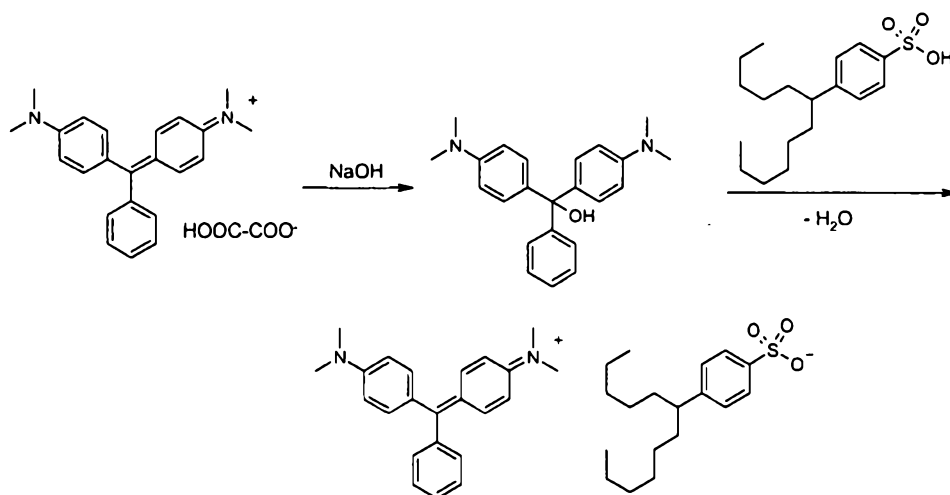
合適的溶劑是醇類例如甲醇、乙醇、2-丙醇，腈類例如乙

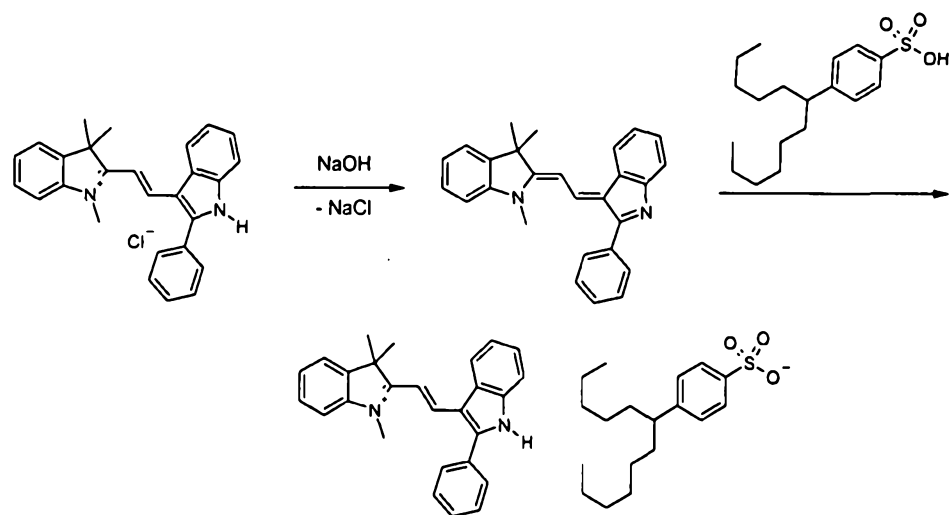
腈，酸類例如冰醋酸，二極性溶劑例如 N-乙基吡咯酮，醚類例如四氫呋喃或水。

合適於研製的溶劑之實例是乙醚及第三丁基甲基醚。合適於再結晶的溶劑之實例是冰醋酸及乙腈。沈澱作用可以經由添加例如甲醇或水而改進。

此方法可能的另一種版本是當式 $F^+ An'^-$ 之染料其係去質子化成式 $F-OH$ 之脫水基質或形成甲醇基質。式 $F^+ An'^-$ 之可去質子化的染料是彼等式 $F'-H^+ An'^-$ ，其中 $F'-H^+$ 具有相同於 F^+ 之意義。此種染料可以用鹼轉化成中性脫水基質 F' 其用酸 $H^+ An^-$ 轉化成本發明染料 $F'-H^+ An^- = F^+ An^-$ 。

實例是：





本發明還提供生產式(I)染料之方法，其特徵在於使用水及與水不互溶的溶劑之兩相混合物。

在此方法中，式 $F^+ An'^-$ 之染料，其中 F^+ 是根據上面的定義且 An'^- 代表從染料合成或分離所產生的陰離子，與根據本發明的陰離子 $M^+ An^-$ 之鹽，其中 M^+ 代表一個陽離子或 1 當量的陽離子且 An^- 具有上述磺基琥珀酸鹽之意義，在水及與水不互溶的溶劑之混合物中，在室溫或更高的溫度下一起攪拌。將水層分離。此可以在室溫或更高的溫度下進行。有利地，含有式 $F^+ An^-$ 染料之有機層是與新鮮的水一起攪拌一或多次。每次將水層分離。將有機層適當地乾燥且最後蒸發。如果需要時，乾的殘留物可另外用在其中如果有也只少量溶解之溶劑研製，或從此溶劑再結晶。此提供式 $F^+ An^-$ 之染料其中 F^+ 及 An^- 具有上述之意義。

陰離子 An'^- 之實例是氯化物、溴化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、甲磺酸鹽。

陽離子 M^+ 之實例是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

溫度可以在室溫及混合物的沸點之間。特別較宜是在室溫及 40 至 50°C 之間。

合適的與水不互溶的溶劑是鹵化烷類例如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯乙烷以及芳族例如甲苯或氯苯。

合適於研製的溶劑之實例是乙醚及第三丁基甲基醚。合適於再結晶的溶劑之實例是冰醋酸及乙腈。

本發明還提供一種用於生產磺基琥珀酸酯之方法，其特徵在於使用水及酯之兩相混合物。

在此方法中，式 $F^+ An'^-$ 之染料，其中 F^+ 是根據上面的定義且 An'^- 代表從染料合成或分離所產生的陰離子，與根據本發明的陰離子 $M^+ An^-$ 之鹽，其中 M^+ 代表一個陽離子或 1 當量的陽離子且 An^- 具有上述磺基琥珀酸鹽之意義，在水及酯之混合物中，在室溫或更高的溫度下一起攪拌。有利地，含有式 $F^+ An^-$ 染料之酯層是與新鮮的水一起攪拌一或多次。每次將水層分離。將酯層適當地乾燥。此提供式 $F^+ An^-$ 之染料其中 F^+ 及 An^- 具有上述之意義。

陰離子 An'^- 之實例是氯化物、溴化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、甲磺酸鹽。

酯係指甲酸、乙酸、丙酸及丁酸之酯類，較宜是乙酸及丙酸之酯類。

酯類之實例是甲酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、乙酸乙氧基丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯。較宜是乙酸乙酯及乙酸丁酯。

陽離子 M^+ 之實例是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

溫度可以在室溫及混合物的沸點之間。特別較宜是在室溫及 $50^\circ C$ 之間。

乾燥酯層係指移除夾帶及/或溶解的水。夾帶的水可以例

如經由合適的膜或疏水性濾紙過濾。合適的乾燥方法是經由無水鹽類例如硫酸鈉或硫酸鎂或經由分子篩乾燥。其他乾燥方法是蒸餾以共沸物移除水。有利地，多種這些方法是相繼進行。

本發明還提供一種用於生產磺基琥珀酸酯之方法，其特徵是在無水之下使用酯。

在此方法中，式 $F^+ An'^-$ 之染料，其中 F^+ 是根據上面的定義且 An'^- 代表從染料合成或分離所產生的陰離子，與根據本發明的陰離子 $M^+ An^-$ 之鹽，其中 M^+ 代表一個陽離子或 1 當量的陽離子且 An^- 具有上述磺基琥珀酸鹽之意義，在酯中在室溫或更高的溫度下一起攪拌並將不溶解的物質過濾。此提供式 $F^+ An^-$ 之染料其中 F^+ 及 An^- 具有上述之意義，使用時不需要進一步乾燥。但是在個別的情形中—例如使用的起始物質不是完全無水—也需要額外的乾燥，且此是根據上述進行。

陰離子 An'^- 之實例是氯化物、溴化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、甲磺酸鹽。

酯類係指上述的酯類。

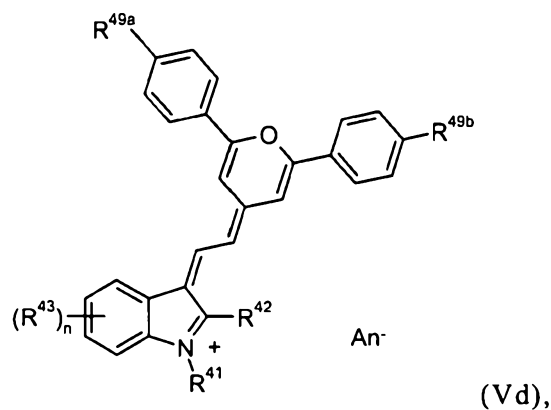
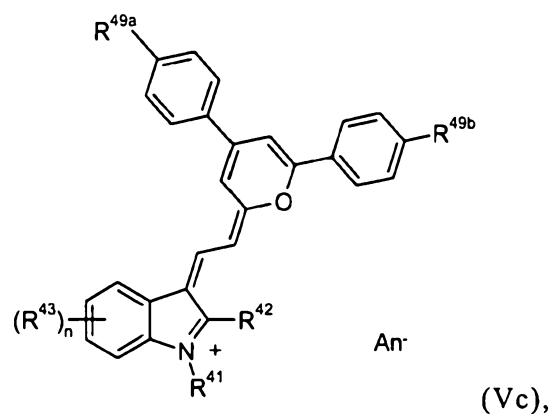
較佳的酯類是乙酸乙酯及乙酸丁酯。

陽離子 M^+ 之實例是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 。

溫度可以在室溫及乙酸酯的沸點之間。特別較宜是在室溫及 60°C 之間。

不溶解的物質主要含有組成物 $M^+ An'^-$ 之鹽。

本發明還提供式(Vc)及(Vd)之染料



其中

R^{49a} 及 R^{49b} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、氰基或鹵素且較宜是相同，

R^{41} 代表氫、 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基或 C_6 -至 C_{10} -芳基，

R^{42} 代表 C_1 -至 C_{16} -烷基、 C_3 -至 C_6 -烯基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{16} -芳烷基、 C_6 -至 C_{10} -芳基或雜芳基，

R^{43} 代表氫、 C_1 -至 C_4 -烷基、 C_1 -至 C_4 -烷氧基、鹵素、氰基、硝基或 C_1 -至 C_4 -烷氧羰基或兩個相鄰的 R^{43} 代表 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

n 代表 0 至 2 之整數，

An^- 代表陰離子，較宜是根據本發明之陰離子。

較佳的式(Vc)及(Vd)之染料是

其中

R^{49a} 及 R^{49b} 代表氫，

R^{41} 代表氫、甲基、乙基、氰基乙基、烯丙基或苄基，

R^{42} 代表甲基、乙基、環己基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{43} 代表氫、氯、氰基、甲基、甲氧基、甲氧羰基或乙氧羰基，

n 代表 1，

An^- 代表陰離子，較宜是根據本發明之陰離子。

至於聚異氰酸酯成份 a)，可以使用從事此項技藝者本身已知的任何化合物，或其混合物，其每個分子平均含有二個以上 NCO 官能基。這些可以是芳族、芳脂族、脂族或磺脂族基質。也可以使用少量的單異氰酸酯及/或含有不飽和的聚異氰酸酯。

合適的實例是二異氰酸丁二酯、二異氰酸六亞甲基酯 (HDI)、二異氰酸異佛爾酮酯 (IPDI)、1,8-二異氰酸酯基-4-(異氰酸酯基甲基)辛烷、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構物雙(4,4'-異氰酸酯基環己基)甲烷及其有任何所要異構物成份之混合物、異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-二異氰酸環己酯、異構物二異氰酸環己二甲酯、1,4-二異氰酸苯酯、2,4-及/或 2,6-二異氰酸甲苯酯、1,5-二異氰酸萘酯、2,4'-或 4,4'-二異氰酸二苯基甲酯及/或 4,4',4''-三異氰酸三苯基甲酯。

也可能使用含有聚胺基甲酸酯、脲、碳化二亞胺、醯基脲、異氫脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘮二吡三酮、脲二酮及/或亞胺基嘮二吡二酮結構之單體、二-或三異氰酸酯之衍生物。

較宜使用以脂族及/或環脂族二-或三異氰酸酯為基質之聚異氰酸酯。

特別較宜成份 a)之聚異氰酸酯含有二-或寡聚的脂族及/或環脂族二-或三異氰酸酯。

非常特別較宜是以 HDI 以及 1,8-二異氰酸酯基-4-(異氰酸酯基甲基)辛烷或其混合物為基質之異氫脲酸酯、脲二酮及/或亞胺基喹二吡二酮。

同樣可以作為成份 a)使用的是含有聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲及/或醯胺基團的 NCO-官能基預聚物。成份 a)之預聚物是在熟知的傳統方法中經由單體、寡聚或聚異氰酸酯 a1)與異氰酸酯-反應性化合物 a2)在合適的化學計量在有或無觸媒及溶劑存在下反應而獲得。

合適的聚異氰酸酯 a1)包括從事此項技藝者本身已知的全部脂族、環脂族、芳族或芳脂族二-及三異氰酸酯，不論是經由光氯化或者是經由無光氣的方法所得。另外，也可能使用含有聚胺基甲酸酯、脲、碳化二亞胺、醯基脲、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、喹二吡三酮、脲二酮或亞胺基喹二吡二酮結構各獨立地或在任何彼此所要的混合物之單體、二-或三異氰酸酯之熟知傳統高分子量後裔產物(descendant products)。

可作為成份 a1)使用的合適單體、二-或三異氰酸酯之實例是二異氰酸丁二酯、二異氰酸六亞甲基酯(HDI)、二異氰酸異佛爾酮酯(IPDI)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)、1,8-二異氰酸酯基-4-(異氰酸酯基甲基)辛烷、異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(TIN)、2,4-及/或 2,6-二異氰酸甲苯酯。

用於建構預聚物之異氰酸酯-反應性化合物 a2)較宜是 OH-

官能基化合物。這些是類似於下面揭示用於成份 b)之 OH-官能基化合物。

也可能使用胺類用於預聚物製備。例如乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、丙二胺、二胺基環己烷、二胺基苯、二胺基聯苯、二官能基多胺類例如數量平均莫耳質量多至 10000 克/莫耳之 Jeffamine[®]胺端基的聚合物及其與另一合適者之任何所要的混合物。

對於製備含有縮二脲基之預聚物，過量的異氰酸酯與胺反應，形成縮二脲基。上述種類之全部寡聚或多聚性、一級或二級的二官能基胺類合適在此情形中作為胺類與上述二-、三-及多異氰酸酯反應。較佳的預聚物是得自數量平均莫耳質量是 200 至 10000 克/莫耳的脂族異氰酸酯官能基化合物及寡聚或多聚性異氰酸酯反應性化合物之聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯類或縮二脲類；特別較宜是得自數量平均莫耳質量是 500 至 8500 克/莫耳的脂族異氰酸酯官能基化合物及寡聚或多聚性異氰酸酯反應性化合物之聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯類或縮二脲類。非常特別較宜是從 HDI 及 TMDI 與數量平均莫耳質量是 1000 至 8200 克/莫耳的二官能基聚醚多元醇類形成之脲基甲酸酯類。

上述預聚物較宜具有自由單體異氰酸酯之殘留量是低於 1 重量%，特別較宜是低於 0.5 重量%，非常特別較宜是低於 0.2 重量%。

除了揭示的預聚物之外，該聚異氰酸酯成份當然可以含有成比例的其他異氰酸酯成份。芳族、芳脂族、脂族及環脂族二-、三-或多異氰酸酯類合適於此目的。也可能使用此二-、三-

或多異氰酸酯類之混合物。合適的二-、三-或多異氰酸酯類之實例是二異氰酸丁二酯、二異氰酸六亞甲基酯(HDI)、二異氰酸異佛爾酮酯(IPDI)、1,8-二異氰酸酯基-4-(異氰酸酯基甲基)辛烷、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMDI)、異構物雙(4,4'-異氰酸酯基環己基)甲烷及其有任何所要異構物成份之混合物、異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-二異氰酸環己酯、異構物二異氰酸環己二甲酯、1,4-二異氰酸苯酯、2,4-及/或 2,6-二異氰酸甲苯酯、1,5-二異氰酸萘酯、2,4'-或 4,4'-二異氰酸二苯基甲酯、4,4',4''-三異氰酸三苯基甲酯或其含有聚胺基甲酸酯、脲、碳化二亞胺、醯基脲、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘧二吡三酮、脲二酮或亞胺基嘧二吡二酮結構之衍生物及其混合物。以寡聚化及/或衍生化的二異氰酸酯為基質其經由適當方法不含過量二異氰酸酯之聚異氰酸酯類較佳。寡聚性異氰脲酸酯類、HDI 之二氮雜環丁烷二酮及亞胺基嘧二吡二酮及其混合物特別較佳。

隨意地該聚異氰酸酯成份 a)也可成比例地含有異氰酸酯類，其係部份與異氰酸酯-反應性乙烯系不飽和的化合物反應。 α,β -不飽和的羧酸衍生物，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、馬來酸酯、富馬酸酯、馬來醯亞胺、丙稀醯胺、及乙基醚、丙稀醚、烯丙基醚及含有二環戊二烯基單元並有至少一個對異氰酸酯有反應性的基團之化合物在此較宜作為異氰酸酯-反應性乙烯系不飽和的化合物使用；這些特別較宜是有至少一個異氰酸酯-反應性基團之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。合適的羥基官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是例如化合物例如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單

(甲基)丙烯酸酯、聚環氧乙烯單(甲基)丙烯酸酯、聚(ϵ -己內酯)單(甲基)丙烯酸酯例如 Tone[®] M100 (Dow, USA)、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-2,2-二甲基丙酯、多元醇類之羥基官能基單-、二-或四(甲基)丙烯酸酯例如三甲醇丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三甲醇丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇及其工業混合物。此外，含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基的異氰酸酯-反應性寡聚或聚合的不飽和化合物，單獨或結合上述單體化合物也合適。部份與異氰酸酯-反應性乙烯系不飽和的化合物反應之異氰酸酯類的比例，以異氰酸酯成份 a) 為基準，是 0 至 99%，較宜 0 至 50%，特別較宜 0 至 25% 且非常特別較宜 0 至 15%。

上述聚異氰酸酯成份 a) 也可能完全或比例上含有異氰酸酯類其完全或部份與從事塗料技藝者已知的抗黏合劑反應。下列可以舉例作為抗黏合劑之實例：醇、內醯胺、脞、丙二酸酯、乙醯基醋酸烷酯、三唑、酚、咪唑、吡唑及胺類，例如丁酮脞、二異丙基胺、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、丙二酸二乙酯、乙醯基醋酸乙酯、丙酮脞、3,5-二甲基吡唑、 ϵ -己內醯胺、N-第三丁基苄基胺、環戊酮羧基乙基酯或這些抗黏合劑之任何所要的混合物。

特別較宜聚異氰酸酯成份是脂族聚異氰酸酯或脂族預聚物且較宜是脂族聚異氰酸酯或有一級 NCO 基之預聚物。

每個分子平均至少有 1.5 個異氰酸酯反應性基團的全部多官能性異氰酸酯反應性化合物可以作為多元醇成份 b) 使用。

在本發明之內文中，異氰酸酯反應性基團較宜是羥基、胺

基或硫基，且特別較宜是羥基化合物。

合適的多官能性異氰酸酯反應性化合物是例如聚酯-、聚醚-、聚碳酸酯-、聚(甲基)丙烯酸酯-及/或聚胺基甲酸酯多元醇類。

合適的聚酯多元醇類是例如直鏈聚酯二醇類或支鏈聚酯多元醇類，其係在已知方法得自脂族、環脂族或芳族二或多羧酸或其酸酐類與 OH 官能基 ≥ 2 之多元醇類。

此二或多羧酸或酸酐類之實例是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、對苯二酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、或偏苯三酸及酸酐類例如鄰苯二甲酸酐、偏苯三酸酐或丁二酸酐或其彼此之間任何所要的混合物。

合適的醇類之實例是乙二醇、二-、三-或四乙二醇、1,2-丙二醇、二-、三-或四丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、三羥甲基丙烷、甘油或其彼此之間任何所要的混合物。

聚酯多元醇類也可以是以天然原料為基質例如蓖麻油。聚酯多元醇類也可能是以內酯類之均-或共聚物為基質，較宜經由內酯類或內酯混合物例如丁內酯、 ϵ -己內酯及/或甲基- ϵ -己內酯與羥基官能性化合物例如上述種類之 OH 官能基 ≥ 2 之多元醇類的加成反應而獲得。

此聚酯多元醇類較宜具有數量平均莫耳質量是 400 至 4000 克/莫耳，特別較宜是 500 至 2000 克/莫耳。其 OH 官能性

較宜是 1.5 至 3.5，特別較宜是 1.8 至 3.0。

合適的聚碳酸酯多元醇類是得自本身已知的方法，經由有機碳酸酯或光氣與二醇或二醇混合物反應。

合適的有機碳酸酯類是碳酸二甲酯、二乙酯及二苯酯。

合適的二醇或混合物包括關於在聚酯部份所提到且 OH 官能性 ≥ 2 的多元醇類，較宜是 1,4-丁二醇、1,6-己二醇及/或 3-甲基戊二醇，或聚酯多元醇類可以轉化成聚碳酸酯多元醇類。

此聚碳酸酯多元醇類較宜具有數量平均莫耳質量是 400 至 4000 克/莫耳，特別較宜是 500 至 2000 克/莫耳。其 OH 官能性較宜是 1.8 至 3.2，特別較宜是 1.9 至 3.0。

合適的聚醚多元醇類是環狀醚類與 OH-或 NH-官能性起始劑分子之聚加成物，該聚加成物隨意地具有嵌段結構。

合適的環狀醚類是例如環氧苯乙烷、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、環氧氯丙烷及其任何所要的混合物。

可以使用的起始劑是關於在聚酯多元醇類所提到且 OH 官能性 ≥ 2 的多元醇類與一級或二級胺類及胺基醇類。

較佳的聚醚多元醇類是上述的種類，排除基於環氧丙烷或基於環氧丙烷與其他 1-環氧烷類之任意或嵌段共聚物，1-環氧烷類之比例是不超過 80 重量%。環氧丙烷均聚物及其含有氧化乙烯、氧化丙烯及/或氧化丁烯單元之任意或嵌段共聚物特別較宜，氧化丙烯單元之比例，以全部氧化乙烯、氧化丙烯及氧化丁烯單元之總量為基準，至少是 20 重量%，較宜至少 45 重量%。在此，氧化丙烯及氧化丁烯包括全部各直鏈與支鏈的 C3-及 C4-異構物。

此聚醚多元醇類較宜數量平均莫耳質量是 250 至 10000 克

/莫耳，特別較宜是 500 至 8500 克/莫耳且非常特別較宜是 600 至 4500 克/莫耳。OH 官能基較宜是 1.5 至 4.0，特別較宜是 1.8 至 3.1。

此外，分子量低於 500 克/莫耳且包含 2 至 20 個碳原子之脂族、芳脂族或環脂族的二-、三-或多官能性醇類是有用的多官能性異氰酸酯反應性化合物作為多元醇成份 b)之組份。

這些是例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、位置異構性二乙基辛二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羥基丙酸(2,2-二甲基-3-羥基丙酯)。合適的三醇類之實例是三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷或甘油。合適的更多官能基醇類是二(三羥甲基)丙烷、新戊四醇、二新戊四醇或山梨糖醇。

特別較佳的多元醇成份是二官能性聚醚、聚酯或聚醚-聚酯嵌段共聚物或含有一級 OH 官能基的聚醚-聚酯嵌段共聚物。

特別較宜是成份 a)及 b)之組合用於生產基質聚合物包括丁內酯、ε-己內酯及/或甲基 ε-己內酯在具有官能性是 1.8 至 3.1 且數量平均莫耳質量是 200 至 4000 克/莫耳之聚醚多元醇上結合以 HDI 為基質之異氰酸酯類、脲二酮類、亞胺基嗎二吡二酮類及/或其他寡聚物之加成產物。非常特別較宜是 ε-己內酯在官能性是 1.9 至 2.2 且數量平均莫耳質量是 500 至 2000 克/莫耳(尤其是 600 至 1400 克/莫耳)，其數量平均總莫耳質量是 800 至 4500 克/莫耳且尤其是 1000 至 3000 克/莫耳之聚(四氫呋

喃)上，結合以 HDI 為基質之寡聚物、異氰脲酸酯類及/或亞胺基嘧二吡二酮類的加成產物。

使用的光引發劑是典型的引發劑其可經由光化輻射而活化且其引發對應可聚合的基團之聚合作用。光引發劑是可得自商業化供應的本身已知之化合物，其可區分為單分子(第 I 型)及雙分子(第 II 型)。第 II 型光引發劑可更特定地含有一種陽離子型染料及助引發劑。有用的助引發劑包括如揭示在 EP-A 0223587 之芳基硼酸銨。合適的芳基硼酸銨之實例是三苯基己基硼酸四丁銨、三苯基丁基硼酸四丁銨、三萘基己基硼酸四丁銨、參(4-第三丁基)苯基丁基硼酸四丁銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁銨、三苯基苄基硼酸四甲胺、(第二丁基)三苯基硼酸四(正己基)銨、二戊基二苯基硼酸 1-甲基-3-辛基咪唑啉及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁銨(Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998)。

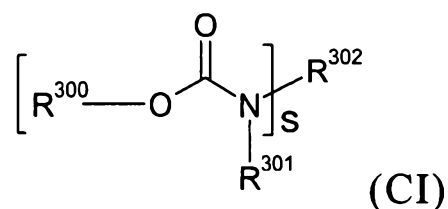
有利為使用這些化合物之混合物。取決於固化時使用的輻射源，從事此項技藝者可在已知的方式下調適光引發劑之種類及濃度。進一步的細節可得自例如 P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pp. 61 – 328。

較佳的光引發劑是四己基硼酸四丁銨、三苯基己基硼酸四丁銨、參(3-氟苯基)己基硼酸四丁銨([191726-69-9], CGI 7460，從 BASF SE, Basle 之產品)及參(3-氯-4-甲基苯基)己基硼酸四丁銨([1147315-11-4], CGI 909，從 BASF SE, Basle 之產

品)與根據本發明式 F^+An^- 的染料之混合物。

在另一個較佳的具體實施例中，該光聚合物調配物另外含有胺基甲酸酯類作為塑化劑，該胺基甲酸酯類可更特定地經至少一個氟原子取代。

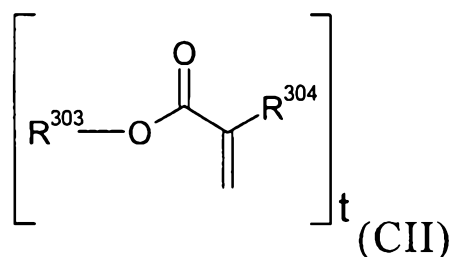
該胺基甲酸酯較宜具有通式(CI)



其中 s 是 ≥ 1 且 ≤ 8 且 R^{300} 、 R^{301} 、 R^{302} 獨立地是氫、直鏈、支鏈、環狀或雜環的未經取代或隨意地經雜原子取代之有機基團，其中較宜 R^{300} 、 R^{301} 、 R^{302} 之一是經至少一個氟原子取代且更宜 R^{300} 是含有至少一個氟原子之有機基團。特別較宜 R^{302} 是直鏈、支鏈、環狀或雜環的有機基團，其是未經取代或隨意地經雜原子例如氟取代。

在另一個較佳的具體實施例中，書寫單體含有至少一個單-及/或多官能性書寫單體，其更宜含有單-及/或多官能性丙烯酸酯書寫單體。該書寫單體特別較宜含有至少一個單官能性及多官能性的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯。

丙烯酸酯書寫單體可以更特別是通式(CII)之化合物



其各情形中， t 是 ≥ 1 且 $t \leq 4$ 且 R^{303} 、 R^{304} 各獨立地是氫、直鏈、支鏈、環狀或雜環的未經取代或隨意地經雜原子取代之有

機基團。特別較宜 R^{304} 是氫或甲基及/或 R^{303} 是直鏈、支鏈、環狀或雜環的未經取代或隨意地經雜原子取代之有機基團。

同樣可添加其他不飽和的化合物例如 α,β -不飽和的羧酸衍生物例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、馬來酸酯、富馬酸酯、三聚氰酸酯、丙烯醯胺，以及乙烯醚、丙烯醚、烯丙基醚及含二環戊二烯基的化合物以及烯烴不飽和的化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烯烴例如 1-辛烯及/或 1-癸烯、乙烯基酯類、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸、丙烯酸。但是較宜是丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯類。

通常，丙烯酸及甲基丙烯酸之酯類是分別稱為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。可以使用的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之實例是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸對氯苯酯、甲基丙烯酸對氯苯酯、丙烯酸對溴苯酯、甲基丙烯酸對溴苯酯、丙烯酸 2,4,6-三氯苯酯、甲基丙烯酸 2,4,6-三氯苯酯、丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯、甲基丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯、丙烯酸五氯苯酯、甲基丙烯酸五氯苯酯、丙烯酸五溴苯酯、甲基丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苄酯、甲基丙烯酸五溴苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸苯硫基乙酯、甲基

丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸 2-萘酯、甲基丙烯酸 2-萘酯、丙烯酸 1,4-雙(2-硫代萘基)-2-丁酯、甲基丙烯酸 1,4-雙(2-硫代萘基)-2-丁酯、丙-2,2-二基雙[(2,6-二溴-4,1-亞苯基)氧基(2-{[3,3,3-參(4-氯苯基)丙醯基]氧基}丙-3,1-二基)氧基乙-2,1-基]二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二丙烯酸酯、四溴雙酚 A 二甲基丙烯酸酯及其乙氧基化的同系化合物 N-呋唑基丙烯酸酯，只列出一種可以使用的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

當然也可以使用丙烯酸胺基甲酸酯類。丙烯酸胺基甲酸酯類係指含有至少一個丙烯酸酯基且另外含有至少一個胺基甲酸酯鍵之化合物。已知此種化合物可以得自羥基-官能性的丙烯酸酯與異氰酸酯-官能性化合物之反應。

可以使用於此目的之異氰酸酯-官能性化合物之實例是芳族、芳脂族、脂族及環脂族的二-、三-或多異氰酸酯類。也可能使用此二-、三-或多異氰酸酯類之混合物。合適的二-、三-或多異氰酸酯類之實例是二異氰酸丁二酯、二異氰酸六亞甲基酯(HDI)、二異氰酸異佛爾酮酯(IPDI)、1,8-二異氰酸酯基-4-(異氰酸酯基甲基)辛烷、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構物雙(4,4'-異氰酸酯基環己基)甲烷及其有任何所要異構物成份之混合物、異氰酸酯基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-二異氰酸環己酯、異構物二異氰酸環己二甲酯、1,4-二異氰酸苯酯、2,4-及/或 2,6-二異氰酸甲苯酯、1,5-二異氰酸萘酯、2,4'-或 4,4'-二異氰酸二苯基甲酯、1,5-二異氰酸萘酯、異氰酸間甲硫基苯酯、4,4',4''-三異氰酸三苯基甲酯及參(對-異氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯或其具有聚胺基甲酸酯、脲、碳化二亞胺、

鹽基脲、異氰酸脲酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘮二吡三酮、脲二酮或亞胺基嘮二吡二酮結構之衍生物及其混合物。較宜是芳族或芳脂族的二-、三-或多異氰酸酯類。

用於製備丙烯酸胺基甲酸酯之合適的羥基-官能性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是化合物例如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、聚環氧乙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧丙烷單(甲基)丙烯酸酯、聚環氧烷單(甲基)丙烯酸酯、聚單(甲基)丙烯酸(ϵ -己內酯)例如 Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, Germany)、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-2,2-二甲基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、多元醇類之羥基官能性單-、二- 或四丙烯酸酯例如三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇、乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、二新戊四醇或其工業混合物。較宜是丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯及聚單(甲基)丙烯酸(ϵ -己內酯)。此外，也合適是含有丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯基的異氰酸酯-反應性寡聚或聚合的不飽和化合物，單獨或結合上述的單體化合物。也可以使用含有羥基且 OH 含量是 20 至 300 毫克 KOH/克之本身已知的環氧(甲基)丙烯酸酯類或含有羥基且 OH 含量是 20 至 300 毫克 KOH/克之聚單(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯或 OH 含量是 20 至 300 毫克 KOH/克之丙烯酸酯化的聚丙烯酸酯類及其彼此之混合物及與含羥基之不飽和的聚酯類之混合物及與聚酯(甲基)丙烯酸酯類之混合物或含羥基之不飽和的聚酯類與聚酯(甲基)丙烯酸酯類之混合物。

較宜特別是從參(對-異氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯及異氰

酸間-甲硫基苯酯與醇-官能性丙烯酸酯類例如(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯及(甲基)丙烯酸羥基丁酯反應所得之丙烯酸胺基甲酸酯類。

本發明也提供含有根據本發明的光聚合物調配物或使用根據本發明的光聚合物調配物可得到之全像媒體。本發明還提供根據本發明的光聚合物調配物用於生產全像媒體之用途。

本發明之全像媒體可以在整個可見光及近 UV 範圍(300-800 毫微米)經由適當的曝光方法加工成全像供光學應用。視覺全像包括任何全像其可經由從事此項技藝者已知的方法錄製。此定義包括特別是同軸(Gabor)全像、離軸全像、全孔徑轉化全像、白光透射全像(彩虹全像)、Denisyuk 全像、離軸反射全像、邊緣照明全像以及全像立體圖。較宜是反射全像、Denisyuk 全像、透射全像。

使用根據本發明的光聚合物調配物可得到的全像之可能的光學功能相當於光元件例如透鏡、鏡子、導流板、過濾器、擴散屏幕、繞射元件、光導體、導波器、投影屏幕及/或光罩之光學功能。這些光學元件經常顯現頻率選擇性，取決於該全像是如何曝光及全像之尺寸。

此外，本發明的光聚合物調配物也可以用於生產全像圖片或影像，例如用於個人肖像、在安全文件中的生物特徵代表或一般的圖像或形象結構用於廣告、安全標示、品牌保護、品牌、標籤、設計元件、裝飾、說明、多程車票、圖像等，以及可以代表數位資料之圖像，特別是結合上述的產品。全像圖像可提供三維影像之印象，但其也代表圖像序列、短片個以上不同的物件，取決於其照明的角度、其照明所使用的光源(包括移動

光源)等。因為這些多樣設計可能性，全像更特別是體積全像，構成用於上述用途之一個有吸引力的技術解決方案。

該光聚合物調配物可以更特別地用於生產薄膜形式之之全像媒體。

在作為支架的於可見光譜中透光(在波長從 400 至 780 毫微米中穿透大於 85%)之物質層或物質組合上，塗佈一面或同時兩面，且隨意地在光聚合物層或層組上施加覆蓋層。

作為支架的較佳物質或物質組合是以聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、醋酸纖維素、纖維素水合物、硝酸纖維素、環烯烴聚合物、聚苯乙烯、聚環氧化物、聚砜、三醋酸纖維素(CTA)、聚醯胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇縮丁醛或聚雙環戊二烯或其混合物為基質。其更宜是以 PC、PET 及 CTA 為基質。物質組合可以是自身支撐的聚合薄層之層壓板或共擠塑物(coextrudates)。較佳的物質組合是根據圖式 A/B、A/B/A 或 A/B/C 之一所建造的雙層或三層膜。特別較宜是 PC/PET、PET/PC/PET 及 PC/TPU (TPU =熱塑性聚胺基甲酸酯)。

作為上述塑膠支撐物之替代物，也可能使用平面玻璃板，其是特別用於大面積的準確成像曝光，例如用於全像蝕刻術。全像干擾蝕刻術用於積體光學。IEEE Transactions on Electron Devices (1978), ED-25(10), 1193-1200, ISSN:0018-9383)。

支撐物之物質或物質組合在一面或同時兩面上具有抗黏、抗靜電、疏水或親水性整理。在面對光聚合物層的面上，上述修改之目的是非破壞性地將光聚合物層從支撐物移除。在支撐物上背對光聚合物層的面上之修改是用於確保根據本發

明之媒體達到特定的機械要求，例如關於在覆膜機中加工，更特別是在卷對卷製程。

本發明還提供式 F^+An^- 之染料，其中 F^+ 代表一種陽離子型染料且 An^- 代表一種陰離子且其中該陰離子 An^- 是選自苯磺酸第二-烷酯、硫酸支鏈烷酯、硫酸正-烷酯、磺酸第二-烷酯、磺基琥珀酸酯、硫酸酯及磺酸酯。在此特別較宜是當該陽離子型染料 F^+ 是選自吡啶、吡嗪、硫吡嗪、吩吡、吩噻吩、吩噻吡、三(雜)芳基甲烷特別是二胺基-及三胺基(雜)芳基甲烷、單-、二-及三次甲基花青、半花青、外陽離子型部花青、外陽離子型中性花青、裸花青(nullmethine)，特別是蔡內醯亞胺及鏈花青(streptocyanine)染料。

【圖式簡單說明】

圖 1：以實線表示的測量之穿透功率 PT (右邊 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 繪圖，以實心圓表示的測量之繞射功效 η (左邊 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ (如果經由偵測器之有限大小所允許)及以虛線表示的 Kogelnik 理論之調適(左邊 y 軸)繪圖。

圖 2：繞射功效、理論 Bragg 曲線及穿透強度之測量數據對旋轉的中心角 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{reconstruction} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ ，也稱為角度失諧作圖。

圖 3：以儲存模數 G' 對固化時間作圖，顯示基質網絡之固化歷程。

圖 4：實例調配物 1 與比較調配物 1 之間在固化時間的模數建立之比較。

圖 5：實例調配物 2 與比較調配物 2 之間在固化時間的模數建立之比較。

圖 6：實例調配物 3 與比較調配物 3 及實例調配物 4 之間

在固化時間的模數建立之比較。

圖 7：達到的 Δn 對曝光劑量 E 作圖

【實施方式】

下面的實例說明本發明。

測量方法：

報導的 OH 值是根據 DIN 53240-2 測定。

報導的 NCO 值(異氰酸酯含量)是根據 DIN EN ISO 11909 測定。

報導的從溶液之水含量(KF)是根據 DIN 51777 測定。

丙烯酸 2-羥基乙酯(HEA)含量是根據 DIN/ISO 10283 (2007)測定。將作為內標準品之 1.41 克蒽(校正物質)秤重放入 1 升定量瓶內並用醋酸乙酯調整至刻度。秤重取出約 1 克的樣本並與 10 毫升上述內標準品之溶液及 10 毫升醋酸乙酯混合，取出 2.0 微升經由氣相層析儀分離，經由重量在面積校正%計算 HEA 含量。

測定樣本的吸水性是在各情形中在 200 毫巴壓力及 50°C 之溫度下，在開口玻璃盤中先乾燥 5-10 克的染料至恆重。在沒有濕氣下在 60 分鐘期間冷卻至室溫後，從真空乾燥箱取出樣本後秤重。為了確保在秤重前沒有濕氣，用 Parafilm M® (Pechiney Plastic Packaging, Chicago, IL 60631, USA, www.parafilm.com)將玻璃盤氣密，然後秤重。隨後在室溫(22°C)及 90%相對濕度下放置 7 天至恆重並秤重。然後從式(F-1)計算吸水性

$$W = (m_f/m_i - 1) * 100\% \quad (F-1),$$

其中 m_f 是染料經水飽和後的重量且 m_i 是乾燥後的染料之重量。

在本發明之文中，用振盪流變儀測量光聚合物基質網絡之高原模數 G_0

為了生產光聚合物調配物供測定基質網絡之高原模數 G_0 ，將書寫單體以及添加劑、異氰酸酯-反應性成份及染料溶液加在一起並在 Speedmixer 中混合 5 分鐘。事先將染料溶解在 N-乙基吡咯酮中。然後，加入異氰酸酯並在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。隨後加入觸媒在 N-乙基吡咯酮中的溶液，其隨後再度在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。觸媒在 N-乙基吡咯酮中的濃度是 10 重量%。

然後將仍是液體的調配物加入流變儀(從 Anton Paar Physica 型號 MCR 301 配備烤爐型號 CTD 450 其預先加熱至 80°C)的板-板測量系統中。然後在下面條件下測量光聚合物基質之固化時間：

- 板間距 250 微米。
- 在 10 rad/s 之恆角頻率 ω_0 及 1% 之調整的變形幅度之振盪測量模式。
- 溫度 80°C ，正常力調整設定至 0 牛頓。
- 在最多 2 小時之測量時間或直到 G' 到達恆定值 $G_{\max}$ 下，記錄儲存模數 G' 。此值隨後作為聚合物基質網絡之高原模數 G_0

圖 3 以儲存模數 G' 對固化時間作圖，顯示基質網絡之固化歷程。

根據 M. Doi, S.F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications, 1986，高原模數 G_0 與橋接兩種聚合物鏈段的平均分子量 M_c 之關係如下

$$G_0 = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c}$$

R 是阿佛加德羅數，T 是以開爾文表示之絕對溫度且 ρ 是質量密度。低高原模數 G_0 或橋接兩種聚合物鏈段的高平均分子量 M_c ，是低交聯密度網絡之特徵。

因此，給予一種固體組成物用於光聚合物調配物，下降的高原模數 G_0 是表示基質聚合物之不完整的交聯。

在反射排列中經由雙光束干擾測量全像性質 DE 及 Δn 之全像性質。

使用圖 1 描述之實驗全像設置，測量媒體之繞射效率 (DE)。He-Ne 雷射(放射波長 633 毫微米)經由空間濾波器(SF)轉化並與準直透鏡(CL)一起進入平行均勻光束。訊號及參考光束之最終橫截面經由可變光圈(I)固定。可變光圈開啟的直徑是 0.4 公分。與偏極化作用相關的分光鏡(PBS)將雷射光束分成兩個連貫相同偏極化的光束。經由 $\lambda/2$ 板，將參考光束之功率調整至 0.5 毫瓦且訊號光束之功率是 0.65 毫瓦。取出樣本後使用半導體偵測器(D)測定功率。參考光束之入射角(α_0)是 -21.8° 且訊號束之入射角(β_0)是 41.8° 。從樣本直交至光束方向測量角度。因此根據圖 1， α_0 具有負號且 β_0 具有正號。在樣本(媒體)之位置，兩個重疊光束之干擾場產生亮與暗的光柵其與入射在樣本上的兩個光束(反射全像)之角平分線垂直。在媒體上的條紋間距 Λ ，也稱為光柵週期，是 ~ 225 毫微米(媒體折射率假設是 ~ 1.504)。

在下列方式將全像寫入媒體中：

- 在曝光時間 t 兩個快門(S)開啟。

•隨後，關閉快門(S)，使媒體擴散仍然未聚合化的書寫單體經 5 分鐘。

然後在下列方式中讀取經書寫的全像。訊號光束之快門保持關閉。參考光束之快門是開啟。將參考光束之可變光圈關閉至直徑<1 毫米。此確保在媒體旋轉之全部角度(Ω)中，光束永遠完全在先前書寫的全像中。在電腦控制下，轉盤隨後涵蓋從 $\Omega_{\min}$ 至 $\Omega_{\max}$ 的角度範圍且角度步寬是 0.05° 。從樣本直交至轉盤的參考方向測量 Ω 。在全像的書寫期間，轉盤之參考方向出現在當參考光束及訊號光束之入射角度的大小相同時，也就是 $\alpha_0 = -31.8^\circ$ 且 $\beta_0 = 31.8^\circ$ 。 $\Omega_{\text{recording}}$ 隨後 $= 0^\circ$ 。因此對於 $\alpha_0 = -21.8^\circ$ 且 $\beta_0 = 41.8^\circ$ ， $\Omega_{\text{recording}}$ 是 10° 。在全像之記錄(「書寫」)期間，下列對於干擾場通常是正確：

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{recording}}.$$

θ_0 是在實驗室系統外的媒體之半角且下列在全像的記錄過程中是正確：

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}.$$

在此情形中， θ_0 因此是 -31.8° 。在旋轉趨近的各角度 Ω ，經由對應的偵測器 D 測量在零階穿透的光束之功率並經由偵測器 D 測量在第一階穿透的光束之功率。在各角度 Ω 所得的繞射功效趨近下面的商：

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

P_D 是繞射光束在偵測器中的功率且 P_T 是穿透光束在偵測器中的功率。

經由上述方法，測量錄製的全像之 Bragg 曲線(其以旋轉的角度 Ω 之函數來描述繞射功效 η)並儲存在電腦中。此外，也記錄關於旋轉的角度 Ω 在零階穿透之強度並儲存在電腦中。

全像的最大繞射功效($DE = \eta_{ma}$)，也就是其最大值，是在 $\Omega_{reconstruction}$ 測量。對於此目的，如果需要時必須改變繞射光束的偵測器之位置，以便測量此最大值。

藉由 Coupled Wave Theory (參見 H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volume 48, November 1969, Number 9, 2909 -2947 頁)，從測量的 Bragg 曲線及穿透強度之角度變異，測定光聚合物層之折射率對比 Δn 及厚度 d 。應該指出的是，由於光聚合作用的結果而發生厚度收縮，全像的條紋間距 Λ' 及條紋之方向(傾斜)可偏離干擾圖案之條紋間距 Λ 及其方向。據此，達到最大繞射功效的角度或轉盤對應的角度 $\Omega_{reconstruction}$ 也將分別偏離 α_0 或對應的 $\Omega_{recording}$ 。因此，Bragg 條件改變。此變化是在評估方法中考量。評估方法描述如下：

與錄製的全像相關而不是干擾圖案之全部幾何量是以虛線所示的量代表。

根據 Kogelnik，下列對於反射全像之 Bragg 曲線 $\eta(\Omega)$ 是真實：

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, & \text{for } v^2 - \xi^2 < 0 \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, & \text{for } v^2 - \xi^2 \geq 0 \end{cases}$$

其中：

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}}$$

$$\xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP$$

$$c_s = \cos(\vartheta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'}$$

$$c_r = \cos(\vartheta')$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left(2 \cdot \cos(\psi' - \vartheta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right)$$

$$\psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2}$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')}$$

當讀取全像(「重建」)時，情形是類似於上述：

$$\vartheta'_0 = \theta_0 + \Omega$$

$$\sin(\vartheta'_0) = n \cdot \sin(\vartheta')$$

在 Bragg 條件下，「移相(dephasing)」DP 是 0。據此，下列是真實：

$$\alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{reconstruction}$$

$$\sin(\alpha'_0) = n \cdot \sin(\alpha')$$

仍然未知的角度 β' 可以從全相錄製期間干擾場之 Bragg 條件與全像讀取期間的 Bragg 條件之比較而測定，假設只發生厚度收縮。然後下列是真實：

$$\sin(\beta') = \frac{1}{n} \cdot [\sin(\alpha_0) + \sin(\beta_0) - \sin(\theta_0 + \Omega_{reconstruction})]$$

v 是光柵厚度， ξ 是失諧參數且 ψ' 是錄製的折射率光柵之方向(傾斜)。 α' 及 β' 對應至全相錄製期間干擾場之角度 α_0 及 β_0 ，但是在媒體中測量且適用於全像(厚度收縮後)之光柵。 n 是光聚

合物之平均折射率且設定在 $1.504 \cdot \lambda$ 是雷射光在真空中的波長。

於是對於 $\xi = 0$ 之最大繞射功率($DE = \eta_{\max}$)是：

$$DE = \tanh^2(\nu) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}}\right)$$

圖 1 顯示以實線表示的測量之穿透功率 PT (右邊 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 繪圖，以實心圓表示的測量之繞射功效 η (左邊 y 軸)對角度失諧 $\Delta\Omega$ (如果經由偵測器之有限大小所允許)及以虛線表示的 Kogelnik 理論之調適(左邊 y 軸)繪圖。

繞射功效、理論 Bragg 曲線及穿透強度之測量數據對旋轉的中心角 $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{reconstruction}} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ ，也稱為角度失諧作圖，如圖 2 所示。

因為 DE 是已知，根據 Kogelnik 的理論 Bragg 曲線之形狀是只經由光聚合物層之厚度 d' 決定。 Δn 是經由 DE 對於一個給定的厚度 d' 校正，所以 DE 之測量及理論永遠一致。現在調整 d' 直到理論 Bragg 曲線的第一個次最小值之角度位置對應至穿透強度的第一個次最大值之角度位置，而且理論 Bragg 曲線及穿透強度在半最大的全寬(FWHM)是相當。

因為反射全像在重建時旋轉之方向是經由 Ω 掃描，但是繞射光的偵測器只能偵測有限的角度範圍，寬全像(小 d')之 Bragg 曲線無法用 Ω 掃描完全註冊，藉由合適的偵測器定位只能在中央位置。補充 Bragg 曲線的穿透強度之形狀因此另外用於調整層厚度 d' 。

圖 2 顯示根據 Coupled Wave Theory 的 Bragg 曲線 η (虛線)、測量的繞射功效(實心圓)及穿透功率(黑色實線)對角度失諧 $\Delta\Omega$ 作圖。

對於一種調配物，此方法可能在不同媒體上用不同的曝光時間 t 重複數次，以便測定在哪種平均能量下，入射雷射光在全像 DE 錄製期間可以達到飽和值。平均能量劑量 E 是得自下列從與角度 α_0 及 β_0 配合的兩種部份光束之功率(參考光束 $P_r = 0.50$ 毫瓦且訊號光束 $P_s = 0.63$ 毫瓦)、曝光時間 t 及可變光圈之直徑(0.4 公分)：

$$E (\text{mJ/cm}^2) = \frac{2 \cdot [P_r + P_s] \cdot t (\text{s})}{\pi \cdot 0.4^2 \text{ cm}^2}$$

調整部份光束之功率使得在使用的角度 α_0 及 β_0 ，在媒體中達到相同的功率密度。

作為代替 I，使用在真空中放射波長 λ 是 532 毫微米的綠雷射光進行相當於說明 I 描述的裝置之測試。對此， $\alpha_0 = -11.5^\circ$ 且 $\beta_0 = 33.5^\circ$ 且 $P_r = 1.84$ 毫瓦且 $P_s = 2.16$ 毫瓦。

作為代替 II，使用在真空中放射波長 λ 是 473 毫微米的藍雷射光也進行相當於說明 I 描述的裝置之測試。對此， $\alpha_0 = -22.0^\circ$ 且 $\beta_0 = 42.0^\circ$ 且 $P_r = 1.78$ 毫瓦且 $P_s = 2.22$ 毫瓦。

物質：

使用的染料與鹽類以及溶劑與試劑是商業上獲得。

CGI-909 參 (3- 氯 -4- 甲基 苯基)(己基) 硼酸四丁銨，[1147315-11-4] 是 BASF SE, Basle, Switzerland 生產的產品。

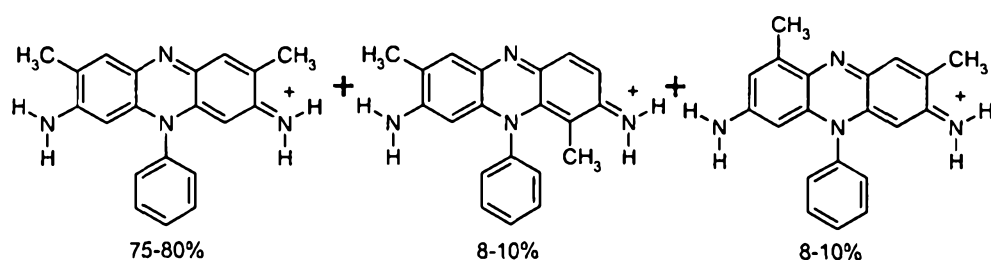
Desmorapid Z 二 月 桂 酸 二 丁 錫 [77-58-7]，Bayer

MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產品。

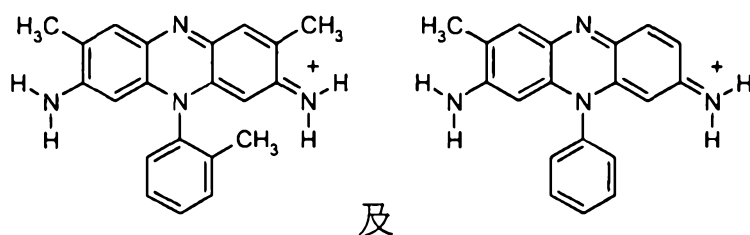
Desmodur® N 3900 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產品，二異氰酸己酯為主的聚異氰酸酯，亞胺基嘔二吡二酮比例至少 30%，NCO 含量：23.5%。

Fomrez UL 28 聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品。

Safranin O/T發現商業化的 Safranin O/T 含有六種有色成份。洗提出三種：



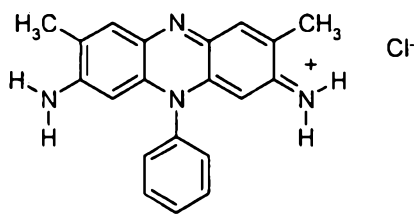
第四種是含 2 個甲基之異構物。對於其他兩種，質譜儀建議結構



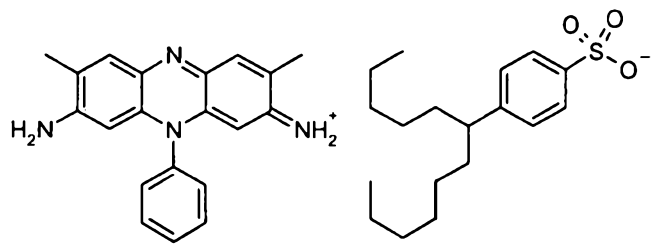
或其可能的異構物。為了簡化，下面當使用 Safranin O 時只指出主要成份之化學式。但是始終須理解其係指全部六種成份-包括與本發明陰離子之組合。

實例 1

將 3.00 克 Safranin O 相當於下式染料



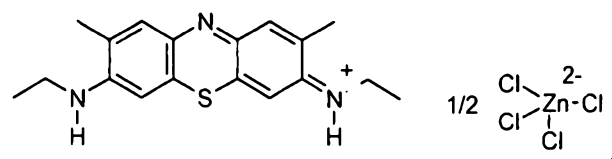
為主要成份之混合物(在 2010 得自 Chemos GmbH, Germany, Article No. 1308)溶解在 20 毫升甲醇與 30 毫升水之混合物中。從 3.10 克 4-(第二-十二烷基)苯磺酸 90%純度(在 2010 得自 Fluka, Article No. 44198)經由在 50 毫升水中用 1M 氫氧化鈉水溶液中中和而製備 2.98 克 4-(第二-十二烷基)苯磺酸鈉之溶液。在有效攪拌下將此溶液逐滴添加至在室溫的染料溶液歷經 30 分鐘。在 30 分鐘期間，逐滴加入 100 毫升水。將紅色懸浮液在室溫攪拌 5 小時，吸氣過濾，用 200 毫升水逐份清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥後得到 5.99 克(91.2%理論值)紅色粉末之混合物，其在一個化學式(染料：主要成份，陰離子：理想化)相當於



λ_{max} 在甲醇中：528 毫微米。
合適的雷射波長：532 毫微米。

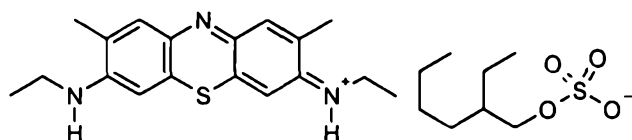
實例 2

將 5.00 克下式的染料



(新亞甲基藍，在 2008 得自 TCI Europe b.v.)溶解在 60 毫升水與 10 毫升冰醋酸之混合物中。將此溶液用 100 毫升水與 20 毫升甲

醇稀釋。將 5.44 克之 2-乙基己基硫酸鈉的 50%溶液(在 2009 得自 Aldrich)用 17 毫升水稀釋。在有效攪拌下將此溶液逐滴添加至在室溫的染料溶液歷經 60 分鐘，得到懸浮液其隨後攪拌 2 小時。其隨後吸氣過濾並用 200 毫升水逐份清洗。在 50°C 及減壓下乾燥後留下 4.85 克(79.4%理論值)下式之藍色粉末

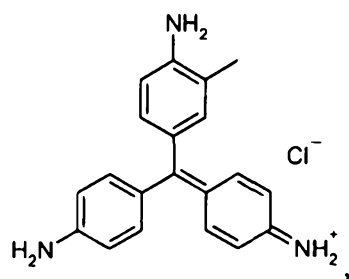


$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：625 毫微米。

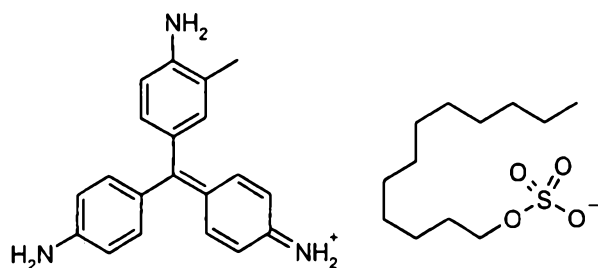
合適的雷射波長：633 毫微米。

實例 3

將 3.00 克下式的染料



(品紅，在 2009 得自 Alfa-Aesar)溶解在 70 毫升甲醇中。將 2.56 克十二烷基硫酸鈉(在 2009 得自 Applichem)溶解在 25 毫升水中。在有效攪拌下將此溶液逐滴添加至在室溫的染料溶液歷經 30 分鐘，得到深紅紫色溶液其在 5 小時期間經由逐步加入總共 40 毫升水而沈澱。將沈澱物吸氣過濾，用 1:1 水/甲醇清洗且最後用 150 毫升水清洗並在 50°C 及減壓下乾燥後得到 3.38 克(67.0%理論值)下式之紫色粉末



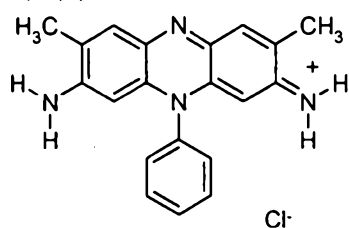
$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：551 毫微米。

合適的雷射波長：532 毫微米。

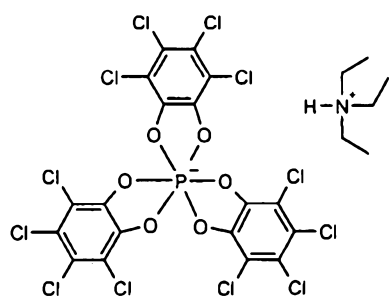
實例 4

將 2.00 克 Safranin O (供應來源見實例 1)其相當於下式的

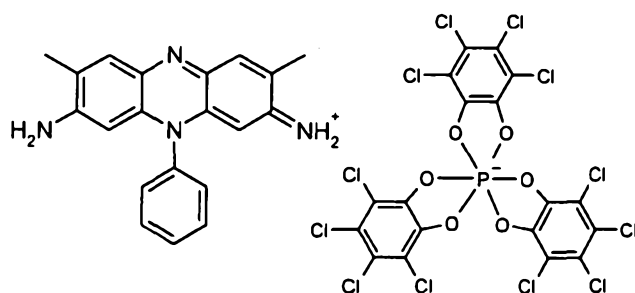
染料



為主要成份之混合物溶解在 60 毫升在 50℃ 的乙腈中。將 4.96 克下式之三乙銨鹽



根據 J. Org. Chem. 2004, 69, 8521-8524 製備，溶解在 30 毫升在 50℃ 的乙腈中。在有效攪拌下將此溶液逐滴添加至在 50℃ 的染料溶液歷經 10 分鐘。使混合物冷卻至室溫並用 150 毫升水沈澱。將紅色懸浮液吸氣過濾，用 150 毫升水逐份清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥後留下 5.34 克(86.3%理論值)下式之紅色粉末

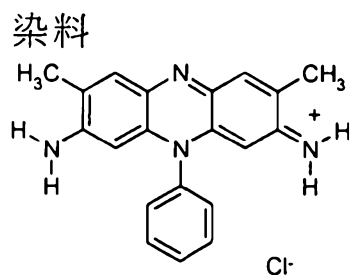


$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：528 毫微米。

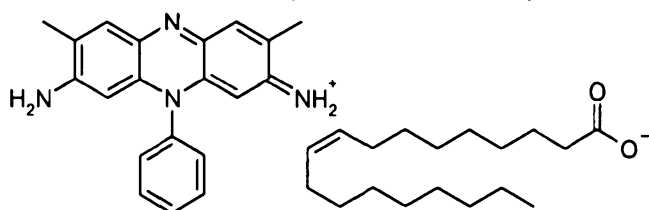
合適的雷射波長：532 毫微米。

實例 5

將 2.00 克 Safranin O (供應來源見實例 1)其相當於下式的



為主要成份之混合物部份溶解在 20 毫升水中。將 1.74 克油酸鈉(在 1982 得自 Riedel-de-Haen)溶解在 30 毫升水中。將此溶液添加至染料之部份溶液中隨後並在室溫攪拌 24 小時。形成樹脂狀紅色產物，並將水層丟棄。將此樹脂與 30 毫升新鮮的水攪拌 24 小時。再次進行傾析。將紅色樹脂在 50℃ 及減壓下乾燥且最後與 30 毫升第三丁基甲基醚攪拌。將形成的懸浮液吸氣過濾，用 5 毫升第三丁基甲基醚清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥後留下 2.72 克(79.9%理論值)下式之紅色粉末

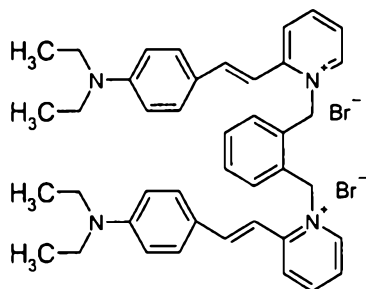


$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：528 毫微米。

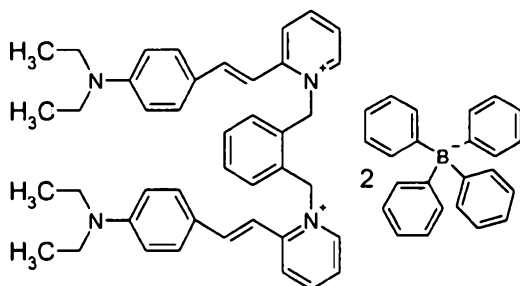
合適的雷射波長：532 毫微米。

實例 6

將 2.00 克下式的染料



經由在沸騰加熱下攪拌而溶解在 45 毫升甲醇中。加入 1.78 克四苯基硼酸鈉(在 2010 得自 ABCR)。使所得的懸浮液沸騰 15 分鐘，冷卻，吸氣過濾，用 20 毫升甲醇及 100 毫升水清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥。純化時，將粗染料在室溫溶解在最少量所需的 N-乙基吡咯酮中，用甲醇稀釋五次且最後用水沈澱成蒼白色母液。將沈澱物吸氣過濾，用 50 毫升甲醇逐份清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥後得到 2.45 克(75.5%理論值)下式之紅色稍微綠虹彩色粉末



$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：486 毫微米。

合適的雷射波長：473 微米。

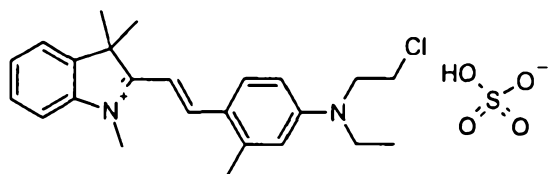
起始的染料是以類似於現存的方法製備如下：

將 5.78 克 2-甲基吡啶及 8.20 克 α,α' -二溴-鄰-二甲苯在 60 毫升 γ -丁內酯中在 80℃ 攪拌 2 小時。使混合物冷卻並吸氣

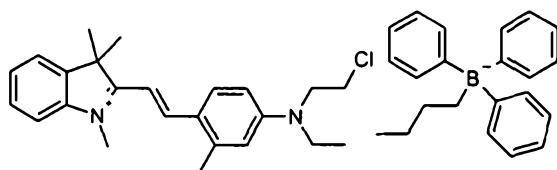
過濾且將濾紙殘留物乾燥。將 12.0 克此物質放在 27 毫升冰醋酸與 27 毫升嗎福啉之混合物中並逐步與 9.45 克 4-二乙胺基苯甲醛混合後在 80℃ 攪拌 2 小時。冷卻後，將混合物放入水中並將產物分離及乾燥。

實例 7

將 2.00 克下式的染料



(C. I. Basic Violet 7)溶解在 30 毫升乙醇中。在無光下，在室溫及攪拌下逐滴加入 6.39 克三苯基硼酸丁酯鋰之 20%水溶液(在 2009 得自 Hokko Chemical Ind., Japan)。將濃稠的紅色懸浮液攪拌 4 小時，吸氣過濾，用 15 毫升乙醇及 100 毫升水逐份清洗並在無光下在 50℃ 及減壓下乾燥後得到 2.78 克(97.7%理論值)下式之紫色粉末

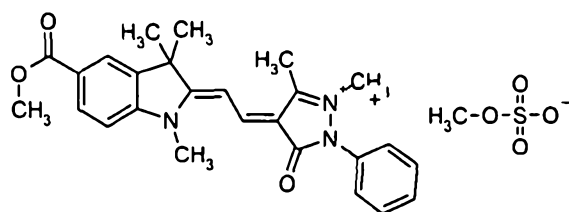


$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：549 毫微米。

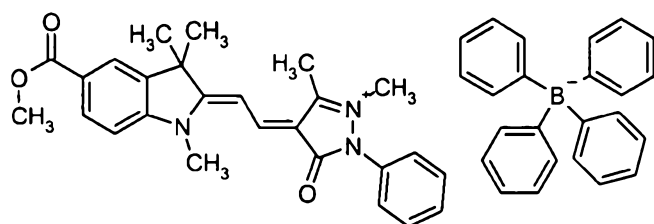
合適的雷射波長：532 毫微米。

實例 8

將 3.00 克下式的染料



根據德國專利 1 158 646 之揭示製備，部份溶解在 50 毫升甲醇中。將 1.90 克四苯基硼酸鈉(在 2010 得自 ABCR)溶解在 15 毫升甲醇中。在攪拌下將此溶液添加至在室溫的染料懸浮液中歷時 30 分鐘。在過程中，紅色懸浮液轉變成橙色懸浮液。攪拌 2 小時後，將其吸氣過濾，用 10 毫升甲醇及 100 毫升水逐份清洗並在 50°C 及減壓下乾燥後得到 2.00 克(28.2%理論值)下式之紅橙色粉末

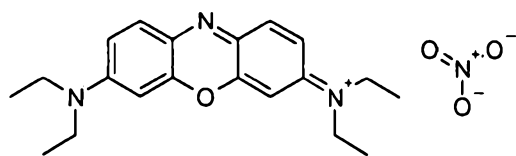


$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：467 毫微米。

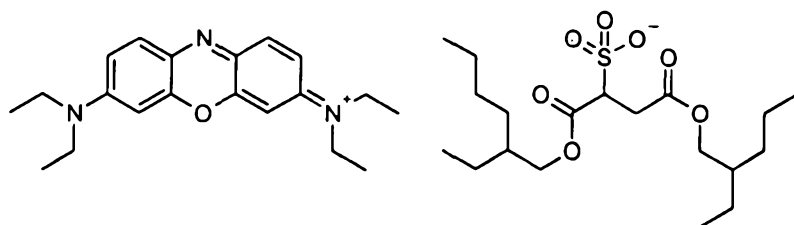
合適的雷射波長：473 毫微米。

實例 9

將 15.0 克雙(2-乙基己基)磺基琥珀酸鈉(在 2010 得自 Aldrich)溶解在 350 毫升在 50°C 的水中。加入 24.5 克下式的染料



(Basic Blue 3)以 53 重量%物質，及 220 毫升醋酸丁酯並在 50 °C 攪拌 4 小時。將水層分離並將有機層與 50 毫升新鮮的水在 50°C 攪拌 3 次。最後，每次將水層分離，最後一次在室溫。將深藍色有機層用無水硫酸鎂乾燥，過濾並經由在 150 毫巴共沸蒸餾而去除殘留的水。將無水醋酸丁酯添加至最後所得的 250 克深藍色溶液中其為 9.68 重量%下式之染料



(96.4%理論值)。

水含量(KF)：0.1%

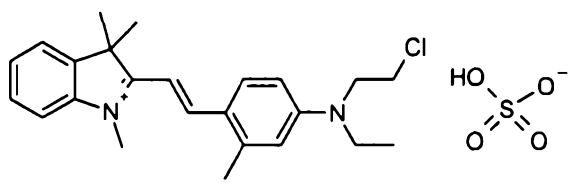
$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：643 毫微米。

合適的雷射波長：633 毫微米。

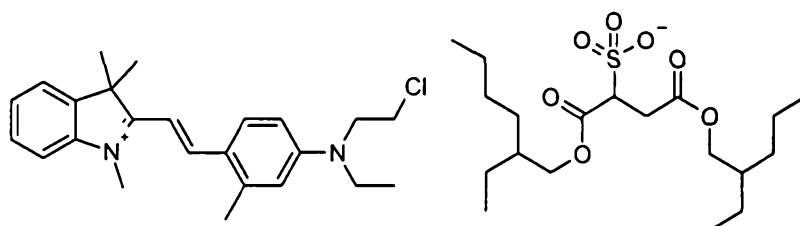
溶液蒸發後得到 24.2 克深藍色玻璃其逐漸結晶成金黃色光澤的菱形物。其可隨後用於製備例如 20 重量%在丁酮或 7:3 醋酸乙酯/丁酮中的溶液。

實例 10

將 3.71 克無水雙(2-乙基己基)磺基琥珀酸鈉(在 2010 得自 Aldrich)溶解在 50 毫升無水醋酸乙酯中。加入 4.00 克下式的無水染料



(Basic Violet 7)。將深紅色混合物在室溫攪拌 3 小時並經由凹槽濾紙過濾後得到 49.3 克紅寶石色溶液其為 13.5 重量%下式之染料



(99.2%理論值)。

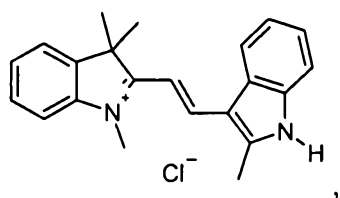
水含量(KF)：0.08%

$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：549 毫微米。

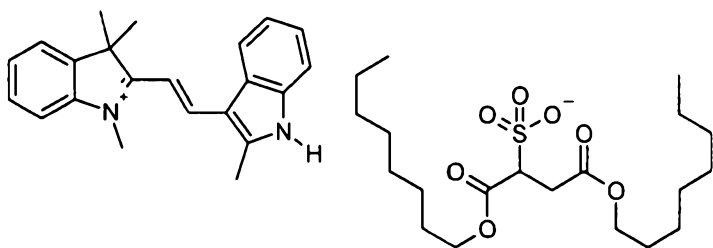
合適的雷射波長：532 毫微米。

實例 11

將 2.78 克根據 Phys. Chem. Chem. Phys. **1999**, *1*, 4395 之揭示製備之二正辛基磺基琥珀酸鈉溶解在 20 毫升醋酸乙酯中。加入 2.20 克下式的染料



(Basic Blue 21)。將深橙色混合物在 45℃ 攪拌 8 小時，冷卻至室溫並經由凹槽濾紙過濾後得到深橙色溶液，其最初經由在大氣壓力下共沸蒸餾而移除殘留的水且隨後經由加入無水醋酸乙酯停整治 23.0 克重量。此溶液為 20.0 重量%下式之染料



(99.5%理論值)。

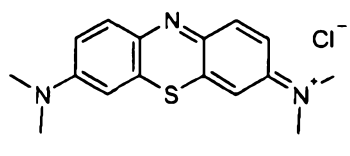
水含量(KF)：0.04%

$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：492 毫微米。

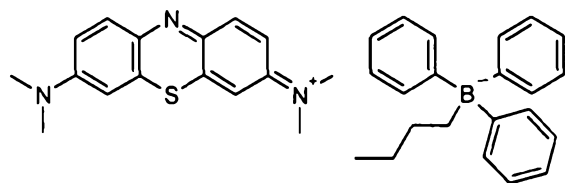
合適的雷射波長：473 毫微米。

實例 12

將 3.33 克下式的染料



(亞甲基藍，在 2010 得自 Applichem，90%純度)溶解在 72 毫升水與 9 毫升甲醇之混合物中並過濾以去除少量不溶物。在無光下，在攪拌下逐滴加入 14.36 克正丁基三苯基硼酸鈉之 20 重量%水溶液(在 2009 得自 Hokko Chemical Ind., Japan)。攪拌 1 小時後，在無光下吸氣過濾，用 50 毫升水清洗並在 50℃ 及減壓下乾燥後得到 4.73 克(86.4%理論值)下式之藍色粉末

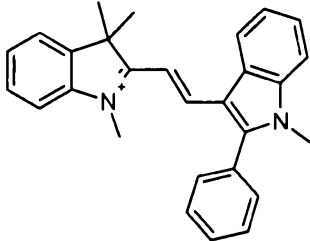
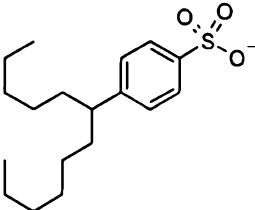
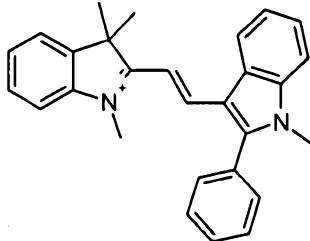
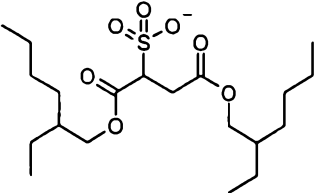
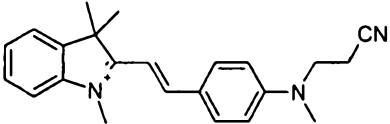
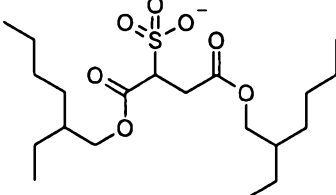
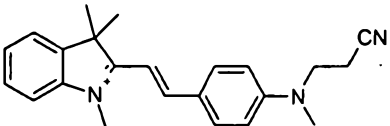
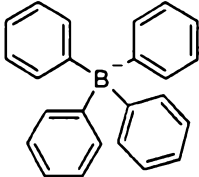
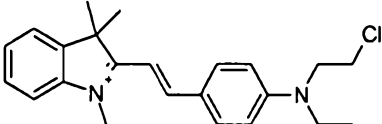
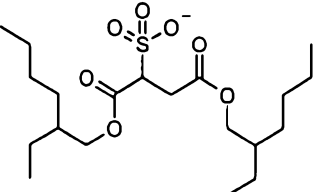
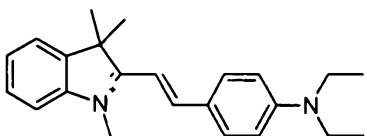
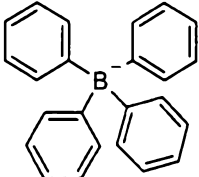


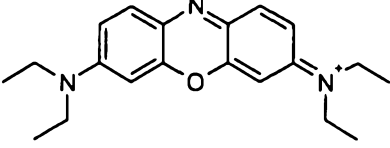
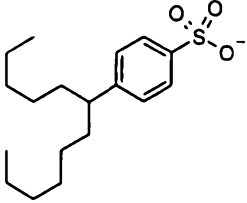
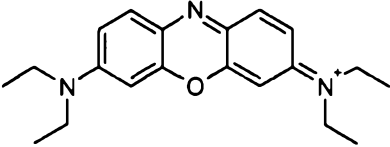
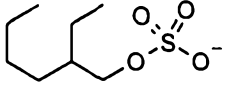
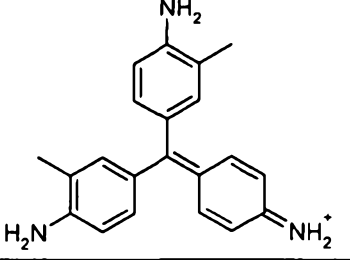
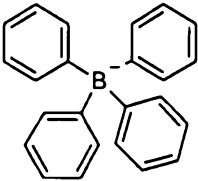
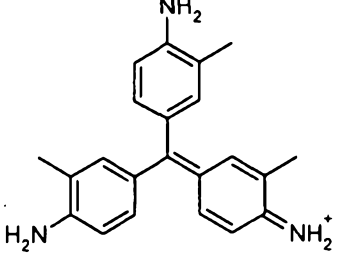
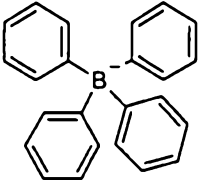
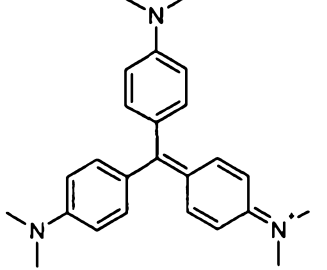
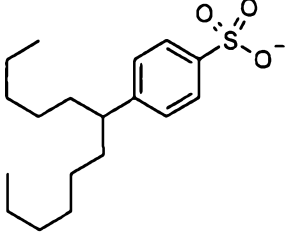
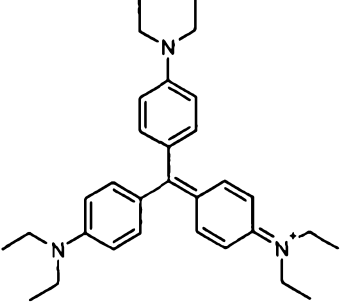
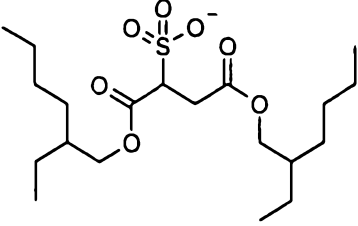
$\lambda_{\max}$ 在甲醇中：653 毫微米，612 (sh)毫微米。

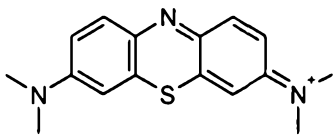
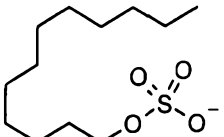
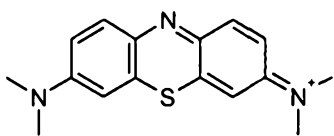
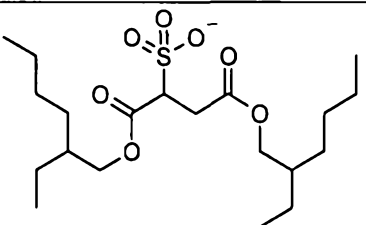
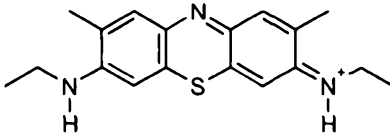
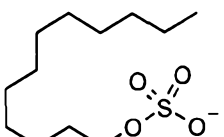
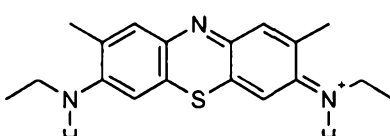
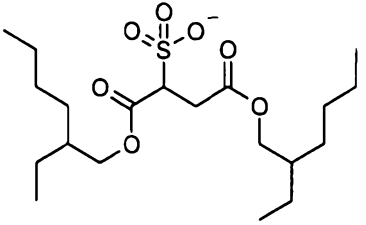
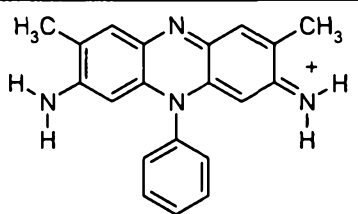
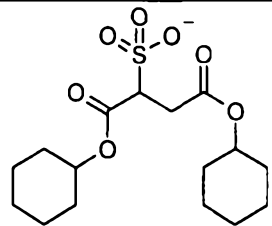
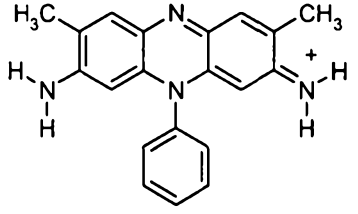
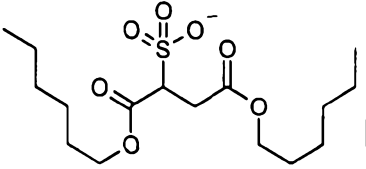
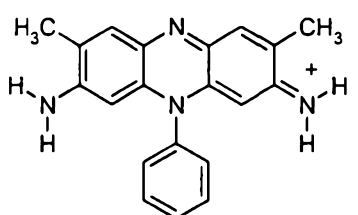
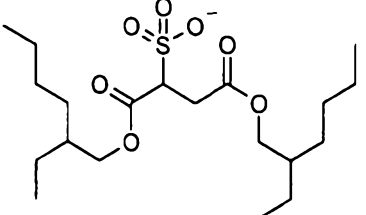
合適的雷射波長：633 毫微米。

在下面表 2 之染料是在類似的方法中獲得。

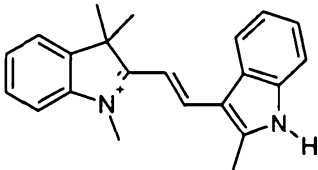
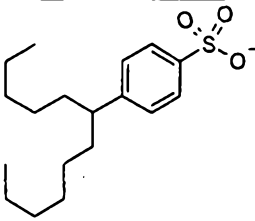
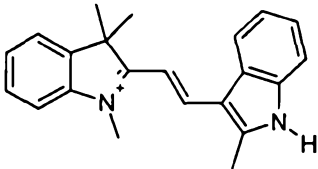
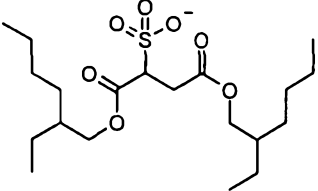
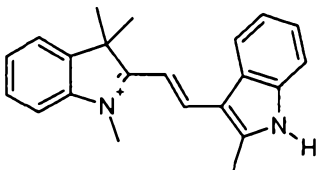
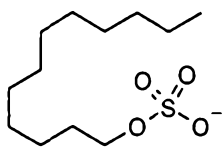
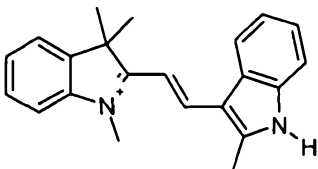
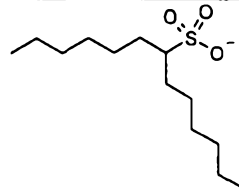
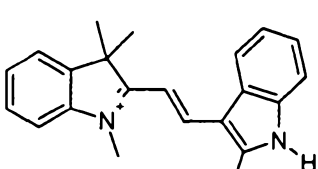
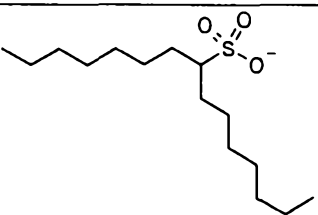
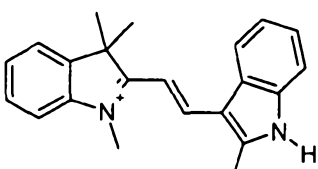
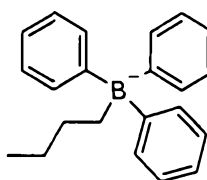
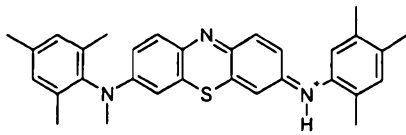
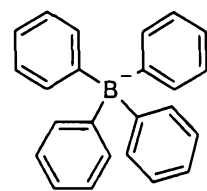
表 2：本發明之染料

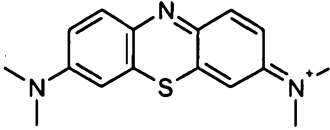
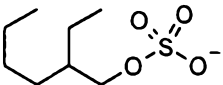
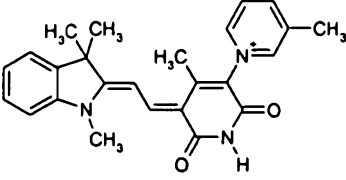
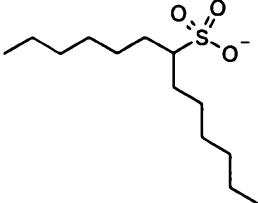
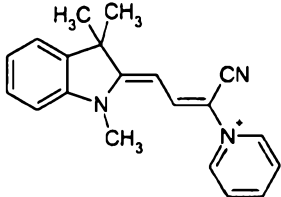
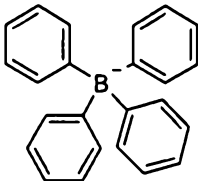
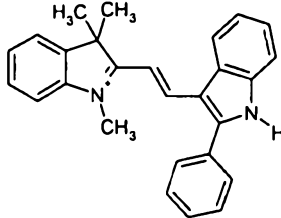
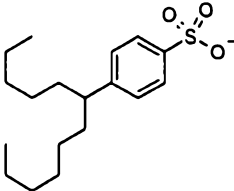
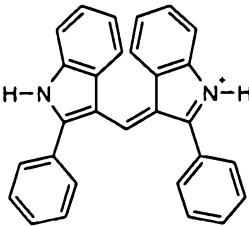
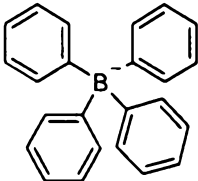
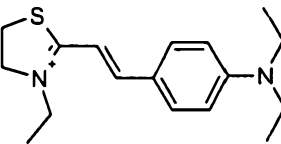
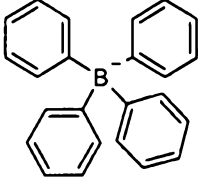
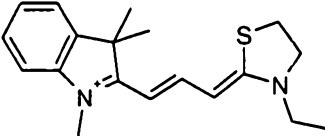
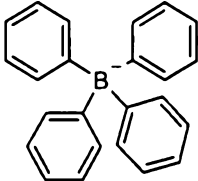
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
13		 異構物混合物	473 532
14			473 532
15			532
16			532
17			532
18			532

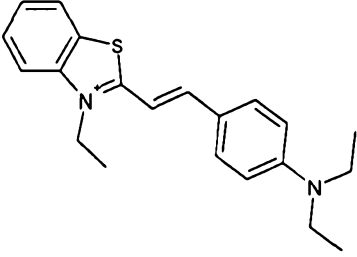
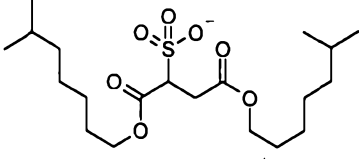
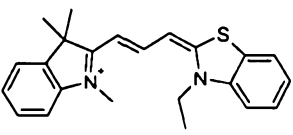
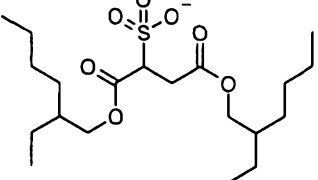
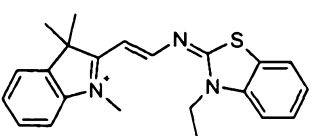
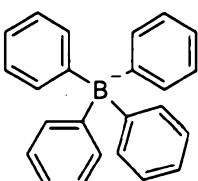
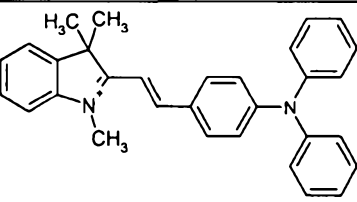
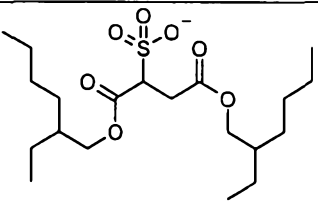
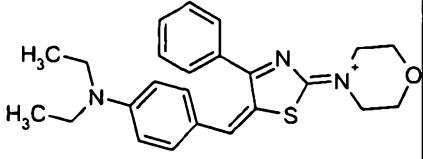
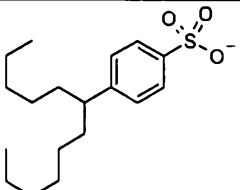
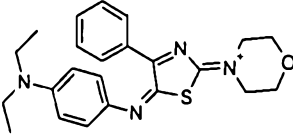
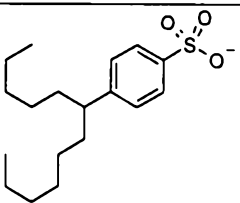
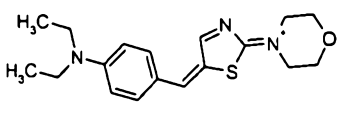
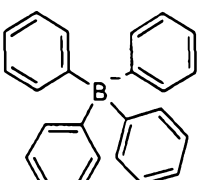
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
19		 異構物混合物	633
20			633
21			532
22			532
23		 異構物混合物	532
24			532

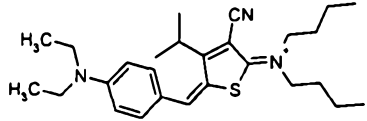
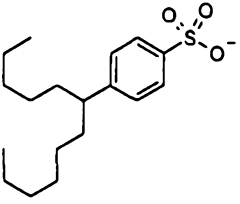
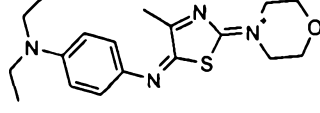
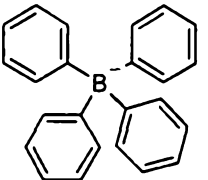
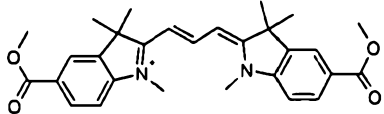
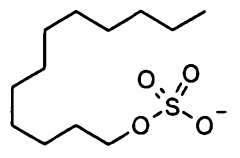
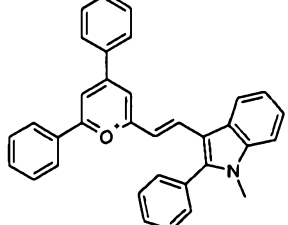
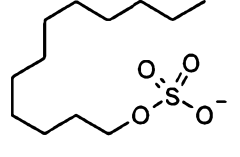
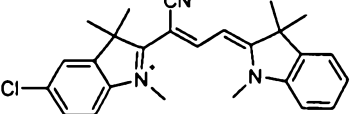
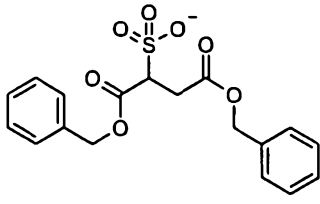
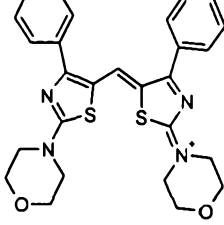
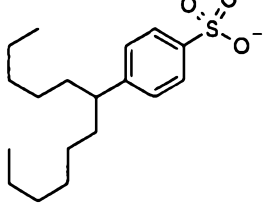
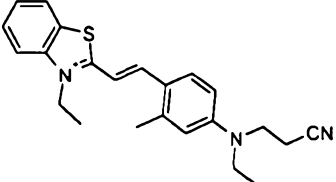
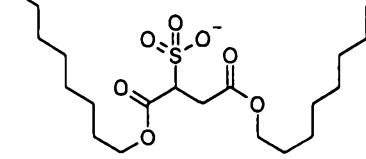
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
25			633
26			633
27			633
28			633
29			532
30			532
31			532

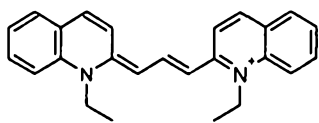
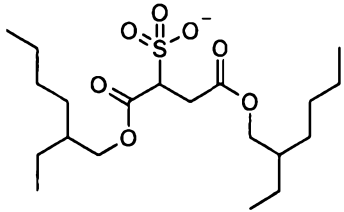
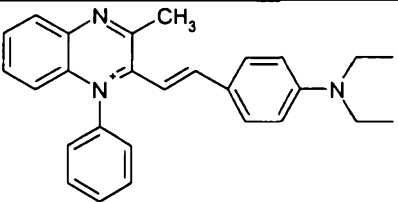
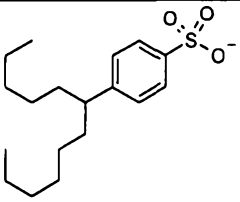
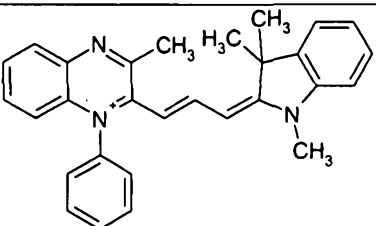
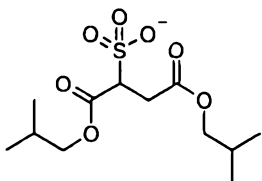
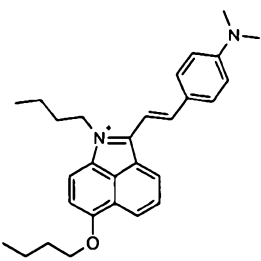
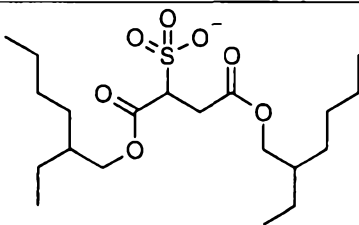
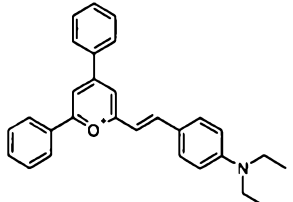
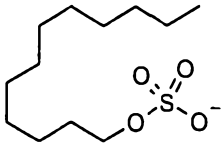
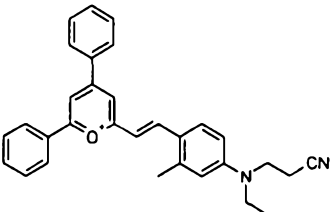
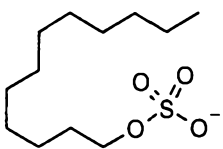
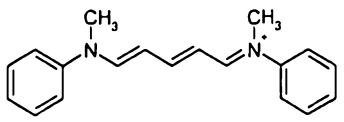
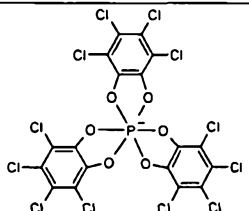
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
32			532
33			532
34			532
35			532
36			532
37			532
38			532

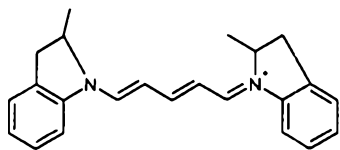
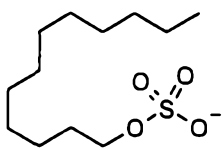
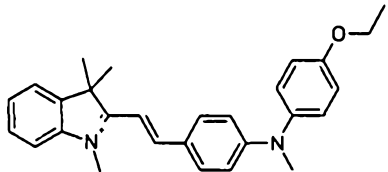
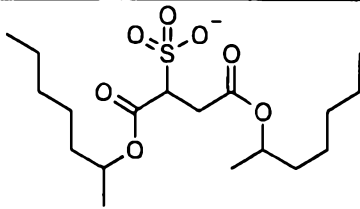
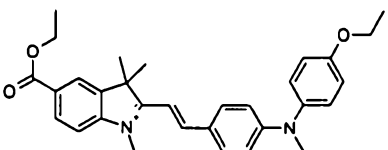
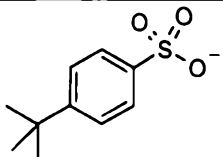
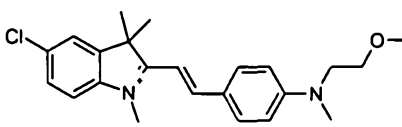
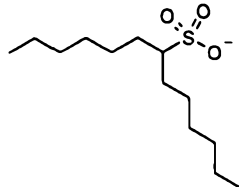
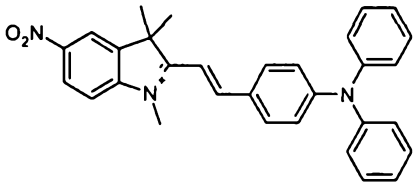
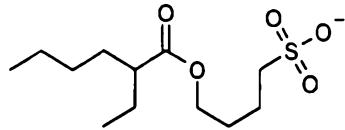
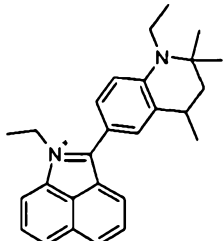
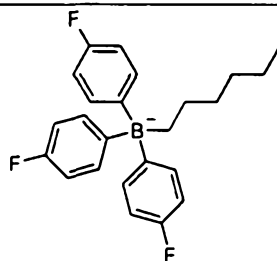
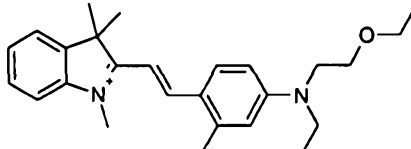
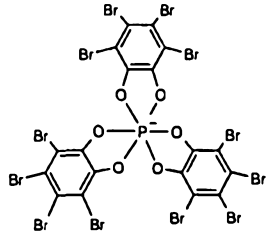
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
39		 異構物混合物	473
40			473
41			473
42		 異構物混合物	473
43		 異構物混合物	473
44			473
45			633

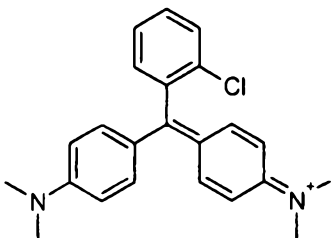
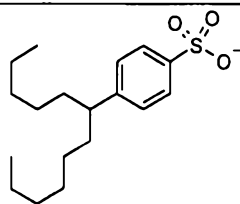
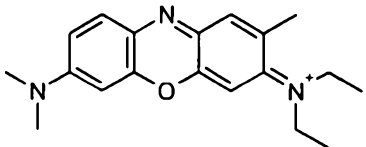
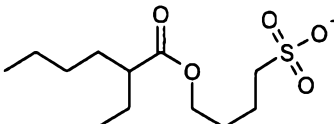
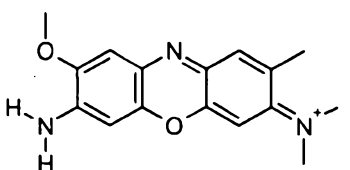
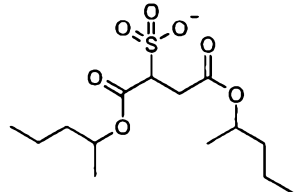
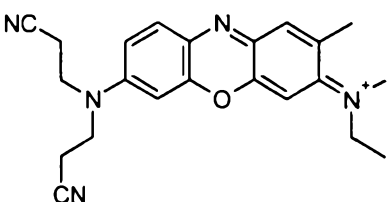
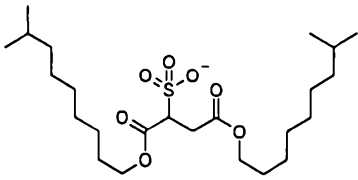
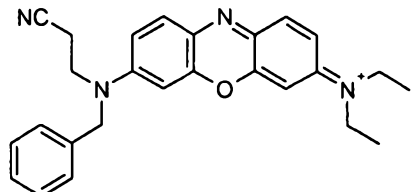
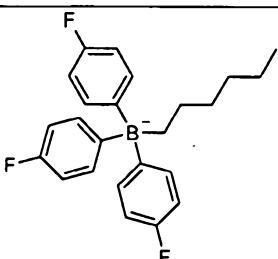
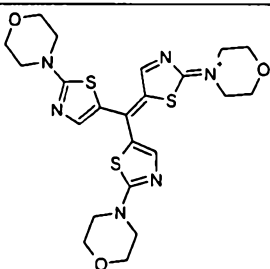
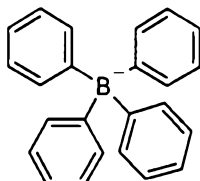
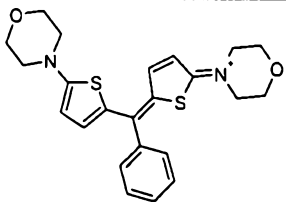
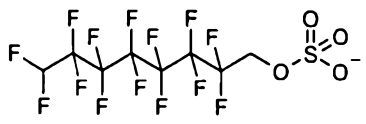
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
46			633
47		 異構物混合物	473
48			473
49		 異構物混合物	473
50			473
51			473
52			473

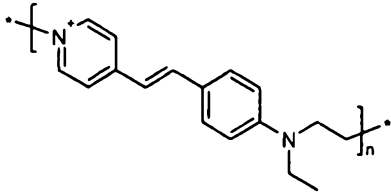
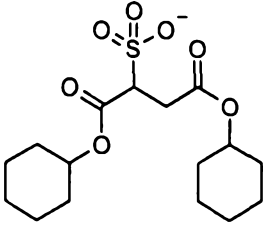
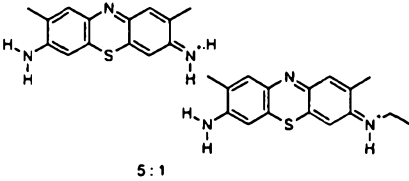
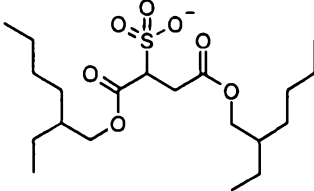
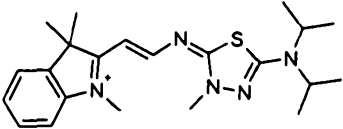
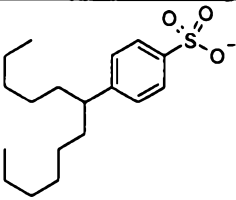
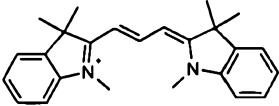
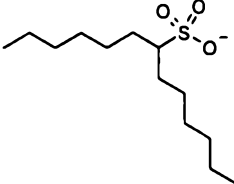
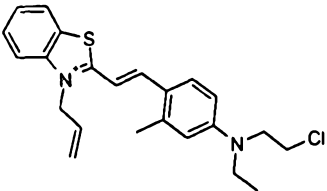
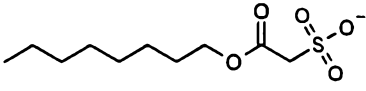
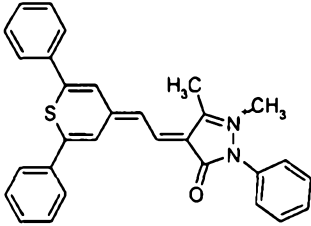
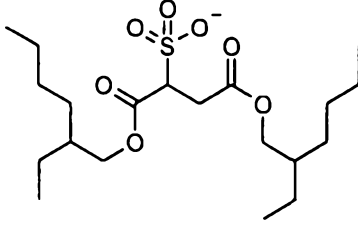
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
53			532
54			532
55			532
56			532
57		 異構物混合物	532
58		 異構物混合物	633
59			532

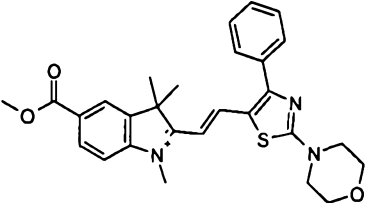
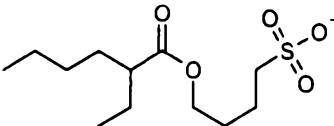
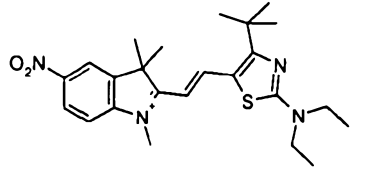
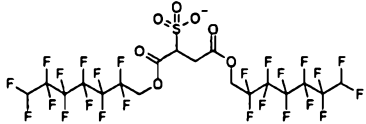
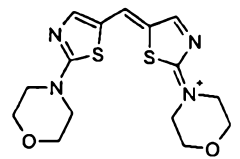
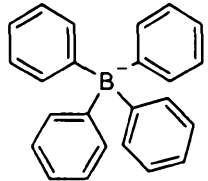
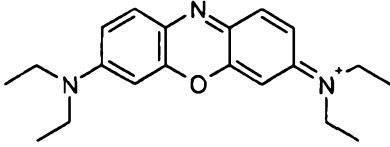
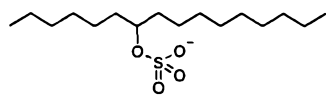
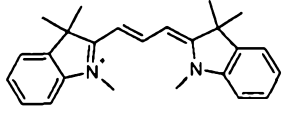
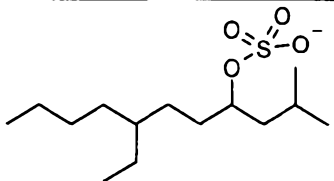
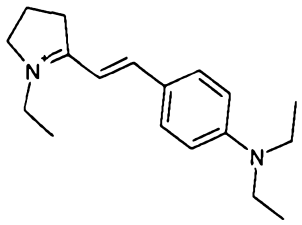
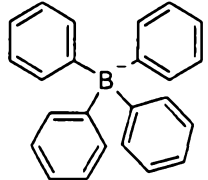
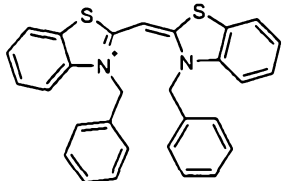
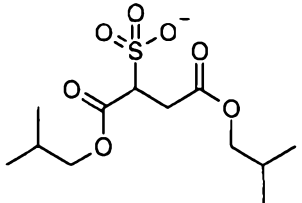
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
60		 異構物混合物	532
61			633
62			532
63			532
64			532
65		 異構物混合物	532
66			532

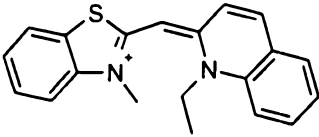
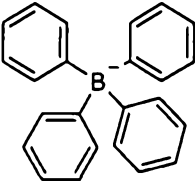
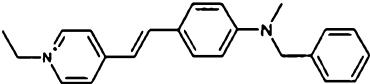
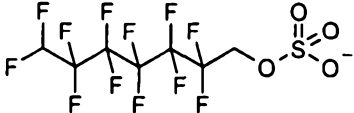
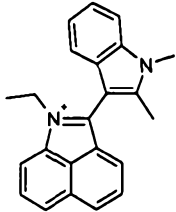
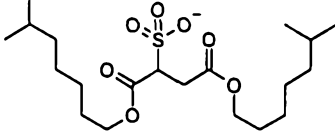
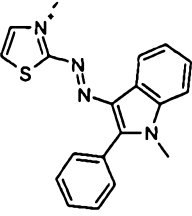
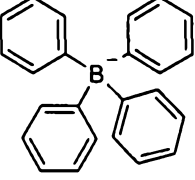
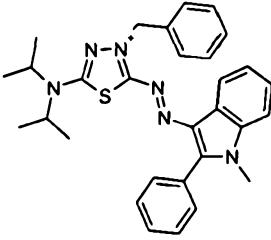
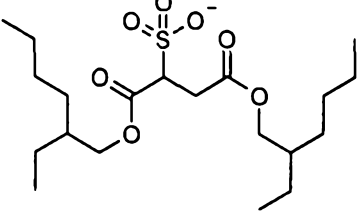
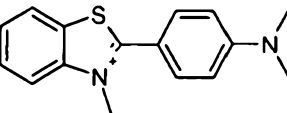
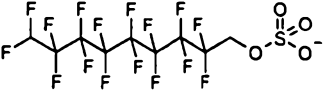
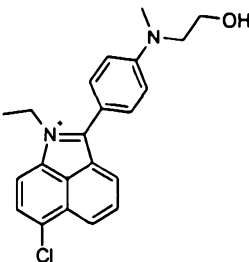
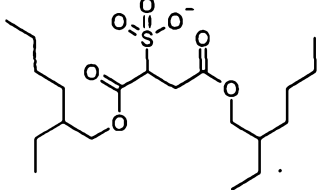
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
67			633
68		 異構物混合物	633
69			633
70			633
71			633
72			633
73			473

實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
74			473
75			532
76			532
77		 異構物混合物	532
78			532
79			532
80			532

實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
81		 異構物混合物	633
82			633
83			633
84			633
85			633
86			633
87			633

實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
88			473
89	 5:1		633
90		 異構物混合物	532
91		 異構物混合物	532
92			532
93			532

實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
94			532
95			532
96			532
97			633
98			532
99			473
100			473

實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
101			473
102			473
103			532
104			523
105			532
106			473
107			532

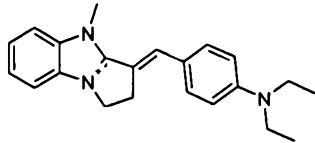
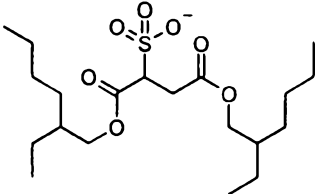
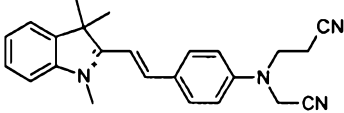
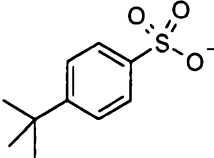
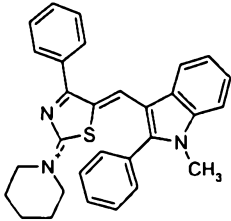
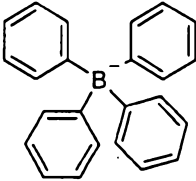
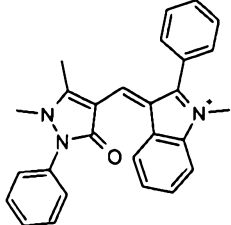
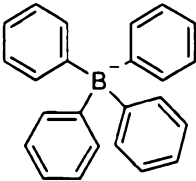
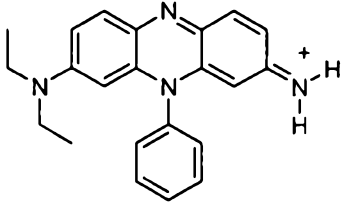
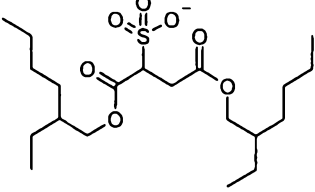
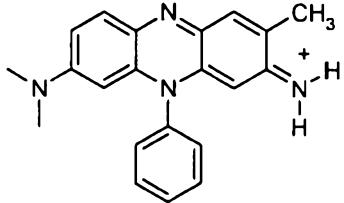
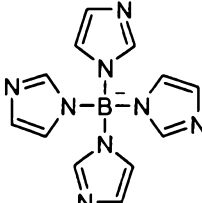
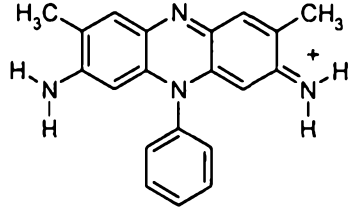
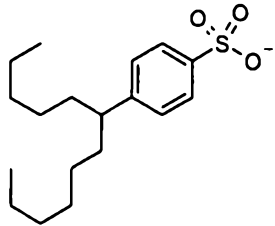
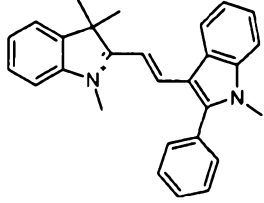
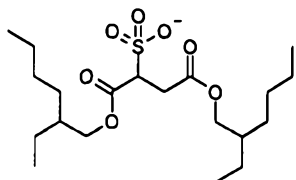
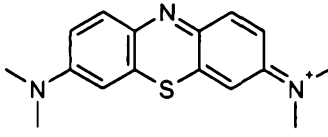
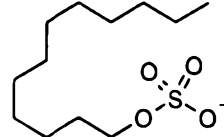
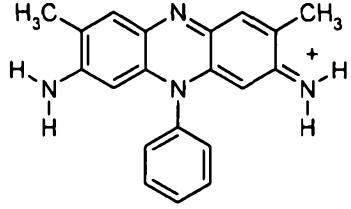
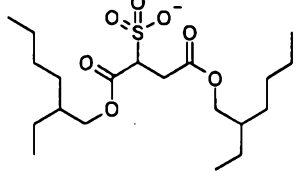
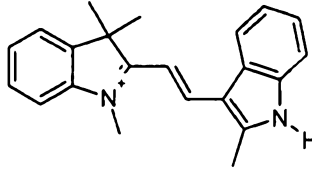
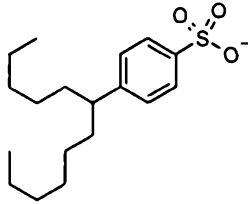
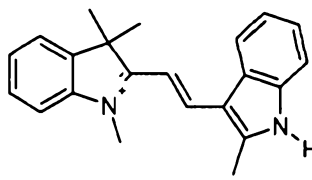
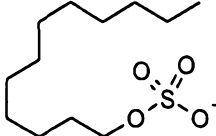
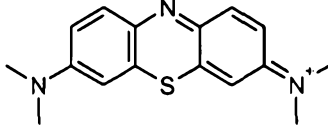
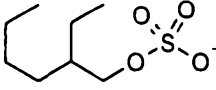
實例	F^+	An^-	合適的雷射波長(毫微米)
108			473
109			473
110			473
111			473
112			532
113			532

表 3 總結選擇的實例所觀察之吸水性 W。



表 3：選擇的實例之吸水性

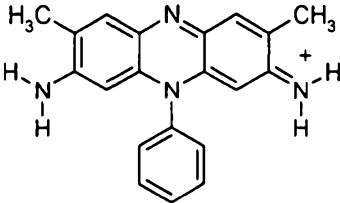
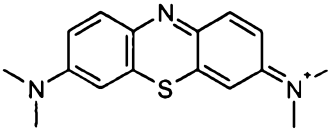
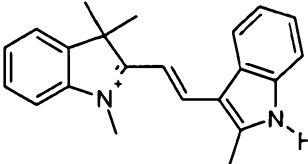
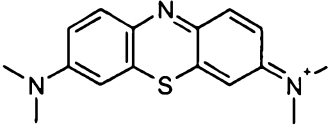
實例	F ⁺	An ⁻	W [%]
1		 異構物混合物	2.7
14			0.03
25			0.1
30			1.9
39		 異構物混合物	1.6
41			0.49
46			2.3

比較實例 V 1-2 是商業化染料 Safranin O/T 及亞甲基藍。

比較實例 V 3 是 Basic Orange 21，經由從 H. Berneth in Ullmann's

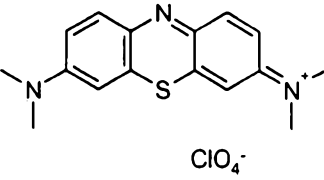
Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008 之方法製備。V-4 是根據下述得自亞甲基藍及過氯酸鋰。表 4 總結比較實例 V 1-4 所觀察之吸水性 W。

表 4：選擇的比較實例之吸水性

比較實例	F ⁺	An ⁻	W [%]
V-1		Cl ⁻	14.8
V-2		Cl ⁻	20.9
V-3		Cl ⁻	9.5
V-4		ClO ₄ ⁻	6.2

製備比較實例 V4

將 5.55 克亞甲基藍水合物(90%純度，在 2010 得自 Fluka)部份溶解在 90 毫升水中。在此部份溶液中，在有效攪拌及室溫下逐滴加入 1.66 克過氯酸鋰(在 2009 得自 Acros)在 15 毫升水中的溶液歷經 1 小時。隨後將其攪拌 3 小時，吸氣過濾並用 2x25 毫升水清洗。在 50℃ 及減壓下乾燥後留下 5.97 克(99.5% 理論值)下式之藍色粉末



成份製備

製備多元醇 1：

在 1 升燒瓶內，先加入 0.18 克辛酸錫、374.8 克 70-己內酯及 374.8 克二官能性聚四氫呋喃聚醚多元醇(當量重量 500 克/莫耳之 OH)並加熱至 120°C 且保持在此溫度直到固體含量(非揮發性成份之比例)是 99.5 重量%或更高。隨後使其冷卻而得到產物之蠟狀固體。

製備丙烯酸酯 1 (亞硫醯基參(氧基-4,1-亞苯基亞胺基羰基氧基乙-2,1-二基)三丙烯酸磷)：

在 500 毫升圓底燒瓶內，先加入 0.1 克 2,6-二第三丁基-4-甲基酚、0.05 克二月桂酸二丁基錫(Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)及 213.07 克參(對異氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯在醋酸乙酯中的 27%溶液(Desmodur® RFE, product from Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)並加熱至 60°C。隨後，逐滴加入 42.37 克丙烯酸 2-羥基乙酯並將混合物保持在 60°C 直到異氰酸酯含量降低於 0.1%。隨後冷卻並在減壓下完全移除醋酸乙酯而得到產物之部份結晶的固體。

製備丙烯酸酯 2 2-([3-(甲基硫烷基)苯基]胺基甲醯基}氧基)乙基 丙-2-烯酸酯)：

在 100 毫升圓底燒瓶內，先加入 0.02 克 2,6-二第三丁基-4-甲基酚、0.01 克 Desmorapid® Z、11.7 克異氰酸 3-(甲硫基)苯酯並加熱至 60°C。隨後，逐滴加入 8.2 克丙烯酸 2-羥基乙酯並將混合物保持在 60°C 直到異氰酸酯含量降低於 0.1%。隨後冷卻並得到蒼白黃色的液體。

製備添加劑 1：(雙(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基) 2,2,4-參甲基己-1,6-二基 雙胺基甲酸酯)

在圓底燒瓶內，先加入 0.02 克 Desmorapid Z 及 3.6 克 1,6-二異氰酸 2,4,4-三甲基己酯並加熱至 70°C。其隨後逐滴加入 11.39 克 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚-1-醇並將混合物再保持在 70°C 直到異氰酸酯含量降低於 0.1%。隨後冷卻並得到無色的油。

製備調配物以測定模數建立及高原模數 G_0

實例調配物 1

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.465 克多元醇 1 及 0.026 克從實例 25 之染料在 0.512 克 N-乙基吡咯酮中的溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.667 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液，再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

比較調配物 1

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.471 克多元醇 1 及 0.015 克從比較實例 V-2 之染料在 0.512 克 N-乙基吡咯酮中的溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.668 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在

Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液，再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

實例調配物 2

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.465 克多元醇 1 及 0.026 克從實例 41 之染料在 0.512 克 N-乙基吡咯酮中的溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.667 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液，再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

比較調配物 2

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.471 克多元醇 1 及 0.015 克從比較實例 V-3 之染料在 0.512 克 N-乙基吡咯酮中的溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.668 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液，

再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

實例調配物 3

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.465 克多元醇 1、0.512 克 N-乙基吡咯酮及 0.125 克從實例 30 之染料在醋酸丁酯及 2-丁酮(80 重量%醋酸丁酯, 20 重量%2-丁酮)中的 20.7(重量%)溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.667 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒, Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液, 再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

比較調配物 3

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.471 克多元醇 1 及 0.015 克從比較實例 V-1 之染料在 0.512 克 N-乙基吡咯酮中的溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.668 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒, Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液, 再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

實例調配物 4

將 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1 與 3.465 克多元醇 1 及 0.125 克從實例 30 之染料在醋酸丁酯及 2-丁酮(80 重量%醋酸丁酯，20 重量%2-丁酮)中的 20.7(重量%)溶液在 Speedmixer 中混合 5 分鐘而得到均勻的溶液。上述多元醇溶液隨後與 0.667 克 Desmodur[®]N 3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之產物)在 Speedmixer 中混合數分鐘。其隨後加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業化產品)在 N-乙基吡咯酮中的 10 重量%溶液，再度經由在 Speedmixer 中混合 1 分鐘。將所得的液體加入振盪流變儀之板-板測量系統中。

高原模數 G_0 及模數建立

根據揭示所得的調配物隨後在上述的方法中測試其流變性質。得到下列高原模數 G_0 之測量值：

表 5：選擇的實例之高原模數 G_0

調配物	高原模數 G_0 (Pa)	溫度(°C)
實例調配物 1	430 000	80
比較調配物 1	400 000	80
實例調配物 2	357 000	80
比較調配物 2	336 000	80
實例調配物 3	372 000	80
比較調配物 3	303 000	80
實例調配物 4	480 000	80

在表 5 中提到的實例調配物證明其高原模數一直都是大於對應的比較調配物。因此，根據本發明選擇的染料比高吸水性

染料提供較佳的聚合物基質交聯。基質聚合物之不完全的交聯，對於在其中錄製之全像安定性有負面效應。

圖 4 顯示實例調配物 1 與比較調配物 1 之間在固化時間的模數建立之比較。圖 5 顯示實例調配物 2 與比較調配物 2 之間在固化時間的模數建立之比較。圖 6 顯示實例調配物 3 與比較調配物 3 及實例調配物 4 之間在固化時間的模數建立之比較。與對應的比較調配物比較，實例調配物通常展現明顯較快的模數建立，也就是經固定的固化時間後到達較高的儲存模數 G' 。此點例如有利於用光聚合物調配物更有效地塗佈基板箔用於生產全像膜，因為本發明之光聚合物調配物使其有較短的固化時間達到黏合阻力(也就是該光聚合物調配物在達成黏合阻力上是如此機械安定，塗佈的媒體可以進一步加工，通常在連續卷對卷製程中結束)。本發明之光聚合物調配物也使其可以用 N-乙基吡咯酮分散，因而提供進一步增加高原模數及其隨著固化時間上升，可由實例調配物 4 證明。

生產媒體以測定全像性質

實例媒體 1

將 3.38 克多元醇成份 1 與 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1、0.10 克 CGI 909 (從 BASF SE, Basle, Switzerland 之產品)、0.017 克從實例 25 之染料及 0.35 克 N-乙基吡咯酮在 60°C 混合而得到透明的溶液。然後將溶液冷卻至 30 °C，加入 0.65 克 Desmodur® N3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之商業化產品，二異氰酸己酯為主的聚異氰酸酯，亞胺基嗎二吡二酮比例至少 30%，NCO 含量：23.5%)之後重新混合。最後，加入 0.01 克

Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品)並再度短暫混合。將所得的液體施加至玻璃板且上面用第二個玻璃板覆蓋。將此樣本在室溫放置 12 小時使其固化。

實例媒體 2

將 3.38 克多元醇成份 1 與 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1、0.10 克 CGI 909 (從 BASF SE, Basle, Switzerland 之產品)在醋酸乙酯中的 30 重量%溶液與 0.103 克從實例 9 之 9.68 重量%染料溶液之混合物在 60°C 混合而得到透明的溶液。然後將溶液冷卻至 30°C，加入 0.65 克 Desmodur® N3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之商業化產品，二異氰酸己酯為主的聚異氰酸酯，亞胺基嘔二吡二酮比例至少 30%，NCO 含量：23.5%)之後重新混合。最後，加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品)並再度短暫混合。將所得的液體施加至玻璃板且上面用第二個玻璃板覆蓋。將此樣本在室溫放置 12 小時使其固化。

實例媒體 3

除了使用 0.01 克從實例 13 之染料代替 0.017 克從實例 25 之染料之外，重複實例媒體 1。

實例媒體 4

除了使用 0.01 克從實例 31 之染料代替 0.017 克從實例 25 之染料之外，重複實例媒體 1。

比較媒體 1

將 3.38 克多元醇成份 1 與 2.00 克丙烯酸酯 1、2.00 克丙烯酸酯 2、1.50 克添加物 1、0.10 克 CGI 909 (從 BASF SE, Basle, Switzerland 之產品)、0.010 克從比較實例 V-2 之染料及 0.35 克 N-乙基吡咯酮在 60°C 混合而得到透明的溶液。然後將溶液冷卻至 30°C，加入 0.65 克 Desmodur® N3900 (從 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany 之商業化產品，二異氰酸己酯為主的聚異氰酸酯，亞胺基噁二吡二酮比例至少 30%，NCO 含量：23.5%)之後重新混合。最後，加入 0.01 克 Fomrez UL 28 (聚胺基甲酸酯化觸媒，Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA 之商業產品)並再度短暫混合。將所得的液體施加至玻璃板且上面用第二個玻璃板覆蓋。將此樣本在室溫放置 12 小時使其固化。

全像測試：

將根據揭示所得的媒體，隨後使用圖 1 之測量排列在上述方法中測量其全像性質。得到在劑量 E [毫焦耳/平方公分]的 Δn_{sat} 之下列測量值：

表 6：選擇的實例之全像評定

染料實例	媒體	波長 [毫微米]	DE	Δn_{sat}	劑量E [毫焦耳/平方公分]
25	1	633	0.98	0.033	9
9	2	633	0.98	0.035	36
13	3	473	0.99	0.036	48
31	4	532	0.98	0.033	8

發現的值證實在光聚合物調配物中使用本發明的染料非常有用於全像媒體，由於高 Δn_{sat} 值，在基質網絡的固化中提供

更快速的模數建立，且使用彼等可達到更高的高原模數 G_0 且因此基質聚合物有更完整的交聯。

而且，本發明之光聚合物調配物在全像媒體中也顯現更高的光敏度。如圖 7 所示，其係達到的 Δn 對曝光劑量 E 作圖，在實例媒體 1 中的全像書寫是低於在比較媒體 1 中的劑量 E 。

類似於實例媒體 1-4 之方法，本發明實例 1-8、10-12、14-24、26-30 及 32-106 之染料也可得到具有相當全像數據之全像媒體。

【符號說明】

D	半導體偵測器
I	可變光圈
S	快門
CL	準直透鏡
PBS	分光鏡
SF	空間濾波器
α_0	參考光束之入射角
β_0	訊號束之入射角

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

發明摘要

※ 申請案號：105114078(由100140460分割)

※ 申請日：100/11/07

※IPC 分類：

C09B 69/06 (2006.01) C09B 23/14 (2006.01)
 C09B 11/00 (2006.01) C09B 55/00 (2006.01)
 C09B 17/00 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
 C09B 19/00 (2006.01) G11B 7/245 (2006.01)
 C09B 21/00 (2006.01) G11B 7/246 (2013.01)
 C09B 23/00 (2006.01)
 C09B 23/04 (2006.01)
 C09B 23/06 (2006.01)
 C09B 23/08 (2006.01)
 C09B 23/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製造具有高度交聯的基質聚合物之全像媒體的光聚合物調配物

PHOTOPOLYMER FORMULATION FOR PRODUCING

HOLOGRAPHIC MEDIA WITH HIGHLY CROSSLINKED

MATRIX POLYMERS

【中文】

本發明係關於一種光聚合物調配物其含有多元醇成份、聚異氰酸酯成份、書寫單體及含有共引發劑及式 F^+An^- 的染料之光引發劑，其中 F^+ 代表陽離子型染料且 An^- 代表陰離子，其中式 F^+An^- 的染料之吸水性是 $\leq 5\%$ 。本發明還關於一種全像媒體，特別是膜的形式，其含有根據本發明之光聚合物調配物，關於此媒體用於記錄全像之用途，以及關於可以在本發明的光聚合物調配物中使用的特定染料。

【英文】

The invention relates to a photopolymer formulation comprising a polyol component, a polyisocyanate component, a writing monomer and a photoinitiator containing a coinitiator and a dye of formula F^+An^- , where F^+ represents a cationic dye and

An^- represents an anion, wherein the dye of formula F^+An^- has a water uptake of $\leq 5\%$. The invention further relates to a holographic medium, particularly in the form of a film, containing a photopolymer formulation according to the invention, to the use of such a medium for recording of holograms, and also to a specific dye usable in the photopolymer formulations according to the invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

An^- represents an anion, wherein the dye of formula F^+An^- has a water uptake of $\leq 5\%$. The invention further relates to a holographic medium, particularly in the form of a film, containing a photopolymer formulation according to the invention, to the use of such a medium for recording of holograms, and also to a specific dye usable in the photopolymer formulations according to the invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

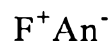
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

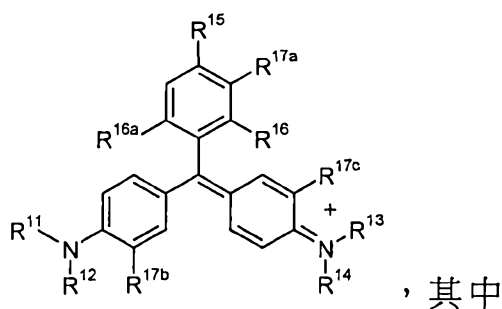
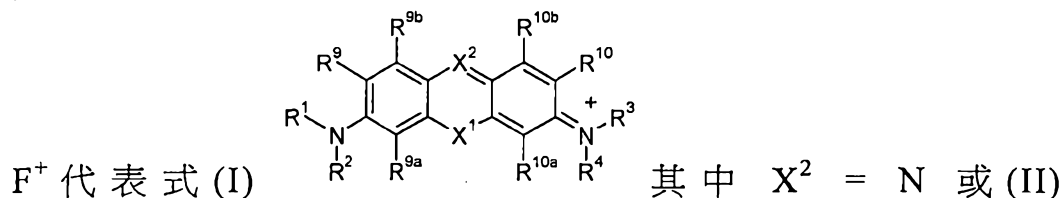
無

申請專利範圍

1. 一種下式之染料，



其中



X^1 代表 O、S、N- R^6 或 $CR^{6a}R^{6b}$ ，

R^6 代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，

R^{6a} 及 R^{6b} 是相同或代表甲基、乙基或結合成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 橋，

R^1 至 R^4 各獨立地代表氫、甲基、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，雖然當 X^1 代表 S，至少一個 R^1 至 R^4 不是代表甲基，或當 X^1 代表 O， NR^1R^2 不是代表二乙胺基，或

NR^1R^2 及 NR^3R^4 各獨立地代表吡咯啉基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，

R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表氫或在各情形中其中一個 R^9 、 R^{9a} 、 R^{9b} 及/或其中一個 R^{10} 、 R^{10a} 及 R^{10b} 代表甲

基，或

R^1 ; R^9 、 R^2 ; R^{9a} 、 R^3 ; R^{10} 及 R^4 ; R^{10a} 各獨立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 橋，

R^{15} 代表氫、氯、甲基、甲氧基或 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ ，

R^{11} 至 R^{14} 、 R^{18} 及 R^{19} 各獨立地代表氫、乙基、丙基、丁基、氯乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基乙基、環戊基、環己基、環己基甲基、苄基、苯基、甲苯基、茴香基或氯苯基，且

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{18} 及 R^{19} 可另外代表甲基，或

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ 及 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ 各獨立地代表吡咯啶基、六氫吡啶基、嗎福啉基或 N-甲基六氫吡啶基，或

R^{12} ; R^{17b} 、 R^{13} ; R^{17c} 及 R^{18} ; R^{17a} 各獨立地形成 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ 橋其中至多三個氫原子可經甲基取代，

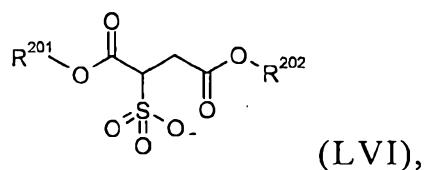
R^{16} 代表氫、氯、甲氧羰基或乙氧羰基，

R^{16a} 代表氫，且

R^{17a} 、 R^{17b} 及 R^{17c} 各獨立地代表氫或甲基，

其特徵是該陰離子 An^- 是選自苯磺酸第二-烷酯、硫酸第二-及支鏈烷酯、硫酸正-烷酯、磺酸第二-烷酯、磺基琥珀酸酯、參兒茶酚磷酸酯、硫酸酯及磺酸酯之群組。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之染料，其中 An^- 代表式 (LVI) 之磺基琥珀酸酯



R^{201} 及 R^{202} 各獨立地代表可以支鏈化之 C_4 -至 C_{16} -烷基、經 4 個以上氟原子取代之 C_2 -至 C_{12} -烷基、 C_5 -至 C_7 -環烷基或 C_7 -至 C_{10} -

芳烷基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之染料，其中該陽離子型染料 F^+ 是選自吡啶、吡啶、硫吡啶、吩吡、吩噻吡、吩噻吡、三(雜)芳基甲烷、二胺基-及三胺基(雜)芳基甲烷、單-、二-及三次甲基花青、半花青、外陽離子型部花青、外陽離子型中性花青、裸次甲基、蔡內醯亞胺及鏈花青染料。