[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 3/20
C08K 5/3467

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102228.0

[45]授权公告日 2002 年 5 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1084758C

[22]申请日 1996.5.10
[21]申请号 96102228.0
[30]优先权
[32]1995.5.12 [33]CH [31]1394/95
[32]1995.7.19 [33]EP [31]95810472.1
[73]专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 J·赞布尼斯 H·沃列布
[56]参考文献
EP0654711 1995.5.24 _
US5718998 1998.2.17 _
审查员 王良荣

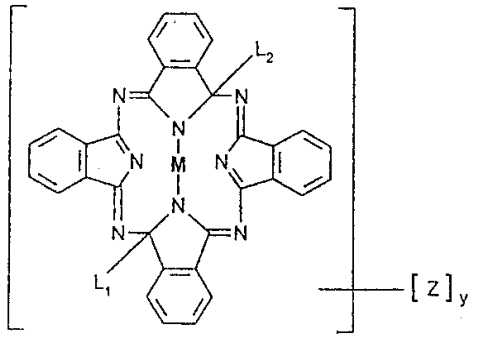
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌 田舍人

权利要求书 6 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用可溶性酞菁前体将高分子量有机材料本体着色的方法

[57]摘要

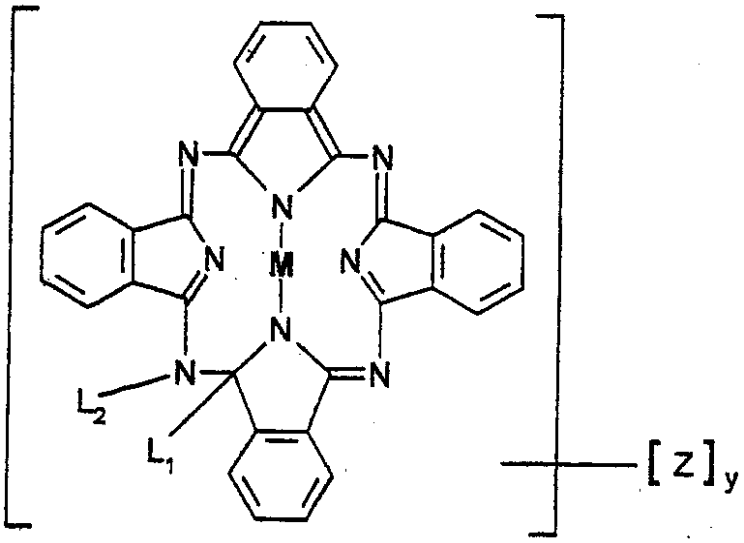
本发明涉及用可溶性酞菁前体或其异构体将高分子量有机材料整 体着色的方法,涉及可溶性酞菁前体本身,涉及含有高分子量有机材料 和上述可溶性酞菁前体的组合物,并涉及制作结构化着色图形的方法及 其应用。所述可溶性酞菁前体的结构式如下(其中 M 是 Zn, Ti 或 V, 或者其中 L_1是吗啉代、吡咯烷基或 C_1-C_{12}烷基取代的哌啶子基):



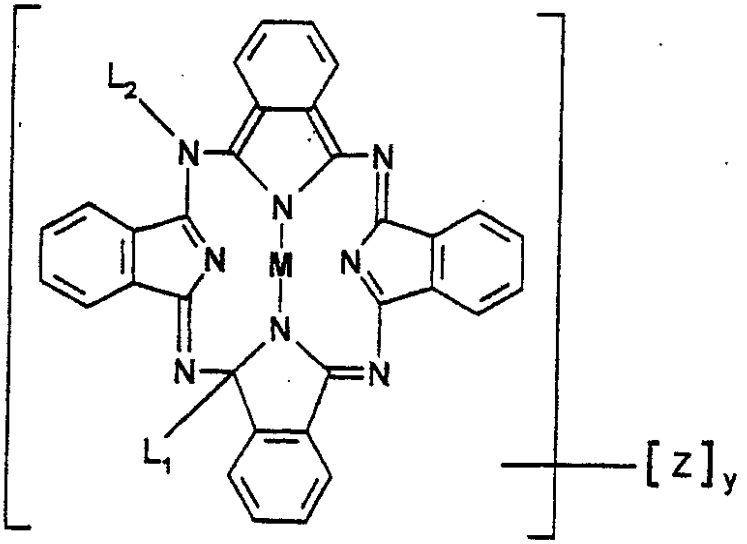
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

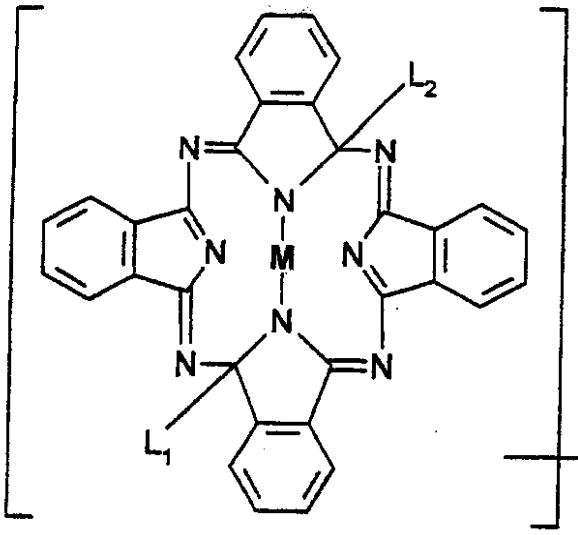
1. 将高分子量有机材料本体着色的方法，其中将选自下述式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体加到高分子量材料中，其中将含有式(I)至(VII)化合物的所述高分子量有机材料本体加热至至少 130℃或者暴露于 250-500nm 的辐射中，其中所述式(I)至(VII)化合物在基本无水的条件下被转化为式(VIII)化合物；式(I)至(VIII)如下：



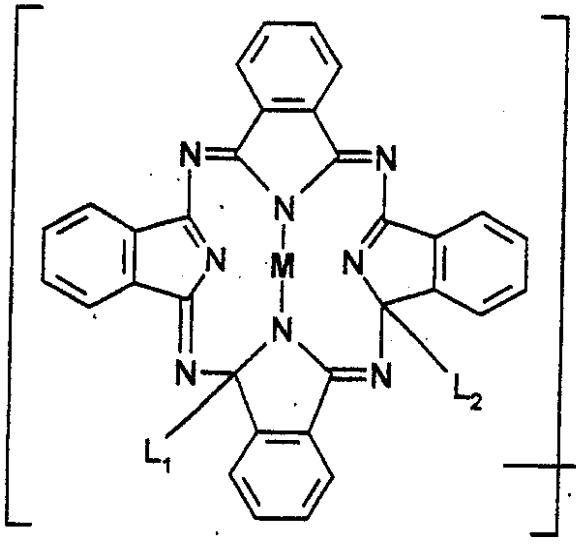
(I),



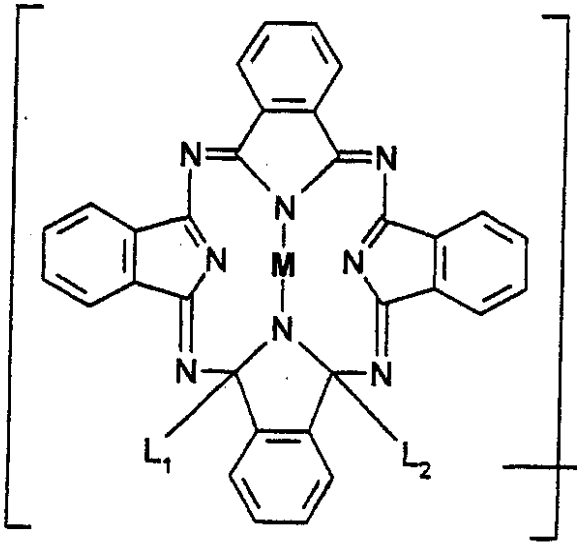
(II),



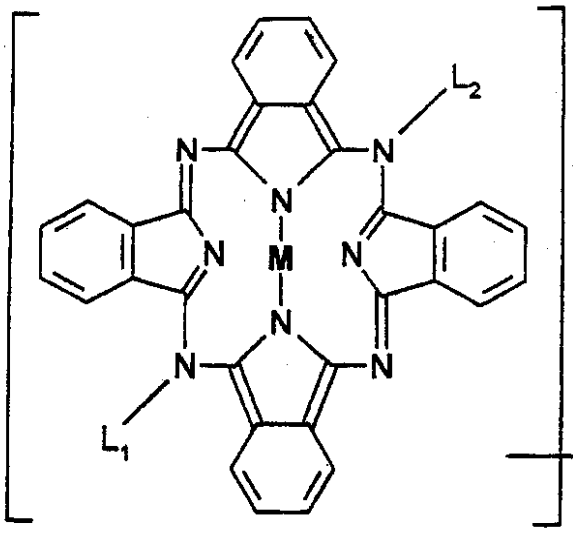
(III),



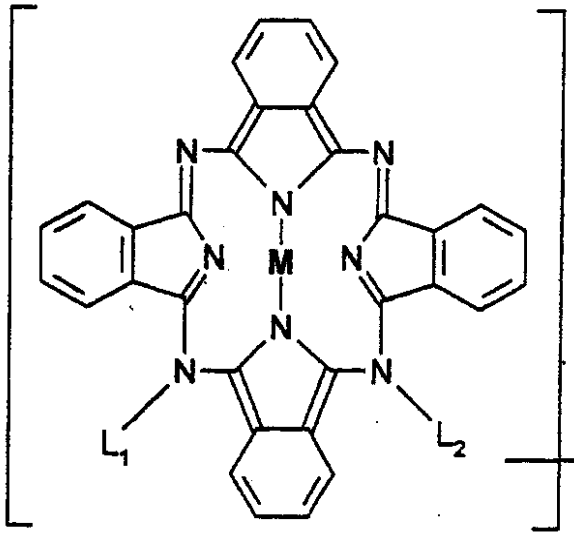
(IV),



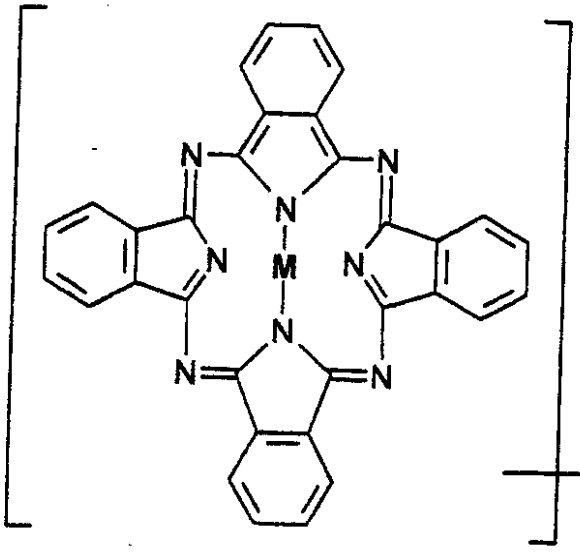
(V),



(VI),



(VII),



(VIII),

式中，L_1 和 L_2 相互独立地代表卤素、C_1 -C_{18} 烷氧基、C_1 -C_{18} 烷硫基、C_1-C_{18} 烷基氨基，C_2 -C_{18} 二烷基氨基或者代表未取代的或被 1 或 2 个 C_1 -C_{12}烷基基团取代的、不含或再含有 1 个氮原子或氧原子的 5 或 6 元亚氨基环，

M 是一价的两个氢、具有一价的金属的两个原子或者具有两价或多价的金属原子，

y 是 0-16 的数，且

每一个 Z 相互独立地代表卤素、C_1 -C_{18} 烷基、C_1 -C_{18}烷氧基、C_2 -C_{18} 烷硫基、或 C_2-C_{18} 二烷基氨基。

2. 权利要求 1 的方法，其中 L_1 和 L_2 是 C_2 -C_{18} 二烷基氨基、吗啉代、吡咯烷基或未取代的或 C_1-C_{12}烷基取代的哌啶子基。

3. 权利要求 1 的方法，其中 M 是 H_2 ，Zn，Cu，Ni，Fe，Ti 或 V。

4. 权利要求 1 的方法，其中 Z 是溴或氯。

5. 权利要求 1 的方法，其中向式(VIII)化合物的转变是通过在无任何对式(I)至(VII)为苛性或者反应性的化合物存在下，将式(VIII)颜料或高分子量有机材料加热至 130-400℃或暴露在 250-500nm 波长的光线下进行的。

6. 权利要求 1 的方法，其中加热是通过红外(IR)辐射进行的，其波长在 800-10600nm 的范围。

7. 权利要求 1 的方法，其中基于待本体着色的高分子量有机材料计，可溶性酞菁前体的用量为 0.01-70%(重量)。

8. 一种组合物，它包括:

(a)选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体，

(b)基本上对水和水性溶剂是不透性的高分子量有机材料。

其中可溶性酞菁前体(a)是包埋在所述高分子量有机材料(b)的本体中。

9. 权利要求 8 的组合物，其中高分子量有机材料(b)吸收＜ 3%(重量)的水和水性溶剂并在水中不溶胀。

10. 权利要求 8 的组合物，其中基于该组合物中的高分子量有机材料(b)计，可溶性酞菁前体(a)的含量为 0.01-70%(重量)。

11. 用权利要求 1 的方法获得的组合物，其中单一的式(VIII)酞菁颜料颗粒的长度＜1μm，并且基本上不聚结。

12. 按照权利要求 1 的式(I)至(VII)的化合物，其中 L_1 是未取代的或被 1 或 2 个 C_1-C_{12} 烷基基团取代的、不含或再含有 1 个氮原子或氧原子的 5 或 6 元亚氨基环，条件是 L_1 不是未取代的哌啶子基或者其中 M 是 Zn，Ti 或 V。

13. 一种用来产生结构化着色图形的组合物，它包括:

(a')选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体，和

(b')可通过施加热或辐射而交联、聚合或解聚从而结构化的阳性或阴性防染剂型树脂、聚合物或预聚物。

14. 权利要求 13 的组合物，它还含有催化剂(c')用来阳性或阴性聚合物结构化防染剂型树脂(b')。

15. 权利要求 14 的组合物，其中成分(a'):(b'):(c')的混合比为 0.01:99.98:0.01 至 75:5:20(重量比)。

16. 产生着色图形或图象的方法，其中图形或图象层用不溶性颜料着色，由其可溶性前体局部再生，该方法包括下述步骤:

(1)使用包括成分(a'),(b')和可选的(c')的组合物形成含有可溶性酞菁前体的聚合物层，所述酞菁前体选自式(I)至(VII)化合物，

(2)通过热或光处理从上述可溶性前体中局部再生出颜料。

17. 权利要求 16 的方法，其中步骤(2)是通过激光标记进行的。

18. 用于制造结构化着色图象的组合物，它包括:

(a')选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体,

(b")高分子量粘合剂材料.

19.产生着色图形或图象的方法,它包括下述步骤:

(1)形成含有可溶性酞菁前体、高分子量有机粘合剂材料(b")和可选的(c')的聚合物层,所述酞菁前体选自式(I)至(VII)化合物,

(2)通过热或光处理从上述可溶性前体中局部再生出颜料,

其中步骤(1)是通过下述步骤完成的:

-使用包括成分(a')和高分子量有机粘合剂材料(b")和可选的(c')的组合物形成含有可溶性颜料前体的聚合物层,

-(1a)形成含有高分子量有机粘合剂材料(b")和可选的(c')的聚合物层,然后(1b)将包含颜料前体(a')的油墨喷射到选定的目标区域的聚合物层上;或

-(1a)形成含有高分子量有机粘合剂材料(b")和可选的(c')的聚合物层,然后(1b)在聚合物层上加上一层包含颜料前体(a')和高分子量有机粘合剂材料(b")的给予体层,(1c)将给予体层局部加热以便将选定的目标区的染料转变,和(1d)从受体层上除去给予体层。

20.权利要求13或18的组合物在制造三色滤光镜中的应用。

21.将权利要求16或19的方法用于三色滤光镜的制造。

01·05·21

说 明 书

用可溶性酞菁前体将高分子量有机材料本体着色的方法

本发明涉及用可溶性酞菁前体将高分子量有机材料本体着色的方法，涉及某些可溶性酞菁前体本身，涉及含有高分子量有机材料和可溶性酞菁前体的新的组合物，以及制作结构化着色图形的方法及其应用。

长期以来，人们一直将酞菁颜料用作蓝色和绿色着色剂。它们能给出具有极佳特性的明亮和深色调，特别是高亮度稳定性。然而，酞菁颜料在一些方面仍然不能令人满意，例如由于流变学的问题，难以将很小颗粒的透明酞菁颜料均匀地、高浓度地混入聚合物材料中；或者在与有机溶剂接触时出现不合需要的晶体生长或晶体变化。

关于酞菁前体(有时也称为酞菁颜料前体或无色酞菁)及其向酞菁着色剂的转化，F. Baumann 等人[Angew. Chem. 68, 133-168(1956)和 US 2,683,643]和 C. J. Pedersen [J. Org. Chem. 22, 127-132(1957), US2,662,895, US 2,662896 和 US 2,662,897]已有描述。然而，这些作者描述的方法并未提供将高分子量有机材料本体着色的方法，因为这些颜料是以水或醇溶液的形式在待着色的材料表面形成的。

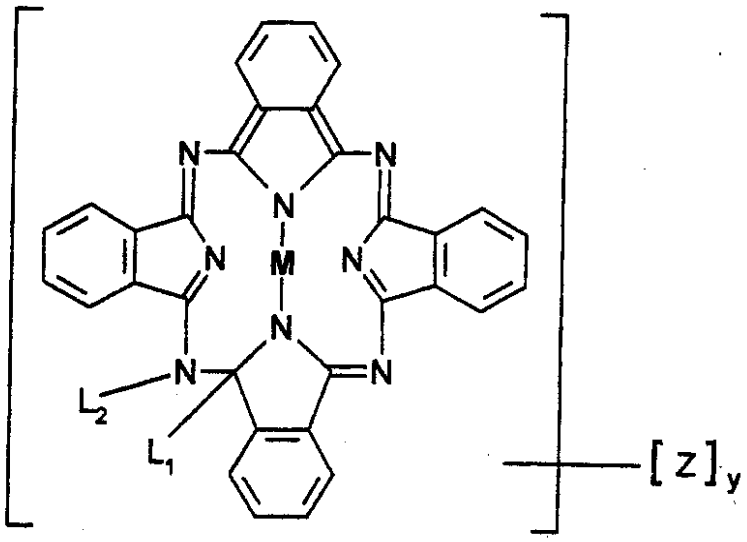
用含有氨基甲酸酯基团的被取代的颜料前体对高分子量有机材料整体着色的方法被描述于 EP 648 770, EP 648 817 和 EP 654 711 中。然而，该方法仅适用于含有反应性-NH-或-NH_2基团的颜料，而常用的工业酞菁颜料却并非如此。

或者对于不溶性酞菁颜料，也可以使用其可溶性染料衍生物，例如上述氨基甲酸酯，但是用这些可溶性酞菁染料衍生物获得的着色并

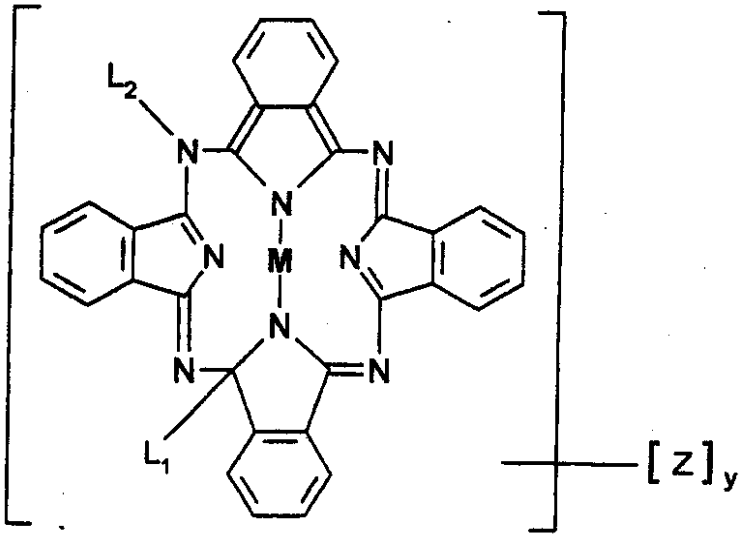
不令人满意，因为泳移阻力低，特别是光和热稳定性差。

我们现在非常惊异地发现，某些特定的可溶性酞菁前体对于高分子量有机材料的本体着色特别有用，即使在高浓度和使用小粒径颜料的情况下也可以获得极佳的泳移、光和热稳定性以及均匀性的结果。

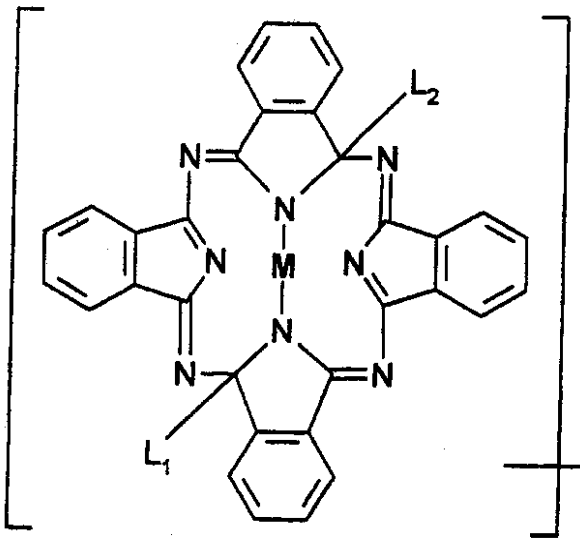
因此，本发明涉及高分子量有机材料本体着色的方法，其中，将选自下述式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体加到高分子量材料中，其中将含有式(I)至(VII)化合物的所述高分子量有机材料本体加热至至少 130℃或者暴露于 250-500nm 的辐射中，其中所述式(I)至(VII)化合物在基本无水的条件下被转化为式(VIII)化合物；式(I)至(VIII)如下：



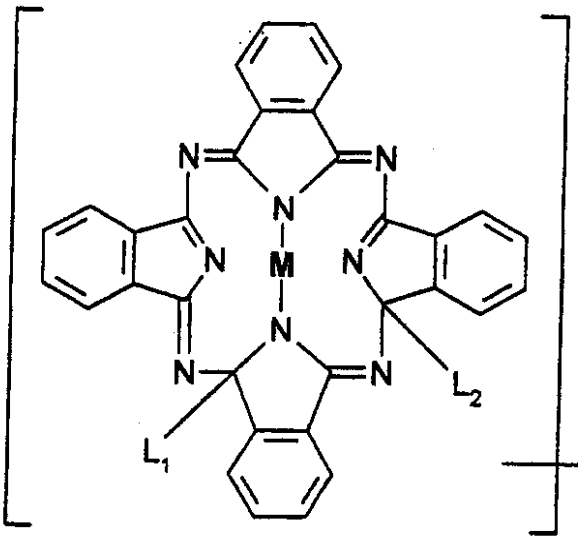
(I),



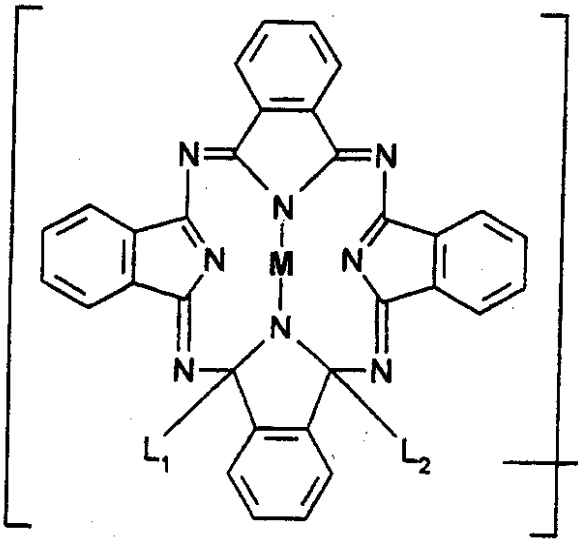
(II),



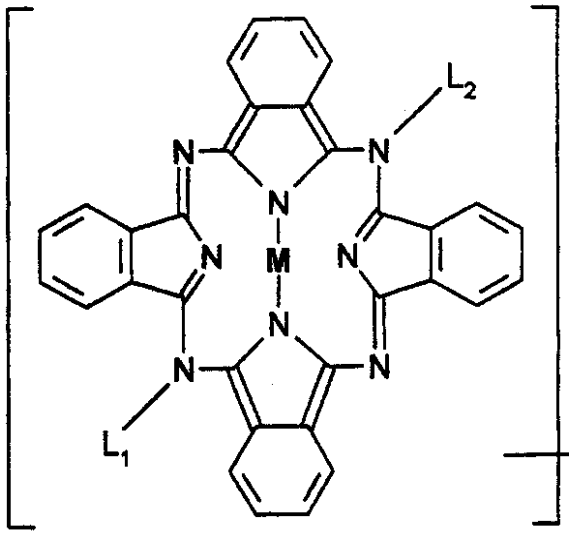
(III),



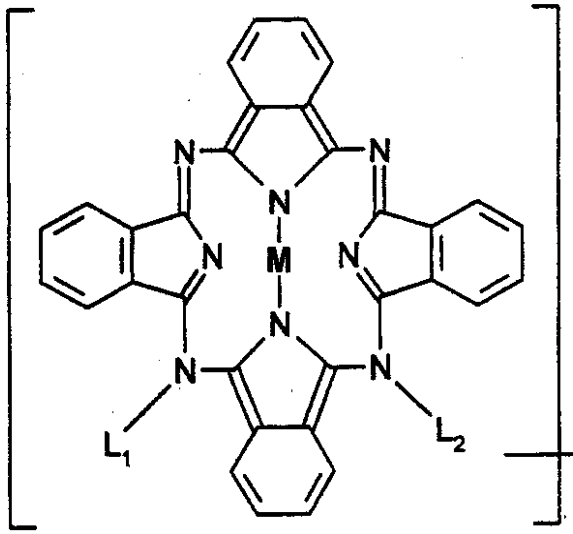
(IV),



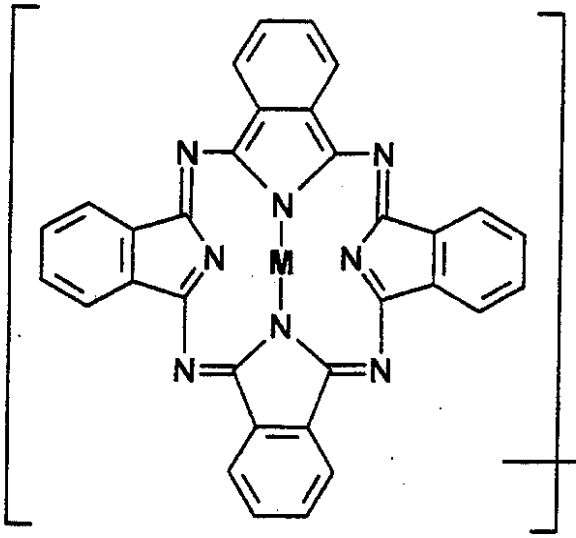
(V),



(VI),



(VII),



(VIII),

式中，L_1 和 L_2 相互独立地代表卤素、C_1 -C_{18} 烷氧基、C_1 -C_{18} 烷硫基、C_1-C_{18} 烷基氨基，C_2 -C_{18} 二烷基氨基或者代表未被取代的或被

1或2个C_1-C_{12}烷基基团取代的、不含或再含有1个氮原子或氧原子的5或6元亚氨基环，

M是一价的两个氢、具有一价的金属的两个原子或者具有两价或多价的金属原子，

y是0-16的数，且

每一个Z相互独立地代表卤素、C_1-C_{18}烷基、C_1-C_{18}烷氧基、C_2-C_{18}烷硫基、或C_2-C_{18}二烷基氨基。

可以再含有一个氮或氧原子的5或6元亚氨基环是N-键合的杂环，最好是饱和的。例如吗啉代、2,6-二甲基吗啉代、哌啶子基、吡咯烷基、咪唑烷基、N-甲基咪唑烷基、哌嗪基或N-甲基哌嗪基。如果该5元或6元环亚氨基残基被C_1-C_{12}烷基取代，则优选被线型C_1-C_6烷基取代，最优选被正丙基取代。如果该5元或6元环残基再含有一个氮原子，那么该附加的氮原子优选被线型C_1-C_6烷基取代。

L_1和L_2优选C_2-C_{18}二烷基氨基、吗啉代、吡咯烷基或未被取代的或被C_1-C_{12}烷基取代的哌啶子基、最优选被C_1-C_{12}烷基取代的哌啶子基，特别是4-正丙基哌啶子基。

M例如是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或者Bi，优选H_2，Zn，Cu，Ni，Fe，Ti或V，最优选H_2，Zn或Cu。

y优选是0，4或8，最优选0。

Z优选卤素、C_1-C_{18}烷基或C_1-C_{18}烷氧基，最优选卤素。

卤素是溴、氯、氟或碘，优选溴或氯，最优选氯。

C_1-C_{18}烷基是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基或十八烷基，优选线型C_1-C_6烷基例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基或己基，最优选甲基。

C_1-C_{18} 烷氧基代表-O-C_1 -C_{18} 烷基，C_1 -C_{18} 烷硫基代表-S-C_1 -C_{18} 烷基，C_1 -C_{18} 烷基氨基代表-NH-C_1-C_{18} 烷基；C_2 -C_{18} 二烷基氨基代表叔氨基基团，其中碳原子的数目是两个烷基取代基的碳原子数目之和。在这些情况下，优选与上述相同的烷基。

可以用式(I)至(VII)化合物着色的高分子量有机材料的说明性实例有:

● 基于乙烯基化合物的聚合物，例如聚苯乙烯、聚α-甲基苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚对羟基苯乙烯、聚对羟基苯基苯乙烯，聚丙烯酸酯例如聚(甲基丙烯酸酯)和聚(丙烯酰胺)，聚甲基丙烯酸酯例如聚(甲基丙烯酸甲酯)，聚(甲基马来酸酯)，聚(丙烯腈)，聚(甲基丙烯腈)，聚(氯乙烯)，聚(氟乙烯)，聚(偏氯乙烯)，聚(偏氟乙烯)，聚(乙酸乙烯酯)，聚(乙烯醇)，聚(甲基乙烯基醚)和聚(丁基乙烯基醚)，聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯和聚二烯例如聚丁二烯，由马来酰胺和/或马来酸酐形成的聚合物，例如由马来酸酐和苯乙烯形成的共聚物，聚(乙烯基吡咯烷酮)，以及两种或更多种这类化合物的共聚物，例如 ABS 或聚(氯乙烯/乙酸乙烯酯/乙烯醇)；

● 聚酯，特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚碳酸酯；

● 衍生自 C_1-C_6 醛例如甲醛或乙醛和单核或双核、优选单核的苯酚的酚醛清漆；其中苯酚可选地被一个或两个 C_1 -C_9 烷基基团、被一个或两个卤素原子或被一个苯核取代，例如邻、间或对甲苯酚、二甲苯酚、对叔丁基苯酚、邻、间或对壬基苯酚、对氯苯酚或对苯基苯酚，或者带有一个以上酚基团的的化合物例如间苯二酚、二（4-羟基苯基）甲烷或 2,2-二（4-羟基苯基）丙烷；

● 生物聚合物及其衍生物，例如纤维素、淀粉、壳多糖、脱乙酰壳多糖、明胶、玉米醇溶蛋白、纤维素衍生物，例如乙基纤维素、硝基纤维素、纤维素乙酸酯和纤维素丁酸酯。

● 天然和合成树脂，例如橡胶、蜡、酪蛋白、硅、聚硅氧烷树脂、脲甲醛和三聚氰胺甲醛树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺/酰亚胺、聚砜、聚醚例如聚苯醚、聚丁醛、聚醚砜、聚氨酯、聚脲、聚亚芳基、聚亚芳基硫醚、环氧树脂例如聚环氧化物。

上述高分子量有机化合物可以以硬质塑料、熔体或纺丝溶液、油漆体系、涂料或印刷油墨的形式单独使用或者混合使用。

非常重要的是，式(I)至(VII)可溶性酞菁前体在它们混入的聚合物底材中向相应的式(VIII)不溶性酞菁颜料的转变竟出人意料地容易。

这可以通过将含有可溶性酞菁前体的所述固体或塑料、熔体、溶液或分散体进行热处理(例如通过暴露在热气或红外辐射下加热至130-400℃，优选160-250℃)，或者通过在250-500nm、优选在大约300nm或450nm、最优选在大约300nm(酞菁前体的主要吸收带)光解处理(暴露在光线下)。红外(IR)辐射作为加热源，其波长为800-10600nm，优选来自激光发生器。也可以将热处理和光解处理结合起来同时或依次进行。

令人惊讶的是，为使本发明方法令人满意地工作，无需附加的带水无机化学品，例如象亚磷酸氢钠之类的还原剂和诸如盐酸或氢氧化钠之类的酸或碱。也无需象重氮盐之类的附加的光敏性化合物。这些不合需要的反应性或苛性化合物通常对颜料和/或聚合物的耐久性不利。因此，本发明方法在基本无水的情况下进行。最好在基本上无任何对式(I)至(VII)前体为苛性或反应性的化合物存在下，将式(VIII)颜料或高分子量有机材料加热至130-400℃或暴露在波长为250-500nm的光线下。最优选用来自激光发生器的红外辐射进行加热。

式(I)至式(VII)可溶性酞菁前体在混入底材中之后很容易转变

为相应的式(VIII)酞菁颜料，这也使得在130℃以上、优选200℃以上或最优选在200-220℃加工高分子量有机材料时，无需分开的转化步骤。在这种情况下，前体在加工过程中被转化为颜料，从而避免了在加工过程中不得不作出的变化。这可以发生在例如高密度聚乙烯粒料的挤出过程中，通过注塑浇铸聚碳酸酯制品时，熔纺聚丙烯纤维时，或者在固化油漆、卷材涂料或粉末涂料组合物时以及本领域熟知的许多其它高温应用中。

本发明方法特别适宜用于基本上对水和水性溶剂为不透性的高分子量有机材料的本体染色。所述高分子量有机材料的例子有聚酯、聚氯乙烯、ABS和优选的聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯以及涂料，包括油漆体系和粉末涂料组合物。特别地，在希望均匀着色和不希望聚结的应用例如纤维、喷墨或液晶显示滤色器中它给出极佳的结果。由于在印刷操作之后，前体有能够在粘合剂中干燥地转变为颜料的益处，所以它也可以有利地用于印刷油墨。

因此，本发明还涉及一种组合物，它包括:

(a)选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体，

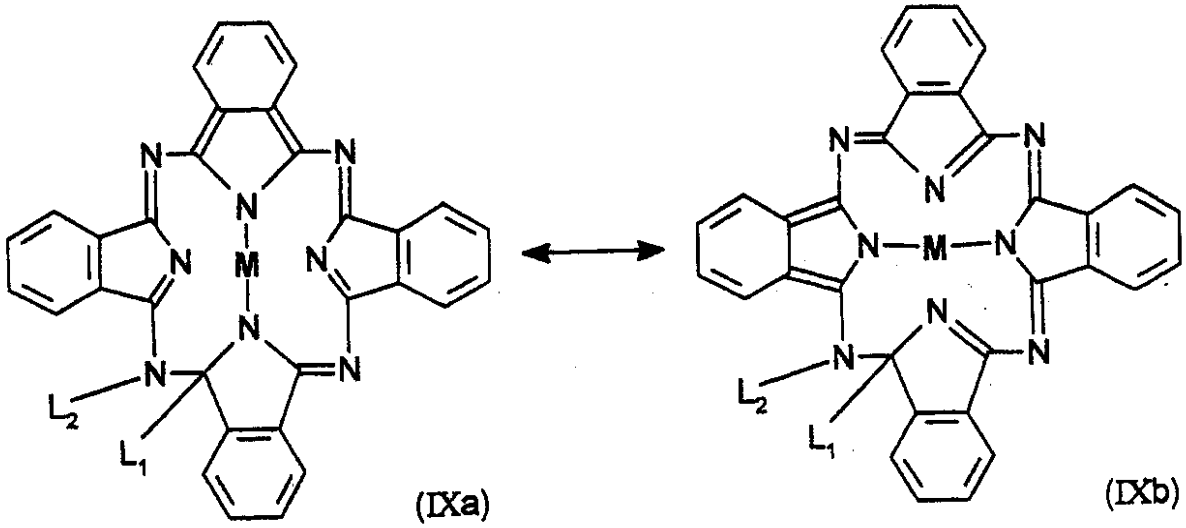
(b)基本上对水和水性溶剂是不透性的高分子量有机材料。

其中可溶性酞菁前体(a)是包埋在所述高分子量有机材料(b)的本体中。

所述可溶性酞菁前体(a)是已知的，并且可以按照F. Baumann等人[Angew. Chem. 68, 133-168(1956)和US 2,683,643]或C. J. Pedersen [J. Org. Chem. 22, 127-132(1957), US 2,662,895, US2,662,896和US 2,662,897]所述的方法制备；也可以由已知的化合物通过相同的方法类似地制得新的前体。如此制得的二取代的二氢酞菁是例如式(III)化合物，例如是下述实施例8的化合物(IIIA)。然而，在大多数情况下二取代的二氢酞菁的确切结构并不知晓，可以

是式(I)至(VII)的任何一个单一的化合物以及两种或更多种所述结构式化合物的混合物.

此外，式(I)至(VII)各个仅代表一种可能的互变异构体形式，而并未考虑引入基团 L_1 和 L_2 导致的畸变和电子离域的减少，它会影响分子的平面度和中心金属原子与其邻接的四个氮之间的键长[参见: R.P. Linstead 等人, J. Chem. Soc. 1934, 1033-9(1934)]。因而，式(I)至(VII)被认为相当于类似的表示在几何或电子分布上仅有微小差别的结构式，例如互变异构体式(IXa)和(IXb):



(IXa) (IXb)

我们认为，根据取代基 L_1 , L_2 和 Z 的性质和反应条件的不同，可以不同程度地生成某些式(I)至式(VII)的化合物。所述化合物也可以通过异构化相互转化，例如通过在酸或碱催化剂的存在下溶解在质子性溶剂中或者通过在高温度例如 50℃ 至分解温度之间加热。然而，这并不影响其在本发明中的应用.

基于待颜料化的高分子量有机材料(b)计，可溶性酞菁前体(a)的用量为 0.01-70%(重量)。如果打算将颜料化材料用于最终用途，例如用于注塑的制备物件的粒料，则最好将可溶性酞菁前体以 0.1-10%(重量)的量用作调色剂.

然而，根据最终用途的需要，使用制剂形式的例如母料的形式的可溶性酞菁前体(a)可能特别方便，它本身可以作为着色剂加到无色

的高分子量有机材料中．在这种情况下，可溶性酞菁前体的用量优选为 5-70%(重量)，最优选 20-40%(重量)(基于制剂或母料的高分子量有机材料计)．

基本上对水和水性溶剂为不透性的高分子量有机材料是不吸收大量水和水性溶剂(例如＜3%(重量))并且不在水中溶胀(例如体积增加＜3%)的材料．该材料的这一固有的特性不应与由其制得的物件(例如实际上由水不透性聚乙烯制得的微孔膜)的渗透性相混淆．

在上述高分子量有机材料中，对水和水性溶剂基本上为不透性的材料的例子有聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、ABS、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、三聚氰胺-甲醛树脂、聚酯树脂、酚醛清漆、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚例如聚苯醚、聚醚砜、聚亚芳基、聚亚芳基硫醚和环氧树脂．

用酞菁前体(a)对块状高分子量有机材料的本体着色以用辊炼机、混合或辊炼设备将可溶性酞菁前体混入母料或最终用途的底材中为宜．然后通过本身已知的方法，通常为压延、模塑、挤出、涂覆、浇铸或注塑的方法将着色的材料加工为希望的最终形状．通常最好将增塑剂在加工前混入高分子量化合物中，以制得非脆性模塑制品或降低其脆性．适宜的增塑剂通常是磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯．可以在将可溶性酞菁前体混入聚合物中之前或之后混入增塑剂．为获得不同的色调，除加入可溶性酞菁前体之外，还可以向高分子量有机材料中加入任意量的填充剂或其它成分，例如白色、有色、黑色或无色金属或产生下垂效果的颜料．

就油漆体系、涂料和印刷油墨的着色而言，是将高分子量有机材料和可溶性酞菁前体可选地与添加剂例如填充剂、其它颜料、催干剂、增塑剂或稳定剂一起溶于或细分散于普通有机溶剂或溶剂混合物中．该方法也可以是在与其它成分混合之前将各成分本身或几种成分

一起溶于或分散于溶剂中。

可以将高分子量有机材料和可溶性酞菁前体溶解或细分散的溶剂的例子有：醚类，例如四氢呋喃和二氧六环；乙二醇醚类，例如乙二醇-甲基醚，乙二醇－乙基醚，二甘醇-单甲基醚和二甘醇-单乙基醚；非质子传递溶剂，例如乙腈，苯甲腈，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，硝基苯，N-甲基吡咯烷酮，卤代脂族或芳族烃例如三氯甲烷，未被取代的苯或被烷基、烷氧基或卤素取代的苯，例如甲苯、二甲苯、茴香醚和氯苯，和芳族N-杂环，例如吡啶、甲基吡啶和喹啉；醇类，例如甲醇、乙醇和二丙酮醇；羧酸酯和内酯，例如碳酸丙烯酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、苯甲酸乙酯、γ-丁内酯和γ-戊内酯；亚砜类，例如二甲基亚砜；砜类，例如二甲基砜和二乙基砜；和酮类，例如二甲基酮、甲基乙基酮和环己酮等；对于水溶性成分例如聚(乙烯基醇)可以使用水。

水和醇不能用作水不透性高分子量有机材料的主溶剂。但对于某些聚合物例如乙烯基聚合物可以允许有微量(例如＜2%(重量))的水和醇作为助溶剂(例如＜10%(重量))。

用本发明方法着色的高分子量有机材料表现出极佳的、出乎意料的增强的配色性例如明亮的色调、高彩色强度、高透明度和对泳移、光和气候的良好的牢度。单一的式(VIII)酞菁颜料颗粒长度，优选＜1μm，最优选＜0.1μm，基本上不聚集，即使在高浓度[特别是在＞5%(基于高分子量有机材料的重量计)的浓度]下也能极好地分散在聚合物中。。在一个优选的实施方案中，聚集体(定义为长度为单一颜料颗粒的平均长度的三倍或三倍以上的颗粒)的数目不超过酞菁颜料颗粒总数的3%。

L_1代表未被取代的或1或被2 C_1-C_{12}烷基取代的不含或再含一个氮或氧原子的5或6元亚氨基环的式(I)至(VII)可溶性酞菁前体是新化合物，条件是L_1不是未被取代的哌啶子基或者其中M代表Zn，Ti

或 V. 从而，本发明还包括选自定义如下的式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体：其中 L_1 是未被取代的或被 1 或 2 C_1 -C_{12} 烷基取代的不含或含再一个氮或氧原子的 5 或 6 元亚氨基环，条件是 L_1 不是被未取代的哌啶子基或者其中 M 代表 Zn，Ti 或 V。

本发明进一步涉及用于结构化着色图象的新组合物。作为形成聚合物图形或图象层的方法，已知有多种技术，如照相平板印刷术、击打式印字，例如丝网印刷、凹版印刷、苯胺印刷和胶版印刷，非击打式印字例如喷墨印字，热染料扩散转移(thermal dye diffusion transfer)，激光打印，电沉积等方法。

在所有这些已知的成像和记录方法中，实际的着色材料包含颜料和染料以及与适当的树脂、粘合剂、聚合物和添加剂结合。

从而，上述颜色被用作例如光学记忆的记录要素(如日本专利公开 05050757 A 所述)，用作热记录记忆的记录要素(如 EP 535788 所述)，或者用作 LCD(液晶显示)的滤色器的着色材料(如 H. Aruga, J. Photopolym. Sci. Technol. 3(1), 9-16(1990), EP 380223, K. Mizuno 等人, Jpn. J. Appl. Phys. 30/Part1, 3313-17(1991)和 K. Kobayashi, Solid State Technology 11, 15-18(1992)所述)。聚合物图形层也可以在交联之后着色，例如用 EP 008828 所述的公知的染料通过热染料扩散转移法着色。

根据上述文献所述，颜料和染料以包含颜料或染料、聚合物或预聚物和可选的其它添加剂的组合物的形式使用，由它产生图象以达到记录或形成着色图形。该方法通常包括通过施加热或电磁辐射或其组合将预聚物聚合或将结构聚合物解聚，随后用适当的显色剂显色；或者可以例如通过非击打式印刷将颜料或染料直接用于选择性图形。

染料通常在耐光性、耐热性、耐溶剂性和化学耐性方面不够，而颜料在这类应用中表现出与分散和分散稳定性、透明度、吸收或透射

谱的轮廓清晰度有关的问题，和/或缺少溶解性或扩散性。染料或颜料洁净混入重要体系例如有色LCD中所期望的许多性能却与上述高质量应用的要求相抵触。因而不得不作出不能令人满意的牺牲，象在日本专利公开60/180889中所述以低光学反射密度和差的色域为代价获得了稳定性，并且许多颜料根本不能使用。

然而，近年来在图象和记录技术方面的发展要求能够产生具有下述性能的图形或图象的组合物:

-较高的透明度(即高透光度)，尤其是对于LCD的滤色器，

-较高的反差比，

-较高的颜色纯度和强度，

-较高的图形分辨度和图象的精确度，

-无(染料)混色，

-在色料/聚合物的混合物的纯化过程中无堵网现象，

-图象表面光滑，

-无针孔，无污染的图象层，

-较高的对花准确度，

-较高的图象边缘清晰度，

-较高的耐热性、耐化学性和耐光性，和

-超薄膜特性。

EP 654711所述的含有在-NH-或-NH_2基团上取代的颜料衍生物的组合物部分地解决了上述问题。然而，常用的工业酞菁颜料仅含有=N-基团形式的氮而不与碳酸氢酯、三卤代乙酸酯和类似的试剂反应生成氨基甲酸酯。因此，无法得到EP 654711公开的包含仅带有=N-基团形式的氮的酞菁的结构化彩色图象。现在发现，通过热或光解的方法可以非常容易地将式(I)至(VII)的可溶性颜料前体转变为式(VIII)的纳米大小的不溶性颜料颗粒，并且含有所述颜料前体的组合物能够

满足上述对于结构化彩色图形的要求，比先有技术的好得多。

此外，含有式(I)至(VII)酞菁前体的本发明组合物具有惊人的优异性能，与含有取代的酞菁的EP 654711的组合物相比，在温和的条件下能显著地产生具有更高的颜色亮度和热稳定性的结构化彩色图象。

因此，本发明还包括用于制备结构化彩色图象的组合物，它包括：

(a')选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体，和

(b')可通过施加热或辐射而交联、聚合或解聚从而结构化的阳性或阴性防染剂型树脂、聚合物或预聚物。

作为本发明组合物的成分(a')，在本发明实践中可以使用式（I）至式（VII）化合物的单一化合物或两种或更多种式(I)至(VII)化合物的组合。

本发明可用的本发明组合物的成分(b')---阳性防染剂或阴性防染剂型树脂、聚合物或预聚物是例如EP 654711所述的那些，例如：

b'1)阳性防染剂，例如基于酚醛树脂例如酚醛清漆和重氮萘醌的重氮醌防染剂；

b'2)阴性防染剂，例如重铬酸盐化聚合物例如重铬酸盐化的明胶、淀粉、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基醇缩丁醛)和聚(酰胺酸)(PAA)；在侧链上具有交联基团的聚合物，例如聚(肉桂酸乙烯酯)、聚(亚肉桂基乙酸乙烯酯)、连接有查尔酮或亚苯基二丙烯酸酯的聚(乙烯醇)、对亚苯基二丙烯酸(PPDA)与二醇的聚酯和基于苯乙烯基吡啶的聚酯；水可加工性防染剂，例如苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯酚季吡啶鎓盐；聚合苯乙烯基喹啉鎓盐；具有二甲基马来酰亚胺侧链的丙烯酸共聚物；含有二苯基环丙烷侧链的取代的聚(乙烯醇)；加有二官能酰基硅烷的聚(乙烯醇)和聚(乙烯基吡啶)；基于聚(乙烯基苯酚)和一叠氮化物的叠氮化物防染剂；基于聚(顺式异戊二烯)和二叠氮化物的二叠氮化物防染剂，例如2,6-二（4-叠氮基苯甲

醛）-4-甲基环己烷酮(ABC)、4,4'-二叠氮基芪、4,4'－二叠氮基二苯甲酮或4,4-二叠氮基苯甲醛丙酮；基于聚(丙烯酰胺)或聚(乙烯基吡咯烷酮)和水溶性二叠氮化物的水可加工叠氮基防染剂；具有叠氮基团的聚合物；乙烯基二苯甲酮和4-二甲氨基苯乙烯的光交联共聚物；光反应性聚酰亚胺和二叠氮基树脂；

b'3)包含下述物质的光聚合物：单体，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和苯乙烯；交联剂，例如1,6-己二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、N,N'-亚甲基二(丙烯酰胺)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、五赤藓醇三丙烯酸酯和五赤藓醇四丙烯酸酯；粘合剂，例如所用单体的聚合物、聚酯、聚氨酯、尼龙、聚碳酸酯和纤维素衍生物；填充剂，例如亲有机型硅石和粘土；引发剂，例如苯偶姻衍生物、蒽醌加氢给予体和二苯甲酮和胺；和稳定剂，例如对甲氧基苯酚、氢醌和萘酚；特别是那些含有反应性粘合剂的聚合物，例如通过马来酸和富马酸与二醇缩合获得的不饱和聚合物、基于双酚A的多官能丙烯酸酯和其它多官能预聚物；

b'4)阳性深UV(紫外线)防染剂，例如基于酚醛清漆和重氮吡唑烷二酮、重氮四聚酸、重氮哌啶二酮和重氮Meldrum酸的改性重氮醌防染剂；基于邻硝基苄基酯的防染剂；间聚(硝基苯胺)；聚(对乙酰氧基苯乙烯)；邻硝基苄基取代的聚醚；聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)衍生物，例如3-肟-2-丁酮甲基丙烯酸酯(OMMA)-MMA共聚物，OMMA-甲基丙烯腈-MMA三元共聚物、MMA-茚酮共聚物；聚(甲基异丙基酮)(PMIPK)；主链上含有三苯基碳鎓离子的聚合物；聚碳酸酯；聚(叔丁氧基羰基氧基苯乙烯)，优选带有鎓盐酸发生体；带有碳酸酯和鎓盐或萘-2-羧酸叔丁酯的酚醛清漆；和邻苯二甲醛与邻硝基苯甲醛的共聚物；

b'5)阴性深UV防染剂，例如含有4,4'－二叠氮基二苯基硫醚的

二叠氮化物环化的橡胶混合物，含有3,3'-二叠氮基的二苯基砜的二叠氮化物聚(乙烯基苯酚)组合物和含有3,3'-二叠氮基的二苯基砜的二叠氮化物聚(甲基丙烯酸甲酯）组合物，带有锍盐或六氟磷酸正己基氧基二叠氮锍;

b'6)阳性电子防染剂，例如PMMA衍生物，例如聚(甲基丙烯酸全氟丁酯)、聚(六氟甲基丙烯酸酯)，特别是聚(α-氯丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)；聚(邻位取代的甲基丙烯酸2-苯基乙酯)；MMA与甲基丙烯酸、丙烯腈或甲基丙烯酸酐的共聚物；MMA、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酐的三元共聚物；聚(烯烃砜)，例如聚(丁砜)；带有聚（烯烃砜)的酚醛清漆，例如聚(2-甲基戊烯-1-砜)(PMPS)；聚(对叔丁氧基羰基氧基苯乙烯)和聚苯乙烯-四硫代富瓦烯;

b'7)阴性电子防染剂，例如环氧化的聚丁二烯、聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)(PGMA)，甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸乙酯的共聚物(COP)；甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物；甲基丙烯酸炔丙酯和甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物；基于聚苯乙烯的防染剂，例如碘化的聚苯乙烯和聚(氯代甲基苯乙烯)；聚(氯代甲基苯乙烯-co-2-乙烯基萘)；聚(乙烯基萘)；用碘甲烷季铵化的聚(乙烯基吡啶)；二叠氮基醌-酚醛清漆光致抗蚀剂；和ω-二十三烯酸、ω-二十三炔酸(tricocynoic acic)和0-十八烷基丙烯酸的Langmuir-Blodgett膜;

b'8)阳性X-射线防染剂，例如防染剂 HPR-204 (Olin-Hunt);

b'9)阴性X-射线防染剂，例如聚(丙烯酸2,3-二氯-1-丙酯)(DCPA)，聚(氯甲基苯乙烯)(PCMS)，氯化聚(甲基苯乙烯)(CPMS)，甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;

b'10)化学或热可作用的聚合物，例如含有三聚氰胺交联剂的聚

对羟基苯乙烯或酚醛清漆，通过在酸催化剂存在下加热使该体系交联；对羟基苯乙烯和酯化的对羟基甲基苯乙烯的共聚物，可在酸存在下交联；可在氨存在下交联的 COP 树脂；可在双环氧化物存在下光辐射交联的潜在的聚酰亚胺；环氧树脂，例如缩水甘油基化的羟甲苯基酚醛清漆，双酚 A 二缩水甘油醚，乙内酰胺-N,N'-二缩水甘油，亚丙基-1,3-二乙内酰胺-2-羟基三缩水甘油，对氨基苯酚三甘油，二氨基二苯基甲烷四缩水甘油，乙烯基环己烯二氧化物，3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯及其混合物，它们可在适当的固化剂存在下交联，例如聚胺、酚醛清漆、聚氨基酰胺和聚羧酸酐；聚(乙烯基苯甲酸)的酯，它可通过在催化量的酸存在下加热转变为聚(乙烯基苯甲酸)；嵌段聚对羟基苯乙烯，它可通过在催化量的酸存在下加热转变为聚对羟基苯乙烯；聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的酯，它可通过在催化量的酸存在下加热转变为聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸；聚碳酸酯，它在加热下解聚；和甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物与甲基丙烯酰氯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的混合物，它们可加热交联；

b'11)阳离子经轴防染剂，例如聚(甲基丙烯酸甲酯)，聚(甲基乙烯基酮)，聚(甲基丙烯酸叔丁酯)和聚(丁砜)；

b'12)阴离子经轴防染剂，例如聚(乙酸乙烯酯)，聚(肉桂酸乙烯酯)，聚(甲基硅氧烷)，聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-共-丙烯酸乙酯)，聚苯乙烯，聚(4-氯苯乙烯)，聚(4-溴苯乙烯)和酚醛清漆；

b'13)含硅阴性防染剂，例如聚(二甲基硅氧烷)，聚(苯基甲基硅氧烷)，和硅氧烷取代的甲基丙烯酸丙酯；和

b'14)含硅阴性防染剂，例如三甲基甲硅烷基甲基苯乙烯与氯苯乙烯的共聚物，氯甲基化的聚(二苯基硅氧烷)，溴化的聚(1-三甲基甲硅烷基丙烯)，聚(三烯丙基苯基硅烷)与 2,6-二(4'-叠氮基苯甲醛)-甲基环己酮一起，和聚(三甲基甲硅烷基甲基苯乙烯)与 1,2,4-

三氯苯和3,3'-二叠氮基二苯基砜相结合.

优选的本发明组合物成分(b')是阳性防染剂b'1)，阴性防染剂b'2)，光致聚合物b'3)，阳性深-UV防染剂b'4)，阴性深-UV防染剂b'5)，和化学和热可作用聚合物b'10).

特别优选的是：二叠氮基醌防染剂，重铬酸盐化聚合物，例如重铬酸盐化的明胶、淀粉、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基醇缩丁醛)和聚(酰胺酸)；在侧链上具有交联基团的聚合物，例如聚(肉桂酸乙烯酯)、聚(亚肉桂基乙酸乙烯酯)、连接有查尔酮或亚苯基二丙烯酸酯的聚(乙烯醇)、对亚苯基二丙烯酸(PPDA)与二醇的聚酯；基于聚(顺式异戊二烯)和二叠氮化物的二叠氮化物防染剂，例如2,6-二（4-叠氮基苯甲醛）-4-甲基环己烷酮(ABC)、4,4'-二叠氮基芪、4.4'—二叠氮基二苯甲酮和4,4'-二叠氮基二苯丙酮；水可加工性叠氮基防染剂；含有反应性粘合剂的光致聚合物，粘合剂可以是例如由马来酸和富马酸与二醇、多官能丙烯酸酯和多官能预聚物缩合获得的不饱和聚合物；带有鎓盐酸发生剂的聚(叔丁氧羰基氧基苯乙烯)；含有4,4'—二叠氮基二苯基硫醚的二叠氮化物环化的橡胶混合物和含有3,3'-二叠氮基的二苯基砜的二叠氮化物聚(乙烯基苯酚)组合物；带有三聚氰胺交联剂与酸催化剂的聚(对羟基苯乙烯)或酚醛清漆，具有释放基团的聚(乙烯基苯甲酸)、聚(丙烯酸)和聚(甲基丙烯酸)的酯，所述释放基团是通过在催化剂酸存在下加热而释放的基团；以及嵌段聚对羟基苯乙烯。

本发明组合物的适宜的成分(b')的上述例子是本领域公知的，并被描述于例如A. Reiser, Photoreactive Polymers, John Wiley &Sons, 1989中.

如果上述组合物还含有催化剂，则有利于聚合物结构化和颜料生成。因此，优选的是还含有用来将阳性或阴性聚合物结构化为防染剂

型的树脂(b')的催化剂(c')的上述组合物. 所述催化剂(c')最好是酸、碱或选择性吸收特定波长、尤其是波长在 IR 或 NIR(近红外, 800-2500nm)范围的电磁辐射的化合物, 特别是潜在的酸或碱.

所述潜在的酸或碱的例子有例如, 那些能够在光化辐射下形成酸的化合物, 如鎓盐, 例如重氮盐、锍盐、氧化锍盐和碘鎓盐, 或那些能够在光辐射下形成碱的化合物. 特别方便的是 EP654711 中公开的优选的潜在的酸和碱.

特别适宜的锍盐的例子有溴化三苯基锍、氯化三苯基锍、碘化三苯基锍、六氟磷酸三苯基锍、六氟锑酸三苯基锍、六氟砷酸三苯基锍、三氟甲磺酸三苯基锍、氯化二苯基乙基锍、氯化苯乙酰基二甲基锍、氯化苯乙酰基四氢硫代苯酚、氯化 4-硝基苯乙酰基四氢硫代苯酚和氯化 4-羟基-2-甲基苯基六氢硫代吡啶鎓. 碘盐的例子描述于 GB1539192 中.

作为可用于本发明的潜在的酸, 能在光化辐射下产生磺酸的化合物也是适宜的. 这样的化合物被描述于例如 EP 166682 和 EP 085024 及其引述的文献中. 特别优选的能够光化辐射下产生磺酸的化合物是苯甲酰甲基对甲基苯磺酸盐、苯偶姻对甲苯磺酸盐、3-(对甲苯磺酰氧基)—2-羟基-2-苯基-1-苯基-1-丙酮-(α-(对甲苯磺酰氧基)甲基苯偶姻)、N-(对十二烷基苯磺酰氧基)-1,8-萘二酰亚胺和 N-(苯基磺酰氧基)-1,8-萘二酰亚胺.

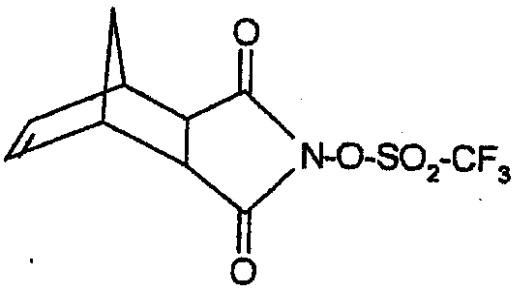
其它可用于本发明的潜在的酸的适宜的化合物是邻硝基苯甲醛, 它可转变为邻硝基苯甲酸, 例如 1-硝基苯甲醛和 2,6-二硝基苯甲醛; α-卤代乙酰苯, 例如α,α,α-三氯代乙酰苯和对叔丁基-α,α,α-三氯乙酰苯, 以及邻羟基乙酰苯的磺酸酯, 例如 2-羟基二苯甲酮甲磺酸酯和 2,4-羟基二苯甲酮-二(甲磺酸酯).

如 EP 318649 所述的含有芳族键合的氯或溴的化合物最终也是适宜的潜在的酸. 这类化合物的例子有六氟四溴-双酚 A、1,1,1-三(3,5-

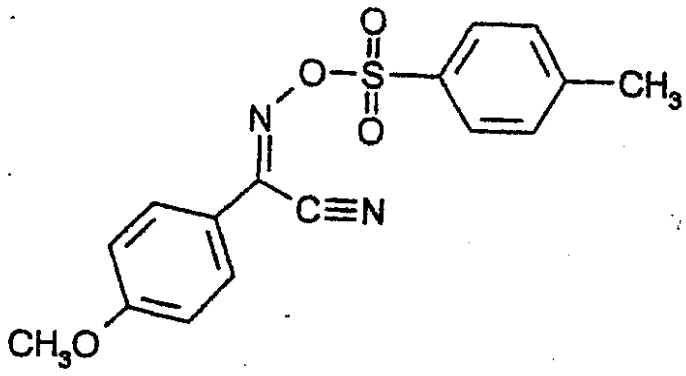
二溴-4-羟基苯基)乙烷和N—(2,4,6-三溴苯基)-N'-(对甲苯磺酰基)脲。

本发明组合物的优选的催化剂(c')是潜在的酸，特别优选锍盐。

最优选的是三氟甲磺酸三苯基锍和化合物



和



特别是三氟甲磺酸三苯基锍。

本发明的用来形成结构化彩色图象的组合物通常可简单地通过将本发明化合物(a')，(b')和可选的(c')混合来制备。

成分(a')的选自是按照再生的颜料的颗粒的颜色进行的。

成分(b')的阳性或阴性防染剂型树脂、聚合物或预聚物应当按照下述因素来选择：所需彩色图象的种类，即阳性图象或阴性图象；欲对组合物实施的处理，例如直接加热、用电磁束辐射，例如用UV或可见光、IR例如激光或X-射线，或者用粒子例如电子或中子辐射，或者使用这些处理的组合。

例如，如果希望通过可见光辐射获得阳性图象，则选择b'1)类阳性防染剂。如果希望通过X-射线辐射获得阴性图象，则选择b'9)类阴性X-射线防染剂。如果希望通过激光辐射获得阴性图象，则选择b'10)类的一种可热固化聚合物，例如甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物与甲基丙烯酰氯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的混合物，包含在化学或热可作用聚合物中。在后一种情况下，最好在聚合物中加入吸收入

射激光束的波长的化合物，以便能有效地将光能转变为热能。如果希望通过施加热和电磁辐射的组合来获得阴性图象，则选择象 b'10)类的含有聚对羟基苯乙烯与三聚氰胺交联剂的体系。其它树脂、聚合物或预聚物的选择应当类似地进行。

如果不加成分(c')，则成分(a')和(b')的混合比(重量比)为 0.01:99.99 至 80:20，优选 1:99 至 70:30，更优选 5:95 至 60:40，最优选 10:90 至 50:50。

如果加入成分(c')，则成分(a'):(b'):(c')之间的混合比(重量比)应选择在 0.01:99.98:0.01 至 75:5:20，优选 1.00:98.90:0.10 至 70:15:15，更优选 5:94:1 至 60:30:10，最优选 10:88:2 至 50:42:8。

该组合物优选含有成分(c')。

最好将上面制备的组合物用溶剂稀释使其容易涂布在适宜的底材上。适宜的溶剂与上述的相同。

本发明的组合物最好用一种上述溶剂或上述溶剂的混合物稀释，使得其固体成分在 1-90%(重量)之间，优选在 5-80%(重量)之间，更优选在 10-70%(重量)之间，最优选在 20-60%(重量)之间(基于溶液计)。

上面制备的含有本发明组合物的溶剂通常使用在适宜的底材上，经过电磁辐射例如可见光、UV、激光或 X-射线辐射，或者电子或中子辐射和/或加热并可选地使用适宜的显色剂显色。

本发明的组合物适用于记录和成象技术，例如光学和热彩色记录、彩色上胶、彩色复制，特别是用于在 LCD 中应用的滤色器的制造。

本发明的另一方面是提供产生着色图形或图象的方法，其中图形或图象层是用不溶性颜料着色，从其可溶性前体局部再生，它包括下述步骤:

(1)使用包括成分(a'),(b')和可选的(c')的组合物形成含有可

溶

性酞菁前体的聚合物层，所述酞菁前体选自式(I)至(VII)化合物，

(2)通过热或光解处理从上述可溶性前体中局部再生出颜料。

在上述步骤(1)中所使用的组合物已在前文中描述。上述方法的步骤(1)中指定的形成的聚合物层可以覆盖整个底材表面，也可以仅覆盖底材的某些区域，该聚合物层可以是图象状或图形状施用。

在步骤(2)中再生颜料的一个有利的方式是通过激光打印。

作为产生聚合物图形或图象层的方法，有各种已知的技术，例如照相平板印刷术、击打式印字，例如丝网印刷、凹版印刷、苯胺印刷和胶版印刷，非击打式印字例如喷墨印字，热染料扩散转移，激光打印，电沉积等方法。

在照相平板印刷术中，通过已知的方法例如旋转涂覆、喷涂、滴涂等方法，将上述组合物涂覆在适宜的底材上，接着用电磁束例如UV或可见光或X-射线或用粒子如电子或中子进行辐射，必要时进行加热。

所用辐射的种类应根据组合物中所含的成分(b')的树脂、聚合物或预聚物来选择。

如果成分(b')的树脂、聚合物或预聚物是阳性或阴性防染剂，则使用UV或可见光。如果成分(b')树脂、聚合物或预聚物是阳性或阴性UV防染剂，则使用UV光。

如果成分(b')的树脂、聚合物或预聚物是阳性或阴性X-射线防染剂，则使用X-射线。如果成分(b')的树脂、聚合物或预聚物是阳性或阴性电子防染剂，则使用电子或中子束。如果成分(b')的树脂、聚合物或预聚物是光致聚合体系，则使用UV或可见光。

上述辐射是以常规使用的强度和剂量进行的，必要时随后加热。

用电磁束例如 IR，UV 或可见光或 X-射线的辐射，或者用粒子束例如电子或中子束的辐射通常通过适当的蒙板或图形进行，以获得所需的结构化图象。这样的蒙板或图形的详述可参见例如 A. Reiser, Photoreactive Polymers, John Wiley & Sons, 纽约, 1989.

如果使用 UV 或可见光源作为激光，则不必使用蒙板，因为通过扫描激光可以获得图形(直接覆盖技术).

在击打式印字和喷墨印字中，上述组合物通过丝网转移、橡胶版轮转转移、胶板转移、凹版转移或喷墨而被转移到底材上，接着进行辐射。选择辐射的判断依据与上述的相同。在这些方法中，无需蒙板或图形，因为组合物是按照预定的图形转移到底物上的。必要时，在辐射之后再加热。

在橡胶版轮转印刷、凹版印刷和胶板印刷中，也可以在固化之后转移组合物。在该方法中，在印花衬毯或者类似物上的组合物如上文所述那样暴露在辐射下，然后转移到底材上。因为，组合物在这一过程中固化，所以获得具有清晰图象边缘的聚合物图形或图象层。最好在底材上涂上粘合剂聚合物，使得固化的组合物可以容易地被转移。

在电沉积方法中，上述组合物通过电泳或胶束沉积在底材表面上形成的图形化的 ITO（铟-锡-氧化物）电极的表面上，接着如上述那样辐射。辐射源的选择与上述的方式相同。必要时，随后加热。

步骤(2)是通过将上面制备的聚合物图形或图象层直接加热，用电磁束例如 UV 或可见光、IR(例如来自激光发生器)或 X-射线辐射，或者用粒子例如电子或中子辐射，或者结合使用这些处理方法。优选在该步骤(2)中使用激光辐射，这样便能够最优选地选用计算机引导的激光标记。

为此，在步骤(1)中，采用旋转涂覆、浸涂或喷涂等方法将上述组合物涂覆到底材上，接着进行辐射，例如 UV 辐射、可见光辐射、

IR 辐射、电子辐射、中子辐射或 X-射线辐射，但不使用任何蒙板或图形，以使组合物中所含的树脂、聚合物或预聚物均匀固化，接着用上述激光进行步骤(2)。适当的辐射的选择与上述的方式相同。必要时，随后加热。

如果组合物中所含的成分(b')的树脂、聚合物或预聚物是可热固化的，则例如通过使用 NIR 激光可以在底材中随之产生图形并可能从颜料前体中局部再生颜料。

优选在上述组合物中含有 NIR 吸收剂以便激光量子能够有效地转变为热能。

也可以加上一个适当的显色步骤，在这种情况下使用常规的公知的显色剂和方法。这可以用于例如 LCD 滤色器的制造。

在用电磁射线或粒子束进行辐射时，或者在步骤(2)中加热时，在原位产生纳米大小的颜料颗粒的同时颜色发生巨大的变化，从而能够形成分辨度为 0.5μm 的、基于颜料的结构化彩色图象。

上述方法具有很广阔的应用范围，因此可以分别用于光学印刷和热印刷和记录，以及作为 LCD 的滤色器的制造等，它具有如下特性:

-较高的透明度,

-较高的反差比,

-较高的颜色纯度和强度,

-较高的图形分辨度和图象的精确度,

-无(染料)混色,

-在色料/聚合物混合物的纯化过程中无堵网现象,

-图象表面光滑,

-较高的对花准确度,

-较高的图象边缘清晰度,

-较高的热、化学和光稳定性，和

-易于生产超薄膜。

上述组合物和方法适用于LCD的三色滤色器的制造(如EP 654711所述)。它们可以非常有利地用于绿色和蓝色区，并且可以与先有技术的颜料前体(例如，那些可以产生黄色和红色的颜料)结合使用。

为获得希望的图象形成，在某些应用中，可能不必使用本发明组合物的上述成分(b')。在这种情况下，可以使用任何类已知的高分子量有机粘合剂材料作成分(b″)，所述粘合剂材料起着将本发明的成分(a')——可溶性颜料前体——适当地固定在应当产生彩色图形或图象的底材上的作用。

因而，本发明还包括包含下述成分的用来制造结构化彩色图形的组合物:

(a')选自式(I)至(VII)化合物的可溶性酞菁前体，

(b″)高分子量粘合剂材料。

优选的粘合剂材料(b″)是基于乙烯基化合物的聚合物、酚醛清漆、生物聚合物、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醇缩丁醛及其混合物。

实施形成聚合物层的步骤(1)有不同的方法，所述聚合物层含有可溶性颜料前体成分(a')、高分子量有机粘合剂材料(b″) 和可选的(c')。一种方法是例如使用含有全部所需成分的组合物。另一种方法是制备一种不含颜料前体(a')的接受层，然后例如通过将含有颜料前体(a')的油墨喷墨或者最好通过从含有颜料前体(a')的给予体材料的热染料扩散转移将颜料前体(a')施用到接受层上。

热颜料扩散转移技术不应与基于媒染或化学反应性的技术混淆起来，其中包括了银化合物(象在本发明的可包括热显色的照相术中)和成色剂(colour former)(例如在接受体中需要反应性配料——通常是酸或苯酚)，尽管科学工作者们仍然对该术语有不同

见解或对其进行不适当的使用. 关于它的描述可参见例如下述文献和其它许多文献:

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 Imaging Technology 16(6), 238ff (1990)

热染料扩散转移的原理如下: 将一个含有染料的给予体薄片(通常为 1-10 μm)与接受体材料接触, 则产生染料转移至选定的目标区所需的量的热. 这可通过在宽的区域内简单加热来实现, 但通常用电子控制的热配置头移动越过给予体的后表面. 或者, 通过屏幕或激光源使用高强闪光(EP 391303, EP 529362)来实现(Proc. SPIE—Int. Soc. Opt. Eng. 1912, 261ff[1993]); 优选使用聚焦在给予体的激光束作为能源; 在这种情况下, 给予体层最好含有能够将光转化为热的 IR 染料, 并且激光是 IR 激光(如 EP 529561 所述), 从而可以获得极高的分辨度.

从而, 热染料扩散转移是总体上在电子控制下的完全干燥的过程, 导致所需的连续或完整的马赛克象素图形的色调图象, 例如电子照相印刷、涂色和尤其是 LCD 的滤色器所需的.

本发明的可溶性颜料前体可以用于热染料扩散转移.

因此, 本发明的又一目的是提供产生着色图形或图象的方法, 它包括下述步骤:

(1) 形成含有可溶性酞菁前体、高分子量有机粘合剂材料(b″)和可选的(c')的聚合物层, 所述酞菁前体选自式(I)至(VII)化合物,

(2) 通过热或光分解处理从上述可溶性前体中局部再生出颜料,

其中步骤(1)是通过下述步骤完成的:

-使用包括成分(a')和高分子量有机粘合剂材料(b″)和可选的

(c')的组合物形成含有可溶性颜料前体的聚合物层,

-(1a)形成含有高分子量有机粘合剂材料(b″)和可选的(c')的聚合物层，然后(1b)将包含颜料前体(a')的油墨喷射到选定的目标区域的聚合物层上；或

-(1a)形成含有高分子量有机粘合剂材料(b″)和可选的(c')的聚合物层，然后(1b)在聚合物层上加上一层包含颜料前体(a')和高分子量有机粘合剂材料(b″)的给予体层，(1c)将给予体层局部加热以便将选定的目标区的染料转变，和(1d)从受体层上除去给予体层。

所有上述在产生彩色图形或图象的方法中使用本发明成分(a')的实施方案也涉及使用成分(b″) 代替成分(b')的相应方法.

所有上述在产生彩色图形或图象的方法中使用本发明成分(b')的实施方案一般也涉及使用成分(b″) 代替成分(b')的相应方法，只要步骤(1)的组合物是通过用包含成分(a')和高分子量有机粘合剂材料(b″)和可选的(c')的组合物形成一个含有溶解的颜料前体的聚合物层来制备的便可.

当用通过将包含颜料前体(a')的在包含乙二醇或二甘醇的极性溶剂混合物中的油墨喷在选定目标区域的聚合物层上来制备步骤(1)的组合物时，聚合物层优选聚(乙烯醇)并且油墨在亲水性溶剂中包含0.5-10%(重量)的颜料前体(a')，最优选的情况是，油墨在包含乙二醇或二甘醇的极性溶剂混合物中主要包含1-5%(重量)的颜料前体(a')。

当步骤(1)的组合物是通过从包含颜料前体的给予体层热染料扩散转移到选定目标区域的聚合物层上制备的时，接受体聚合物层优选是聚酯、聚(氯乙烯/乙酸乙烯酯)、聚碳酸酯和其混合物，而给予体层在不同的粘合剂中含有10%(重量)颜料前体(a')；最优选的是，接

受体聚合物层以含有 0.1-5%(重量)的表面活性剂的 10-20%(重量)溶剂的形式涂覆，而给予体的粘合剂主要由聚丁醛或纤维素衍生物组成。关于给予体和接受体的优选的化学组成的细节对于专业人员是熟知的，并且是许多专利和其它出版物的主题(例如 EP 507734 和 EP 508954)。给予体可以多次重复使用，并且例如为增加颜色强度可以改变给予体和接受体的相对运动。通常，在转移步骤之后，只需将给予体剥离，但有时将其部分地或完全地化学溶解可能是有用的。

含有溶解的颜料前体成分(a')、高分子量有机粘合剂材料(b")和可选的(c')的聚合物层具有与阳性或阴性防染剂型树脂相似的性能，可用结构化后的聚合物或预聚物(b')来代替它们。

上述组合物和方法对于用于 LCD 的三色滤色器的制造也是适宜的（如对于防染剂所述的），对于绿色或蓝色也是有利的。

通过下述实施例更详细地描述本发明。

实施例 1[类似于 F. Baumann, US 2683643, 实施例 89]

将 12g 铜酞菁、36g 溴、12g 吡啶和 200g 甲醇在搅拌下在用氩气惰性化的 500ml 烧瓶中加热回流 40 分钟。迅速形成棕色晶体。将混合物冷却至 25℃并过滤之。残余物分别用 50ml 甲醇洗涤两次用 50ml 乙醚洗涤依次，然后在 50℃/160 毫巴下干燥 4 小时。获得 16.52g 其元素组成如下的棕色晶体：45.63%C, 2.73%H, 12.56%N, 28.36%Br。热重分析(TGA, 10℃/分钟)表明在 130℃开始分解，峰值温度为 153℃，热失重为 26.1%。TGA 残余物显示了铜酞菁的特征 IR 吸收峰。

将 10g 上述棕色晶体悬浮于在装有液面下的汽提导管的 100ml 烧瓶中的 22g 甲苯中。然后使 NH_3 气通入悬浮液中，其温度上升至 45℃，然后再次降低至室温。将反应混合物过滤，残余物用甲苯漂洗至无色。将滤液蒸发，将棕色残余物用 50ml 正戊烷分三次充分洗涤，

于60℃/160毫巴干燥1小时. 获得1.28g其元素组成如下的棕色晶体: 61.84%C, 3.64%H, 16.28%N, 4.94%Br. 粗产物在大多数溶剂中易溶。热重分析表明在100℃开始分解, 峰值温度为181℃, 热失重为20.2%. TGA残余物显示了铜酞菁的特征IR吸收峰。

将粗产物试样进行硅胶色谱纯化(用乙酸乙酯作洗脱剂), 以除去微量极性杂质. 得到棕色产物, 经薄层色谱(TLC)鉴定为组成如下的甲氧基/甲氧基和溴/甲氧基二氯铜酞菁混合物: 62.06%C, 3.75%H, 16.03%N, 4.94%Br. 热重分析表明在110℃开始分解, 峰值温度为170℃, 热失重为22.6%.

实施例2 [类似于F. Baumann, Angew. Chem. 68/142(1956), 化合物LIIIa]

在搅拌和氩气氛中,将25.6ml吡啶加到0.46g(0.02mol)钠在3ml甲醇中的溶液中. 然后分批加入5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应). 将黄橙色溶液搅拌2小时后, 加入1.35g(0.01mol)二氯化铜在13ml甲醇中的溶液. 然后将1.7g(0.02mol)哌啶滴加到该棕色悬浮液中, 继续搅拌过夜. 然后将甲醇蒸发, 将混合物过滤, 然后用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤。留下3.1g(42%)绿色粉末, 然后在索氏装置中用氯仿提取6小时、然后将氯仿溶液蒸发, 棕色残余物用己烷洗涤并干燥. 产物是哌啶子基二氯铜酞菁, 元素组成为66.78%C, 4.98%H, 17.78%N($C_{42}H_{36}N_{10}Cu$ 理论值: 67.77%C, 4.88%H, 18.82%N). IR: 722, 1392, 1458, 1492和2912 cm^{-1} (KBr); MS: 744 (M^+); UV/VIS: λ_{max}($CHCl_3$): 405, 337. 在二甲苯中的溶解度为0.9g/100ml. 热重分析表明平均分解温度为236℃, 热失重为22.6%, 对应于哌啶子基的基团的分裂。TGA残余物显示出纯铜酞菁的特征光谱性能。

实施例3

在搅拌和氩气氛中，将25.6ml吡啶加到0.46g(0.02mol)钠在3ml甲醇中的溶液中。然后分批加入5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应)。继续搅拌2小时后，向该黄橙色溶液中分批加入1.35g(0.01mol)二氯化铜在13ml甲醇中的溶液。然后将2.54g(0.02mol)4-正丙基哌啶滴加到该棕色悬浮液中，继续搅拌过夜。然后将混合物过滤，用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤，在空气中干燥，留下2.4g(29%)绿色粉末，然后在索氏装置中用氯仿提取6小时、然后将氯仿溶液蒸发，棕色残余物用己烷洗涤并干燥。产物是二(4-正丙基)哌啶子基二氢铜酞菁，元素组成为69.08%C，5.96%H，16.40%N($C_{48}H_{48}N_{10}Cu$ 理论值：69.59%C，5.84%H，16.91%N)。IR：720，1400，1456，1492，1530和2924 cm^{-1}(KBr)；MS：828(M^+)；UV/VIS：λ_{max}($CHCl_3$)：405，337。在二甲苯中的溶解度为2.3g/100ml。热重分析表明平均分解温度为225℃，热失重为29%，对应于4-正丙基哌啶子基基团的分裂。TGA残余物显示出纯铜酞菁的特征IR吸收带。

实施例4

将16%的实施例3产物的氯仿溶液以2500转/分的速率旋转涂覆到玻璃碟上。将该浅黄色碟于100℃干燥2分钟，然后于240℃加热3分钟。出现铜酞菁的特征蓝色。铜酞菁的存在通过UV/VIS证实。

实施例5

将50毫克实施例2产物、250毫克对羟基聚苯乙烯® PHM-C(Maruzen)和59毫克® Cymel 303 (American Cyanamid)在1ml二氧六环中的溶液以2500转/分的速率旋转涂覆到玻璃碟上。将该浅黄色碟于100℃干燥1分钟，然后于240℃加热2分钟。出现铜酞菁的特征蓝色。铜酞菁的存在通过UV/VIS证实。

实施例6

将50毫克实施例2产物、250毫克对羟基聚苯乙烯® PHM-C

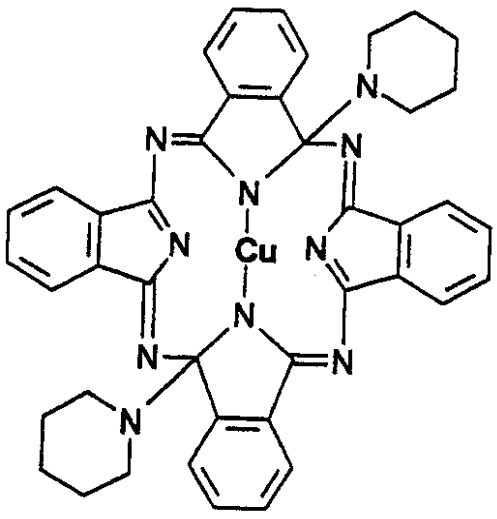
(Maruzen)和59毫克® Cymel 303 (American Cyanamid)在1ml二氧六环中的溶液以2500转/分的速率旋转涂覆到玻璃碟上。将该浅黄色碟于100℃干燥2分钟后在λ_{max}=315nm处的吸收值为1.19。于200℃加热15分钟后，出现铜酞菁的特征蓝色，λ_{max}=612nm处的吸收值为1.22。继续加热吸收值的降低不明显，表明了用本发明组合物可以获得优异的热稳定性。

实施例7

将100毫克实施例3产物、250毫克对羟基聚苯乙烯® PHM-C (Maruzen)和59毫克® Cymel 303 (American Cyanamid)在1ml二氧六环中的溶液溶液以2500转/分的速率旋转涂覆到玻璃碟上。将该浅黄色碟于100℃干燥1分钟后在λ_{max}=315nm处的吸收值为1.90。于200℃加热15分钟后，出现铜酞菁的特征蓝色，λ_{max}=610nm处的吸收值为1.86。继续加热吸收值的降低不明显，表明了用本发明组合物可以获得优异的热稳定性。

实施例8

将实施例2的产物用氯仿重结晶，以得到单晶体。一种该单晶体的X-射线分析知，可以归属于下述式(III)的结构式(IIIA)：



(IIIA).

实施例 9

在搅拌和氩气氛中，将 25.6ml 吡啶加到 0.46g(0.02mol)钠在 3ml 甲醇中的溶液中．然后分批加入 5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应)．将黄橙色溶液搅拌 2 小时后，加入 1.35g(0.01mol)二氯化铜在 13ml 甲醇中的溶液．搅拌过夜后，将溶剂减压蒸发．然后滴加 1.74g(0.02mol)吗啉，将混合物搅拌过夜．然后将该棕色悬浮液过滤，残余物用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤并在空气中干燥．然后在索氏装置中用氯仿提取 6 小时，该处理消除了微量不溶性未反应铜酞菁．然后将氯仿溶液减压蒸发，棕色残余物用己烷洗涤并干燥．产物(0.60g，收率 8%)是二吗啉代二氢铜酞菁，元素组成为 64.45%C，4.51%H，16.77%N($C_{40}H_{32}N_{10}Cu$ 理论值：64.20%C，4.31%H，18.72%N)．IR：722，1398，1456，1490，1525 和 2960 cm^{-1}(KBr)；MS：748(M^+)；UV/VIS：λ_{max}($CHCl_3$)：405，337．热重分析表明平均分解温度为 209℃，热失重为 20.6%，对应于两个吗啉代基团基团的分裂．TGA 残余物显示出纯铜酞菁的特征光谱性能．

实施例 10

将 250 毫克® PHM-C(Maruzen)和 59 毫克 Cymel ® 300 (Amerixan Cyanamid)在 1ml 二噁烷中加热以制备成溶液．然后加入 100 毫克实施例 9 的产物，将溶液在室温下过滤通过 0.45μm 的® Teflon 过滤器，以 1000 转/分的速率旋转涂覆到 KBr 片上．将浅黄色片于 100℃干燥，然后加热至 200℃，这时出现铜酞菁的特征蓝色．通过用水洗涤脱除聚合物层，置于一片聚碳酸酯滤器上，嵌入® Araldite 树脂中．切下 100nm 的薄片，用电子显微镜观察(40000 倍)，大部分颗粒是圆形的，最大直径为 6-26nm．

实施例 11

在搅拌和氩气氛中，将 25.6ml 吡啶加到 0.46g(0.02mol)钠在 3ml

甲醇中的溶液中．然后分批加入 5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应)．将黄橙色溶液搅拌 2 小时后，加入 1.35g(0.01mol)二氯化锌在 13ml 甲醇中的溶液。搅拌过夜后，将溶剂减压蒸发。然后滴加 1.74g(0.02mol)吗啉，将混合物搅拌过夜。然后将该棕色悬浮液过滤，残余物用吡啶、甲苯、己烷、水和丙酮洗涤并在空气中干燥。然后将所得微绿色粉末在索氏装置中用氯仿提取 6 小时，该处理消除了微量不溶性未反应锌酞菁。然后将氯仿溶液减压蒸发，绿白色残余物用己烷洗涤并干燥。产物(2.38g，理论收率的 31.7%)是二吗啉代二氢锌酞菁，元素组成为 59.81%C，4.24%H，15.41%N($C_{40}H_{32}N_{10}O_2Zn$ 计算值：64.05%C，4.30%H，18.67%N)．IR：720，1060，1230，1300，1398，1460，1495，1525，2820 和 2960 cm^{-1}(KBr)。热重分析表明平均分解温度为 228℃，热失重为 22.3%，对应于两个吗啉代基团的分裂。TGA 残余物显示出纯锌酞菁的特征光谱性能。

实施例 12

在搅拌和氩气氛中，将 25.6ml 吡啶加到 0.46g(0.02mol)钠在 3ml 甲醇中的溶液中．然后分批加入 5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应)．将黄橙色溶液搅拌 2 小时后，加入 1.35g(0.01mol)二氯化铜在 13ml 甲醇中的溶液。搅拌过夜后，将溶剂减压蒸发。然后滴加 1.74g(0.02mol)吡咯烷，将混合物搅拌过夜。然后将该棕色悬浮液过滤，残余物用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤并在空气中干燥。然后在索氏装置中用氯仿将所得粉末提取 6 小时，该处理消除了微量不溶性未反应铜酞菁。然后将氯仿溶液减压蒸发，棕色残余物用己烷洗涤并干燥。产物(0.82g，理论收率的 11.4%)是二吡咯烷基二氢铜酞菁，元素组成为 66.13%C，4.78%H，18.44%N($C_{40}H_{32}N_{10}Cu$ 计算值：67.07%C，4.50%H，19.55%N)．IR：722，1398，1456，1490，1525 和 2960 cm^{-1}(KBr)；MS：716(M^+)；UV/Vis：λ_{max}($CHCl_3$)：405，337。热重分析表明平均分解温

度为 198℃，热失重为 20.6%，对应于两个吡咯烷基团的分裂。TGA 残余物显示出纯铜酞菁的特征光谱性能。

实施例 13

在搅拌和氩气氛中，将 25.6ml 吡啶加到 0.46g(0.02mol)钠在 3ml 甲醇中的溶液中。然后分批加入 5.12g(0.04mol)邻苯二甲腈(轻微的放热反应)。将黄橙色溶液搅拌 2 小时后，加入 2.38g(0.01mol)二氯化镍在 13ml 甲醇中的溶液。搅拌过夜后，将溶剂减压蒸发。然后滴加 1.7g(0.02mol)哌啶，将混合物搅拌过夜。然后将该悬浮液过滤，残余物用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤并在空气中干燥。然后将所得粉末在索氏装置中用氯仿提取 6 小时，该处理消除了微量不溶性未反应镍酞菁。然后将氯仿溶液减压蒸发，棕色残余物用己烷洗涤并干燥。棕色产物(0.45g，理论收率的 6.0%)是二吡咯烷基二氢镍酞菁，元素组成为 66.13%C，4.78%H，18.44%N($C_{42}H_{36}N_{10}Ni$ 计算值：68.21%C，4.91%H，18.94%N)。IR：730，1404，1459，1492，1450 和 2926 cm (KBr)；MS：716(M^+)；UV/Vis：$\lambda_{max}(CHCl_3)$：478，326。热重分析表明平均分解温度为 198℃，热失重为 23.3%，对应于两个哌啶子基基团的分裂。TGA 残余物显示出纯镍酞菁的特征光谱性能。

实施例 14

在搅拌和氩气氛中，将 7ml 吡啶加到 0.12g(0.005mol)钠在 4ml 甲醇中的溶液中。然后分批加入 2.0g(0.01mol)3,4-二氯邻苯二甲腈(轻微的放热反应)。将黄橙色溶液搅拌 2 小时后，加入 0.34g(0.0025mol)二氯化铜在 3ml 甲醇中的溶液。搅拌过夜后，将溶剂减压蒸发。然后滴加 0.43g(0.005mol)哌啶，将混合物搅拌过夜。然后将该棕色悬浮液过滤，残余物用吡啶、甲苯、己烷和水洗涤并在空气中干燥。然后将所得粉末在索氏装置中用氯仿提取 6 小时，该处理消除了微量不溶性未反应铜酞菁。然后将氯仿溶液减压蒸发，棕色

残余物用己烷洗涤并干燥。产物(0.60g，理论收率：8%)是二哌啶子基二氢-2,3,9,10,16,17,22,23-八氯铜酞菁。UV/Vis：λ_{max}($CHCl_3$)：405,337。热重分析表明平均分解温度为177℃，热失重为14%，对应于两个哌啶子基基团的分裂。TGA残余物显示出纯2,3,9,10,16,17,22,23-八氯铜酞菁的特征光谱性能。

实施例15

在搅拌和氩气氛中，将0.14g(0.0058mol)钠在1ml甲醇中的溶液加到2.0g(0.0029mol)甲氧基/溴代二氢铜酞菁(由实施例1的产物纯化获得)在20ml二噁烷中的溶液中。将浅绿色悬浮液搅拌过夜然后过滤。将残余物用二噁烷洗涤并且在空气中干燥。将所得粉末在索氏装置中用氯仿提取6小时，然后将该氯仿溶液减压蒸发残余物用己烷洗涤并干燥。棕色产物(0.270g，理论收率的 14.6%)是二甲氧基二氢铜酞菁。热重分析表明平均分解温度为224℃，热失重为12%，对应于两个甲氧基基团的分裂。TGA残余物显示出纯铜酞菁的特征光谱性能。

实施例16

在搅拌和氩气氛中，将0.14g(0.0058mol)钠在1ml1-辛醇中的溶液加到2.0g(0.0029mol)甲氧基/溴代二氢铜酞菁(由实施例1的产物纯化获得)在20ml二噁烷中的溶液中。将浅绿色悬浮液搅拌过夜然后过滤。将残余物用二噁烷洗涤，将合并的滤液减压蒸发并且在空气中干燥。将残余物悬浮于己烷中，过滤并干燥。该米色-棕色产物(0.50g，理论收率的 23%)是二辛氧基二氢铜酞菁。热重分析表明平均分解温度为175℃，热失重为33%，对应于两个辛氧基基团的分裂。TGA残余物显示出纯铜酞菁的特征光谱性能。

实施例17

将450毫克甲基丙烯酸和甲基丙烯酸苄酯的共聚物(Mn=8500,

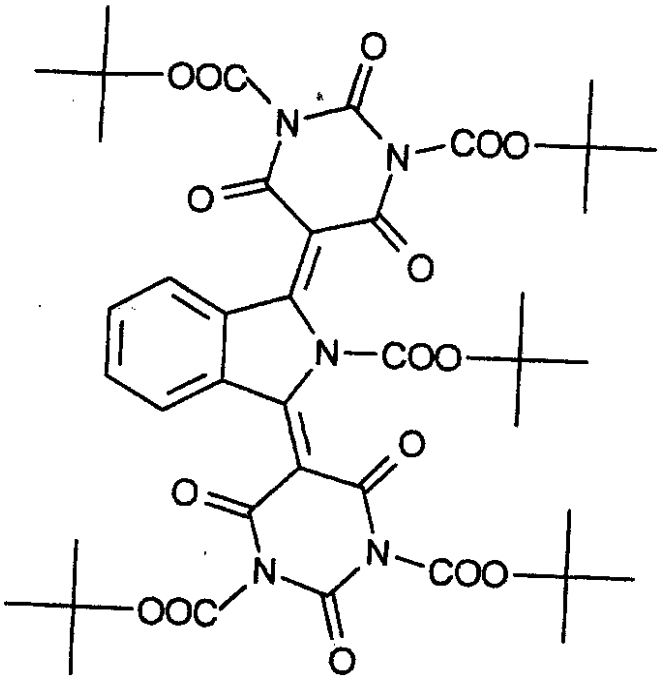
Mw=35000；通过在甲苯中于70℃用偶氮二异丁腈进行自由基聚合20小时获得的)、150毫克二季戊四醇-单羟基-五丙烯酸酯(® SR 399, 得自 Sartomer Inc.)、5毫克® Irgacure 369(Ciba-Geigy Ltd.)、1毫克二甲基氨基吡啶和90毫克实施例3的酞菁前体溶解在4ml二噁烷中制得制剂。将如此制得的制剂以1000转/分的速率旋转涂覆到7.5X7.5cm的Corning 7059型玻璃底材上，随后在加热板上于60℃干燥60秒，得到厚度为1.3μm的薄膜。然后将试样板通过色/石英蒙板用500Watt® Ushio UXM-502 MD曝光工具曝光300秒，在加热板上于60℃烘烤3分钟，在氢氧化四甲基铵的水溶液中(0.262 mol/l)显色30分钟。最后，将板在加热板上紫外线吸收剂250℃烘烤1分钟。净结果是在玻璃底材上产生透明的、非混浊的蓝色微图形，它代表一种阴性蒙板图象。

实施例18

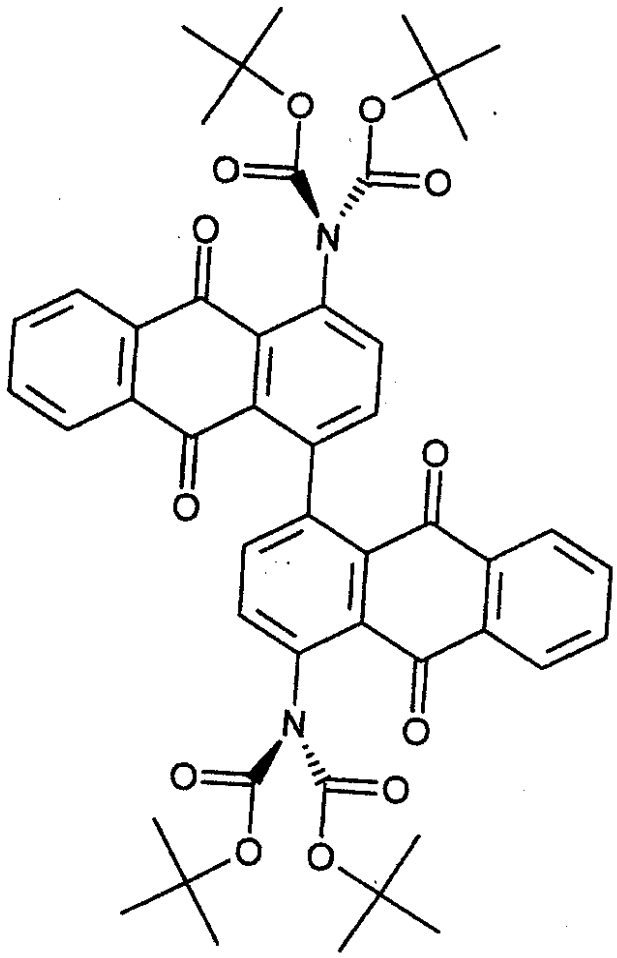
重复实施例17的过程，不同之处在于用364nm的氩激光(0.30nW，距离85mm)并且扫描线辐射速度为0.6mm^2/s来代替通过蒙板曝光。得到具有很高分辨度的网格。

实施例19

重复实施例17的过程，但用不同的前体PLY139代替酞菁前体。



LPY 139



LPR 177

显色后，将无色和黄色图象再次按照实施例 17 的方法处理，这次用 LPR 177 来代替 LPY 139。第二次显色后，将黄色和红色图象再次按照实施例 17 的方法处理，这次用与实施例 17 相同的酞菁前体。

得到性能极佳的黄色、红色和蓝色透明图象，它可用作三色滤色器。

实施例 20

将实施例 19 的试样用作电子显示的滤色器，表现出极好的饱和度、色泽、透明度和光牢度。