(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 32 168 T2** 2004.08.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 742 255 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 168.8**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 810 284.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **03.05.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.11.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.04.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08K 5/00**
C08K 5/3467, C07D 487/22, B41M 5/28

(30) Unionspriorität:

139495	**12.05.1995**	**CH**
95810472	**19.07.1995**	**EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:
Zambounis, Dr., John, 4056 Basle, CH; Wolleb, Dr., Heinz, 1723 Marly, CH

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Färben von hochmolekularen organischen Kunststoffen in der Masse mit löslichen phthalocyaninen Precursoren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse mit löslichen Phthalocyanin-Vorstufen, einige lösliche Phthalocyanin-Vorstufen als solche, neue Zusammensetzungen, die die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht enthalten, und lösliche Phthalocyanin-Vorstufen, sowie ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Farbbilder und Anwendungen davon.

[0002] Phthalocyanin-Pigmente werden seit langem als blaue und grüne Färbemittel verwendet. Sie geben helle und tiefe Tönungen mit ausgezeichneten Eigenschaften, insbesondere hohe Lichtstabilität. Jedoch sind Phthalocyanin-Pigmente noch in einigen Aspekten unbefriedigend, beispielsweise ist es auf Grund von Rheologieproblemen schwierig, homogen transparente Phthalocyanin-Pigmente von sehr feiner Teilchengröße in hohen Konzentrationen in polymere Materialien einzuarbeiten oder unerwünschtes Kristallwachstum oder Änderungen der Kristallmodifikation können bei Kontakt mit organischen Lösungsmitteln auftreten.

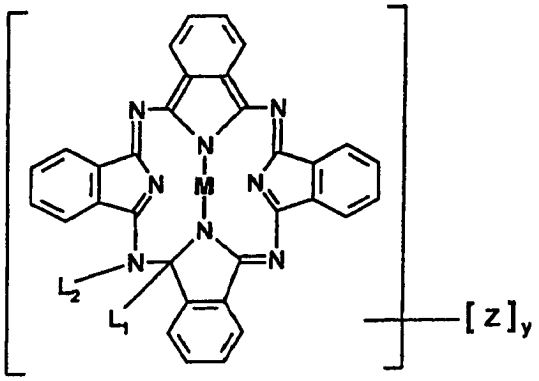
[0003] Phthalocyanin-Vorstufen, (auch manchmal Phthalocyanin-Propigmente oder Leucophthalocyanine genannt) und deren Umwandlung zu Phthalocyanin-Färbemitteln wurden von F. Baumann et al. [Angew. Chem. 68, 133–168 (1956) und US 2 683 643] sowie von C. J. Pedersen [J. Org. Chem. 22, 127–132 (1957), US 2 662 895, US 2 662 896 und US 2 662 897] beschrieben. Jedoch stellen die von diesen Autoren beschriebenen Verfahren nicht die Mittel zum Färben von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse bereit, da das Pigment in wässriger oder alkoholischer Lösung auf der Oberfläche der zu färbenden Materialien gebildet wird.

[0004] Die Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse mit substituierten Pigmentvorstufen, die Carbamat-Gruppen enthalten, wird in EP 648 770, EP 648 817 und EP 654 711 beschrieben. Jedoch kann dieses Verfahren nur auf Pigmente angewendet werden, die reaktive Gruppen -NH- oder -NH_2 enthalten, was bei üblichen industriellen Phthalocyanin-Pigmenten nicht der Fall ist.

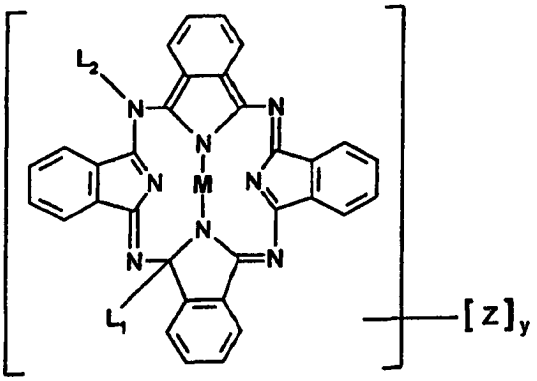
[0005] Alternativ zu unlöslichen Phthalocyanin-Pigmenten, ist es auch möglich, lösliche Farbstoffderivate davon zu verwenden, wie die vorstehend erwähnten Carbamate, jedoch sind mit diesen löslichen Phthalocyanin-Farbstoff-Derivaten erhaltene Färbungen nicht befriedigend, wegen der schlechteren Wanderungsbeständigkeit und insbesondere der schlechteren Licht- und Wärmestabilität.

[0006] Sehr überraschend wurde nun gefunden, dass einige bestimmte lösliche Phthalocyanin-Vorstufen zum Färben organischer Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse mit ausgezeichneten Ergebnissen bezüglich Wanderung, Licht- und Wärmestabilität, sowie Homogenität, selbst bei hohen Konzentrationen und mit Pigmenten kleiner Teilchengröße, besonders verwendbar sind.

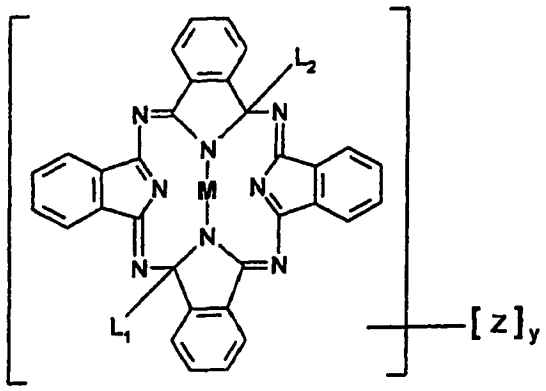
[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse, wobei eine Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII)



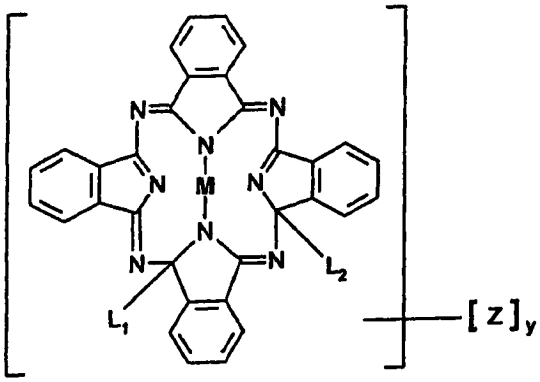
(I),



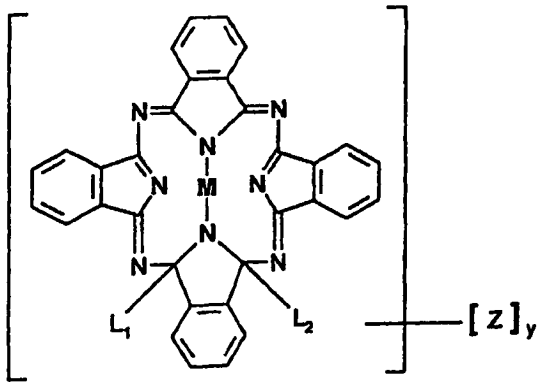
(II),



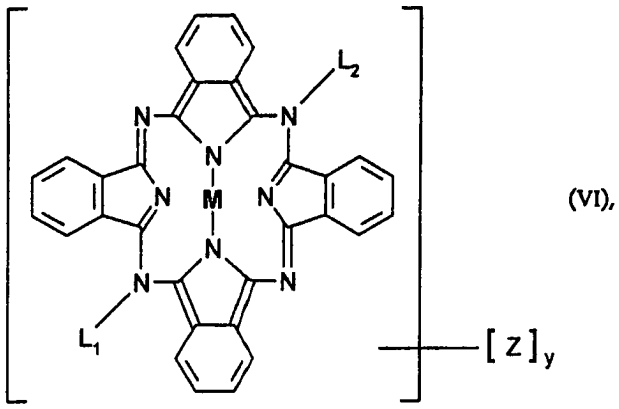
(III),



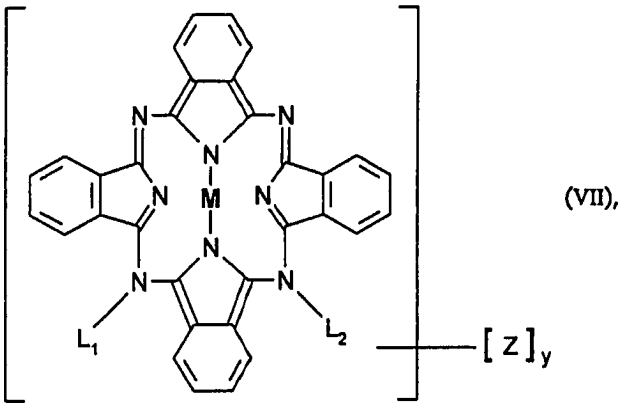
(IV),



(V),

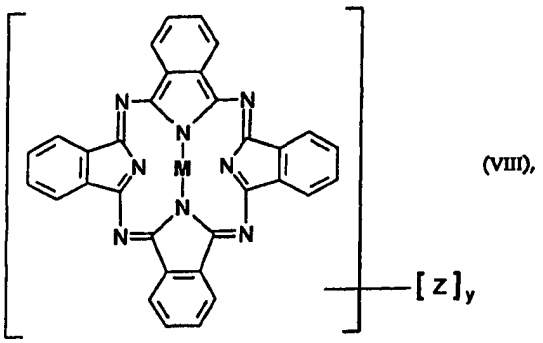


(VI),



(VII),

worin L_1 und L_2 unabhängig voneinander Halogen, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{18}-Alkylthio, C_1-C_{18}-Alkylamino, C_2-C_{18}-Dialkylamino oder einen unsubstituierten oder mit 1 oder 2 C_1-C_{12}-Alkylgruppen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Iminoring, der null oder ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, darstellen,
M zwei Wasserstoffatome, zwei Metallatome mit einer Valenz oder ein Metallatom mit zwei oder mehreren Valenzen darstellt, y eine Zahl von 0 bis 16 ist und
jedes Z unabhängig von dem anderen Halogen, C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{18}-Alkylthio oder C_2-C_{18}-Dialkylamino darstellt,
zu dem Material mit hohem Molekulargewicht gegeben wird und worin das organische Material mit dem hohem Molekulargewicht, das eine Verbindung der Formel (I) bis (VII) enthält, in der Masse auf mindestens 130°C erhitzt wird oder einer Strahlung mit einer Wellenlänge 250–500 nm ausgesetzt wird,
wodurch die Verbindung der Formel (I) bis (VII) in Abwesenheit von Wasser in eine Verbindung der Formel (VIII)



(VIII),

worin M, y und Z die gleichen Bedeutungen wie vorstehend aufweisen, umgewandelt wird.

[0008] Die 5- oder 6-gliedrigen Iminoringe, die ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthalten können, sind N-gebundene Heterocyclen, die vorzugsweise gesättigt sind, wie beispielsweise Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Imidazolidino, N-Methylimidazolidino, Piperadino oder N-Methyl-piperazino. Wenn der 5- oder 6-gliedrige Ring-Iminorest mit C_1-C_{12}-Alkyl substituiert ist, dann vorzugsweise mit linearen C_1-C_6-Alkyl, besonders bevorzugt mit n-Propyl. Wenn der 5- oder 6-gliedrige Ringrest ein weiteres Stickstoffatom enthält, dann ist dieses weitere Stickstoffatom vorzugsweise mit linearem C_1-C_6-Alkyl substituiert.

[0009] L_1 und L_2 sind vorzugsweise C_2-C_{18}-Dialkylamino, Morpholino, Pyrrolidino oder unsubstituiertes oder

mit C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Piperidino, besonders bevorzugt mit C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Piperidino, insbesondere 4-n-Propylpiperidino.

[0010] M ist beispielsweise H_2, Li_2, K_2, Na_2, Mg, Ca, Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pd, Cd, Sn, Ce, Hg, Pb oder Bi, vorzugsweise H_2, Zn, Cu, Ni, Fe, Ti oder V, besonders bevorzugt H_2, Zn oder Cu.

[0011] Y ist vorzugsweise eine Zahl 0, 4 oder 8, besonders bevorzugt 0.

[0012] Z ist vorzugsweise Halogen, C_1-C_{18}-Alkyl oder C_1-C_{18}-Alkoxy, besonders bevorzugt Halogen.

[0013] Halogen ist Brom, Chlor, Fluor oder Jod, vorzugsweise Brom oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor.

[0014] C_1-C_{18}-Alkyl ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Amyl, tert-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl, vorzugsweise lineares C_1-C_6-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Amyl oder Hexyl, besonders bevorzugt Methyl.

[0015] C_1-C_{18}-Alkoxy steht für -O-C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Alkylmercapto für -S-C_1-C_{18}-Alkyl und C_1-C_{18}-Alkylamino für -NH-C_1-C_{18}-Alkyl; C_2-C_{18}-Dialkylamino steht für eine tertiäre Aminogruppe, wobei die Anzahl an Kohlenstoffatomen für beide Alkylsubstituenten addiert wird. In jenen Fällen sind die gleichen Alkylgruppen wie vorstehend bevorzugt.

[0016] Erläuternde Beispiele für organische Materialien mit hohem Molekulargewicht, die mit den Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) gefärbt sein können, sind:

– Polymere, basierend auf Vinylverbindungen, wie Polystyrol, Poly-α-methylstyrol, Poly-p-methylstyrol, Poly-p-hydroxystyrol, Poly-p-hydroxyphenylstyrol, Polyacrylate, wie Poly-(methylacrylat) und Poly(acrylamid), Polymethacrylate, wie Poly(methylmethacrylat), Poly(methylmaleat), Poly(acrylnitril), Poly(methacrylnitril), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylfluorid), Poly(vinylidenchlorid), Poly(vinylidenfluorid), Poly(vinylacetat), Poly(vinylalkohol), Poly(methylvinylether) und Poly(butylvinylether), Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen und Polyalkadiene, wie Polybutadien, Polymere, gebildet aus Maleimiden und/oder Maleinsäureanhydriden, wie Copolymere von Maleinsäureanhydrid und Styrol, Poly(vinylpyrrolidon), sowie Copolymere von zwei oder mehreren von diesen Verbindungen, wie ABS oder Poly(vinylchlorid/vinylacetat/vinylalkohol);

– Polyester, wie insbesondere Polyethylenterephthalat, Polycarbonate;

– Novolake, abgeleitet von einem C_1-C_6-Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd oder Acetaldehyd und einem einkernigen oder zweikernigen, vorzugsweise einkernigen Phenol, das gegebenenfalls mit einer oder zwei C_1-C_9-Alkylgruppen, mit einem oder zwei Halogenatomen oder mit einem Phenylkern substituiert sein kann, wie o-, m- oder p-Cresol, Xylenol, p-tert.-Butylphenol, o-, m- oder p-Nonylphenol, p-Chlorphenol oder p-Phenylphenol oder jene mit mehr als einer phenolischen Gruppe, wie Resorcin, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan;

– Biopolymere und deren Derivate, wie Cellulose, Stärke, Chitin, Chitosan, Gelatine, Zein, Cellulosederivate, beispielsweise Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat und Cellulosebutylat; und

– natürliche und synthetische Harze, wie Kautschuk, Wachse, Casein, Silizium, Silikonharze, Harnstoff-Formaldeyd und Melanin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenolharze, Polyamide, Polyaramide, Polyimide, Polyamide/-imide, Polysulfone, Polyetter, wie Polyphenylenoxide, Polybutyral, Polyethersulfone, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyarylene, Polyarylensulfide, Epoxidharze, wie Polyepoxide.

[0017] Die vorstehend genannten organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht können einzeln oder als Gemische in Form von steifen oder plastischen Materialien, Schmelzen oder Spinninglösungen, Anstrichsystemen, Beschichtungsmaterialien oder Druckfarben verwendet werden.

[0018] Von sehr großer Bedeutung ist die unerwartet leichte Umwandlung der löslichen Phthalocyanin-Vorstufen der Formeln (I) bis (VII) zu den entsprechenden unlöslichen Phthalocyanin-Pigmenten der Formel (VIII) innerhalb des Polymersubstrats, worin sie eingearbeitet sind.

[0019] Dies kann entweder durch thermische Behandlung (Erhitzen auf den Temperaturbereich von 130–400°C, vorzugsweise auf 160–250°C, beispielsweise durch Aussetzen von heißen Gasen oder Infrarotstrahlung) oder durch photolytische Behandlung (Belichten) bei einer Wellenlänge von 250–500 nm, vorzugsweise rund 300 nm oder 450 nm, besonders bevorzugt rund 300 nm (die Phthalocyanin-Vorstufen-Hauptabsorptionsbande) der festen oder plastischen Materialien, Schmelzen, Lösungen oder Dispersionen, die die löslichen Phthalocyanin-Vorstufen enthalten, erfolgen. Infrarot (IR)-Strahlung als eine Wärmequelle hat eine Wellenlänge von 800–10600 nm und kommt vorzugsweise aus einem Laser. Die thermischen und photolytischen Behandlungen können auch gleichzeitig sein oder aufeinander folgend kombiniert werden.

[0020] Zusätzliche wassergetragene organische Chemikalien, wie Reduktionsmittel, wie Natriumhydrosulfit und Säuren oder Basen, wie Salzsäure oder Natriumhydroxid, sind überraschenderweise nicht erforderlich, um das vorliegende Verfahren befriedigend arbeiten zu lassen. Außerdem sind keine lichtempfindliche Verbindungen, wie Diazoniumsalze, erforderlich. Solche nicht erforderlichen reaktiven oder basischen Verbindungen schaden im Allgemeinen der Dauerhaftigkeit des Pigments und/ oder Polymers. Das vorliegende Verfahren verläuft deshalb im Wesentlichen in Abwesenheit von Wasser. Vorzugsweise verläuft es im Wesentlichen in Abwesenheit irgendeiner Verbindung, die basisch oder mit der Vorstufe der Formeln (I) bis (VII), mit dem Pig-

ment der Formel (VIII) oder mit dem organischen Material mit hohem Molekulargewicht nach Erhitzen auf 130–400°C oder Belichten mit der Wellenlänge 250–500 nm reaktiv ist. Besonders bevorzugt wird Erhitzen durch IR-Strahlung aus einem Laser erreicht.

[0021] Die Leichtigkeit, mit der die löslichen Phthalocyanin-Vorstufen der Formeln (I) bis (VII) in die entsprechenden Phthalocyanin-Pigmente der Formel (VIII) nach deren Einarbeitung in das Substrat umgewandelt werden können, machen auch einen getrennten Umwandlungsschritt überflüssig, wenn das organische Material mit hohem Molekulargewicht bei Temperaturen oberhalb 130°C, vorzugsweise oberhalb 200°C oder besonders bevorzugt 200–220°C verarbeitet wird. In diesem Fall wird die Vorstufe in das Pigment während des Verarbeitens umgewandelt unter Vermeiden beliebiger Veränderungen, die in dem Herstellungsverfahren auszuführen sind. Dies kann beispielsweise während der Extrusion von Polyethylengranulaten hoher Dichte während des Gießens eines Polycarbonatgegenstands durch Spritzgießformen, nach Schmelzspinnen von Polypropylenfasern oder nach Härten eines Anstrichstoffs, Schleuderbeschichten oder Pulverbeschichtungszusammensetzung, sowie in vielen anderen Hochtemperaturanwendungen, die im Stand der Technik gut bekannt sind, stattfinden.

[0022] Das vorliegende Verfahren ist besonders für die Massefärbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht geeignet, die im Wesentlichen für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchdringbar sind, wie Polyester, Polyvinylchlorid, ABS und vorzugsweise Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen, sowie Beschichtungsmaterialien, einschließlich Anstrichstoffsysteme und Pulverbeschichtungszusammensetzungen. Insbesondere liefert es ausgezeichnete Ergebnisse bei Anwendungen, worin homogene Färbungen erwünscht sind und worin Aggregate nicht akzeptabel werden, wie in Fasern, bei Tintenstrahldruck oder Farbfiltern für Flüssigkristallanzeigen. Auf Grund der Vorteile der Vorstufentrockenumwandlung zu Pigmenten mit dem Bindemittel nach dem Druckvorgang kann es auch vorteilhafterweise für Druckfarben angewendet werden.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch eine Zusammensetzung, umfassend

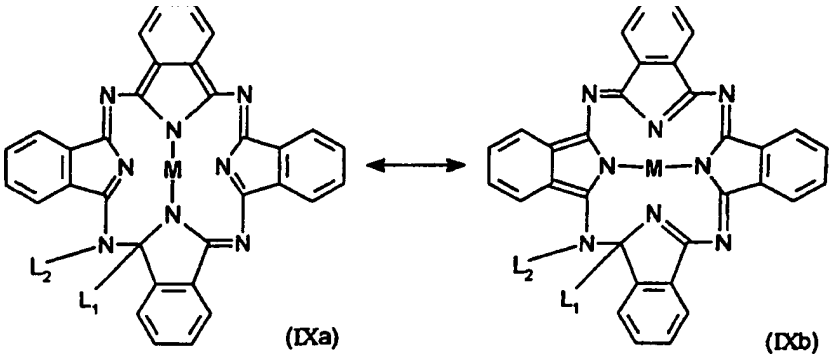
(a) eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) und

(b) ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht, das für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchlässig ist,

wobei die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe (a) in die Masse des organischen Materials (b) mit hohem Molekulargewicht eingebettet ist.

[0024] Die löslichen Phthalocyanin-Vorstufen (a) sind bekannt und können wie von F. Baumann et al. [Angew. Chem. 68, 133–168 (1956) und US 2 683 643] oder von C. J. Pedersen [J. Org. Chem. 22, 127–132 (1957), US 2 662 895, US 2 662 896 und US 2 662 897] hergestellt werden; wobei neue Vorstufen auch aus bekannten Verbindungen, die zu denselben Verfahren analog sind, hergestellt werden können. Die so erhaltenen disubstituierten Dihydrophthalocyanine sind beispielsweise von der Formel (III), wie die Verbindung (IIIA) vom nachstehenden Beispiel 8. Jedoch in den meisten Fällen sind die disubstituierten Dihydrophthalocyanine nicht von genau bekannter Struktur und können jede einzelne Verbindung der Formeln (I) bis (VII), sowie ein Gemisch von zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln sein.

[0025] Darüber hinaus gibt jede Formel (I) bis (VII) nur eine mögliche tautomere Form wieder und berücksichtigt nicht die durch Einführung der Gruppen L_1 und L_2 hervorgerufene Verdrehung und die Senkung der elektronischen Delokalisation, welche die Planarität des Moleküls und die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und seinen vier Stickstoffnachbarn beeinflusst [siehe auch R. P. Linstead et al., J. Chem. Soc. 1934, 1033–9 (1934)]. Folglich sind Formeln (I) bis (VII) als Äquivalent ähnlicher Formeln zu betrachten, die nur geringe Unterschiede in der Geometrie oder Elektronenverteilung ausdrücken, wie beispielsweise tautomere Formeln (IXa) und (IXb):



(IXa) (IXb)

[0026] Wir nehmen an, dass in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Substituenten L_1, L_2 und Z und von

den Reaktionsbedingungen einige oder andere Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) zu variablem Ausmaß gebildet werden. Die Verbindungen können möglicherweise ineinander durch Isomerisierung, beispielsweise nach Auflösung in einem protischen Lösungsmittel in Gegenwart von einem sauren oder basischen Katalysator oder nach Erhitzen auf eine erhöhte Temperatur, wie zwischen 50°C und dem Zersetzungspunkt, umgewandelt werden. Dies beeinträchtigt jedoch nicht deren Anwendung in der vorliegenden Erfindung.

[0027] Die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe (a) kann in Längen von 0,01 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu pigmentierende organische Material mit hohem Molekulargewicht (b), verwendet werden. Wenn das pigmentierte Material zur Endverwendung beabsichtigt ist, wie ein Granulat zur Verwendung beim Spritzformen für die Herstellung von Gegenständen, wird vorzugsweise die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe als ein Toner in Mengen von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent verwendet.

[0028] In Abhängigkeit von den Endverwendungserfordernissen kann es jedoch besonders zweckmäßig sein, die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe (a) in Form von Herstellungen, wie Masterbatches, anzuwenden, welche selbst zu farblosem organischem Material mit hohem Molekulargewicht als Färbemittel gegeben werden können. In diesem Fall wird die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe in Mengen von 5 bis 70 Gewichtsprozent, bevorzugter 20 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das organische Material mit hohem Molekulargewicht der Herstellung oder Masterbatch, verwendet.

[0029] Die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die im Wesentlichen für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchlässig sind, sind solche, die keine wesentlichen Wassermengen und wässrige Lösungsmittel (beispielsweise ≤ 3 Gewichtsprozent) absorbieren und in Wasser nicht quellen (beispielsweise ≤ 3 Volumenprozenterhöhung). Die intrinsische Eigenschaft des Materials sollte mit der Permeabilität der daraus hergestellten Gegenstände, wie eine mikroporöse Membran, die tatsächlich aus mit Wasser undurchdringbarem Polyethylen hergestellt ist, nicht verwechselt werden.

[0030] Unter den vorstehend erwähnten organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht sind einige Beispiele dafür, die im Wesentlichen für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchdringbar sind, Polystyrole, Poly(vinylchlorid), Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien, ABS, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, Melaminformaldehydeharze, Alkydharze, Novolake, Polyamide, Polyaramide, Polyimide, Polysulfone, Polyetter, wie Polyphenylenoxide, Polyethersulfone, Polyarylene, Polyarylensulfide und Epoxidharze.

[0031] Die Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse mit Phthalocyanin-Vorstufen (a) wird geeigneterweise durch Einarbeiten der löslichen Phthalocyanin-Vorstufe in das Masterbatch oder Endanwendungssubstrat unter Verwendung von Kugelmühlen, Mischen oder Mahlapparatur bewirkt. Das gefärbte Material wird dann in die gewünschte Endform durch Verfahren gebracht, die an sich bekannt sind, geeigneterweise durch Kalandrieren, Formen, Extrudieren, Beschichten, Gießen oder durch Spritzformen. Es ist häufig erwünscht, Weichmacher in die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht vor dem Verarbeiten einzuarbeiten, um nicht brüchige Formlinge herzustellen oder deren Brüchigkeit zu minimieren. Geeignete Weichmacher sind typischerweise Ester von Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure. Die Weichmacher können vor oder nach dem Vermischen der löslichen Phthalocyanin-Vorstufen in die Polymere eingearbeitet werden. Um verschiedene Schattierungen zu erhalten, ist es möglich, die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht zusätzlich zu der löslichen Phthalocyanin-Vorstufe in beliebiger Menge an Füllstoffen oder anderen Komponenten, wie weißen, gefärbten, schwarzen oder farblosen oder gefärbten Metallic- oder Flopeffekt-Pigmenten, zuzusetzen.

[0032] Zum Pigmentieren von Anstrichsystemen, Beschichtungsmaterialien und Druckfarben werden das organische Material mit hohem Molekulargewicht und die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe in einem üblichen organischen Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln, gegebenenfalls zusammen mit Additiven, wie Füllstoffen, anderen Pigmenten, siccativen Weichmachern oder Stabilisatoren, gelöst oder fein verteilt. Die Vorstufe kann derart ausgelegt sein, dass die einzelnen Komponenten selbst oder auch verschiedene Komponenten miteinander in dem Lösungsmittel vor dem Vermischen mit anderen Komponenten gelöst oder dispergiert werden.

[0033] Beispiele für Lösungsmittel, worin das organische Material mit hohem Molekulargewicht und die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe gelöst oder fein dispergiert werden kann, sind Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Glykolether, wie Ethylenglycol-methylether, Ethylenglycol-ethylether, Diethylenglycol-monomethylether und Diethylenglycol-monoethylether; aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Benzonitril, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon, halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Trichlormethan, Benzol, unsubstituiert oder substituiert mit Alkyl, Alkoxy oder Halogen, wie Toluol, Xylol, Anisol und Chlorbenzol und aromatische N-Heterocyclen, wie Pyridin, Picolin und Chinolin; Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Diacetonalkohol; Carboxylate und Lactone, wie Propylencarbonat, Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäureethylester, γ-Butyrolacton und γ-Valerolacton; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Dimethylsulfon und Diethylsulfon; und Ketone, wie Dimethylketon, Methylethylketon und Cyclohexanon und andere; Wasser kann für wasserlösliche Komponenten, wie Poly(vinylalkohol), angewendet werden.

[0034] Wasser und Alkohole können nicht als Hauptlösungsmittel für in Wasser nicht lösliche organische Ma-

terialien mit hohem Molekulargewicht angewendet werden. Wasser kann jedoch in Spuren (beispielsweise mit ≤ 2 Gewichtsprozent) toleriert werden und Alkohole können als geringe Cosolvate (beispielsweise ≤ 10 Gewichtsprozent) für einige Polymere, wie beispielsweise Vinylpolymere, verwendet werden.

[0035] Die durch das vorliegende Verfahren zu färbenden organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht zeigen ausgezeichnete unerwartet verbesserte coloristische Eigenschaften, wie brillante Tönungen, hohe Farbkraft, hohe Transparenz und gute Echtheit gegen Wanderung, Licht und Wettereinfluss. Die einzelnen Phthalocyanin-Pigmentteilchen sind klein, vorzugsweise ≤ 1 μm, besonders bevorzugt ≤ 0,1 μm, im Wesentlichen nicht aggregiert und ausgezeichnet in dem Polymer auch bei hohen Konzentrationen dispergiert, bemerkenswerterweise auch bei Konzentrationen ≥ 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht. In einer bevorzugten Ausführungsform übersteigt die Anzahl an Aggregaten, definiert als Teilchen der Länge, welche dreifach der mittleren Länge eines einzelnen Pigmentteilchens oder mehr ist, 3% der Gesamtanzahl an Phthalocyanin-Pigmentteilchen nicht.

[0036] Die löslichen Phthalocyanin-Vorstufen von Formeln (I) bis (VII), worin L_1 für einen unsubstituierten oder mit 1 oder 2 C_1-C_{12}-Alkylgruppen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Iminoring, der null oder ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, steht, mit der Maßgabe, dass L_1 nicht unsubstituiertes Piperidino darstellt oder worin M für Zn, Ti oder V steht, sind neu. Somit umfasst die Erfindung auch eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), worin L_1 einen unsubstituierten oder mit 1 oder 2 C_1-C_{12}-Alkylgruppen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Iminoring darstellt, der null oder ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, mit der Maßgabe, dass L_1 nicht unsubstituiertes Piperidino darstellt oder worin M Zn, Ti oder V darstellt.

[0037] Die Erfindung betrifft weiterhin neue Zusammensetzungen zum Herstellen strukturierter Farbbilder. Als Verfahren zum Bilden von Polymermustern oder Bildschichten gibt es verschiedene bekannte Techniken, wie Photolithographie, Anschlagdruck, wie Siebdruck, Gravurdruck, Flexodruck und Offsetdruck, Nicht-Anschlagdruck, wie Tintenstrahldruck, thermische Farbstoffdiffusionsübertragung, Lasermarkierung, Elektroabscheidung, usw.

[0038] In allen diesen bekannten Bild- und Aufzeichnungsverfahren umfasst das tatsächliche Färben der Materialpigmente und Farbstoffe, die mit geeigneten Harzen, Bindemitteln, Polymeren und Zusätzen kombiniert werden.

[0039] Solche Farbstoffe werden somit beispielsweise als Aufzeichnungselemente für optische Speicher, wie offenbart in JP Kokai 05050757 A, als Aufzeichnungselemente von thermischen Aufzeichnungsspeichern, wie offenbart in EP 535 788, oder als färbende Materialien für Farbfilter von LCDs (Flüssigkristallanzeigen) wie beschrieben von H. Aruga, J. Photopolym. Sci. Technol. $3_{(1)}$. 9–16 (1990), EP 380 223, K. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys. 30/Teil 1, 3313–17 (1991) und K. Kobayashi, Solid State Technology 11, 15–18 (1992), angewendet. Polymere Musterschichten können auch nach Vernetzen gefärbt sein, beispielsweise durch thermische Farbstoffdiffusionsübertragung mit gut bekannten Farbstoffen, wie in EP 008 828 erwähnt.

[0040] Gemäß der vorstehenden Literatur werden Pigmente und Farbstoffe in Form von Zusammensetzungen offenbart, die Pigmente oder Farbstoffe, Polymere oder Prepolymere und gegebenenfalls andere Zusätze enthalten, die Bilderzeugung unterzogen werden, um Aufzeichnen zu erreichen oder um gefärbte Muster zu bilden. Das Verfahren umfasst üblicherweise die Polymerisation eines Prepolymers oder die Depolymerisation eines strukturierbaren Polymers durch Anwenden von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung oder der Kombination davon und die anschließende Entwicklung unter Verwendung geeigneter Entwickler; alternativ können Pigmente oder Farbstoffe direkt in ein relatives Muster, beispielsweise durch Nicht-Schlagdrucken, angewendet werden.

[0041] Während Farbstoffe im Allgemeinen bezüglich Licht, Wärme, Lösungsmittel und Chemikalienbeständigkeit mangelhaft sind, zeigen Pigmente in solchen Anwendungen Probleme bezüglich Dispersion und Dispersionsstabilität, Transparenz, Profilschärfe von Absorption oder Transmissionsspektren und/oder Mangel an Löslichkeit oder Diffundierbarkeit. Viele für die unverdünnte Einarbeitung von Farbstoff oder Pigment in kritische Systeme, wie Farb-LCDs, erwünschte Eigenschaften stehen mit solchen erforderlichen Hochqualitätsanwendungen im Widerspruch. Unbefriedigende Kompromisse wurden somit eingegangen, wie in JP Kokai 60/180889, wo Stabilität auf Kosten von niedriger optischer Reflektionsdichte und schlechter Farbskala erhalten wird und viele Pigmente können überhaupt nicht angewendet werden.

[0042] Die kürzliche Entwicklung auf der Bild- und Aufzeichnungstechnologie erfordert jedoch Zusammensetzungen zur Herstellung von Mustern und Bildern mit

– höherer Transparenz (d. h. hohe Lichtdurchlässigkeit), insbesondere für Farbfilter von LCDs,
– höherem Kontrastverhältnis,
- höherer Farbreinheit und -kraft,
– höherer Musterauftrennung und Bildgenauigkeit,
– keinem (Farbstoff) Farbvermischen,
– keinem Verstopfen von Sieben während der Reinigung von Farb/Polymergemischen,
– Glattheit der Bildaufzeichnung,

– Pinhole-freier und nicht-kontaminierter Bildschicht,
– höherer Registrierungsgenauigkeit,
– Schärfe der Bildkanten,
– höherer thermischer, chemischer und Lichtstabilität, und
– sehr dünnen Filmeigenschaften.

[0043] Die in EP 654 711 beschriebenen Zusammensetzungen, die Pigmentderivate enthalten, die an Gruppen -NH- oder -NH_2 substituiert sind, lösen die vorstehend genannten Probleme zum Teil. Jedoch verwendbare industrielle Phthalocyanin-Pigmente enthalten Stickstoff nur als Gruppen =N- und reagieren nicht zu Urethanen mit Dicarbonaten, Trihalogenessigsäureestern und ähnlichen Reagenzien. Folglich kann man gemäß der Offenbarung von EP 654 711 keine strukturierte Farbbilder erhalten, die Phthalocyanine enthalten, die Stickstoff nur als Gruppen =Nenthalten. Es wurde nun gefunden, dass lösliche Pigment-Vorstufen der Formeln (I) bis (VII) überraschenderweise leicht durch thermische oder photolytische Mittel in unlösliche Nanogrößen-Pigmentteilchen der Formel (VIII) überführt werden können und dass die die Pigmentvorstufen enthaltenen Zusammensetzungen, den vorstehend erwähnten Erfordernissen von strukturierten Farbbildern viel besser als jenen des Standes der Technik genügen.
[0044] Weiterhin haben die Phthalocyanin-Vorstufen der Formeln (I) bis (VII) enthaltenden vorliegenden Zusammensetzungen überraschenderweise überlegende Eigenschaften, wobei sie unter milden Bedingungen bemerkenswert deutlich strukturierte Farbbilder von gleichmäßig hoher Farb-, Licht- und Wärmestabilität, verglichen mit den Zusammensetzungen von EP 654 711, die substituierte Phthalocyanine enthalten, erzeugen.
[0045] Die Erfindung umfasst deshalb auch eine Zusammensetzung zur Herstellung strukturierter Farbbilder, umfassend

(a') eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII);

(b') ein Harz vom positiven oder negativen Resisttyp, Polymer oder Prepolymer, das durch Vernetzen Polymerisation oder Depolymerisation durch Anwenden von Wärme oder durch Bestrahlung strukturiert werden kann.

[0046] Als Komponente (a') der vorliegenden Zusammensetzung kann eine einzelne Verbindung oder eine Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung angewendet werden.
[0047] Komponente (b') der vorliegenden Zusammensetzung sind das positive oder negative Harz vom Resisttyp, Polymer oder Prepolymer, die sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eignen, beispielsweise jene, die in EP 654 711 beschrieben werden, wie

b'1) positive Resists, wie Diazochinon-Resists, basierend auf Phenolharzen, wie Novolak und Diazonaphthochinonen;

b'2) negative Resists, wie dichromatierte Polymere, wie dichromatierte Gelatine, Stärke, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon), Poly(vinylbutyral) und Poly(amidsäure) (PAA);

Polymere mit vernetzenden Gruppen in Seitenketten, wie Poly(vinylcinnamat), Poly(vinylcinnamylidenacetat), Poly(vinylalkohol) an die Chalcon oder Phenylendiacrylat gebunden sind, Polyester von p-Phenylendiacrylsäure (PPDA) mit Glycolen und Polyester, basierend auf Styrylpyridin; Wasserverarbeitbare Resists, wie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, phenolquaternäre Pyridiniumsalze; polymere Styrylchinoliniumsalze;

Acrylcopolymere mit Dimethylmaleimid als eine Seitenkette; substituierter Poly(vinylalkohol), enthaltend Diphenylcyclopropan als eine Seitenkette; Poly(vinylalkohol) und Poly(vinylpyridin), an die bifunktionelles Acylsilan gebunden ist, wird zugesetzt; Azid-Resists, basierend auf Poly(vinylphenol) und Mono-aziden; Bis-azid-Resists, basierend auf Poly(cis-isopren) und Bis-aziden, wie 2,6-Bis(4-azidobenzal)-4-methylcyclohexanon (ABC), 4,4'-Diazidostilben, 4,4'-Diazidobenzophenon oder 4,4'-Diazidobenzalaceton; im Wasser verarbeitbare Azido-Resists, basierend auf Poly(acrylamid) oder Poly(vinylpyrrolidon) und in Wasser lösliche Bis-azide; Polymere mit Azido-Gruppen; photovernetzende Copolymere von Vinylbenzophenon und 4-Dimethylaminostyrol; photoreaktive Polyimide und Diazoharze;

b'3) Photopolymere, enthaltend Monomere, wie Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und Styrol; Vernetzer, wie 1,6-Hexandioldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, N,N'-Methylenbis-(acrylamid), Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat und Pentaerythrittetraacrylat; Bindemittel, wie Polymere des verwendeten Monomers, Polyester, Polyurethane, Nylons, Polycarbonate und Cellulosederivate; Füllstoffe, wie organophile Siliziumdioxide und Tone; Starter, wie Benzoinderivate, Anthrachinone plus Wasserstoffdonoren und Benzophenone und Amine; und Stabilisatoren, wie p-Methoxyphenol, Hydrochinone und Naphthole; insbesondere jene, die reaktive Bindemittel enthalten, wie ungesättigte Polymere, die durch die Kondensation von Malein- und Fumarsäure mit Glycolen erhalten werden, polyfunktionelle Acrylate, basierend auf Bisphenol A und anderen polyfunktionellen Prepolymeren;

b'4) positive Tief-UV (ultraviolett)-Resists, wie modifizierter Diazochinon-Resist, basierend auf Novolak und Diazopyrazolidindion, Diazotetraminsäure, Diazopiperidindion und Diazomeldrum-Säure; Resists, basierend auf o-Nitrobenzylestern; m-Poly(nitroanilid); Poly(p-acetoxystyrol); o-Nitrobenzyl-substituierte Polyether; Poly(methylmethacrylat)(PMMA)Derivate, wie 3-Oximino-2-butanonmethacry-lat (OMMA)-MMA-Copolymer, OMMA-Methacrylnitril-MMA-Terpolymer, MMA-Indenon-Copolymer; Poly(methylisopropylketon)(PMIPK); Polymere, die Triphenylcarboniumionen in ihren Gerüsten enthalten; Polycarbonate; Poly(tert-butoxycarbonyloxystyrol), vorzugsweise mit einem Oniumsalzsäureerzeuger; Novolak mit Carbonaten und Oniumsalze oder mit Naphthalin-2-carbonsäure-tert-butylester; und Copolymere von Phthalaldehyd mit o-Nitrobenzaldehyd;

b'5) negative Tief-UV-Resists, wie Bis-azid-cyclisierte Kautschukzusammensetzung, enthaltend 4,4'-Diazidodiphenylsulfid, Bis-azid-poly(vinylphenol)-Zusammensetzung, enthaltend 3,3'-Diazidodiphenylsulfon und Bis-azid-poly(methylmethacrylat)-Zusammensetzung, enthaltend 3,3'-Diazidodiphenylsulfon, Epoxide mit Oniumsalzen oder mit n-Hexyloxydiazoniumhexafluorophosphate;

b'6) positive Elektronen-Resists, wie PMMA-Derivate, wie Poly(perfluorbutylmethacrylat), Poly(hexafluormethacrylat), und insbesondere Poly(2,2,2-trifluorethyl-α-chloracrylat); Poly(ortho-substituierte 2-Phenylethylmethacrylate); Copolymere von MMA mit Methacrylsäure, Acrylnitril oder Methacrylsäureanhydrid; Terpolymere von MMA, Methacrylsäure und Methacrylsäureanhydrid; Poly(olefinsulfone), wie Poly(butensulfon); Novolake mit Poly(olefinsulfon), wie Poly(2-methylpenten-1-sulfon)(PMPS); Poly(p-tert-butoxycarbonyloxystyrol); und Polystyrol-tetrathiofulvalen;

b'7) negative Elektronen-Resists; wie epoxidiertes Polybutadien, Poly(glycidylmethacrylat)(PGMA), Copolymere von Glycidylmethacrylat mit Ethylacrylat (COP); Copolymere von Allylmethacrylat mit Hydroxyethylmethacrylat; Copolymere von Propargylmethacrylat mit Hydroxyethylmethacrylat; auf Polystyrol basierende Resists, wie jodiertes Polystyrol und Poly(chlormethylstyrol); Poly(chlormethylstyrol-co-2-vinylnaphthalin); Poly(vinylnaphthaline); Poly(vinylpyridin) quaternisiert mit Methyljodid; Diazochinon-Novolak-Photoresists; und Langmuir-Blodgett-Filme von ω-Tricosensäure, ω-Tricocinsäure und o-Octadecyl-acrylsäure;

b'8) positive Röntgen-Resists, wie Resist ®HPR-204 (Olin-Hunt);

b'9) negative Röntgen-Resists, wie Poly(2,3-dichlor-1-propylacrylat)(DCPA), Poly(chlormethylstyrol)(PCMS), chloriertes Poly(methylstyrol)(CPMS), Copolymere von Allylmethacrylat mit 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat;

b'10) chemisch oder thermisch beeinflussbare Polymere, wie Poly-p-hydroxystyrol oder Novolak mit Melaminvernetzer, wobei das System Vernetzen durch Anwenden von Wärme in Gegenwart von sauren Katalysatoren unterliegt; Copolymere von p-Hydroxystyrol und verestertem p-Hydroxymethylstyrol, welches in Gegenwart von Säure vernetzt; COP-Harze, die in Gegenwart von Aminen vernetzen; latente Polyamine, die bei Bestrahlung mit Licht in Gegenwart von Bis-epoxid Vernetzung eingehen; Epoxidharze, wie glycidiertes Cresolnovolak, Bisphenol A-Diglycidylether, Hydantoin-N,N'-bisglycid; Propylen-1,3-bishydantoin-2-hydroxytriglycid, p-Aminophenoltriglycid, Diaminodiphenylmethantetraglycid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxidcyclohexylmethyl-3,4-epoxidcyclohexancarboxylat und Gemische davon, die in Gegenwart geeigneter Härtungsmittel vernetzen, wie Polyamine, Novolake, Polyaminoamide und Polycarbonsäureanhydride; Ester von Poly(vinylbenzoesäure), die sich durch Erhitzen in Gegenwart einer katalytischen Säuremenge zu Poly(vinylbenzoesäure) umwandeln; blockierte Poly-p-hydroxystyrole, die sich durch Erhitzen in Gegenwart einer katalytischen Säuremenge zu Poly-p-hydroxystyrol umwandeln; Ester von Polyacrylaten und Polymethacrylaten, die sich durch Erhitzen in Gegenwart einer katalytischen Säuremenge zu Polyacryl- oder Polymethacrylsäure umwandeln; Polycarbonate, die unter Erhitzen depolymerisieren und Gemische von Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymer und Methacryloylchlorid-Methylmethacrylat-Copolymer, die durch Erhitzen vernetzen;

b'11) positive Ionenstrahl-Resists, wie Poly(methylmethacrylat), Poly(methylvinylketon), Poly(tert-butylmethacrylat) und Poly(butensulfon);

b'12) negative Ionenstrahl-Resists, wie Poly(vinylacetat), Poly(vinylcinnamat), Poly(methylsiloxan), Poly(glycidylmethacrylat-co-ethylacrylat), Polystyrol, Poly(4-chlorstyrol), Poly(4-bromstyrol) und Novolak;

b'13) Silizium enthaltende positive Resists, wie Poly(dimethylsiloxan), Poly(phenylmethylsiloxan) und Siloxan-substituierte Propylmethacrylate; und

b'14) Silizium enthaltende negative Resists, Copolymere von Trimethylsilylmethylstyrol mit Chlorstyrol, chlormethyliertes Poly(diphenylsiloxan), bromiertes Poly(1-trimethylsilylpropylen), Poly(triallylphenylsilan) zusammen mit 2,6-Bis(4'-azidobenzal)-methylcyclohexanon und Poly(trimethylsilylmethylstyrol) in Kombination mit 1,2,4-Trichlorbenzol und 3,3'-Diazidodiphenylsulfon.

[0048] Bevorzugte Komponenten (b') der vorliegenden Zusammensetzungen sind positive Resists von b'1), negative Resists von b'2), Photopolymere von b'3), positive Tief-UV-Resists von b'4), negative Tief-UV-Resists von b'5) und chemisch und thermisch wirksame Polymere von b'10).

[0049] Besonders bevorzugt sind:

[0050] Diazochinon-Resists; dichromatierte Polymere, wie dichromatierte Gelatine, Stärke, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon), Poly(vinylbutyral) und Poly(amidsäure); Polymere mit vernetzenden Gruppen in Seitenketten, wie Poly(vinylcinnamat), Poly(vinylcinnamylidenacetat), Poly(vinylalkohol), an den Chalcon oder Phenylendiacrylat gebunden sind und Polyester von p-Phenylendiacrylsäure (PPDA) mit Glycolen; Bisazid-Resists, die auf Poly(cis-isopren) und Bis-aziden basieren, wie 2,6-Bis-(4-azidobenzal)-4-methylcyclohexanon (ABC), 4,4'-Diazidostilben, 4,4'-Diazidobenzophenon und 4,4'-Diazidobenzolacton; Wasser verarbeitbare Azido-Resists; Photopolymere, die reaktive Bindemittel enthalten, wobei die Bindemittel beispielsweise ungesättigte Polymere sind, erhalten durch die Kondensation von Malein- und Fumarsäure mit Glycolen, polyfunktionelle Acrylate und polyfunktionelle Prepolymere; Poly(tert-butoxycarbonyloxystyrol) mit einem Oniumsalz-Säureerzeuger; Bis-azid-cyclisierte Kautschukzusammensetzungen, enthaltend 4,4'-Diazidodiphenylsulfid und Bis-azid-poly(vinylphenol)-Zusammensetzungen, die 3,3'-Diazido-diphenylsulfon enthalten; Poly(p-hydroxystyrol) oder Novolake mit Melaminvernetzer zusammen mit sauren Katalysatoren, Ester von Poly(vinylbenzoesäure), Poly(acrylsäure) und Poly(methacrylsäure) mit freisetzenden Gruppen, wobei die Gruppen durch Erwärmen in Gegenwart von katalytischer Säure freigesetzt werden; und blockierte Poly-p-hydroxystyrole.

[0051] Die vorstehend erwähnten Beispiele für geeignete Komponenten (b') der vorliegenden Zusammensetzungen sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und werden beispielsweise in A. Reiser, Photoreaktiv Polymers, John Wiley & Sons, 1989 beschrieben.

[0052] Wenn die vorstehende Zusammensetzung weiterhin einen Katalysator enthält, wird das Polymer-Strukturieren und Pigmentbildung erleichtert. Bevorzugt sind deshalb vorstehende Zusammensetzungen, die zusätzlich einen Katalysator (c') für positives oder negatives Polymer strukturieren des Harzes vom Resisttyp (b') enthalten. Der Katalysator (b') ist vorzugsweise eine Säure, eine Base oder eine Verbindung, die selektiv eine spezifische Wellenlänge von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere in IR- oder NIR- (nahe Infrarot, 800–2500 nm) Bereich absorbieren und insbesondere eine latente Säure oder Base.

[0053] Beispiele für solche latenten Säuren oder Basen sind beispielsweise jene, die in der Lage sind, unter aktinischer Bestrahlung Säuren zu bilden, wie Oniumsalze, beispielsweise Diazonium-, Sulfonium-, Sulfoxonium- und Jodoniumsalze oder jene, die in der Lage sind, unter aktinischer Bestrahlung Basen zu bilden. Besonders zweckmäßig sind die latenten Säuren und Basen, die in EP 654 711 als bevorzugt offenbart sind.

[0054] Beispiele für besonders geeignete Sulfoniumsalze sind Triphenylsulfoniumbromid, Triphenylsulfoniumchlorid, Triphenylsulfoniumjodid, Triphenylsulfoniumhexafluorphosphat, Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat, Triphenylsulfoniumhexafluorarsenat, Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat, Diphenylethylsulfoniumchlorid, Phenacyldimethylsulfoniumchlorid, Phenacyltetrahydrothiopheniumchlorid, 4-Nitrophenacyltetrahydrothiopheniumchlorid und 4-Hydroxy-2-methylphenylhexahydrothiopyryliumchlorid. Beispiele für Jodoniumsalze werden in GB 1 539 192 beschrieben.

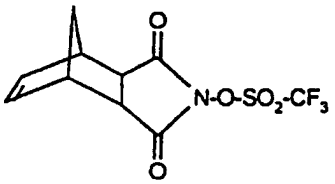
[0055] Als latente Säureverwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Säuren sind Verbindungen, die unter aktinischer Bestrahlung eine Sulfonsäure erzeugen, ebenfalls geeignet. Solche Verbindungen werden beispielsweise in EP 166 682 und EP 085 024 sowie den hierin zitierten Literaturhinweisen beschrieben. Besonders bevorzugte Verbindungen, die unter aktinischer Bestrahlung eine Sulfonsäure erzeugen, sind Phenacyl-p-methylbenzolsulfonat, Benzol-p-toluolsulfonat, 3-(p-Toluol-sulfonyloxy)-2-hydroxy-2-phenyl-1-phenyl-1-propanon-(α-(p-toluolsulfonyloxy)methylbenzol), N-(p-Dodecylbenzolsulfonyloxy)-1,8-naphthalimid und N-(Phenylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimid.

[0056] Weiterhin geeignete Verbindungen, die als latente Säuren anzuwenden sind, sind o-Nitrobenzaldehyde, die zu o-Nitrobenzoesäure überführt werden, wie 1-Nitrobenzaldehyd und 2,6-Dinitrobenzaldehyd; α-Halogenacetophenon, wie α,α,α-Trichloracetophenon und p-tert-Butyl-α,α,α-trichloracetophenon, sowie Sulfonsäureester von o-Hydroxyacetophenon, wie 2-Hydroxybenzophenonmethansulfonat und 2,4-Hdroxybenzophenon-bis(methansulfonat).

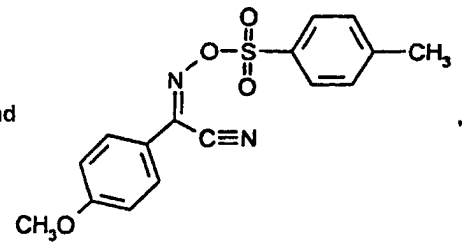
[0057] Verbindungen, die aromatisch gebundenes Chlor oder Brom, wie beschrieben in EP 318 649, enthalten, sind schließlich als latente Säuren ebenfalls geeignet. Beispiele für Verbindungen dieser Art sind Hexafluortetrabrom-bisphenol A, 1,1,1-Tris-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)ethan und N-(2,4,6-Tribromphenyl)-N'-(p-toluolsulfonyl)-Harnstoff.

[0058] Bevorzugte Katalysatoren (c') der vorliegenden Zusammensetzungen sind latente Säuren, besonders bevorzugt Sulfoniumsalze.

[0059] Besonders bevorzugt sind Triphenylsulfonium, Trifluormethansulfonat und die Verbindungen



und



,

insbesondere Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat.

[0060] Die Zusammensetzungen zum Bilden strukturierter Farbbilder gemäß der vorliegenden Erfindung können im Allgemeinen einfach durch Vermischen der vorliegenden Komponenten (a'), (b') und gegebenenfalls (c') hergestellt werden.

[0061] Komponente (a') wird gemäß der Farbe der regenerierten Pigmentteilchen ausgewählt.

[0062] Das Harz vom positiven oder negativen Resisttyp, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') sollte gemäß der Art der gewünschten Farbbilder, d. h. positive Bilder oder negative Bilder und gemäß der auf die Zusammensetzung anzuwendenden Behandlung, wie direkte Wärmebestrahlung mit elektromagnetischen Strahlen, wie UV oder sichtbares Licht, IR, beispielsweise von einem Laser oder Röntgenstrahl oder Bestrahlung mit Teilchen, wie Elektronen oder Neutronen oder Kombinationen von diesen Behandlungen, ausgewählt werden.

[0063] Wenn es beispielsweise erwünscht ist, positive Bilder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erhalten, wird man die als (b'1) eingeteilten positiven Resists auswählen. Wenn es erwünscht ist, negative Bilder durch Röntgenbestrahlung zu erhalten, wird man die als (b'9) eingeteilten negativen Röntgen-Resists auswählen. Wenn es erwünscht ist, negative Bilder durch Laserbestrahlung zu erhalten, wird eines der wärmehärtbaren Polymeren, wie ein Gemisch von Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymer und Methacryloylchlorid-Methylmethacrylat-Copolymer, das in chemisch oder thermisch bewirkbaren Polymeren, eingeteilt als (b'10), enthalten ist, ausgewählt. Im zuletzt genannten Fall ist es bevorzugt, in dem Polymer eine Verbindung mit einer Absorption bei der Wellenlänge des einfallenden Laserstrahls zuzusetzen, um optische Energie in thermische Energie wirksam zu überführen. Wenn es erwünscht ist, Negativbilder durch Anwenden einer Kombination von Wärme und elektromagnetischer Strahlung zu erhalten, dann wird ein solches System, welches Poly-p-hydroxystyrol mit Melaminvernetzer von (b'10) enthält, ausgewählt. Die Auswahl anderer Harze, Polymere oder Prepolymere sollte gleichfalls erfolgen.

[0064] Wenn Komponente (c') nicht zugegeben wird, werden Komponenten (a') und (b') bei einem Verhältnis auf das Gewicht von 0,01 : 99,99 bis 80 : 20, vorzugsweise 1 : 99 bis 70 : 30, bevorzugter 5 : 95 bis 60 : 40 und besonders bevorzugt 10 : 90 bis 50 : 50 vermischt.

[0065] Wenn Komponente (c') zugegeben wird, wird das Mischverhältnis unter Komponenten (a') : (b') : (c') so ausgewählt, dass es auf das Gewicht bezogen, 0,01 : 99,98 : 0,01 bis 75 : 5 : 20, vorzugsweise 1,00 : 98,90 : 0,10 bis 70 : 15 : 15, bevorzugter 5 : 94 : 1 bis 60 : 30 : 10 und besonders bevorzugt 10 : 88 : 2 bis 50 : 42 : 8 beträgt.

[0066] Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise die Komponente (c')

[0067] Die vorstehend hergestellten Zusammensetzungen werden vorzugsweise mit einem Lösungsmittel verdünnt, um einfaches Beschichten auf ein geeignetes Substrat zu erlauben. Geeignete Lösungsmittel sind die gleichen wie vorstehend beschrieben.

[0068] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird vorzugsweise mit einem oder einem Gemisch der vorstehenden Lösungsmittel so verdünnt, dass der Feststoffgehalt davon zwischen 1 und 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent, bevorzugter zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Lösung, liegt.

[0069] Die vorstehend hergestellte Lösung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält, wird im Allgemeinen über ein geeignetes Substrat aufgetragen, elektromagnetischer Strahlung, wie sichtbarer UV-Laser oder Röntgenstrahlung oder Elektronen- oder Neutronenstrahlung und/oder Erhitzen und gegebenenfalls Entwicklung unter Verwendung geeigneter Entwickler unterzogen.

[0070] Die vorliegenden Zusammensetzungen sind zur Verwendung in Aufzeichnungs- und Bebilderungstechnologien geeignet, wie beispielsweise optisches und thermisches Farbaufzeichnen, Farbproofing, Farbkopieren und insbesondere zum Herstellen von Farbfiltern, die in LCD verwendet werden.

[0071] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen von gefärbten Mustern oder Bildern bereitgestellt, wobei die Muster- oder Bildschicht mit unlöslichem, örtlich aus seiner löslichen Vorstufe regeneriertem Pigment gefärbt wird, das die Schritte von

(1) Bilden einer Polymerschicht, die eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), unter Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend Komponenten (a'), (b') und gegebenenfalls (c'), enthält und

(2) örtliches Erzeugen des Pigments aus der vorstehenden löslichen Vorstufe durch thermische oder photolytische Behandlung, einschließt.

[0072] Die in vorstehendem Schritt (1) verwendete Zusammensetzung wird in dem vorangehenden Text beschrieben. Die wie in Schritt (1) des vorstehenden Verfahrens ausgewiesen gebildete Schicht kann eine Schicht sein, die die ganze Oberfläche des Substrats bedeckt, sowie eine Schicht, die nur bestimmte Flächen des Substrats bedeckt, wobei die Schicht bildweise oder musterweise aufgetragen werden kann.

[0073] Ein vorteilhafter Weg zum Regenerieren des Pigments in Schritt (2) erfolgt durch Lasermarkierung.

[0074] Als Verfahren zum Bilden von Polymermustern oder Bildschichten sind verschiedene Techniken, wie

Photolithographie, Anschlagdruck, wie Siebdruck, Gravurdruck, Flexodruck und Offsetdruck, Nicht-Anschlagdruck, wie Tintenstrahldruck, thermischer Farbstoffdiffusionstransfer, Lasermarkierung, Elektroabscheidung, usw. bekannt.

[0075] Bei der Photolithographie wird die vorstehende Zusammensetzung über ein geeignetes Substrat mit Hilfe eines bekannten Verfahrens, wie Schleuderbeschichten, Sprühen, Tauchbeschichten oder dergleichen, aufgetragen, gefolgt von Bestrahlung, beispielsweise mit elektromagnetischen Strahlen, wie UV oder sichtbares Licht oder Röntgenstrahlen oder mit Teilchen, wie Elektronen oder Neutronen und, falls notwendig, Wärme.

[0076] Die Art der anzuwendenden Strahlung gemäß dem Harz, Polymer oder Prepolymer von in der Zusammensetzung enthaltener Komponente (b') ausgewählt wird.

[0077] Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') ein positiver oder negativer Resist ist, dann wird UV oder sichtbares Licht verwendet. Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') ein positiver oder negativer UV-Resist ist, dann wird UV-Licht verwendet.

[0078] Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') ein positiver oder negativer Röntgenstrahl-Resist ist, dann werden Röntgenstrahlen verwendet. Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') ein positiver oder negativer Elektronen-Resist ist, dann werden Elektronen- oder Neutronenstrahlen verwendet. Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b') ein photopolymerisierbares System ist, dann wird UV oder sichtbares Licht verwendet.

[0079] Die vorstehend genannte Bestrahlung wird bei einer herkömmlichen verwendeten Stärke und Dosis ausgeführt und, falls erforderlich, wird anschließend Wärme angewendet.

[0080] Die Bestrahlung mit elektromagnetischen Strahlen, wie IR oder UV oder sichtbarem Licht oder Röntgenstrahlung, oder mit Strahlen von Teilchen, wie Elektronen- oder Neutronenstrahlen, wird üblicherweise durch eine geeignete Maske oder Muster ausgeführt, um gewünschte strukturierte Farbbilder zu erhalten. Einzelheiten solcher Masken oder Muster werden beispielsweise in A. Reiser, Photoreactive Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1989 beschrieben.

[0081] Wenn Laser als eine UV- oder sichtbare Lichtquelle verwendet wird, ist keine Maske erforderlich, weil das Bemustern durch Abtasten des Laserlichts erreicht wird (Direct Overwrite Technique).

[0082] Beim Anschlagdruck und Tintenstrahldruck wird die vorstehende Zusammensetzung durch Siebübertragung, Flexoübertragung, Offsetübertragung, Gravurübertragung oder Tintenstrahlen auf das Substrat übertragen, gefolgt von Bestrahlung. Die Kriterien für die Auswahl der Bestrahlung sind die gleichen wie jene vorstehend. In diesem Verfahren wird keine Maske oder Muster benötigt, da die Zusammensetzung auf das Substrat gemäß vorbestimmter Muster übertragen wird. Falls erforderlich, wird Wärme nach Bestrahlung angewendet.

[0083] Beim Flexodruck, Gravurdruck und Offsetdruck ist es auch möglich, die Zusammensetzung nach Härten zu überführen. In diesem Verfahren wird die Zusammensetzung auf einem Blindteil oder dergleichen vor der Übertragung Bestrahlung wie vorstehend ausgesetzt und dann auf das Substrat übertragen. Da die Zusammensetzung in diesem Verfahren gehärtet wird, werden Polymermuster oder Bildschicht mit scharfen Bildkanten erhalten. Es ist bevorzugt, dass das Substrat mit einem klebenden Polymer beschichtet wird, sodass die gehärtete Zusammensetzung leicht überführt werden kann.

[0084] Bei der Elektroabscheidung wird die vorstehend genannte Zusammensetzung durch Elektrophorese oder micellare Abscheidung auf der Oberfläche von bemusterter ITO(Indium-Zinn-Oxid)Elektrode, gebildet auf der Oberfläche eines Substrats, übertragen, gefolgt von Bestrahlung wie vorstehend. Die Auswahl der Bestrahlungsquelle wird in der gleichen wie vorstehend genannten Weise ausgeführt. Falls erforderlich, wird anschließend Wärme angewendet.

[0085] Schritt (2) wird durch Anwenden von direkter Wärmebestrahlung mit elektromagnetischen Strahlen, wie UV oder sichtbarem Licht, IR, beispielsweise aus einem Laser, oder Röntgenstrahlen oder durch Bestrahlung mit Teilchen, wie Elektronen oder Neutronen, oder einer Kombination von diesen Behandlungen auf das vorstehend hergestellte Polymermuster oder Bildschicht ausgeführt. Vorzugsweise wird Laserbestrahlung in diesem Schritt (2) angewendet, um die bevorzugteste Alternative computergesteuerter Lasererzeugung zu ermöglichen.

[0086] Für diesen Zweck wird in Schritt (1) ein Substrat mit der vorstehend genannten Zusammensetzung unter Verwendung von Schleuderbeschichten, Tauchbeschichten oder Sprühbeschichten oder dergleichen, gefolgt von Bestrahlung, wie UV-, sichtbarer-, IR-, Elektronen-, Neutronen- oder Röntgenstrahlung beschichtet, jedoch ohne Verwendung von irgendeiner Maske oder irgendeinem Muster zum homogenen Härten des Harzes, Polymers oder Prepolymers, die in der Zusammensetzung enthalten sind, gefolgt von Schritt (2) unter Verwendung des vorstehenden Lasers. Die Auswahl von geeigneter Bestrahlung wird in der gleichen wie vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt. Falls erforderlich, wird danach Wärme angewendet.

[0087] Wenn das Harz, Polymer oder Prepolymer von Komponente (b'), die in der Zusammensetzung enthalten sind, thermisch härtbar ist, ist gleichzeitige Bildung von Mustern auf dem Substrat und örtliche Regeneration von Pigment auf seiner Vorstufe, beispielsweise durch Anwenden eines NIR-Lasers, möglich.

[0088] Es ist bevorzugt, dass ein NIR-Absorptionsmittel in der vorstehenden Zusammensetzung enthalten ist,

um die Laserquantenenergie wirksam in thermische Energie zu überführen.

[0089] Ein geeigneter Entwicklungsschritt kann auch zugefügt werden, wobei in dem Fall herkömmliche, gut bekannte Entwickler und Verfahren verwendet werden. Dies mag beispielsweise für die Herstellung von Farbfiltern für LCDs gelten.

[0090] Nach Bestrahlung mit elektromagnetischen Strahlen oder Teilchenstrahlen oder Anwendung von Wärme in Schritt (2) findet eine starke Farbänderung statt, während Nanogrößenpigmentteilchen in situ erzeugt werden, sodass die Bildung von auf Pigment basierenden strukturierten Farbbildern mit der Auflösung von 0,5 µm möglich ist.

[0091] Das vorstehend beschriebene Verfahren ist von weitem Anwendungsumfang und kann deshalb verschiedentlich auf optisches und thermisches Drucken und Aufzeichnen, sowie die Erzeugung von Farbfiltern für LCD oder dergleichen, bei höherer Transparenz, höherem Kontrastverhältnis, höherer Farbreinheit und -kraft, höherer Musterauflösung und Bildpräzision, kein (Farbstoff)Farbvermischen, kein Verstopfen der Siebe während der Reinigung von Farb/Polymergemischen, Glattheit der Bildoberfläche, höherer Registergenauigkeit bzw. Passgenauigkeit, höherer Schärfe von Bildkanten, höherer thermischer-, chemischer- und Lichtstabilität und leichte Herstellung von ultradünnen Filmen angewendet werden.

[0092] Die vorstehend genannte Zusammensetzung und das vorstehend genannte Verfahren sind für die Herstellung von trichromatischen Farbfiltern für LCD, wie in EP 654 711 beschrieben, geeignet. Sie werden sehr vorteilhaft für die grünen und blauen Bereiche angewendet und können in Kombination mit Pigmentvorstufen des Standes der Technik, wie jene, die gelbe und rote Pigmente erzeugen, angewendet werden.

[0093] Um die gewünschte Bilderzeugung zu erreichen, mag es in bestimmten Anwendungen nicht notwendig sein, die vorstehend erwähnte Komponente (b') der vorliegenden Zusammensetzungen zu verwenden. In solchen Fällen kann jede Art von bekanntem organischem Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht als Komponente (b'') verwendet werden, wobei das Bindemittelmaterial in geeigneter Weise die Funktion des Fixierens von vorliegender Komponente (a'), der löslichen Pigmentvorstufe, auf dem Substrat, auf dem ein gefärbtes Muster oder Bild erzeugt werden soll, erfüllt.

[0094] Somit umfasst die Erfindung weiterhin auch eine Zusammensetzung zur Herstellung strukturierter Farbbilder, umfassend

(a') eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) und

(b'') ein Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht. Bevorzugte Bindermaterialien (b'') sind Polymere, die auf Vinylverbindungen, Novolaken, Biopolymeren, Polyimiden, Polyestern, Polycarbonaten, Polybutyral und Gemischen davon basieren.

[0095] Es gibt verschiedene Wege, um Schritt (1) des Erzeugens einer Polymerschicht, die eine lösliche Pigmentvorstufenkomponente (a'), ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthält, auszuführen. Ein Weg ist beispielsweise die Anwendung einer Zusammensetzung, die alle die gewünschten Komponenten enthält. Eine weiterer besteht darin, eine Aufnahmeschicht herzustellen, die keine Pigmentvorstufe (a') enthält, auf die die Pigmentvorstufe (a') aufgetragen wird, beispielsweise nach Tintenstrahldruck einer Druckfarbe, die Pigmentvorstufe (a') enthält oder vorzugsweise durch thermische Farbstoffdiffusionsübertragung aus einem Donormaterial, das die Pigmentvorstufe (a') enthält.

[0096] Die thermische Farbstoffdiffusionsübertragung ist eine Technologie, die nicht mit Technologien, die auf Beizen oder chemischer Reaktivität basieren, verwechselt werden darf, wo Silberverbindungen (wie bei Sofortbildphotographie, wo eine thermische Entwicklung eingeschlossen sein kann) oder Farbbildner (beispielsweise Laktone, die einen reaktiven Partner – üblicherweise eine Säure oder ein Phenol – als den Empfänger benötigen) einbezogen sind, obwohl Wissenschaftler immer noch mit der Terminologie nicht ganz einverstanden sind oder sie unpassend anwenden. Eine Beschreibung kann beispielsweise in Spec. Publ. – R. Soc. Chem. 133, 73–85 (1993), Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. 1912, 252–260 (1993), Nippon Shashin Gakkaishi $55_{(6)}$, 456–464 (1992), Journal of Technology $16_{(6)}$, 238ff (1990) und vielen anderen Veröffentlichungen gefunden werden.

[0097] Im Prinzip erfolgt die thermische Farbstoffdiffusionsübertragung wie nachstehend: eine dünne Donorfolie (üblich 1– 10 µm), enthaltend den Farbstoff, wird mit einem Aufnehmermaterial in Kontakt gebracht, dann wird Wärme in einer derartigen Weise erzeugt, dass die gewünschte Menge Farbstoff sich auf ausgewählte Zielbereiche überträgt. Dies kann durch einfaches Erhitzen einer breiten Fläche erreicht werden, jedoch üblicherweise werden elektronisch gesteuerte thermische Reihenköpfe, die sich über die Rückoberfläche des Donors bewegen, angewendet. Alternativ kann ein hochintensiver Lichtblitz (EP 391 303, EP 529 362) durch ein Sieb oder eine Laserquelle (Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. 1912, 261 ff. [1993]) verwendet werden, vorzugsweise wird ein Laserstrahl, der auf den Donor fokussiert ist, als eine Energiequelle verwendet; in diesem Fall enthält die Donorschicht vorzugsweise IR-Farbstoffe, die das Licht in wärme umwandeln und der Laser ist ein IR-Laser (wie in EP 529 561), sodass sehr hohe Auflösungen erhalten werden können.

[0098] Somit ist thermische Farbstoffdiffusionsübertragung ein vollständig trockener Vorgang, der sich völlig

unter elektronischer Steuerung befindet, was, wie gewünscht, zu kontinuierlichen oder Volltonbildern in Mosaikpixelmustern, wie man sie für elektronische Photographie-Ausdrucke, Farbproofing und besonders Farbfilter für LCD benötigt, führt.

[0099] Die vorliegenden löslichen Pigmentvorstufen können bei thermischer Farbstoffdiffusionsübertragung verwendet werden. Folglich ist ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Mustern oder Bildern, in denen die Muster- oder die Bildschicht mit unlöslichem Pigment, das örtlich aus einer löslichen Vorstufe regeneriert wird, gefärbt ist, das die Schritte umfasst:

(1) Bilden einer Polymerschicht, die eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthält, und

(2) örtliches Regenerieren des Pigments aus der vorstehend genannten löslichen Vorstufe durch thermische oder photolytische Behandlung, einschließt

wobei Schritt (1) ausgeführt wird durch:

– Bilden einer Polymerschicht, die die lösliche Pigmentvorstufe enthält, unter Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend Komponente (a') und ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c');

– (1a) Bilden einer Polymerschicht, die ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') enthält und gegebenenfalls (c'), dann (1b) Tintenstrahldruck einer Druckfarbe, umfassend eine Pigmentvorstufe (a'), auf die Polymerschicht auf ausgewählten Zielbereichen; oder

– (1a) Bilden einer Polymerschicht, die ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthält, dann (1b) Auflegen einer Donorschicht, umfassend eine Pigmentvorstufe (a') und ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') auf die Polymerschicht, (1c) örtliches Erhitzen der Donorschicht zur Übertragung des Farbstoffs auf ausgewählte Zielbereiche und (1d) Entfernung der Donorschicht von der aufnehmenden Schicht.

[0100] Alle vorstehend erwähnten Ausführungsformen, die vorstehend zur Verwendung von vorliegenden Komponenten (a') in einem Verfahren zum Herstellen von gefärbten Mustern oder Bildern beschrieben wurden, betreffen auch das entsprechende Verfahren, wo Komponenten (b'') anstelle von Komponenten (b') verwendet werden.

[0101] Alle vorstehend erwähnten Ausführungsformen, die vorstehend zur Verwendung von vorliegenden Komponenten (b') in einem Verfahren zum Herstellen von gefärbten Mustern oder Bildern beschrieben wurden, betreffen im Allgemeinen auch das entsprechende Verfahren, wo Komponenten (b'') anstelle von Komponenten (b') verwendet werden, solange die Zusammensetzungen von Schritt (1) durch Bilden einer Polymerschicht, die gelöste Polymervorstufe enthält, unter Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend Komponente (a') und eines organischen Bindemittelmaterials mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c'), hergestellt werden.

[0102] Wenn die Zusammensetzungen von Schritt (1) durch Tintenstrahldruck einer Druckfarbe, umfassend eine Pigmentvorstufe (a') auf einer Polymerschicht in ausgewählten Zielflächen hergestellt werden, ist die Polymerschicht vorzugsweise Poly(vinylalkohol) und die Druckfarbe umfasst 0,5 bis 10 Gewichtsprozent der Pigmentvorstufe (a') in einem hydrophilen Lösungsmittel; besonders bevorzugt besteht die Druckfarbe im Wesentlichen aus 1 bis 5 Gewichtsprozent der Pigmentvorstufe (a') in einem polarem Lösungsmittelgemisch, das Ethylenglycol oder Diethylenglycol umfasst.

[0103] Wenn die Zusammensetzungen von Schritt (1) durch thermische Farbstoffdiffusionsübertragung auf einer Donorschicht, umfassend eine Pigmentvorstufe (a') auf einer Polymerschicht in ausgewählten Zielflächen, hergestellt werden, ist die Polymeraufnehmeschicht vorzugsweise Polyester, Poly(vinylchlorid/vinylacetat), Polycarbonat oder ein Gemisch davon und die Donorschicht enthält 1 bis 10 Gewichtsprozent der Pigmentvorstufe (a') in einem verschiedenen Bindemittel, besonders bevorzugt ist die aufnehmende Polymerschicht als eine 10 bis 20 Gewichtsprozentige Lösung beschichtet und enthält 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Tenside und das Donorbindemittel besteht im Wesentlichen aus Polybutyral oder Cellulosederivaten. Weitere Einzelheiten, die die Donoren und Aufnehmer bevorzugten chemischen Zusammensetzungen betreffen, sind den Fachleuten gut bekannt und sind Gegenstand von vielen Patenten und anderen Veröffentlichungen (wie in EP 507 734 und EP 508 954). Der Donor kann viele Male wieder verwendet werden und die relative Bewegung von Donor und Aufnehmer kann variiert werden, beispielsweise um die Farbintensität zu erhöhen. Üblich wird der Donor gerade nach dem Übertragungsschritt abgeschält, jedoch kann er in einigen Fällen zum Entfernen derselben teilweise oder vollständig durch chemische Auflösung verwendbar sein.

[0104] Die gelösten Pigmentvorstufen-Komponenten (a'), organische Bindemittelmaterialien mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthaltenen Polymerschichten haben ähnliche Eigenschaften wie positive oder negative Harze vom Resisttyp, Polymere oder Prepolymere (b') nach Strukturierung und können

als Ersatz von ihnen verwendet werden.

[0105] Die vorstehende Zusammensetzung und Verfahren sind auch für die Herstellung von trichromatischen Farbfiltern für LCDs wie beschrieben für Resists, vorteilhafterweise für die grüne und blaue Fläche geeignet.

[0106] Die Erfindung wird genauer durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

[0107] Beispiel 1 [in Analogie zu F. Baumann, US 2 683 643, Beispiel 89]: 12 g Kupferphthalocyanin, 36 g Brom, 12 g Pyridin und 200 g Methanol werden 40 Minuten unter Rühren in einem 500 ml-Kolben, mit Argon inert gestaltet, erhitzt. Braune Kristalle bilden sich schnell. Das Gemisch wird auf 25°C gekühlt und filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 50 ml Methanol und einmal mit 50 ml Diethylether gewaschen, dann 4 Stunden bei 50°C/160 mbar getrocknet. 16,52 g braune Kristalle der nachstehenden Elementarzusammensetzung werden erhalten: 45,63% C, 2,73% H, 12,56% N, 28,36% Br. Die thermogravimetrische Analyse (TGA, 10°C/min) zeigt eine Zersetzung, die bei 130°C beginnt mit einer Spitzentemperatur von 153°C und einem Gewichtsverlust von 26,1%. Der TGA-Rest zeigt die charakteristischen IR-Absorptions-Peaks von Kupferphthalocyanin.

[0108] 10 g der vorstehenden braunen Kristalle werden in 22 g Toluol in einem 100 ml-Kolben, ausgestattet mit Gaseinführung unter dem Spiegel, suspendiert. Für 45 Minuten wird dann NH_3-Gas durch die Suspension geleitet, die Temperatur davon steigt auf 45°C vor dem erneuten Senken auf Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Rückstand mit Toluol gespült bis er farblos ist. Das Filtrat wird eingedampft und der braune Rückstand wird sorgfältig mit 50 ml n-Pentan in 3 Portionen gewaschen und 1 Stunde bei 60°C/160 mbar getrocknet. 1,28 g braune Kristalle der nachstehenden Elementarzusammensetzung werden erhalten: 61,84% C, 3,64% H, 16,28% N, 4,94% Br. Das Rohprodukt ist gut löslich in den meisten, organischen Lösungsmittel. Die TGA zeigt eine Zersetzung, die bei 100°C beginnt, mit einer Spitzentemperatur von 181°C und einem Gewichtsverlust von 20,2%. Der TGA-Rest zeigt die charakteristischen IR-Absorptions-Peaks von Kupferphthalocyanin.

[0109] Eine Probe des Rohprodukts wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester als Elutionsmittel gereinigt, um Spuren von polaren Verunreinigungen zu entfernen. Man bekommt ein braunes Produkt, identifizierbar durch Dünnschichtchromatographie (DC) als ein Gemisch von Methoxy/Methoxy- und Brom/Methoxy-Dihydrokupferphthalocyanin der nachstehenden Elementarzusammensetzung: 62,06% C, 3,75% H, 16,03% N, 4,94% Br. Die TGA zeigt eine Zersetzung, die bei 110°C beginnt mit einer Spitzentemperatur bei 170°C und einem Gewichtsverlust von 22,6%.

[0110] Beispiel 2 [in Analogie zu F. Baumann, Angew. Chem. 68/142 (1956), Verbindung LIIIa]: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden dann in Portionen (leicht exotherme Reaktionen) zugegeben. Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Kupferdichlorid in 13 ml Methanol zugegeben. 1,7 g (0,02 Mol) Piperidin werden dann tropfenweise zu der braunen Suspension gegeben, die weiter übernacht gerührt wird. Das Methanol wird dann verdampft, das Gemisch wird filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet unter Hinterlassung von 3,1 g (42%) grünem Pulver, das dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur für 6 Stunden extrahiert wird. Die Chloroformlösung wird dann verdampft und der braune Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist Dipiperidinodihydrokupferphthalocyanin, wie durch die Elementarzusammensetzung gezeigt: 66,78% C, 4,98% H, 17,78% N (berechnet für $C_{42}H_{36}N_{10}Cu$: 67,77% C, 4,88% H, 18,82% N). IR: 722, 1392, 1458, 1492 und 2912 cm^{-1} (KBr); MS: 744 (M^+); UV/Vis: $\lambda_{max}(CHCl_3)$: 405, 337. Die Löslichkeit in Xylol ist 0,9 g/100 ml. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 236°C und einem Gewichtsverlust von 22,6%, entsprechend dem Abspalten von 2 Piperidino-Gruppen. Der TGA-Rest zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Kupferphthalocyanin.

[0111] Beispiel 3: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in einer Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden dann in Portionen (leicht exotherme Reaktion)zugegeben. Nach 2 Stunden zusätzlichem Rühren wird eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Kupferdichlorid in 13 ml Methanol zu der gelblich orangen Lösung gegeben. 2,54 g (0,02 Mol) 4-n-Propyl-piperidin werden dann tropfenweise zu der bräunlichen Suspension gegeben, die übernacht weiter gerührt wird. Das Gemisch wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet unter Hinterlassen von 2,4 g (29%) grünem Pulver, das mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur 6 Stunden extrahiert wird. Die Chloroformlösung wird dann eingedampft und der braune Rückstand mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist Di-(4-n-propyl)-piperidinodihydrokupferphthalocyanin, wie durch die Elementarzusammensetzung gezeigt: 69,08% C, 5,96% H, 16,40% N; (berechnet für $C_{48}H_{48}N_{10}Cu$: 69,59% C, 5,84% H, 16,91% N). IR: 720, 1400, 1456, 1492, 1530 und 2924 cm^{-1} (KBr); MS: 828 (M^+); UV/Vis: λ_{max} ($CHCl_3$): 405, 337. Die Löslichkeit in Xylol ist 2, 3 g/100 ml. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 225°C und einen Gewichtsverlust von 29%, entsprechend dem Abspalten von zwei 4-n-Propyl-piperidinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen IR-Absorptionsbanden von reinem Kupferphthalocyanin.

[0112] Beispiel 4: Eine 16%-ige Lösung des Produkts von Beispiel 3 in Chloroform wird auf eine Glasscheibe

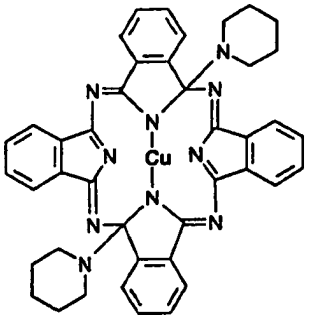
bei 2500 U/min schleuderbeschichtet. Die schwach gelbliche Scheibe wird bei 100°C 2 Minuten getrocknet, dann 3 Minuten auf 240°C erhitzt. Die charakteristische blaue Farbe von Kupferphthalocyanin erscheint. Das Vorliegen von Kupferphthalocyanin wird durch UV/VIS-Spektroskopie bestätigt.

[0113] Beispiel 5: Eine Lösung von 50 mg des Produkts von Beispiel 2, 250 mg p-Hydroxy-polystyrol ®PHM-C (Maruzen) und 59 mg ®Cymel 303 (American Cyanamid) in 1 ml Dioxan wird auf eine Glasscheibe bei 2500 U/min schleuderbeschichtet. Die schwach gelbliche Scheibe wird bei 100°C 1 Minute getrocknet, dann 2 Minuten auf 240°C erhitzt. Die charakteristische blaue Farbe von Kupferphthalocyanin erscheint. Das Vorliegen von Kupferphthalocyanin wird durch UV/VIS-Spektroskopie bestätigt.

[0114] Beispiel 6: Eine Lösung von 50 mg des Produkts von Beispiel 2, 250 mg p-Hydroxy-polystyrol PHM-C (Maruzen) und 59 mg ®Cymel 303 (American Cyanamide) in 1 ml Dioxan wird auf einer Glasscheibe bei 2500 U/min schleuderbeschichtet. Die schwach gelbliche Scheibe hat eine Absorption von 1,19 bei λ_{max} = 315 nm nach Trocknen bei 100°C für 1 Minute. Nach Erhitzen für 15 Minuten auf 200°C, wonach die charakteristisch blaue Farbe von Kupferphthalocyanin erscheint, ist die Absorption 1,22 bei λ_{max} = 612 nm. Nach weiterem Erhitzen sinkt die Absorption nur unwesentlich, was außergewöhnliche thermische Stabilität zeigt, die mit den vorliegenden Zusammensetzungen erhalten werden kann.

[0115] Beispiel 7: Eine Lösung von 100 mg des Produkts von Beispiel 3, 250 mg p-Hydroxy-polystyrol ®PHM-C (Maruzen) und 59 mg ®Cymel 303 (American Cyanamid) in 1 ml Dioxan wird auf einer Glasscheibe bei 2500 U/min schleuderbeschichtet. Die schwach gelbliche Scheibe hat eine Absorption von 1,90 bei λ_{max} = 315 nm nach Trocknen bei 100°C für 1 Minute. Nach Erhitzen auf 200°C für 15 Minuten, wonach die charakteristisch blaue Farbe von Kupferphthalocyanin erscheint, ist die Absorption 1,86 bei λ_{max} = 610 nm. Nach zusätzlichem Erhitzen sinkt die Absorption nur unwesentlich, was die außergewöhnliche thermische Stabilität zeigt, die durch die vorliegenden Zusammensetzungen erhalten werden kann.

[0116] Beispiel 8: Das Produkt von Beispiel 2 wird aus Chloroform umkristallisiert, um einzelne Kristalle zu erhalten. Aus der Röntgenanalyse von einem solchen Kristall kann die nachstehende Struktur (IIIA) gemäß Formel (III) zugeordnet werden:



(IIIA)

[0117] Beispiel 9: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in eine Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden in Portionen (schwach exotherme Reaktion) zugegeben. Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Kupferdichlorid in 13 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren übernacht wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft. 1,74 g (0,02 Mol) Morpholin werden dann tropfenweise zugegeben und das Gemisch wird übernacht gerührt. Die braune Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur für 6 Stunden extrahiert, wobei die Behandlung Spuren von unlöslichem, nicht umgesetztem Kupferphthalocyanin entfernt. Die Chloroformlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der braune Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt (0,60 g, 8% der Theorie) ist Dimorpholinodihydrokupferphthalocyanin wie durch die Elementarzusammensetzung gezeigt: 64,45% C, 4,51% H, 16,77% N (berechnet für $C_{40}H_{32}N_{10}O_2Cu$: 64,20% C, 4,31% H, 18,72% N). IR: 722, 1398, 1456, 1490, 1525 und 2960 cm^{-1} (KBr); MS: 748 (M^+); UV/Vis: $\lambda_{max}(CHCl_3)$ 405, 337. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 209°C und einen Gewichtsverlust von 20,6%, entsprechend dem Abspalten von 2 Morpholinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Kupferphthalocyanin.

[0118] Beispiel 10: Eine Lösung wird durch Erhitzen von 250 mg ®PHM-C (Maruzen) und 59 mg ®Cymel 300 (American Cyanamid) in 1 ml Dioxan hergestellt. 100 mg des Produkts von Beispiel 9 werden dann zugegeben und die Lösung wird bei Raumtemperatur durch ein 0,45 µm-®Teflonfilter filtriert und auf einer KBr-Scheibe bei 1000 U/min schleuderbeschichtet. Die schwach bräunliche Scheibe wird bei 100°C getrocknet, dann auf 200°C erhitzt, wonach die charakteristische blaue Farbe von Kupferphthalocyanin erscheint. Die Polymerschicht wird durch Behandlung mit Wasser abgelöst, auf ein Stück Polycarbonatfilter gegeben und in ®Araldithарz eingebettet. 100 nm dünne Scheiben werden geschnitten, die durch Elektronenmikroskopie (40000fache Vergrößerung) geprüft werden. Die übermäßige Mehrheit der Teilchen hat runde Formen mit einem Maximumdurchmes-

ser von 6 bis 26 nm.

[0119] Beispiel 11: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in einer Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden in Portionen zugegeben (leicht exotherme Reaktion). Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Zinkdichlorid in 13 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren übernacht wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck verdampft. 1,74 g (0,02 Mol) Morpholin werden dann tropfenweise zugegeben und das Gemisch wird übernacht gerührt. Die braune Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Aceton, Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene leicht grünliche Pulver (2,5 g) wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur für 6 Stunden extrahiert, wobei die Behandlung Spuren von unlöslichem, nicht umgesetztem Zinkphthalocyanin entfernt. Die Chloroformlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der grünlich weiße Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt (2,38 g, 31,7% der Theorie) ist Dimorpholinodihydrozinkphthalocyanin, wie durch die Elementarzusammensetzung gezeigt: 59, 81% C, 4,24% H, 15,41% N (berechnet für $C_{40}H_{32}N_{10}O_2Zn$: 64,05% C, 4,30% H, 18,67% N). IR. 720, 1060, 1230, 1300, 1398, 1460, 1495, 1525, 2820 und 2960 cm^{-1} (KBr). Die TGA zeigt eine Zersetzung bei einer mittleren Temperatur von 228°C und einen Gewichtsverlust von 22,3%, entsprechend dem Abspalten von 2 Morpholinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Zinkphthalocyanin.

[0120] Beispiel 12: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in eine Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden dann in Portionen zugegeben (leicht exotherme Reaktion). Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Kupferdichlorid in 13 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren übernacht wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft. 1,74 g (0,02 Mol) Pyrrolidin werden dann tropfenweise zugegeben und das Gemisch wird übernacht gerührt. Die braune Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur für 6 Stunden extrahiert, wobei die Behandlung Spuren von unlöslichem, nicht umgesetztem Kupferphthalocyanin entfernt. Die Chloroformlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der braune Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt (0,82 g, 11,4% der Theorie) ist Dipyrrolidinodihydrokupferphthalocyanin, wie durch die Elementarzusammensetzung gezeigt: 66,13% C, 4,78% H, 18,44% N (berechnet für $C_{40}H_{32}N_{10}Cu$: 67,07% C, 4,50% H, 19,55% N). IR: 722, 1398, 1456, 1490, 1525 und 2960 cm^{-1} (KBr); MS : 716 (M^+); UV/Vis: λ_{max} ($CHCl_3$): 405, 337. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 198°C und einen Gewichtsverlust von 20,6%, entsprechend dem Abspalten von 2 Pyrrolidinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Kupferphthalocyanin.

[0121] Beispiel 13: 25,6 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 3 ml Methanol unter Rühren in einer Argonatmosphäre gegeben. 5,12 g (0,04 Mol) Phthalodinitril werden dann in Portionen zugegeben (leicht exotherme Reaktion). Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 2,38 g (0,01 Mol) Nickeldichlorid in 13 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren übernacht wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 1,7 g (0,02 Mol) Piperidin werden dann tropfenweise zugegeben und das Gemisch wird übernacht gerührt. Die Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur 6 Stunden extrahiert, wobei die Behandlung Spuren von unlöslichem, nicht umgesetztem Nickelphthalocyanin entfernt. Die Chloroformlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der braune Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das braune Produkt (0,45 g, 6,0% der Theorie) ist Dipyrrolidinodihydronickelphthalocyanin, wie durch Elementarzusammensetzung gezeigt: 66,13% C, 4,78% H, 18,44% N (berechnet für $C_{42}H_{36}N_{10}Ni$: 68,21% C, 4,91% H, 18,94% N). IR: 730, 1404, 1459, 1492, 1540 und 2926 cm^{-1} (KBr); MS: 739 (M^+); UV/Vis: λ_{max} ($CHCl_3$): 478, 326. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 198°C und einen Gewichtsverlust von 23,3%, entsprechend dem Abspalten von 2 Piperidinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Nickelphthalocyanin.

[0122] Beispiel 14: 7 ml Pyridin werden zu einer Lösung von 0,12 g (0,005 Mol) Natrium in 4 ml Methanol unter Rühren in einer Argonatmosphäre gegeben. 2,0 g (0,01 Mol) 3,4-Dichlorphthalodinitril werden dann in Portionen zugegeben (leicht exotherme Reaktion). Nach Rühren der gelblich orangen Lösung für 2 Stunden wird eine Lösung von 0,34 g (0,0025 Mol) Kupferdichlorid in 3 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren übernacht wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft. 0,43 g (0,005 Mol) Piperidin werden dann tropfenweise zugegeben und das Gemisch wird übernacht gerührt. Die braune Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird mit Pyridin, Toluol, Hexan und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur 6 Stunden extrahiert, wobei die Behandlung Spuren von unlöslichem, nicht umgesetztem Kupferphthalocyanin entfernt. Die Chloroformlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das braune Produkt (0,092 g, 3,5% der Theorie) ist Dipiperidino-dihydro-2,3,9,10,16,17,22,23-octachlorkupferph-

thalocyanin. UV/Vis: λ_{max} ($CHCl_3$): 405, 337. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 177°C und einen Gewichtsverlust von 14%, entsprechend dem Abspalten von 2 Piperidinogruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem 2,3,9,10,16,17,22,23-Octachlorkupferphthalocyanin.

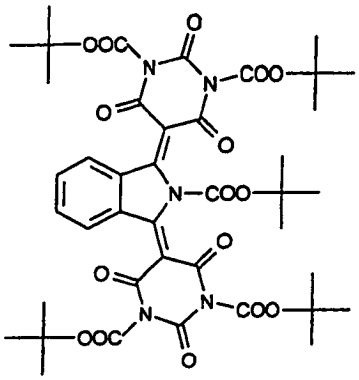
[0123] Beispiel 15: Eine Lösung von 0,14 g (0,0058 Mol) Natrium in 1 ml Methanol wird unter Rühren in einer Argonatmosphäre zu einer Suspension von 2,0 g (0,0029 Mol) Methoxy/Bromdihydrokupferphthalocyanin gegeben, welche durch Reinigung des Produkts von Beispiel 1 in 20 ml Dioxan erhalten wurde. Die grünliche Suspension wird übernacht gerührt und dann filtriert. Der Rückstand wird mit Dioxan gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wird dann mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur 6 Stunden extrahiert. Die Chloro formlösung wird dann unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das braune Produkt (0,270 g, 14,6% der Theorie) ist Dimethoxydihydrokupferphthalocyanin. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 224°C und einem Gewichtsverlust von 12%, entsprechend dem Abspalten von 2 Methoxygruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Kupferphthalocyanin.

[0124] Beispiel 16: Eine Lösung von 0,14 g (0,0058 Mol) Natrium in 1 ml 1-Octanol wird unter Rühren in einer Argonatmosphäre zu einer Suspension von 2,0 g (0,0029 Mol) Methoxy/Bromdihydrokupferphthalocyanin gegeben, welche durch Reinigung des Produkts von Beispiel 1 in 20 ml Dioxan erhalten wurde. Die grünliche Suspension wird übernacht gerührt und dann filtriert. Der Rückstand wird mit Dioxan gewaschen und die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck eingedampft und an der Luft getrocknet. Der Rückstand wird in Hexan suspendiert, filtriert und getrocknet. Das beigebraune Produkt (0,50 g, 23% der Theorie) ist Dioctyloxydihydrokupferphthalo-Cyanin. Die TGA zeigt eine Zersetzung mit einer mittleren Temperatur von 175°C und einen Gewichtsverlust von 33%, entsprechend dem Abspalten von 2 Octyloxygruppen. Der TGA-Rückstand zeigt die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von reinem Kupferphthalocyanin.

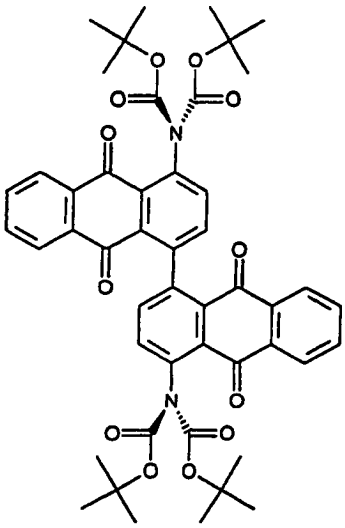
[0125] Beispiel 17: Eine Formulierung wird durch Auflösen von 450 mg eines Copolymers von Methacrylsäure und Benzylmethacrylat (M_n = 8500, M_w = 35000; erhalten durch freie Radikale induzierte Polymerisation der entsprechenden Monomere mit AIBN in Toluol für 20 Stunden bei 70°C), 150 mg Dipentaerythritolmonohydroxy-pentaacrylat (®SR 399 von Sartomer Inc.), 5 mg ®Irgacure 369 (Ciba-Geigy Ltd.), 1 mg Dimethylaminopyridin und 90 mg der Phthalocyanin-Vorstufe von Beispiel 3 in 4 ml Dioxan hergestellt. Die so erhaltene Formulierung wird bei 1000 U/min auf das Obere eines 7,5 × 7,5 cm Glassubstrat Corning 7059-Typ schleuderbeschichtet und anschließend auf einer Heizplatte für 60 Sekunden bei 60°C getrocknet unter Gewinnung eines Films, welcher eine Dicke von 1,3 µm aufwies. Die Probenplatte wurde dann 300 Sekunden durch eine Chrom/Quarzmaske unter Verwendung eines 500 Watt ®Ushio UXM-502 MD Belichtungswerkzeugs exponiert, auf der Heizplatte 3 Minuten bei 60°C gesintert und 30 Sekunden in einer wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (0,262 Mol/l) entwickelt. Schließlich wird die Platte auf der Heizplatte für 1 Minute bei 250°C gesintert. Das Nettoergebnis ist die Erzeugung von transparenten, nicht trüben blauen Mikromustern, welche ein Negativbild der Maske auf dem Glassubstrat wiedergeben.

[0126] Beispiel 18: Das Verfahren von Beispiel 17 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass das Belichten durch Anwenden eines 364 nm Argonlasers (0,30 nW, Abstand 85 mm) und Scanlinien bei einer Bestrahlungsgeschwindigkeit von 0,6 mm^2/s anstatt des Belichtens durch eine Maske ausgeführt wird. Ein Gitter mit einer sehr hohen Auflösung wird erhalten.

[0127] Beispiel 19: Das Verfahren von Beispiel 17 wird wiederholt, jedoch anstelle der Phthalocyanin-Vorstufe wurde die verschiedene Vorstufe LPY 139 verwendet.



LPY 139



LPR 177

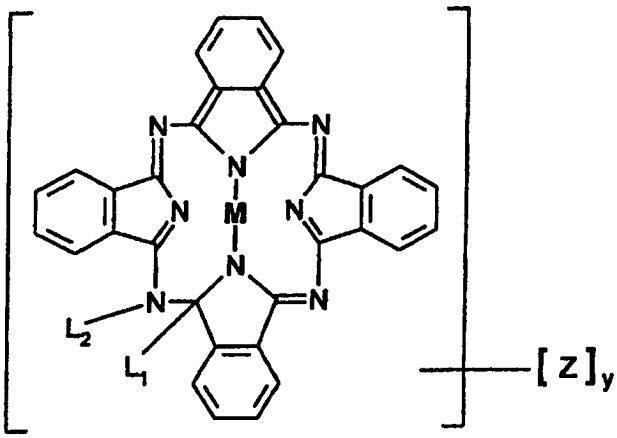
[0128] Nach der Entwicklung wird das farblose und gelbe Bild erneut dem Verfahren von Beispiel 17 unterzogen, dieses Mal unter Verwendung von LPR 177 anstelle von LPY 139. Nach der zweiten Entwicklung wird das farblose, gelbe und rote Bild erneut dem Verfahren von Beispiel 17 unterzogen, dieses Mal unter Verwendung der gleichen Phthalocyanin-Vorstufe wie in Beispiel 17.

[0129] Ein gelbes, rotes und blaues transparentes Bild mit ausgezeichneten Eigenschaften wird erhalten, welches als ein trichromatischer Farbfilter verwendet werden kann.

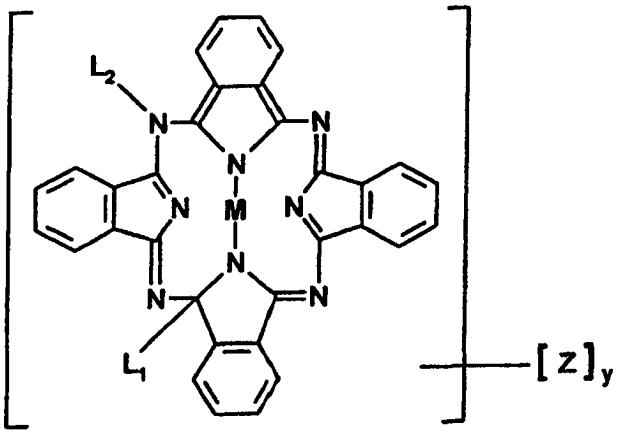
[0130] Beispiel 20: Die Probe von Beispiel 19 wird als ein Farbfilter in einer elektronischen Anzeige verwendet, welche ausgezeichnete Sättigung, Tönung, Transparenz und Lichtechtheit zeigt.

Patentansprüche

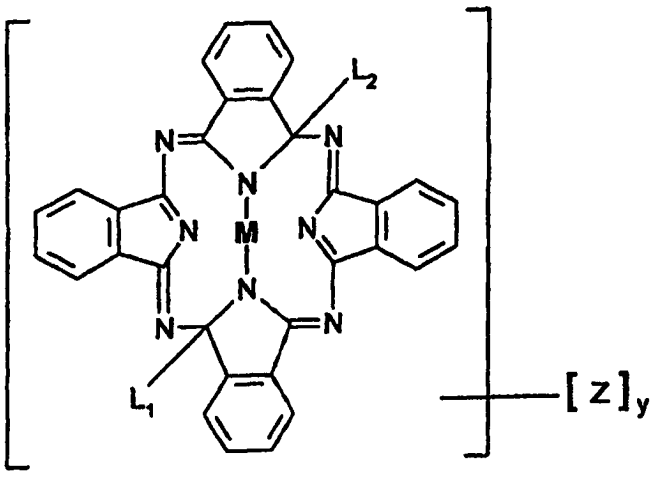
1. Verfahren zur Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht in der Masse, wobei eine Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII)



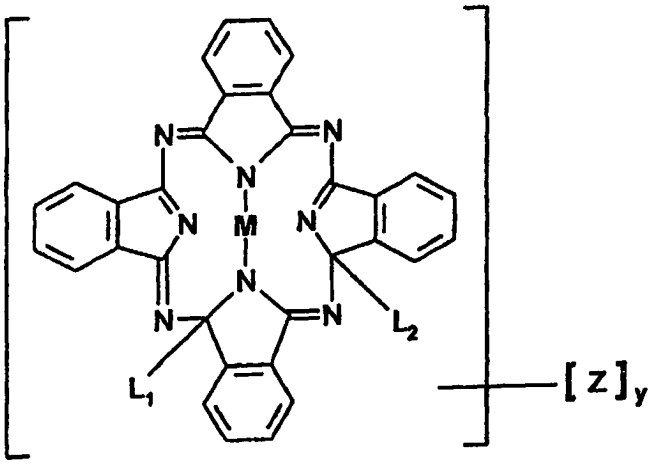
(I),



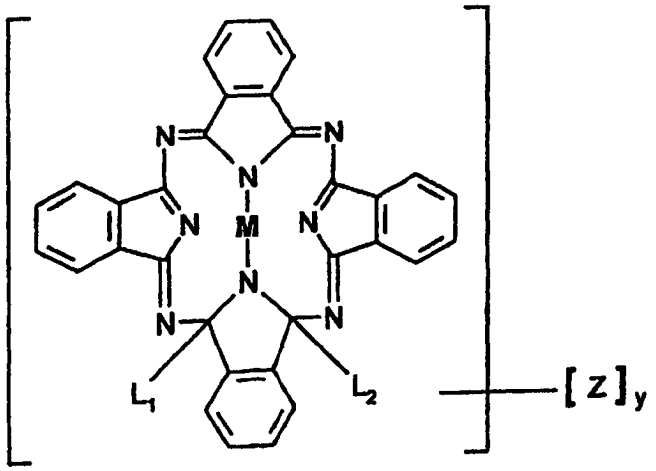
(II),



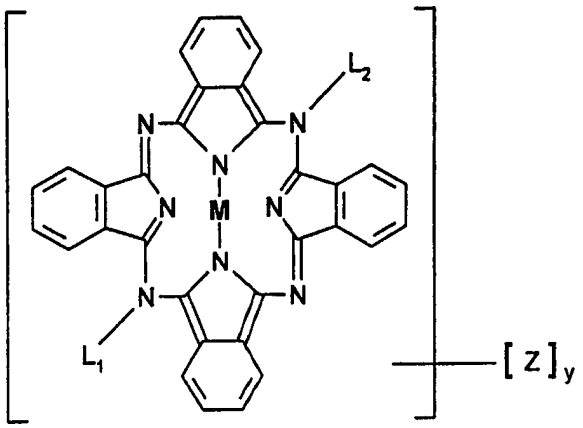
(III),



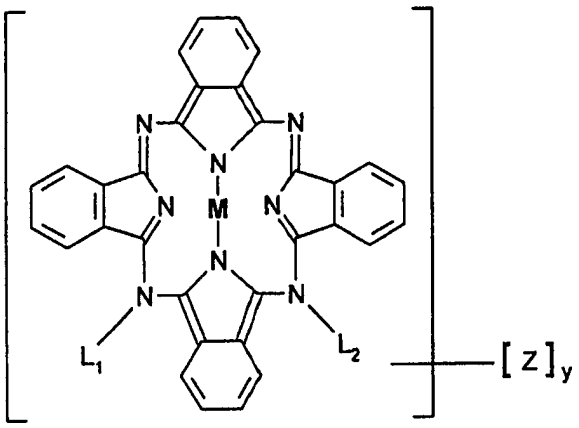
(IV),



(V),

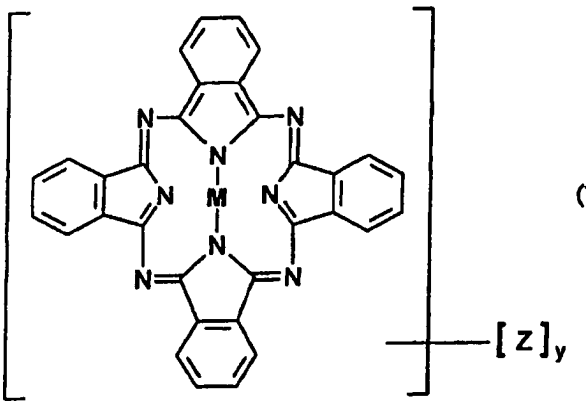


(VI),



(VII),

worin L_1 und L_2 unabhängig voneinander Halogen, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{18}-Alkylthio, C_1-C_{18}-Alkylamino, C_2-C_{18}-Dialkylamino oder einen unsubstituierten oder mit 1 oder 2 C_1-C_{12}-Alkylgruppen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Iminoring, der null oder ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, darstellen,
M zwei Wasserstoffatome, zwei Metallatome mit einer Valenz oder ein Metallatom mit zwei oder mehreren Valenzen darstellt,
y eine Zahl von 0 bis 16 ist und
jedes Z unabhängig von dem anderen Halogen, C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_1-C_{18}-Alkylthio oder C_2-C_{18}-Dialkylamino darstellt,
zu dem Material mit hohem Molekulargewicht gegeben wird und worin das organische Material mit dem hohem Molekulargewicht, das eine Verbindung der Formel (I) bis (VII) enthält, in der Masse auf mindestens 130°C erhitzt wird oder einer Strahlung mit einer Wellenlänge 250–500 nm ausgesetzt wird,
wodurch die Verbindung der Formel (I) bis (VII) in Abwesenheit von Wasser in eine Verbindung der Formel (VIII)



(VIII),

worin M, y und Z die gleichen Bedeutungen wie vorstehend aufweisen, umgewandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei L_1 und L_2 C_2-C_{18}-Dialkylamino, Morpholino, Pyrrolidino oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Piperidino darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei M Zn, Cu, Ni, Fe, Ti, V oder 2 H Atome darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Z Brom oder Chlor darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umwandlung zu einer Verbindung der Formel (VIII) in Abwesenheit irgendeiner Verbindung, die basisch oder mit der Vorstufe der Formel (I) bis (VII) mit dem Pigment der Formel (VIII) oder mit dem organischen Material mit hohem Molekulargewicht reaktiv ist, nach Erhitzen auf 130–400°C oder Belichtung mit einer Wellenlänge von 250–500 nm erreicht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Erhitzen durch einen IR-Laser erreicht wird, dessen Wellenlänge im Bereich 800– 10600 nm liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei 0,01 bis 70 Gewichtsprozent der löslichen Phthalocyanin-Vorstufe, bezogen auf das zu pigmentierende organische Material mit hohem Molekulargewicht, verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das organische Material mit hohem Molekulargewicht für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchlässig ist.

9. Zusammensetzung, umfassend
(a) eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII) und
(b) ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht, das für Wasser und wässrige Lösungsmittel undurchlässig ist,
wobei die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe (a) in die Masse des organischen Materials mit hohem Molekulargewicht (b) eingebettet ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin das organische Material mit hohem Molekulargewicht (b) ≤ 3 Gewichtsprozent Wasser und wässrige Lösungsmittel absorbiert und in Wasser nicht quillt.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin die lösliche Phthalocyanin-Vorstufe (a) in Mengen von 0,01 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu pigmentierende organische Material mit hohem Molekulargewicht (b), enthalten ist.

12. Zusammensetzung, erhalten durch das Verfahren nach Anspruch 1, worin die einzelnen Phthalocyanin-Pigmentteilchen der Formel (VIII) eine Länge ≤ 1 µm aufweisen und nicht aggregiert sind.

13. Verbindung nach einer der Formeln (I) bis (VII) von Anspruch 1, worin L_1 einen unsubstituierten oder mit 1 oder 2 C_1-C_{12}-Alkylgruppen substituierten 5- oder 6-gliedrigen Iminoring, der null oder ein zusätzliches Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, darstellt, mit der Maßgabe, dass L_1 kein unsubstituiertes Piperidino darstellt oder worin M Zn, Ti oder V darstellt.

14. Zusammensetzung zur Herstellung strukturierter Farbbilder, umfassend
(a') eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII);
(b') ein Harz vom positiven oder negativen Resisttyp, Polymer oder Prepolymer, das durch Vernetzen, Polymerisation oder Depolymerisation durch Anwenden von Wärme oder durch Bestrahlung strukturiert werden kann und gegebenenfalls zusätzlich;
(c') einen Katalysator zum Strukturieren des Harzes vom positiven oder negativen Resisttyp (b').

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, worin das Mischverhältnis zwischen Komponenten (a') : (b') : (c') 0,01 : 99,98 : 0,01 bis 75 : 5 : 20 auf das Gewicht beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Mustern oder Bildern, in denen die Muster- oder Bildschicht mit unlöslichem Pigment, das örtlich aus einer löslichen Vorstufe regeneriert wird, gefärbt ist, das die Schritte
(1) Bilden einer Polymerschicht, die eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), unter Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend Komponenten (a'), (b') und gegebenenfalls (c'), enthält und
(2) örtliches Regenerieren des Pigments aus der vorstehend genannten löslichen Vorstufe durch thermische oder photolytische Behandlung, einschließt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, worin Schritt (2) durch Laser-markieren bewirkt wird.

18. Zusammensetzung zur Herstellung von strukturierten Farbbildern, umfassend
(a') eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), und
(b') ein Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht.

19. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Mustern oder Bildern, das die Schritte
(1) Bilden einer Polymerschicht, die eine lösliche Phthalocyanin-Vorstufe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formeln (I) bis (VII), ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthält, und
(2) örtliches Regenerieren des Pigments aus der vorstehend genannten löslichen Vorstufe durch thermische oder photolytische Behandlung, einschließt
wobei Schritt (1) ausgeführt wird durch:
– Bilden einer Polymerschicht, die die lösliche Pigmentvorstufe enthält, unter Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend Komponente (a') und ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c');
– (1a) Bilden einer Polymerschicht, die ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') enthält und gegebenenfalls (c'), dann (1b) Tintenstrahldruck einer Druckfarbe, umfassend eine Pigmentvorstufe (a'), auf die Polymerschicht auf ausgewählten Zielbereichen; oder
– (1a) Bilden einer Polymerschicht, die ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') und gegebenenfalls (c') enthält, dann (1b) Auflegen einer Donorschicht, umfassend eine Pigmentvorstufe (a') und ein organisches Bindemittelmaterial mit hohem Molekulargewicht (b'') auf die Polymerschicht, (1c) örtliches Erhitzen der Donorschicht zur Übertragung des Farbstoffs auf ausgewählte Zielbereiche und (1d) Entfernung der Donorschicht von der aufnehmenden Schicht.

20. Verwendung einer Zusammensetzung nach Ansprüchen 13 oder 18 zur Herstellung von trichromatischen Farbfiltern.

21. Verfahren nach Ansprüchen 16 oder 19, angewendet zur Herstellung von trichromatischen Farbfiltern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen