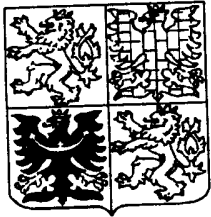


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2148-96

(13) A3

6(51)

C 09 B 47/10

(22) 19.07.96

(32) 21.07.95, 25.08.95

(31) 95/9514994, 95/9517421

(33) GB, GB

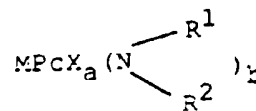
(40) 12.02.97

(71) CIBA SC HOLDING AG, Basel, CH;

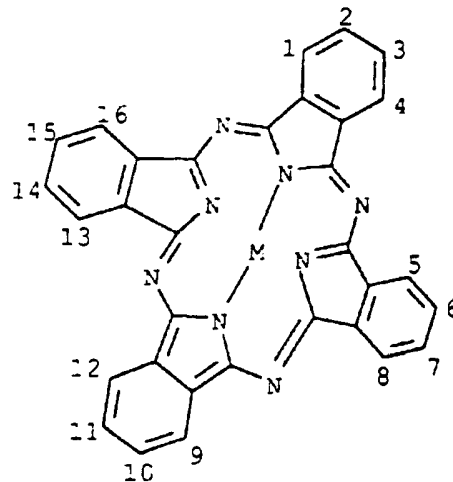
(72) MacPherson Ian Alexander, Paisley, GB;
Fraser Iain Frank, Kilbirnie, GB;
Wilson Sharon Kathleen, Paisley, GB;

(54) **Substituované ftalocyaniny, způsob jejich
přípravy a barva, která je obsahuje**

(57) Popisují se substituované ftalocyaniny obecného vzorce I, ve kterém MPc je ftalocyaninové jádro obecného vzorce II, kde M je kov, chlormetalická skupina, oxymetalická skupina nebo vodík, X je halogen, R¹ je organický zbytek, R² je vodík nebo popřípadě substituovaný alkyl, a má průměrnou hodnotu od 15 do 1, a b má průměrnou hodnotu od 1 do 15, přičemž součet a + b se pohybuje od 4 do 16. Dále se popisuje způsob přípravy těchto substituovaných ftalocyaninů a barva, která je obsahuje.



(I)



(II)

174 144/KB

- 1 -

PŘÍL. PRŮMYSLU VLAŠTIVOSTI	19. VII. 96	052681	č.j.
		DOŠLO	

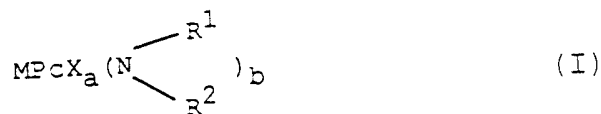
Substituované ftalocyaniny, způsob jejich přípravy a barva, která je obsahuje

Oblast techniky

Vynález se týká ftalocyaninových pigmentů, které absorbují blízko infračervené oblasti spektra. Dále se týká způsobu přípravy těchto látek a barvy, která je obsahuje.

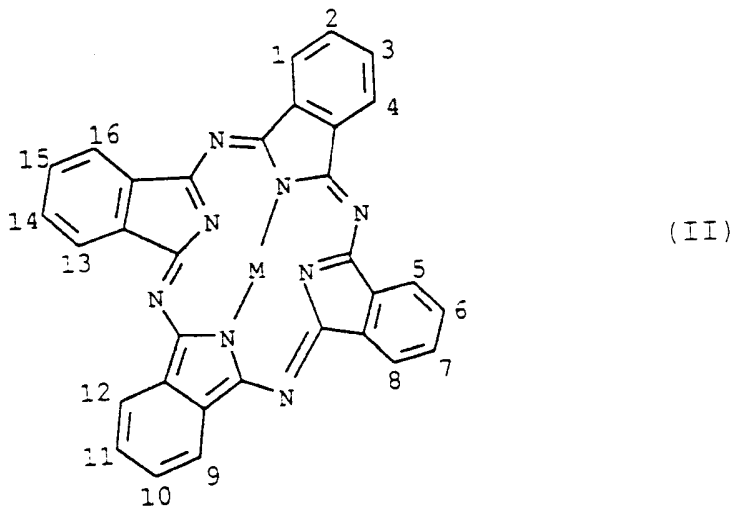
Podstata vynálezu

V souladu s tím vynález popisuje ftalocyanin obecného vzorce I



ve kterém

MPC představuje ftalocyaninové jádro obecného vzorce II



kde

M znamená atom kovu, chlormetalickou skupinu, oxy-metalickou skupinu nebo atom vodíku,

- X představuje atom halogenu,
R¹ znamená organický zbytek,
R² představuje atom vodíku nebo popřípadě substituovanou alkylovou skupinu,
a má průměrnou hodnotu od 15 do 1, a
b má průměrnou hodnotu od 1 do 15,
příčemž součet a + b se pohybuje od 4 do 16.

Výhodnými ftalocyaniny podle vynálezu jsou ty sloučeniny, které vykazují maximální absorpční (λ_{\max}) od 700 do 1000 nm.

Ftalocyaninové jádro může být prosté kovu, tedy M představuje atom vodíku, nebo M může znamenat atom kovu, halogenmetalickou skupinu nebo oxymetalickou skupinu. Vhodnými kovy, halogenmetalickými skupinami a oxymetalickými skupinami jsou ty, ve kterých je kovem kov ze skupin IA, IIA, IIIB, IVB, 1., 2. a 3. řady přechodových kovů a lanthanidové řady periodické tabulky. Výhodnými kovy, halogenmetalickými skupinami a oxymetalickými skupinami jsou ty, ve kterých je kov vybrán ze souboru zahrnujícího měď, mangan, železo, zinek a kobalt, a zejména měď.

V halogenmetalických skupinách jsou vhodnými atomy halogenů atom chloru, fluoru, bromu a jodu, výhodně atom chloru, fluoru a bromu.

V oxymetalických skupinách je oxy-částí atom kyslíku nebo hydroxyskupina.

Je výhodné, pokud je R¹ vybrán ze souboru zahrnujícího arylové, heterocyklické, alicyklické a alkylové zbytky a je popřípadě substituován jedním nebo několika substituenty. Pokud R¹ představuje arylový nebo heterocyklický zbytek, je výhodně vybrán ze souboru zahrnujícího mono- nebo bicyklické

arylové nebo heterocyklické zbytky. Mezi příklady vhodných arylových nebo heterocyklických zbytků patří fenylová, naftylová, pyridylová, chinolinylová, thienylová, furanylová, thiazolylová a benzothiazolylová skupina. Pokud R^1 představuje alicyklický zbytek, jedná se výhodně o cykloalkylovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku, výhodněji cyklohexylovou skupinu. Pokud R^2 nebo R^3 znamená alkylový zbytek, výhodně každý z nich nezávisle představuje alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, výhodněji alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a zejména alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Pokud je organický zbytek představovaný symbolem R^1 popřípadě substituovaný, jsou substituenty vybrané ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku, výhodně alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku, výhodně alkoxy skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, kyanoskupinu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu, atomy halogenů, výhodně fluoru, chloru nebo bromu, skupiny $-NR^3R^4$, $-OR^3$, $-SO_2NR^3R^4$, $-SO_2R^3$, $-CONR^3R^4$, $-COOR^3$ a $-COR^3$, kde symboly R^3 a R^4 nezávisle na sobě jsou vždy vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku, alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, arylové skupiny, výhodně fenylovou skupinu a aralkylové skupiny se 7 až 10 atomy uhlíku, výhodně benzylovou skupinu. Zejména výhodnými substituenty organického zbytku představovaného symbolem R^1 jsou alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, skupiny $-OR^3$, kde R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, skupiny $[NH(CH_2)_x]_yNH(CH_2)_zH$, kde x má hodnotu 2 nebo 3, y má hodnotu 0 až 5 a z má hodnotu 0 až 24, nebo skupiny $-NR^3R^4$, kde symboly R^3 a R^4 nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku.

Pokud R^2 představuje popřípadě substituovanou alkylovou skupinu, jsou substituenty vybrány ze souboru zahrnujícího hydroxyskupinu, atomy halogenů, výhodně chloru, bromu nebo

fluoru, kyanoskupinu, skupiny -COO-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části a fenylovou skupinu.

Výhodnými sloučeninami obecného vzorce I jsou ty sloučeniny, ve kterých

M znamená atom mědi,

R¹ představuje benzylovou skupinu nebo N-alkylamino-alkylovou skupinu,

R² znamená atom vodíku, a

součet a + b se pohybuje od 12 do 16.

Výhodnější jsou sloučeniny, ve kterých

M znamená atom mědi,

R¹ představuje benzylovou skupinu nebo N-alkylamino-alkylovou skupinu,

R² znamená atom vodíku,

a má hodnotu 15 až 8, a

b má hodnotu 1 až 8,

součet a + b tedy může být od 15 do 16.

Zejména výhodnými sloučeninami obecného vzorce I jsou oktachlorhepta(benzylamino)kupriumftalocyanin a undekachlor-tetra(N-stearyl-3-propandiamino)kupriumftalocyanin.

Podle dalšího provedení vynález zahrnuje způsob přípravy ftalocyaninu obecného vzorce I



reakcí ftalocyaninu obecného vzorce III



se sloučeninou obecného vzorce IV



příčemž c má hodnotu od 4 do 16, například od 15 do 16, a symboly M, Pc, X, R¹ a R² mají výše definovaný význam.

Způsob lze provést smícháním ftalocyaninu obecného vzorce III a sloučeniny obecného vzorce IV, popřípadě za přítomnosti inertní kapaliny, a zahřátím na zvýšenou teplotu.

Vhodnými inertními kapalinami jsou amidy, jako je N-methylpyrrolidon nebo dimethylformamid.

Způsob se výhodně provádí za nepřítomnosti inertní kapaliny.

Způsob se výhodně provádí při teplotě od 100 °C do 250 °C, výhodněji při teplotě od 130 °C do 200 °C a zejména při teplotě od 150 °C do 190 °C.

Ftalocyanin obecného vzorce I lze izolovat z reakční směsi libovolným účelným způsobem, například ochlazením reakční směsi a jejím vylitím do kapaliny jako je ethanol a odfiltrováním vysráženého produktu. Produkt lze vyčistit promytím kapalinou jako je ethanol nebo elucí ze silikagelu za použití kapaliny jako je toluen jako elučního činidla.

Sloučeninu obecného vzorce III lze připravit reakcí halogenovaného 1,2-dikyanbenzenu, například tetrahalogen-1,2-dikyanbenzenu, s příslušným kovem nebo solí kovu v inertní organické kapalině při zvýšené teplotě.

Ftalocyaniny podle vynálezu jsou vhodné pro absorpci elektromagnetického záření například z laserového zdroje a lze je použít pro ochrannou vrstvu optických disků pro ukládání dat.

Pigment podle vynálezu může tvořit složku barvy, která

může být uzpůsobena pro použití v litografii, knihtisku, hlubotisku nebo sítotisku. Barva může obsahovat pigment v množství od 0,1 do 20 %, výhodně 1 až 15 % hmot. Barva může obsahovat další složky, jako jsou vysušovačla a jiné pigmenty.

Vynález rovněž zahrnuje barvu, která obsahuje nosnou látku barvy a pigment podle vynálezu.

Barvy podle vynálezu mohou být tištěny na bezpečnostní dokumenty a další předměty, u kterých musí být prokazatelná pravost. V této souvislosti je materiálem používaným pro tisk obecně papír, včetně hadrového papíru, výhodně papír pro tisk bankovek, plastem obalovaný nebo laminovaný papír, a plasty, jako je například PVC pro výrobu bankovních karet, nebo plastový papír, například netkaný plastový papír. Mezi výrobky nesoucí bezpečnostní tisk patří bankovky, bankovkové proužky, oběživo, cestovní šeky, dluhopisy, certifikáty, kolky, losy, vlastnické dokumenty, pasy, průkazy totožnosti, kreditní karty, výběrové karty, přístupové karty, inteligentní karty, etikety a visačky prokazující jakost, a nepadělatelné etikety.

Na bezpečnostních dokumentech jsou obvykle přítomny různé typy tisku, vybrané z hlubotisku, ofsetové litografie, knhtisku a někdy gravury. Barva podle vynálezu se normálně používá kromě/mimo bezpečnostně tištěných ploch v řadě barev. Na bezpečnostních dokumentech se často používají techniky duhového tisku. Pigment podle vynálezu může rovněž tvořit součást elektrofotografických tonerů, matric nebo barev pro tiskárny pracující s typovým kolečkem, a používán ve metodách bezdotekového tisku.

Pigment podle vynálezu může být rovněž začleněn, nikoli nezbytně ve formě barvy, do papíru včetně hadrových papírů a plastových papírů, bankovkových proužků, plastových karet a dalších bezpečnostních dokumentů nebo předmětů, u kterých

musí být prokazovatelná pravost, v případě nutnosti smíchaný s polymerem a nanesený jinak než ve formě barvy. Pigment podle vynálezu může být nanášen na jedinou plochu nebo na sérii ploch, v případě nutnosti nebo potřeby v kódovaném vzoru.

Pigment podle vynálezu může být zapracován do předmětů, u kterých musí být prokazovatelná pravost, například jeho začleněním do etikety, jako je holografická etiketa nesoucí tisk, nebo fólie lisovaná za horka. Obecně může být pigment na povrchu nebo blízko povrchu předmětu, u kterého má být prokazovatelná pravost.

Vynález ilustrují následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava oktachlorhepta(benzylamino)kupriumftalocyaninu

25 dílů benzylaminu a 1 díl pigmentové zeleně 7 se zahřívají k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Reakční směs se poté ochladí a vylije do vody. Výsledná sraženina se izoluje centrifugací, promyje se vodou a vysuší se při teplotě místnosti, čímž se získá produkt vykazující λ_{\max} (v trichlormethanu) 714 nm.

Příklad 2

Příprava undekachlortetra(N-stearyl-3-propandiamino)kuprium-ftalocyaninu

11,4 dílu N-stearyl-1,3-diaminopropanu a 1 díl pigmentové zeleně 7 se zahřívají k varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Reakční směs se poté ochladí a vylije se do

ledové kyseliny octové. Výsledná sraženina se izoluje centrifugací, promývá se ledovou kyselinou octovou až jsou promývací kapaliny čiré, poté se promyje vodou a vysuší se při teplotě místnosti, čímž se získá produkt vykazující λ_{\max} (v 1-methylnaftalenu) 723,2 nm.

Příklad 3

Pigment z příkladu 1 se disperguje v bezbarvém ofsetovém tiskařském laku v množství 10 % hmot. za použití trojválnového mlýnu a získají se tisky za použití laboratorního zkušebního tiskařského lisu. Tisky se analyzují za použití UV-VIS-NIR spektrofotometru. Minimální reflektance (maximální absorpce) se pozoruje při 720 nm.

Příklad 4

Pigment z příkladu 2 se disperguje v bezbarvém ofsetovém tiskařském laku v množství 3 % hmot. za použití trojválnového mlýnu a získají se tisky za použití laboratorního zkušebního tiskařského lisu. Tisky se analyzují za použití UV-VIS-NIR spektrofotometru. Minimální reflektance (maximální absorpce) se pozoruje při 715 nm.

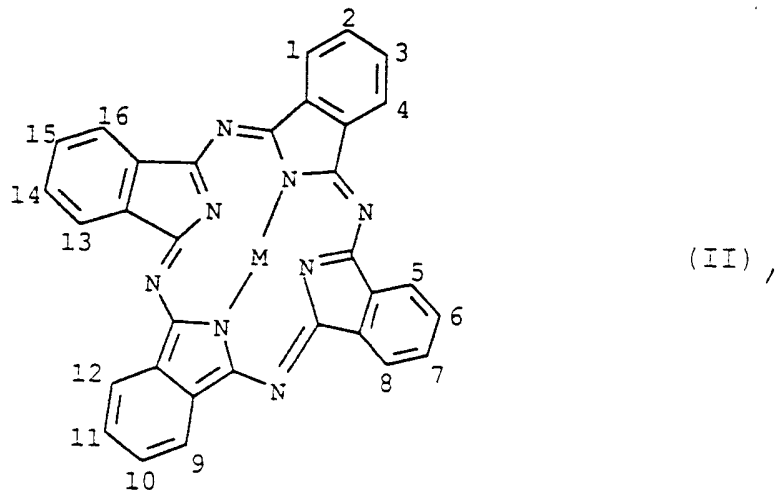
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Substituované ftalocyaniny obecného vzorce I



ve kterém

MPC představuje ftalocyaninové jádro obecného vzorce II



kde

M znamená atom kovu, chlormetalickou skupinu, oxy-metalickou skupinu nebo atom vodíku,

X představuje atom halogenu,

R¹ znamená organický zbytek,

R² představuje atom vodíku nebo popřípadě substituovanou alkylovou skupinu,

a má průměrnou hodnotu od 15 do 1, a

b má průměrnou hodnotu od 1 do 15,

příčemž součet a + b se pohybuje od 4 do 16.

2. Substituované ftalocyaniny obecného vzorce I podle

nároku 1, ve kterých

M znamená atom vodíku, mědi, manganu, železa, zinku nebo kobaltu.

3. Substituované ftalocyaniny obecného vzorce I podle nároku 1, ve kterých

M znamená atom mědi

R¹ představuje benzylovou skupinu nebo N-alkylaminoalkylovou skupinu, a

R² znamená atom vodíku.

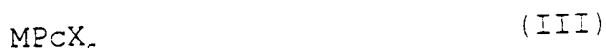
4. Substituovaný ftalocyanin obecného vzorce I podle nároku 1, kterým je oktachlorhepta(benzylamino)kupriumftalocyanin.

5. Substituovaný ftalocyanin obecného vzorce I podle nároku 1, kterým je undekachlortetra(N-stearyl-1,3-propandi-amino)kupriumftalocyanin.

6. Způsob přípravy substituovaného ftalocyaninu obecného vzorce I



v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podrobí reakci ftalocyanin obecného vzorce III



se sloučeninou obecného vzorce IV



příčemž c má hodnotu od 4 do 16, a symboly M, Pc, X, R¹ a R²

mají význam definovaný v nároku 1.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že reaktanty se zahřívají na zvýšenou teplotu za přítomnosti nebo nepřítomnosti inertní kapaliny.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí při teplotě od 100 °C do 250 °C.

9. Barva, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nosnou látku barvy a substituovaný ftalocyanin obecného vzorce I podle libovolného z nároků 1 až 5.

10. Barva podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje uvedený substituovaný ftalocyanin v množství 0,1 až 20 % hmot.

11. Použití barvy podle nároku 9 pro tisk bezpečnostních dokumentů.