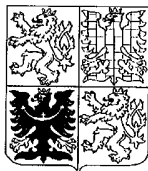


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 13.05.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 22.05.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/19721399

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.05.2000
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: PCT/EP98/02824

(87) PCT číslo zveřejnění: WO98/52950

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4163

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 D 487/22

C 07 D 519/00

C 07 D 259/00

C 09 B 47/04

C 10 L 1/28

//(C 07 D 487/22, C 07 D 209:00, C 07 D 519/00, C 07 D 487:00)

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Meyer Frank, Mannheim, DE;
Vamvakaris Christos, Kallstadt, DE;
Beck Karin Heidrun, Ludwigshafen, DE;
Wagenblast Gerhard, Wachenheim, DE;
Albert Bernhard, Wachenheim, DE;

(74) Zástupce:

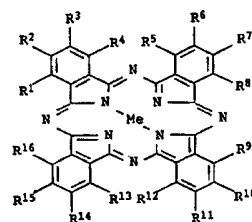
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Ftalocyanin a jeho použití jako značkovacího prostředku

(57) Anotace:

Ftalocyaniny obecného vzorce I, ve kterém Me značí dvakrát atom vodíku, dvakrát atom lithia, atom hořčíku, atom zinku, atom mědi, atom niklu, VO, TiO, AlCl, AlOH, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ nebo si(OH)₂; alespoň čtyři ze zbytků R¹ až R⁶ značí každý nezávisle na ostatních pěti- nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek obsahující atom dusíku, který se váže na strukturu ftalocyaninu přes kruh s atomem dusíku a který může navíc obsahovat další heteroatomy; a zbývající zbytky R¹ až R⁶ značí každý atom vodíku, atom halogenu, hydroxysulfonylovou skupinu nebo dialkylsulfamoylovou skupinu, kde alkylová skupina má 1 až 4 atomy uhlíku; za předpokladu, že je vyloučen tetrakis(piperidinyl)ftalocyanin; a heterocyklem substituované ftalocyaniny jsou vhodné pro označení kapalin, zvláště minerálních olejů.

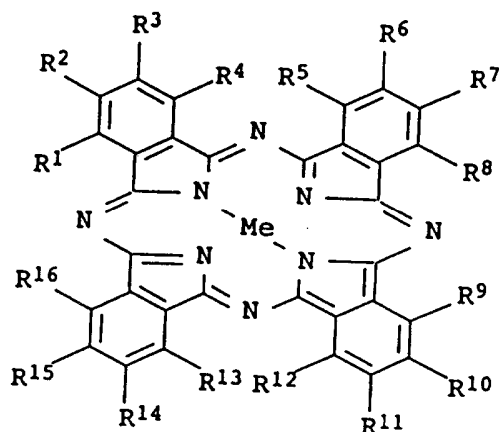


(I)

Ftalocyanin a jeho použití jako značkovacího prostředku

Oblast techniky

Zde uvedený vynález se týká nových ftalocyaninů obecného vzorce I



(I),

ve kterém

Me značí dvakrát atom vodíku, dvakrát atom lithia, atom hořčíku, atom zinku, atom mědi, atom niklu, VO, TiO, AlCl, ALOH, ALOCOCH₃, ALOCOCF₃, SiCl₂ nebo Si(OH)₂;

alespoň čtyři ze zbytků R¹ až R¹⁶ značí každý nezávisle na ostatních pěti- nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek obsahující atom dusíku, který se váže na strukturu ftalocyaninu přes kruh s atomem dusíku a který může navíc obsahovat jeden nebo dva další atomy dusíku nebo další atom kyslíku nebo síry;

a zbývající zbytky R¹ až R¹⁶ značí každý atom vodíku, atom halogenu, hydroxysulfonylovou skupinu nebo dialkyl-sulfamoylovou skupinu, kde každá alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku;

za předpokladu, že je vyloučen tetrakis(piperidinyl-ftalocyanin;

a použití heterocyklylem substituovaných ftalocyaninů pro označování kapalin a minerálních olejů obsahujících takové ftalocyaniny.

Dosavadní stav techniky

J. Gen. Chem. USSR, 51, 1405-1411 (1981) popisuje přípravu tetrakis(piperidinyl-ftalocyaninu. WO-A-94/02570 a WO-A-96/10620 popisují ftalocyaniny jako značkovací prostředky (dále též markery) pro kapaliny, zvláště pro minerální oleje.

Bylo však nalezeno, že tam popsané markery mají stále nedostatky ve svých aplikačních vlastnostech, zvláště nedostatečnou rozpustnost a nedostatečnou chemickou stabilitu v roztoku.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnutí vhodných ftalocyaninů, které mají zlepšený profil vlastností.

Bylo nalezeno, že tento předmět se dosáhne pomocí ftalocyaninů obecného vzorce I, podrobněji definovaného na začátku.

Každá alkylová skupina objevující se ve zde zmíněném vzorci může být s přímým nebo rozvětveným řetězcem.

Atomem halogenu je například atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu.

Dialkylsulfamoylová skupina, ve které každá alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, je například dimethylsulfamoyl, diethylsulfamoyl, dipropylsulfamoyl, diisopropylsulfamoyl, dibutylsulfamoyl nebo N-methyl-N-ethylsulfamoyl.

Vhodné pěti- nebo šestičlenné nasycené heterocyklické zbytky obsahující atom dusíku, které jsou připojeny na strukturu ftalocyaninů přes kruh s atomem dusíku a které mohou v kruhu navíc obsahovat jeden nebo dva další atomy dusíku nebo další atom kyslíku nebo atom síry, jsou odvozeny například z pyrrolidinu, pyrazolidinu, imidazolidinu, oxazolidinu, isoxazolidinu, piperidinu, piperazinu, morfolinu nebo thiomorfolinu jako bazické struktury.

Heterocyklické zbytky mohou být monosubstituovány nebo polysubstituovány, výhodně monosubstituovány, disubstituovány nebo trisubstituovány, zvláště monosubstituovány. Výhodné substituenty jsou alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku, benzyl, fenethyl nebo fenyl.

Vhodné heterocyklické zbytky jsou například pyrrolidin-1-yl, 2- nebo 3-methylpyrrolidin-1-yl, 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrolidinyl, pyrazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- nebo 5-methylpyrazolidin-1-yl, imidazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- nebo 5-methylimidazolidin-1-yl, oxazolidin-3-yl, 2-, 4- nebo 5-methyl-oxazolidin-3-yl, isoxazolidin-2-yl, 3-, 4- nebo 5-methylisoxazolidin-2-yl, piperidin-1-yl, 2-, 3-, 4-methyl-, -ethyl- nebo -benzylpiperidin-1-yl, 2,6-dimethylpiperidin-1-yl, piperazin-1-yl, 4-(C₁ až C₄-alkyl)piperazin-1-yl, jako je například 4-methyl- nebo 4-ethylpiperazin-1-yl, morfolin-4-yl, thiomorfolin-4-yl nebo thiomorfolin-4-yl-S,S-dioxid.

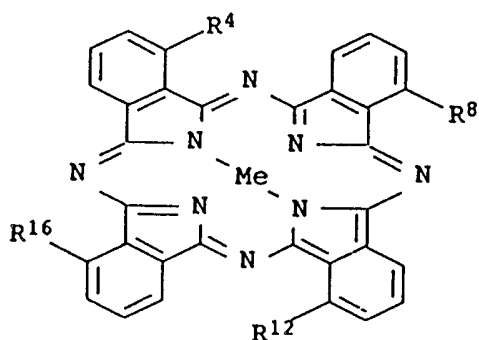
Výhodně jsou heterocyklické zbytky odvozeny jako bazické struktury z pyrrolidinu, piperidinu, piperazinu nebo morfolinu.

Přednost se dává těm ftalocyaninům obecného vzorce I, ve kterém čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek.

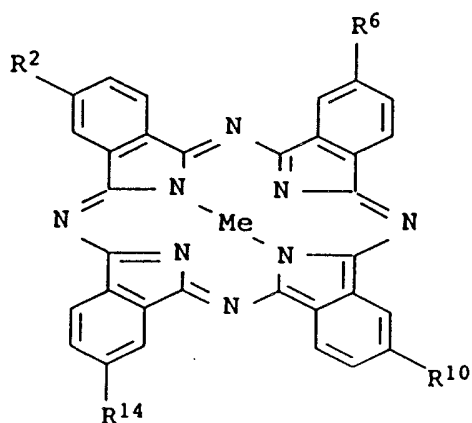
Přednost se dále dává těm ftalocyaninům obecného vzorce I, ve kterém čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek a zbývající zbytky R^1 až R^{16} značí každý atom vodíku.

Přednost se dále dává ftalocyaninům obecného vzorce I obsahující heterocyklické zbytky, které jsou monosubstituované nebo polysubstituované, výhodně monosubstituované, disubstituované nebo trisubstituované, zvláště monosubstituované alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

Přednost se dává ftalocyaninům, které vyhovují obecnému vzorci Ia nebo Ib



(Ia)



(Ib)

kde

zbytky R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý heterocyklický zbytek a

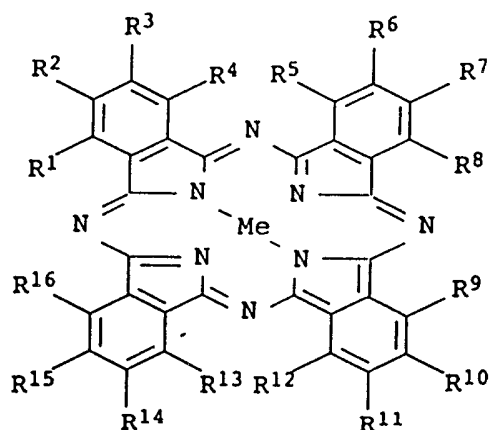
Me je v každém případě takové, jak bylo definováno výše; a rovněž jejich polohovým izomerům ve vztahu ke zbytkům R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} .

Zvláště výhodné jsou ftalocyaniny obecného vzorce Ia nebo Ib, kde R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý pyrrolidin-1-yl, piperidin-1-yl, piperazin-1-yl nebo morfolin-4-yl, jejichž zbytky mohou být monosubstituovány, disubstituovány nebo trisubstituovány, výhodně monosubstituovány alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

Přednost se rovněž dává ftalocyaninům obecného vzorce I, ve kterém jsou substituenty vybrány z kombinace výše zmíněných preferovaných substituentů.

Nové ftalocyaniny obecného vzorce I je možné získat obvyklým způsobem, například jak je popsáno v J. Gen. Chem. USSR 51, 1405 - 1411 (1981); F.H. Moser, A.L. Thomas, The Phtalocyanines, CRC Press, Boca Rota, Florida (1983) nebo J. Am. Chem. Soc. 106, 7404 - 7410 (1984). Například ftalonitrily, které jsou v souladu s obecným vzorcem I a které nesou vhodné substituenty, mohou být vyrobeny reakcí v inertním ředidle za přítomnosti báze, popřípadě za přítomnosti metalizačního činidla.

Tento vynález dále poskytuje použití ftalocyaninů obecného vzorce II



(II),

ve kterém

Me značí dvakrát atom vodíku, dvakrát atom lithia, atom hořčíku, atom zinku, atom mědi, atom niklu, VO, TiO, AlCl, AlOH, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ nebo Si(OH)₂;

alespoň čtyři ze zbytků R¹ až R¹⁶ značí každý nezávisle na ostatních pěti- nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek obsahující atom dusíku, který se váže na strukturu ftalocyaninu přes kruh s atomem dusíku a který může navíc obsahovat jeden nebo dva další atomy dusíku nebo další atom kyslíku nebo síry;

a

zbývající zbytky R¹ až R¹⁶ značí každý atom vodíku, atom halogenu, hydroxysulfonylovou skupinu nebo dialkyl-sulfamoylovou skupinu, kde každá alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku;

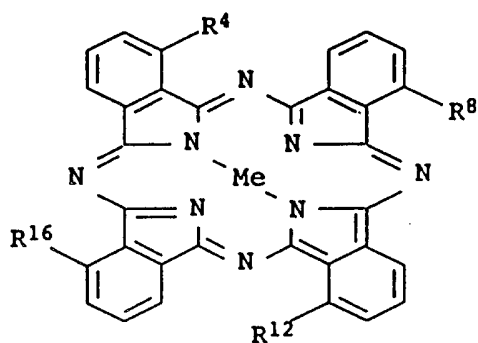
jako markerů pro kapaliny.

Přednost se dává použití ftalocyaninů obecného vzorce I, ve kterém čtyři ze zbytků R¹ až R¹⁶ značí každý heterocyklický zbytek.

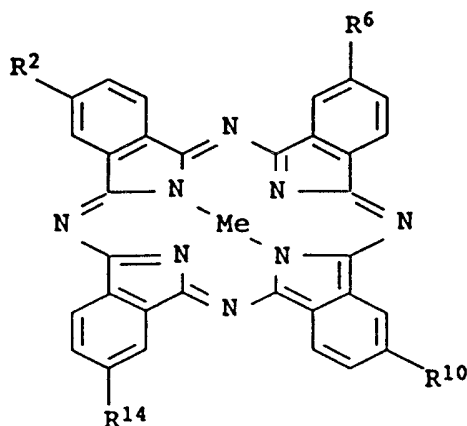
Přednost se dále dává použití ftalocyaninů obecného vzorce I, ve kterém čtyři ze zbytků R¹ až R¹⁶ značí každý heterocyklický zbytek a zbývající zbytky R¹ až R¹⁶ značí každý atom vodíku.

Přednost se dále dává použití ftalocyaninů obecného vzorce I obsahujícího heterocyklické zbytky, které jsou mono-substituované nebo polysubstituované, výhodně monosubstituované, disubstituované nebo trisubstituované, zvláště monosubstituované, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

Zvláštní přednost se dává použití ftalocyaninů, které vyhovují obecnému vzorci Ia nebo Ib



(Ia)



(Ib)

kde

zbytky R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý heterocyklický zbytek a

Me je v každém případě takové, jak bylo definováno výše; a rovněž jejich polohovým izomerům ve vztahu ke zbytkům R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} .

Zvláště zajímavé je použití ftalocyaninů obecného vzorce Ia nebo Ib, kde R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý pyrrolidin-1-yl, piperidin-1-yl, piperazin-1-yl nebo morfolin-4-yl, jejichž zbytky mohou být monosubstituovány,

disubstituovány nebo trisubstituovány, výhodně monosubstituovány, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

Často je nutné označovat kapaliny, aby mohly být takto označené kapaliny, například při používání, později detekovány prostřednictvím vhodných metod.

Tímto způsobem je možné například rozlišovat topnou naftu a motorovou naftu.

Vhodná rozpouštědla pro označování podle tohoto vynálezu prostřednictvím sloučenin podrobněji definovaných výše jsou zvláště organické kapaliny, například alkoholy, jako je například methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sek.-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol nebo hexanol, glykoly, jako je například 1,2-ethylenglykol, 1,2- nebo 1,3-propylenglykol, 1,2-, 2,3- nebo 1,4-butylenglykol, di- nebo triethylenglykol nebo di- nebo tripropylenglykol, ethery, jako je například methyl-terc.-butylether, 1,2-ethylenglykolmonomethyl- nebo diethylether, 1,2-ethylenglykolmonomethyl- nebo diethylether, 3-methoxypropanol, 3-isopropoxypropanol, tetrahydrofuran nebo dioxan, ketony, jako je například aceton, methylethylketon nebo diacetonalkohol, estery, jako je například methylacetát, ethylacetát, propylacetát nebo butylacetát, alifatické anebo aromatické uhlovodíky, jako je například pentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, petrolether, toluen, xylen, ethylbenzen, tetralin, dekalin, dimethylnaftalen, lakový benzín, minerální oleje, jako je například benzín, kerosin, motorová nafta nebo topná nafta, přírodní oleje, jako je například olivový olej, sojový olej nebo slunečnicový olej nebo přírodní nebo syntetické motorové oleje, hydraulické nebo převodové oleje,

například automobilový motorový olej nebo olej pro šicí stroje nebo brzdové kapaliny.

Výše zmíněné sloučeniny jsou zvláště užitečné pro označování minerálních olejů tam, kde je povinná nějaká forma identifikace, například z daňových důvodů. K udržení minimálních nákladů je pro obarvení obvykle žádoucí použití vysoce výnosných barviv. Avšak dokonce ani takzvaná silná barviva přítomná v minerálních olejích nejsou ve vysokých ředěních již detekovatelná pouze vizuálně.

V závislosti na hmotnosti kapaliny, která má být označena, se použije ftalocyanin obecného vzorce II od 1 do 1000 dílů na bilion (dále ppb), výhodně od 1 do 500 ppb, zvláště od 100 do 500 ppb.

K označení kapalin, zvláště minerálních olejů, se obvykle použijí ftalocyaniny obecného vzorce II ve formě roztoků. Vhodnými rozpouštědly jsou výhodně aromatické uhlovodíky, jako jsou například aromatické uhlovodíky substituované alkylovou skupinou, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, například toluen, xylen nebo Shellsol® (od Shell). Aby se zabránilo nadměrně vysoké viskozitě výsledných roztoků, koncentrace ftalocyaninu II se obvykle vybere v rozmezí od 0,5 do 60 %, vztaženo na hmotnost roztoku.

Tento vynález dále poskytuje minerální oleje obsahující jeden nebo více ftalocyaninů obecného vzorce II.

Ftalocyaniny obecného vzorce II mají obvykle svoje absorpční maximum v rozmezí od 60 do 1200 nm a/nebo fluorescenci v rozmezí od 620 do 1200 nm a jsou tedy snadno detekovatelné použitím vhodných přístrojů.

Detekce ftalocyaninů obecného vzorce II může být provedena obvyklým způsobem, například měřením infračerveného (IR) absorpčního spektra testovaných kapalin.

Avšak je rovněž možné excitovat fluorescenci ftalocyaninů obecného vzorce II přítomného v kapalině, výhodně za použití polovodičového laseru nebo polovodičové diody. Zvláště výhodné je použití polovodičového laseru nebo polovodičové diody, které mají maximální emisní vlnovou délku v oblasti spektra od $\lambda_{\max} - 100$ nm do $\lambda_{\max} + 20$ nm. Zde je $\lambda_{\max}$ vlnová délka absorpčního maxima markeru. Maximální emisní vlnová délka je v rozmezí od 620 do 1200 nm.

Takto vytvořené fluorescenční záření se výhodně detekuje za použití polovodičového detektoru, zvláště s křemíkovou fotodiodou nebo germaniovou fotodiodou.

Detekce se provede zvláště výhodně, když je detektor umístěn za interferenčním filtrem a/nebo hranou filtru (má krátkovlnnou transmisní hranu v rozmezí od $\lambda_{\max}$ do $\lambda_{\max} + 80$ nm) a/nebo polarizátorem.

Prostřednictvím výše zmíněných sloučenin je velice jednoduché detekovat označené kapaliny, dokonce i když jsou ftalocyaniny obecného vzorce II přítomny pouze v koncentraci asi 1 ppm (detekce pomocí absorpce) nebo asi 5 ppb (detekce pomocí fluorescence).

Ftalocyaniny obecného vzorce II jsou vysoce rozpustné v kapalinách, které mají být označeny. Rovněž mají vysokou chemickou stabilitu v roztoku.

Příklady provedení vynálezu

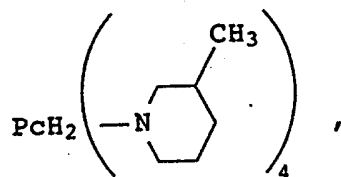
Následující příklady ilustrují vynález.

A. Příprava

Příklad 1

56,3 g (0,325 mol) hmotnostně 30% methanolového roztoku methoxidu sodného se rozpustí v 1 litru n-butanolu a přebytek methanolu se oddestiluje až do konstantní teploty varu 117 °C. Poté se přidá 112,5 g 3-(3'-methylpiperidin-1-yl)ftalonitrilu a směs se pod refluxem míchá po dobu 6 hodin. Poté se přidá 1,5 litru methanolu a směs se následně míchá po dobu 1 hodiny a filtruje se při sníženém tlaku. Zbytek se promývá postupně methanolem, vodou a acetonem a poté se suší vzduchem.

Takto se dostane 101,4 g ftalocyaninu obecného vzorce



ve kterém PcH_2 značí čtyřvazný zbytek ftalocyaninu, jehož centrální jednotkou je dvakrát atom vodíku.

Stejná metoda poskytne ftalocyaniny uvedené níže v tabulce 1.

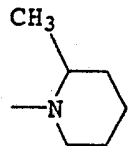
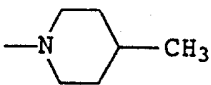
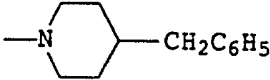
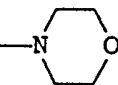
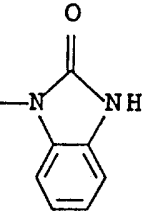
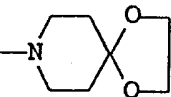
Tabulka 1

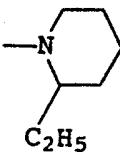
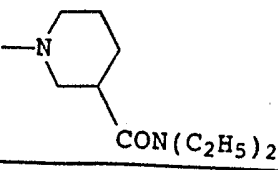
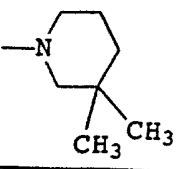
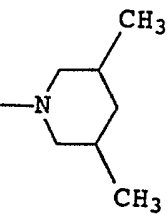
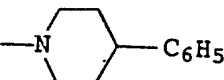
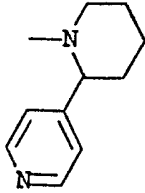
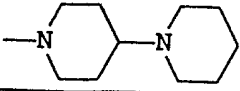
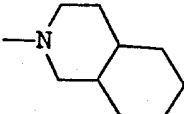
PcMe(R)₄

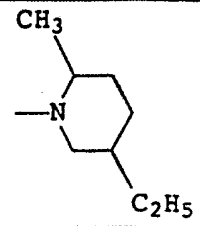
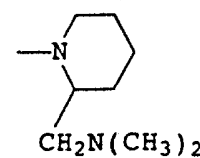
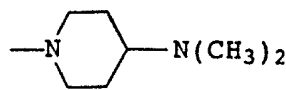
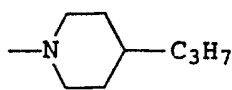
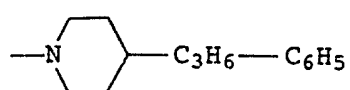
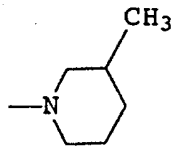
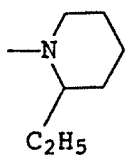
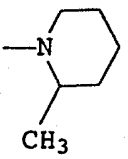
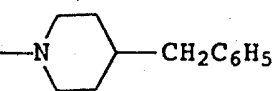
Příklad č.

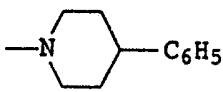
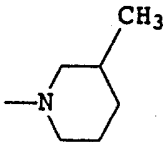
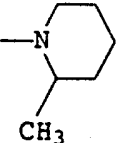
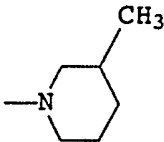
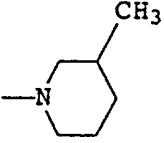
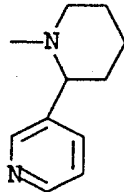
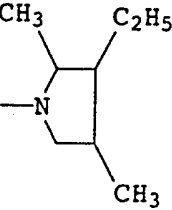
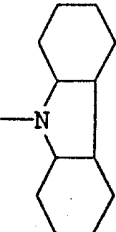
Me

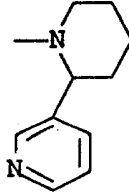
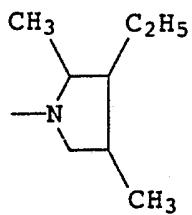
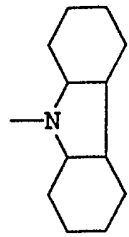
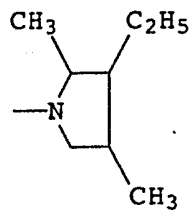
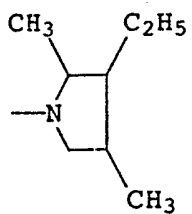
R

2	2H	
3	2H	
4	2H	
5	2H	
6	2H	
7	2H	

8	2H	
9	2H	
10	2H	
11	2H	
12	2H	
13	2H	
14	2H	
15	2H	

16	2H	
17	2H	
18	2H	
19	2H	
20	2H	
21	AlCl	
22	AlCl	
23	AlCl	
24	AlCl	

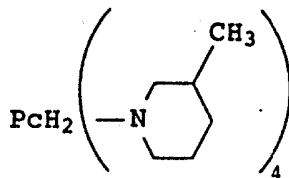
25	AlCl	
26	SiCl ₂	
27	SiCl ₂	
28	AlOCOCF ₃	
29	AlOH	
30	2H	
31	2H	
32	2H	

33	AlCl_3	
34	AlCl_3	
35	AlCl_3	
36	AlOCOCF_3	
37	SiCl_4	

B. Použití

I. Detekce absorpce v oblasti infračerveného záření (IR)

Dostatečné množství barviva obecného vzorce



se rozpustí v jedné z kapalin uvedených v tabulce 2, čímž se získá roztok o obsahu barviva 10 ppm. Absorpce těchto roztoků v oblasti infračerveného záření (IR) se v každém případě měří prostřednictvím komerčně dostupného spektrometru (1cm kyveta).

Tabulka 2

Obsah barviva (ppm)	Absorpce	Absorpční maximum (nm)
Motorová nafta	1,10	762
Bezolovnatý benzín	1,10	760
Ethanol	1,05	771
Toluen	1,15	770

Pro měření stability barviva při skladování, se vzorky uskladní na několik týdnů při teplotě místnosti (TM) a při teplotě 50 °C a absorpce se měří za použití komerčně dostupného spektrometru. Získané výsledky jsou následující:

Tabulka 3

Trvání testu (teplota)	Ethanol	Toluen	Motorová nafta	Bezolovnatý benzín
Čas 0 (TM)	1,0535	1,1486	1,0964	1,0993
1 týden (TM)	1,0601	1,152	1,0977	1,0937
2 týdny (TM)	1,0479	1,1484	1,097	1,1014
4 týdny (TM)	1,0467	1,1517	1,097	1,098
8 týdnů (TM)	1,0181	1,1443	1,078	1,0869
1 týden (50 °C)	1,0467	1,1421	1,016	1,0926
2 týdny (50 °C)	1,0521	1,1538	1,0917	1,0989
4 týdny (50 °C)	1,043	1,1438	1,0937	1,0864
8 týdnů (50 °C)	1,0467	1,1445	1,0455	1,0617

II. Detekce fluorescence v oblasti NIR

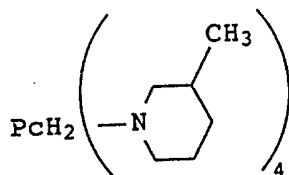
Fluorescence markéru se excituje použitím emise komerčně dostupného polovodičového diodového laseru. Svazek paralelních laserových paprsků se namíří na vzorek v 1cm kyvetě. Ke zdvojení excitační intenzity se transmitovaný svazek světelných paprsků odráží od zrcadla a procházejí tak jednou navíc přes vzorek.

Fluorescenční záření se zobrazí prostřednictvím optických prvků (systém čoček) na detektoru, křemíkové fotodiodě. Záření emitované do zadní části se podobně nasměruje na křemíkovou fotodiodu pomocí konkávního zrcadla.

Interferenční záření (rozptýlené excitační záření) se odstraní z fluorescenčního záření použitím hrany a/nebo interferenčních filtrů a/nebo polarizátoru (NIR polarizační film).

Polarizátor je optimalizován, takže směr maximální transmise je kolmý na rovinu polarizace excitačního záření.

Dostatečné množství barviva obecného vzorce



se rozpustí v motorové naftě a získá se roztok s obsahem barviva 250 ppb.

Tento roztok se měří obvykle pomocí metody II za použití následujících přístrojových parametrů:

Excitace: polovodičový laser o vlnové délce 789 nm; výkon plynulé změny frekvence 2 mW (modulace: 1,9 kHz).

Filtr: interferenční filtr pro dlouhodobý průchod 805 nm.

Fotodetektor: křemíková PIN fotodioda o ploše 1 cm². Fotoproud se detekuje použitím nastaveného zesilovače. Podstatným

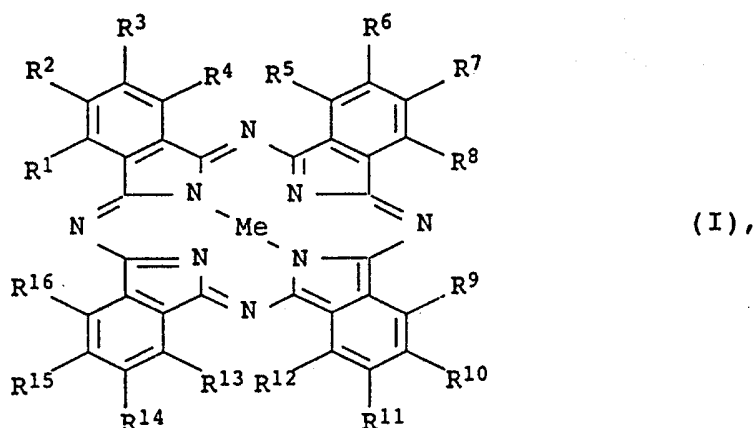
aspektem těchto měření je stabilita barviva při uskladnění při teplotě místnosti. Získaná měření jsou uvedena v tabulce 3 [přesná citace].

Tabulka 3 [přesná citace]

Čas (týdny)	Absorbance při $\lambda_{\max}$ (nm)	Fluorescenční signál (na dělené stupnici)
0	789	1,96
1	789	1,98
2	789	2,04
3	789	1,90
4	789	1,95

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Ftalocyaniny obecného vzorce I



ve kterém

Me značí dvakrát atom vodíku, dvakrát atom lithia, atom hořčíku, atom zinku, atom mědi, atom niklu, VO, TiO, AlCl, AlOH, ALOCOCH₃, ALOCOCF₃, SiCl₂ nebo Si(OH)₂;

alespoň čtyři ze zbytků R¹ až R¹⁶ značí každý nezávisle na ostatních pěti- nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek obsahující atom dusíku, který se váže na strukturu ftalocyaninu přes kruh s atomem dusíku a který může navíc obsahovat jeden nebo dva další atomy dusíku nebo další atom kyslíku nebo síry;
a

zbývající zbytky R¹ až R¹⁶ značí každý atom vodíku, atom halogenu, hydroxysulfonylovou skupinu nebo dialkyl-sulfamoylovou skupinu, kde alkylová skupina má 1 až 4 atomy uhlíku;

za předpokladu, že je vyloučen tetrakis(piperidinyl)ftalocyanin.

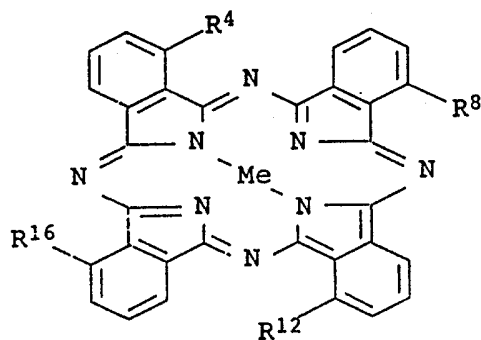
2. Ftalocyaniny podle nároku 1, kde čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek.

3. Ftalocyaniny podle nároku 1, kde čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek a zbývající zbytky R^1 až R^{16} značí každý atom vodíku.

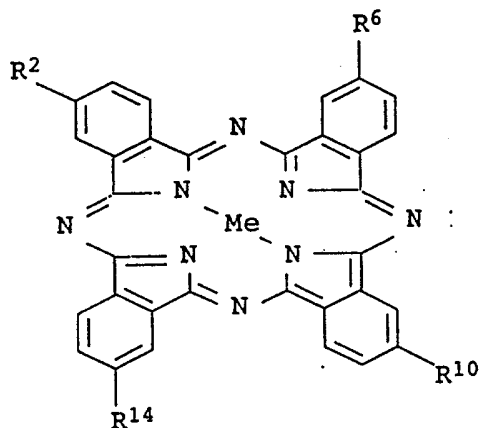
4. Ftalocyaniny podle nároku 1, kde heterocyklické zbytky jsou odvozeny z pyrrolidinu, pyrazolidinu, imidazolidinu, oxazolidinu, isoxazolidinu, piperidinu, piperazinu, morfolinu nebo thiomorfolinu jako bazické struktury.

5. Ftalocyaniny podle nároku 1, kde heterocyklické zbytky jsou monosubstituované nebo polysubstituované alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

6. Ftalocyaniny podle nároku 1, které odpovídají obecnému vzorci Ia nebo Ib



(Ia)



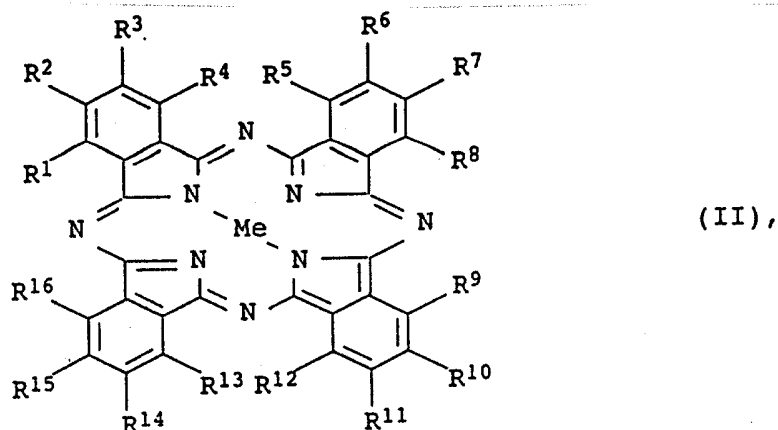
(Ib)

kde

zbytky R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý heterocyklický zbytek a

Me je v každém případě takové, jak bylo definováno výše; a rovněž jejich polohové izomery ve vztahu ke zbytkům R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} .

7. Použití ftalocyaninů obecného vzorce II



ve kterém

Me značí dvakrát atom vodíku, dvakrát atom lithia, atom hořčíku, atom zinku, atom mědi, atom niklu, VO, TiO, AlCl, AlOH, ALOCOCH₃, ALOCOCF₃, SiCl₂ nebo Si(OH)₂;

alespoň čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý nezávisle na ostatních pěti- nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek obsahující atom dusíku, který se váže na strukturu ftalocyaninu přes kruh s atomem dusíku a který může navíc obsahovat jeden nebo dva další atomy dusíku nebo další atom kyslíku nebo síry;

a zbývající zbytky R^1 až R^{16} značí každý atom vodíku, atom halogenu, hydroxysulfonylovou skupinu nebo dialkylsulfamoylovou skupinu, kde alkylová skupina má 1 až 4 atomy uhlíku;

jako markerů pro kapaliny.

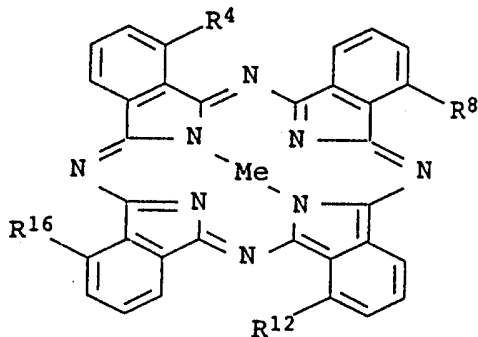
8. Použití ftalocyaninů podle nároku 7, kde čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek.

9. Použití ftalocyaninů podle nároku 7, kde čtyři ze zbytků R^1 až R^{16} značí každý heterocyklický zbytek a zbývající zbytky R^1 až R^{16} značí každý atom vodíku.

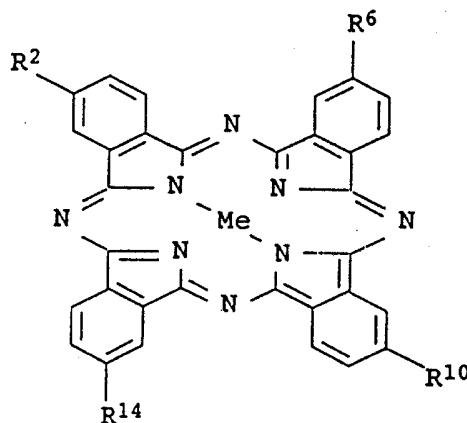
10. Použití ftalocyaninů podle nároku 7, kde heterocyklické zbytky jsou odvozeny z pyrrolidinu, pyrazolidinu, imidazolidinu, oxazolidinu, isoxazolidinu, piperidinu, piperazinu, morfolinu nebo thiomorfolinu jako bazické struktury.

11. Použití ftalocyaninů podle nároku 7, kde heterocyklické zbytky jsou monosubstituované nebo polysubstituované alkýlovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylem, fenethylem nebo fenylem.

12. Použití podle nároku 7, ftalocyaninů obecného vzorce IIa nebo IIb



(IIa)



(IIb)

kde

zbytky R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} značí každý heterocyklický zbytek a

Me je v každém případě takové, jak bylo definováno výše; a rovněž jejich polohových izomerů ve vztahu ke zbytkům R^4 , R^8 , R^{12} a R^{16} a rovněž R^2 , R^6 , R^{10} a R^{14} .

13. Použití ftalocyaninů podle nároku 7, jako markerů pro minerální oleje.

14. Minerální oleje obsahující jeden nebo více ftalocyaninů, jak je uvedeno v nároku 7.