

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C07D487/22

C07F 1/08 C07F 3/06

C07F 15/00 C07F 17/00

C09D 11/00 B41M 3/00

//(C07D487/22,209:00,

209:00,209:00,

209:00,259:00,259:00)

[11] 公开号 CN 1145905A

[21] 申请号 96111095.3

[43]公开日 1997年3月26日

[22]申请日 96.7.20

[30]优先权

[32]95.7.21 [33]GB[31]9514994.4

[32]95.8.25 [33]GB[31]9517421.5

[71]申请人 西巴-盖尔基股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 I·A·麦菲逊 I·F·弗雷泽

S·K·威尔逊

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

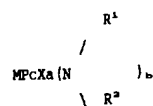
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

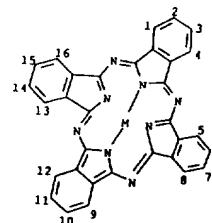
[54]发明名称 取代的酞菁

[57]摘要

本发明提供式(1)的酞菁:其中:MPc是式(2)的酞菁核;其中,M,X,R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>,a和b如说明书中所述。



式 (1)

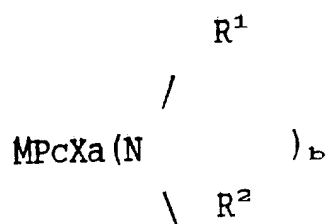


式 (2)

(BJ)第 1456 号

# 权利要求书

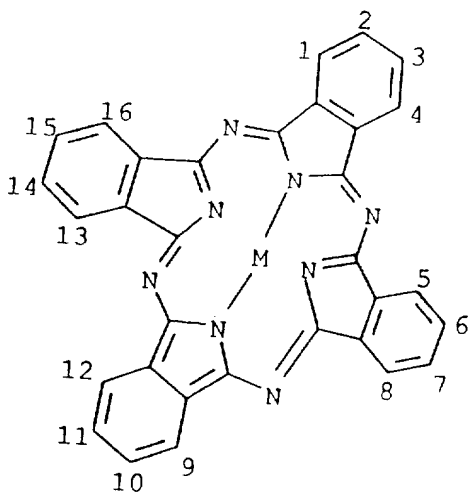
1. 式(1)的酞菁:



式 (I)

其中

MPc 是式(2)的酞菁核:



式(2)

其中

M是金属原子, 氯-金属基, 氧-金属基或氢

X是卤原子

R<sup>1</sup>是一有机基团

R<sup>2</sup>是H或任意被取代的烷基

a具有平均值15至1

b具有平均值1至15

a+b等于4至16

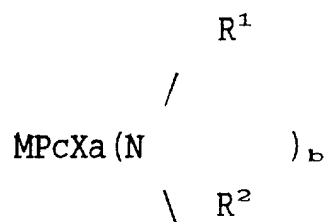
2. 如权利要求1的化合物, 其中M是氢, 铜, 锰, 铁, 锌, 或钴。

3. 如权利要求1的化合物, 其中M是铜, R<sup>1</sup>是苄基或N-烷基氨基烷基, 而R<sup>2</sup>为氢。

4. 化合物八氟七(苄基氨基)铜酞菁。

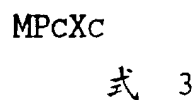
5. 化合物十一氟四(N-硬脂基-1,3-丙二氨基)铜酞菁。

6. 制备式(1)酞菁的方法:

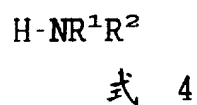


式 (I)

通式(3)的酞菁:



与式(4)化合物反应:



其中c等于4至16；而M, Pc, X, R<sup>1</sup>, 和R<sup>2</sup>如权利要求1中定义。

7. 如权利要求6的方法，其中反应物在有或没有惰性液体存在下在升高温度时加热。

8. 如权利要求7的方法，在100°至250°C进行。

9. 一种油墨，含有油墨载体和如权利要求1至5的任一项要求的化合物。

10. 如权利要求9的油墨，含有0.1至20%重量的所说的化合物。

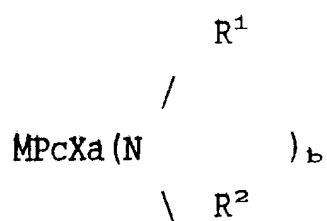
11. 权利要求9的油墨在保密文件印刷中的用途。

# 说明书

## 取代的酞菁

本发明涉及在近红外区吸收光波的酞菁颜料。

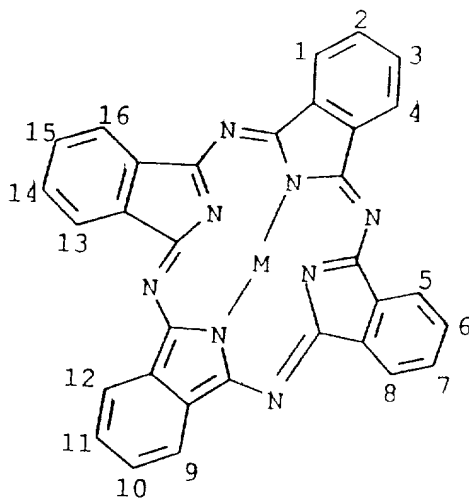
本发明提供式(1)的酞菁：



式(1)

其中：

MPC是式(2)的酞菁核；



式(2)

其中

M是金属原子，卤-金属基，氧-金属基或氢

X是卤素

R<sup>1</sup>是一有机基团

R<sup>2</sup>是H或任意被取代的烷基

a具有平均值15至1

b具有平均值1至15

a+b等于4至16

优选的本发明酞菁在700至1000nm具有最大吸收( $\lambda_{max}$ )。

酞菁核可以是不含金属的，即M是氢，或M可以是金属，卤素-金属基或氧-金属基。合适的金属，卤素-金属基或氧-金属基是周期表IA, IIA, IIIB, IVB族，第一，第二和第三过渡金属和镧系金属。优选的金属，卤素-金属基和氧-金属基中的金属选自铜，锰，铁，锌和钴，尤其是铜。

在卤素-金属基中合适的卤原子是-Cl, -F, -Br, 和-I, 优选-Cl, -F 和 -Br。

在氧-金属基中氧是氧原子或羟基。

优选的是R<sup>1</sup>选自芳基，杂环基，脂环基和烷基，并可以被一个或多个取代基取代。当R<sup>1</sup>是芳基或杂环基时，优选地选自单或双环芳基或杂环基。合适的芳基或杂环基的例子有苯基，萘基，吡啶基，喹啉基，噻吩基，咪唑基，噻唑基和苯并噻唑基。当R<sup>1</sup>是脂环基时，优选地为C<sub>4-8</sub>-环烷基，更优选环己基。当R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>是烷基时，优选地各独立地为C<sub>1-10</sub>烷基，更优选C<sub>1-6</sub>烷基，尤其是C<sub>1-4</sub>烷基。

当由R<sup>1</sup>代表的有机基团任意被取代时，取代基选自C<sub>1-10</sub>烷基，优选C<sub>1-6</sub>烷基；C<sub>1-10</sub>烷氧基，优选C<sub>1-6</sub>烷氧基，-CN, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, 卤素，优选-F, -Cl或-Br, -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -OR<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -CONR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -CONR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>3</sup>, -COR<sup>3</sup>其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立地选自-H, C<sub>1-6</sub>-烷基，芳基，优选苯基，和C<sub>7-10</sub>芳烷基优选苄基。对由R<sup>1</sup>代表的有机基团特别优选的取代基是C<sub>1-6</sub>烷基，-OR<sup>3</sup>，其中R<sup>3</sup>是C<sub>1-6</sub>烷基，[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>]<sub>y</sub>-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H其中x是2或3；y是0至5，而n为0至24，或-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立地为-H, C<sub>1-6</sub>-烷基，苄基或

C<sub>7-10</sub>芳烷基。

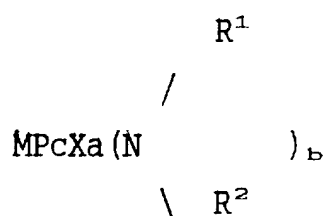
当R<sup>2</sup>代表任意被取代的烷基时，取代基选自-OH，卤素，优选-Cl，-Br，或-F，-CN，-COOC<sub>1-6</sub>-烷基和苯基。

优选的式(I)化合物中M是Cu，R<sup>1</sup>是苄基或N-烷基氨基烷基，R<sup>2</sup>是H，而a+b等于12至16。

更优选的是其中M是Cu，R<sup>1</sup>是苄基或N-烷基氨基烷基，R<sup>2</sup>是H，a等于15至8而b等于1至8的化合物。而a+b可为15至16。

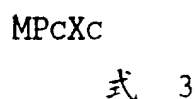
特别优选的式(I)化合物是八氯七(苄基氨基)铜酞菁，和十一氯-四(n-硬脂基-3-丙二氨基)铜酞菁。

根据本发明的另一方面，提供制备式(I)酞菁的方法：

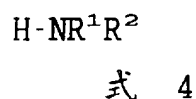


式 (I)

通过式(3)的酞菁：



与式(4)化合物反应：



其中c为4至16例如15至16；而M，Pc，X，R<sup>1</sup>，和R<sup>2</sup>如前定义。

该方法通过任意在惰性液体存在下，在升高的温度下加热将式(3)酞菁与式(4)化合物混合而实施。

合适的情性液体是酰胺如N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。

该方法优选地在没有情性液体存在下进行。

该方法优选地在100°C至250°C的温度，更优选地在130°C至200°C的温度，尤其是在150°C至190°C的温度进行。

式(1)的酞菁可通过任何常规手段从反应混合物中分离，例如冷却反应混合物并倒入如乙醇的液体中，并滤出沉淀的产物。产物可通过用如乙醇的液体洗涤，或用如甲苯的液体作洗脱剂从硅胶洗脱而纯化。

式(3)化合物可通过卤化的-1, 2-二氟基苯，例如四氟-1, 2-二氟基苯，与适当的金属或金属盐在情性有机液体中和升高的温度下反应制备。

本发明的酞菁可用于从例如激光源吸收电磁辐射，并可用于涂覆光学数据存储盘。

本发明的颜料可以是印墨的成分，该印墨可以被设计用于平板印刷，活版印刷，凹板印刷或网板印刷。该油墨可以含有0.1至20%，优选1至15%重量的颜料。该油墨可含有其它成分如干料和其它颜料。

本发明也包括含有油墨载体和本发明的颜料的油墨。

本发明的油墨可用于保密文件和需要鉴定的其它文件的印刷。在此文本中，用于印刷的基体一般是纸，包括用破布制造的纸，优选纸币级纸，塑面或层压纸，和塑料如，信用卡级的PVC，或塑料纸，例如非纺织的塑料纸。带保密印刷的物品包括钞票，钞票线，货币，旅行支票，债券，证书，邮票，彩票，所有权文件，护照，身份证，信用卡，借物卡，存取卡，罚卡，商标和标签，防信伪标记。

保密文件通常具有不同类型的印刷形式，选自凹板印刷，胶印平板印刷，活版印刷和有时也有照相凹版。本发明的油墨将通常以各种颜色被用于除保密印刷之外的领域。彩虹印刷技术通常被用于保密文件中。本发明的颜料也可被包括于电子照相调色剂，针式或菊花轮打印机墨，和非击打式打印法中。

本发明的颜料也可被包括(不是必须)，在用于纸包括破布制造的纸和塑料纸，钞票线，塑料卡和其它保密文件或需要被鉴别的文件的油墨中，如果需要，与聚合物混合并结合，而不是在油墨中。本发明的颜料如果需要或希望在条形码中，可沉积于单个区域或系列区域中。

本发明颜料可被掺入需要鉴定的文件中，例如，通过将其掺入标记如全息

照相标记或在热模压片组成中。一般地，该颜料可在或接近被鉴定文件的表面。

本发明通过下列实施例进一步说明。

#### 实施例1

制备八氯七(苜基氨基)铜酞菁

苜胺(25份)和Pigment Green 7(1份)被回流4小时。然后冷却反应混合物，并倒入水中。产生的沉淀通过离心收集，水洗并室温干燥给出具有 $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$  714nm的产物。

#### 实施例2

制备十一氯四(N-硬脂基-3-丙二氨基)铜酞菁

将N-硬脂基-1, 3-二氨基丙烷(11.4份)和Pigment Green 7(1份)回流18小时。反应混合物被冷却并倒入冰乙酸中。离心收集产生的沉淀，用冰乙酸洗涤，直至洗出液变清，然后用水洗并室温干燥给出具 $\lambda_{\max}(1\text{-甲基萘})$  723.2nm的产物。

#### 实施例3

实施例1的颜料用三辊磨以10%(重量)的浓度分散到清亮的胶印油墨调墨油中，而印刷品用实验室清样得到。印刷品用UV-VIS-NIR分光光度计分析。最小反射(最大吸收)在720nm观察到。

#### 实施例4

实施例2的颜料用三辊磨以3%(重量)的浓度分散到清亮的胶印油墨调墨油中，印刷品用实验室清样得到。印刷品用UV-VIS-NIR分光光度计分析。最小反射(最大吸收)在715nm观察到。