



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103237853 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 07

---

(21) 申请号 201180056576. 4 *B41M 3/14* (2006. 01)  
(22) 申请日 2011. 11. 23 *C07D 233/84* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C07D 233/88* (2006. 01)  
10192338. 1 2010. 11. 24 EP *C07D 239/22* (2006. 01)  
61/416, 750 2010. 11. 24 US  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2013. 05. 24  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2011/070769 2011. 11. 23  
(87) PCT申请的公布数据  
W02012/069518 EN 2012. 05. 31  
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港  
(72) 发明人 H·赖歇尔特 T·格斯纳  
D·海兹勒 U·里曼  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 刘金辉 林柏楠  
(51) Int. Cl.  
*C09D 11/02* (2006. 01)

权利要求书6页 说明书24页

---

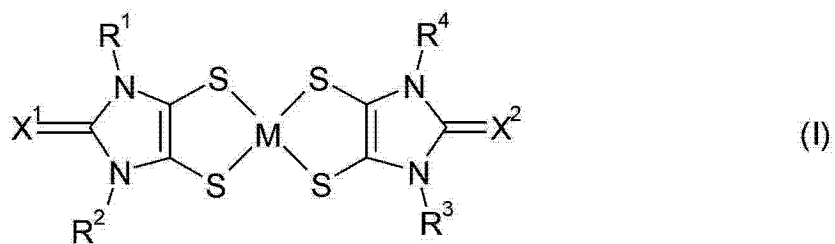
(54) 发明名称

芳基或杂芳基取代的二硫醇烯金属配合物作为 IR 吸收剂的用途

(57) 摘要

本发明涉及二硫醇烯与芳基或杂芳基取代的咪唑烷-2-硫属元素酮-4, 5-二硫酮配体的特殊金属配合物作为无色 IR 吸收剂的用途。

1. 通式 (I) 的化合物作为无色 IR 吸收剂的用途：



其中：

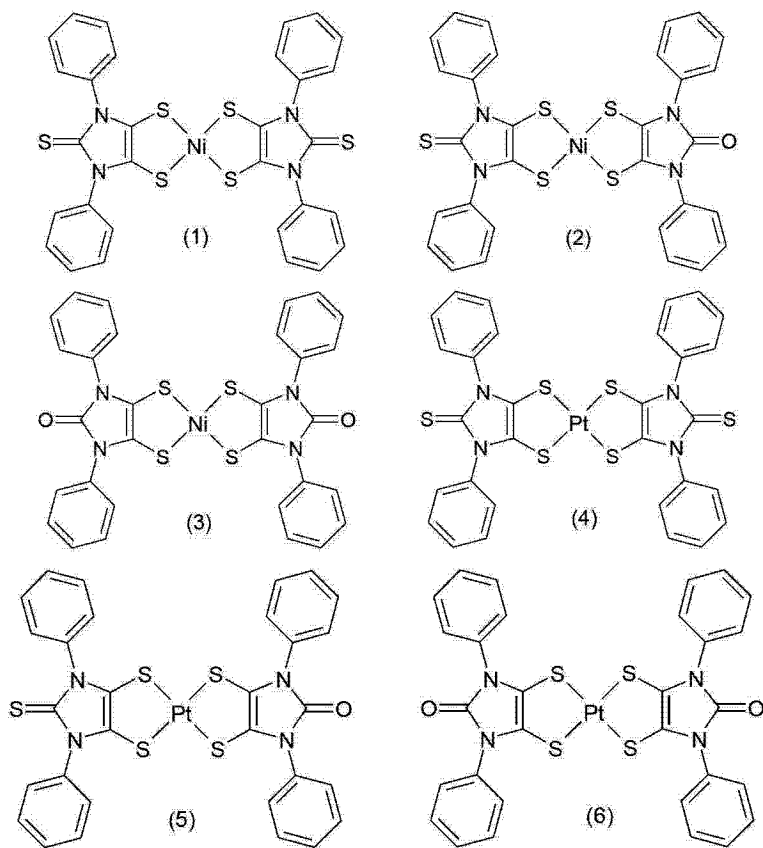
M 为 Ni、Pd、Pt，

X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 彼此独立地各自为硫或氧，

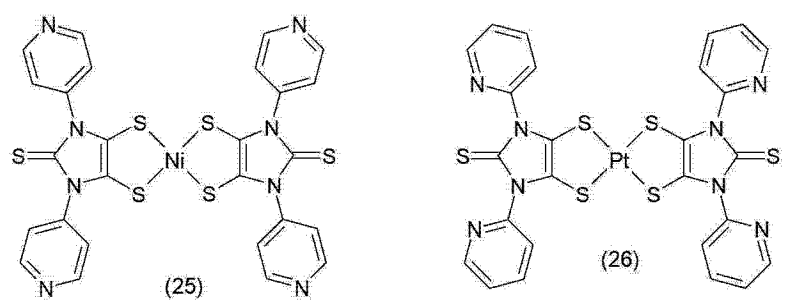
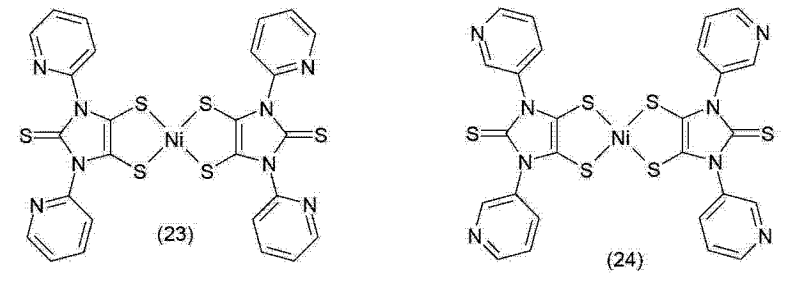
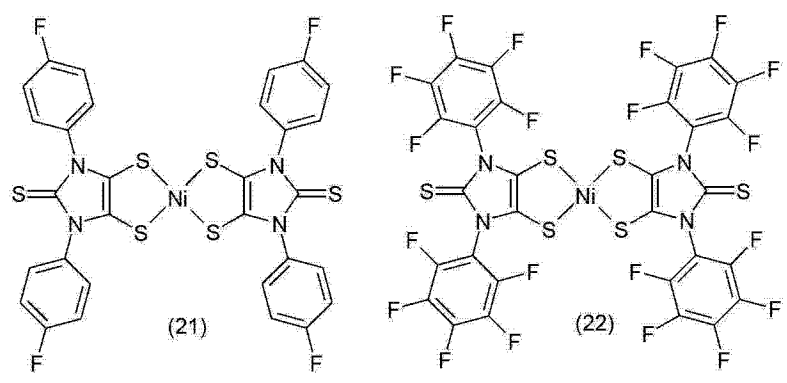
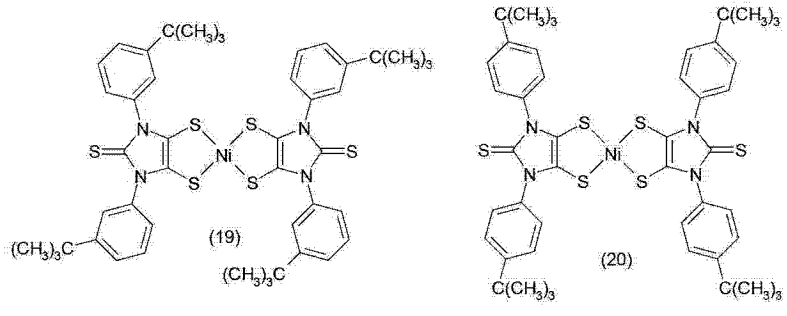
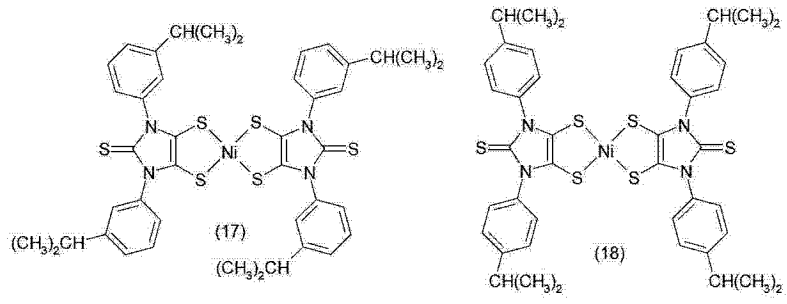
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自未取代或取代的芳基和未取代或取代的杂芳基。

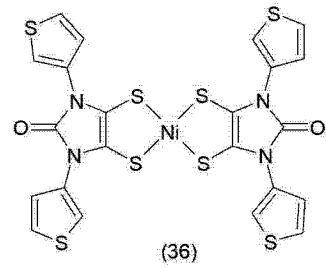
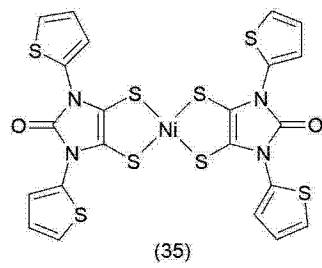
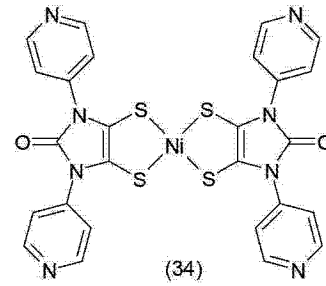
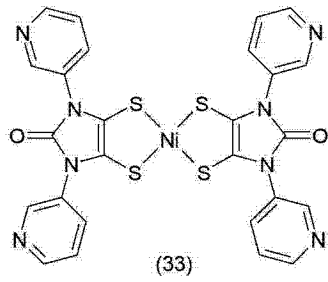
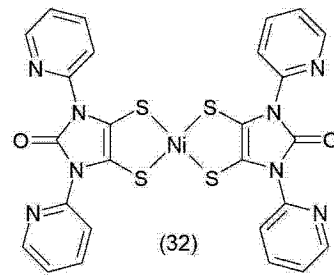
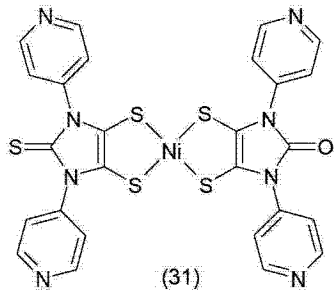
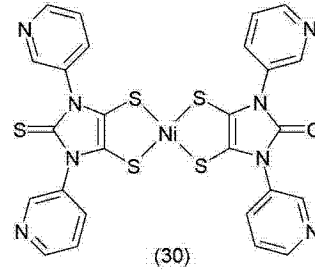
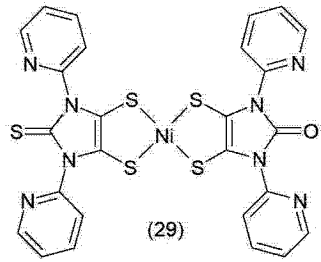
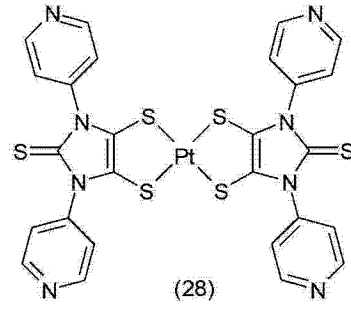
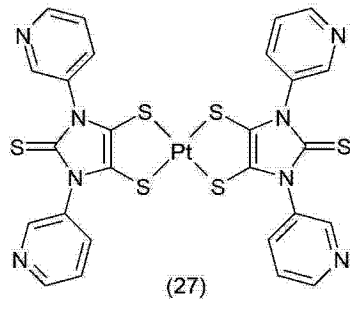
2. 根据权利要求 1 的式 I 化合物的用途，其中 M 为 Ni。

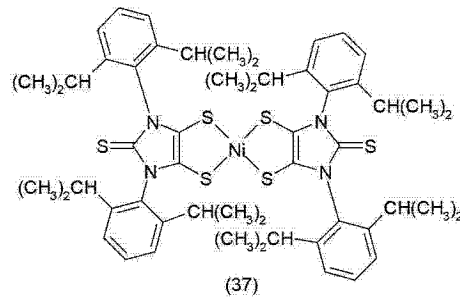
3. 根据权利要求 1 或 2 的式 I 化合物的用途，其选自式 (1)-(36) 的化合物：











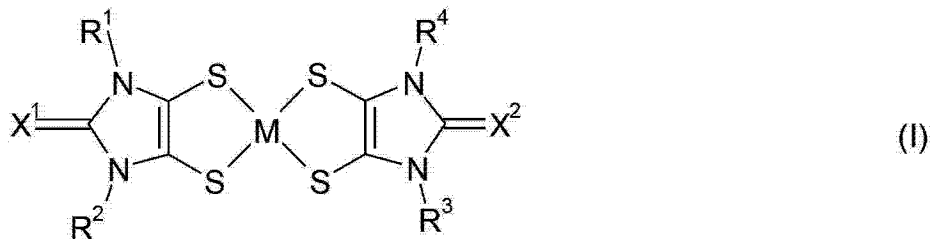
4. 根据前述权利要求中任一项的用途,其呈混合物形式,包含至少一种通式(I)的化合物和至少一种不同于通式(I)的化合物的其他 IR 吸收剂。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的式(I)化合物的用途或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物的用途,用于保密印刷、不可见和 / 或 IR 可读条形码、塑料的激光焊接、使用 IR 辐射器固化表面涂层、印刷品的干燥和固化、色剂在纸或塑料上的固色、等离子体显示面板用滤光片、纸或塑料的激光标记、塑料预成型体的加热和热防护应用。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的式(I)化合物的用途或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物的用途,用于钞票的保密印刷。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的式(I)化合物的用途或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物的用途,用于保密印刷用印刷油墨配制剂中以改善所得印刷品的牢度性质,特别是改善耐化学品、溶剂和 / 或沸水牢度。

8. 通式 I 的化合物:



其中:

M 为 Ni、Pd、Pt,

X<sup>1</sup> 为氧,

X<sup>2</sup> 为硫或氧,

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自未取代或取代的芳基和未取代或取代的杂芳基。

9. 用于保密印刷的印刷油墨配制剂,包含:

a) 至少一种如权利要求 1-3 和 8 中任一项所定义通式(I)的化合物或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物,

b) 聚合物粘合剂,

c) 溶剂,

d) 任选至少一种着色剂,和

e) 任选至少一种其他添加剂。

10. 根据权利要求 9 的印刷油墨配制剂,其包含:

a) 0.0001-25 重量%的至少一种通式(I)的化合物,

b) 5-74 重量%的至少一种聚合物粘合剂,

- c) 1-94.9999 重量 % 的至少一种溶剂,
  - d) 0-25 重量 % 的至少一种着色剂, 和
  - e) 0-25 重量 % 的至少一种其他添加剂,
- 其中组分 a)-e) 之和总计为 100%。

11. 保密文件, 包括基材和至少一种如权利要求 1-3 和 8 中任一项所定义的通式 (I) 的化合物或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物。

12. 保密文件, 其可由印刷方法获得, 其中使用如权利要求 9 或 10 所定义的印刷油墨配制剂。

13. 根据权利要求 11 或 12 的保密文件, 其选自钞票、护照、支票、证件、ID 或交易卡、邮票和税花标。

14. 根据权利要求 9 的式 (I) 化合物的用途, 用于滤光片应用, 尤其是用于等离子体显示面板。

15. 至少一种根据权利要求 1-3 和 8 中任一项的式 (I) 化合物或如权利要求 4 所定义的化合物的混合物的用途, 用于塑料的激光焊接。

## 芳基或杂芳基取代的二硫醇烯金属配合物作为 IR 吸收剂的用途

### 背景技术

[0001] 本发明涉及二硫醇烯 (dithiolene) 与芳基或杂芳基取代的咪唑烷 -2- 硫属元素酮 (chalcogenone)-4, 5- 二硫酮配体的特殊金属配合物作为无色 IR 吸收剂的用途。本发明还涉及新型二硫醇烯金属配合物、用于保密印刷的印刷油墨配制剂和保密文件。

### [0002] 相关领域描述

[0003] 无色或者至少几乎无色的 IR 吸收剂满足宽范围应用的明显技术要求, 如保密印刷 (钞票、信用卡、身份证、护照等)、不可见和 / 或 IR 可读条形码、塑料的激光焊接、使用 IR 辐射器固化表面涂层、印刷品的干燥和固化、色剂在纸或塑料上的固色、PDP (等离子体显示面板) 用滤光片、(例如) 纸或塑料的激光标记、塑料预成型体的加热、热防护应用等。

[0004] 已知将属于不同化合物类别且具有极大差异的不同结构的大量有机和无机物质用作 IR 吸收剂。尽管存在大量已知化合物类别和结构, 然而提供具有复杂性能谱的产物通常存在困难。持续需要“无色”(即具有最低可能的固有颜色) 且同时满足技术稳定性要求 (化学稳定性、热稳定性和 / 或光稳定性) 的 IR 吸收剂。

[0005] 无色 IR 吸收剂的特殊应用领域是用于印刷货币和其他保密文件的印刷方法 (也称为“保密印刷”) 的油墨。典型的保密印刷方法为其中使用设计为在“红外”光谱部分中选择性吸收辐射, 而在光谱的其他部分中是透明的油墨组合物的方法。用于保密印刷的 IR 吸收剂可获自例如“American Dye Source”, 然而基本上所有 IR 吸收剂均在光谱的 VIS 范围 (400-700nm) 内具有显著的吸收。

[0006] US2008/0241492 描述了一种用于保密印刷方法的凹版印刷油墨, 其中所述油墨包含聚合物有机粘合剂和包含过渡元素原子或离子的红外吸收性材料, 其红外吸收是该过渡元素的 d 外层中的电子跃迁的结果。合适的过渡元素为 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu。在合适的实施方案中, 所述红外吸收性材料为玻璃, 其中所述玻璃中存在过渡元素离子与磷酸根和 / 或氟阴离子的配位。在另一合适的实施方案中, 所述红外吸收性材料为与油墨的聚合物粘合剂结合的 IR 吸收性过渡元素原子或离子。特别地, 所述红外吸收性材料为过渡元素原子或离子与所述聚合物中所含的结合位点的 IR 吸收性配合物, 例如溶于所述聚合物粘合剂中的有机硫脲 - 铜 (II) 配合物。

[0007] US5, 282, 894 描述了一种可用作印刷油墨的液体, 其包含一种或多种其最大吸收处于 700-1200nm 范围内的染料以及溶剂和粘合剂, 所述染料选自酞菁类、萘酞菁类、镍 - 二硫醇烯配合物、芳族胺的铵化合物、次甲基染料或萘方形酸染料。

[0008] WO2007/091094 描述了一种图像制品, 其包括具有涂覆于其至少一部分上的保密图像的基材, 其中所述保密图像包括确定的红外吸收性化合物如颜料绿 8, 所述红外吸收性化合物不产生强烈着色的保密图像。所公开的红外吸收性化合物在光谱的 VIS 范围内仍具有显著的吸收。

[0009] WO2007/132214 描述了一种包含油墨和红外吸收性材料的组合物, 所述红外吸收性材料包括金属、金属盐、金属氧化物或金属氮化物, 其中所述金属特别选自周期表第 4、5

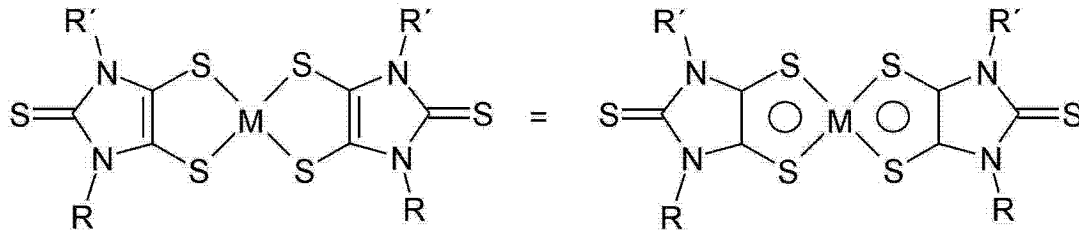


族或镧系元素。还描述了一种包括具有成像于其上以形成保密图像的红外吸收性材料的基材的制品,以及一种通过将包含该红外吸收性材料的组合物成图像施加至基材从而制备该类制品的方法。

[0010] M. Arca 等在 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 3731-3736 中描述了属于通用类别  $[M(R, R' \text{timdt})_2]$  ( $M = \text{Ni, Pd}$ ;  $(R, R' \text{timdt}) =$  二取代的咪唑烷-2,4,5-三硫酮的单阴离子 (monoanion);  $R$  和  $R' =$  乙基或异丙基) 的金属二硫醇烯 (参见方案 1)。由于这些金属二硫醇烯显示大的  $\pi$  离域化,因此其特征也可作为右侧的芳族共振结构:

[0011] 方案 1

[0012]



[0013] JP2003-262953A、JP2004-045653A 和 JP2005-99755A 描述了金属二硫醇烯  $[M(R, R' \text{timdt})_2]$ , 其中  $R$  和  $R'$  选自未取代和取代的烷基、环烷基和芳基。

[0014] M. C. Aragoni 等在 Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 1939-1947 中描述了基于  $[M(R, R' \text{timdt})_2]$  金属二硫醇烯的 NIR 染料, 其中  $R$  和  $R'$  尤其选自未取代和取代的芳基。

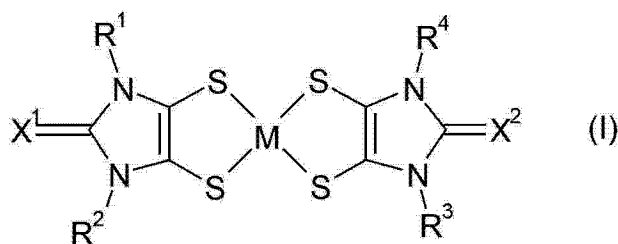
[0015] W02008/086931 教导了二硫醇烯金属配合物  $[M(L)_2]$  作为无色 IR 吸收剂的用途, 其中  $L$  为二取代的咪唑烷-2-硫属元素酮-4,5-二硫酮的单阴离子, 硫属元素为 O 或 S。然而, 仅非常泛泛地提及了芳基取代的化合物, 没有给出那些化合物的具体教导。特别地, 在所有实施例, 氮原子仅具有未取代和取代的烷基和链烯基。尤其是就无色而言, W02008/086931 中所述的化合物优于先前所已知的 IR 吸收剂, 同时满足了其他技术要求, 例如当掺入塑料材料 (例如用于激光焊接) 中时, 良好的耐光牢度或良好的热稳定性。然而, 对高端应用而言, 仍需改善 W02008/086931 中所述的二硫醇烯金属配合物的牢度性质, 如耐化学品和耐沸水牢度。特别是对保密印刷领域中的应用而言, 那些性质很重要。

[0016] 现已令人惊讶地发现具有 N-芳基取代基或 N-杂芳基取代基而非 N-烷基取代基的二硫醇烯金属配合物  $[M(L)_2]$  (其中  $L$  选自二取代的咪唑烷-2-硫属元素酮-4,5-二硫酮的单阴离子, 且硫属元素为 O 或 S) 显示出高耐化学品性和耐溶剂性而不丧失其其他优点如无色性、良好的光稳定性和良好的热稳定性。其可有利地作为 IR 吸收剂用于保密印刷和塑料的激光焊接。由于其独特的应用性能, 其特别适于作为用于保密印刷, 尤其是用于钞票的 IR 吸收剂。

[0017] 发明简述

[0018] 在第一方面, 本发明提供了通式 (I) 的化合物作为无色 IR 吸收剂的用途:

[0019]



[0020] 其中：

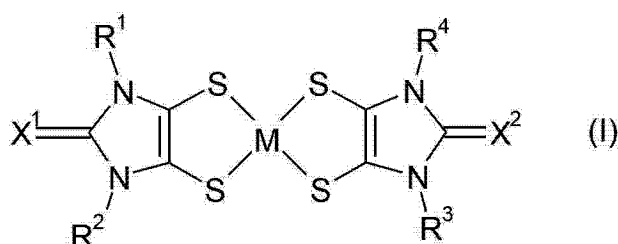
[0021] M 为 Ni、Pd、Pt，

[0022] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 彼此独立地各自为硫或氧，

[0023] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自未取代或取代的芳基和未取代或取代的杂芳基。

[0024] 另一方面，本发明提供了通式 (I) 的新型化合物：

[0025]



[0026] 其中：

[0027] M 为 Ni、Pd、Pt，

[0028] X<sup>1</sup> 为氧，

[0029] X<sup>2</sup> 为硫或氧，

[0030] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自未取代或取代的芳基和未取代或取代的杂芳基。

[0031] 另一方面，本发明提供了一种用于保密印刷的印刷油墨配制剂，其包含至少一种如上文和下文所定义的通式 (I) 的化合物。

[0032] 另一方面，本发明提供了一种保密文件，其包括基材和至少一种如上文和下文所定义的通式 (I) 的化合物。

[0033] 另一方面，本发明提供了一种可通过印刷方法获得的保密文件，其中使用包含至少一种如上文和下文所定义的通式 (I) 的化合物的印刷油墨配制剂。

[0034] 发明详述

[0035] 通式 (I) 的化合物具有至少一种如下有利性能：

[0036] - 良好的耐化学品牢度，特别是耐次氯酸盐漂白牢度和耐溶剂（如甲苯、丙酮或二氯甲烷）牢度，

[0037] - 良好的耐沸水牢度，

[0038] - 良好的耐光牢度，

[0039] - 无色（即在光谱的 VIS 范围（400-700nm）内具有最小吸收），

[0040] - 良好的热稳定性，

[0041] - 与多种配制剂，特别是用于保密印刷中的印刷油墨配制剂和用于激光焊接的热塑性聚合物配制剂的高相容性。

[0042] 钞票印刷中牢度要求的定义和说明参见例如“Extract of the ANNEX13of

the Technical Specification for Euro banknote production”中的“Chemical and Physical Resistance”(欧洲央行;2004年7月)。

[0043] 通式(I)的化合物尤其可用于保密印刷、不可见和/或IR可读条形码、塑料的激光焊接、使用IR辐射器固化表面涂层、印刷品的干燥和固化、色剂在纸或塑料上的固色、等离子体显示面板用滤光片、纸或塑料的激光标记、塑料预成型体的加热和热防护应用中。

[0044] 优选地,在通式(I)的化合物中,M为Ni、Pd或Pt。

[0045] 特别地,在通式(I)的化合物中,M为Ni。

[0046] 在本发明的上下文中,措辞“卤素”在每种情况下均表示氟、溴、氯或碘,优选氟、氯或溴,特别是氟或氯。

[0047] 在本发明的上下文中,措辞“烷基”包括直链或支化烷基。烷基优选为 $C_1-C_{30}$ 烷基,更优选为 $C_1-C_{20}$ 烷基,最优选为 $C_1-C_{12}$ 烷基,特别为 $C_1-C_6$ 烷基。烷基的实例尤其为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。

[0048] 措辞烷基也包括其碳链可被一个或多个独立地选自-O-和-S-的基团间隔的烷基。

[0049] 取决于烷基链长,取代的烷基可具有一个或多个(例如1、2、3、4、5或大于5个)取代基。这些优选各自独立地选自环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、氟、氯、溴、羟基、巯基、氰基、硝基、亚硝基、甲酰基、酰基、COOH、羧酸化物基团(carboxylate)、烷基羰氧基、氨基甲酰基、烷基氨基羰基、(二烷基氨基)羰基、 $SO_3H$ 、磺酸化物基团(sulfonate)、磺氨基、磺酰胺基、氨磺酰基、脒基, $NE^1E^2$ ,其中 $E^1$ 和 $E^2$ 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。所述烷基的环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基取代基又可未被取代或被取代;合适的取代基为下文对这些基团所述的取代基。

[0050] 措辞取代的烷基也包括具有一个或多个(例如1、2、3、4、5或大于5个)取代基且其碳链可被一个或多个独立地选自-O-和-S-的基团间隔的烷基。

[0051] 羧酸化物基团和磺酸化物基团分别表示金属羧酸盐基团或金属磺酸盐基团,或者羧酸酯官能团或磺酸酯官能团。

[0052] 上文与烷基有关的描述也适用于烷氧基、烷硫基(=烷基硫基)、单烷基氨基和二烷基氨基中的烷基结构部分。

[0053] 在本发明的上下文中,术语“环烷基”表示通常具有3-20个,优选3-12个,更优选5-12个碳原子的单环、二环或三环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、环十五烷基、降冰片烷基、双环[2.2.2]辛基或金刚烷基。

[0054] 取决于环大小,取代的环烷基可具有一个或多个(例如1、2、3、4、5或大于5个)取代基。这些优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、氟、氯、溴、羟基、巯基、氰基、硝基、亚硝基、甲酰基、酰基、COOH、羧酸化物基团、烷基羰氧基、氨基甲酰基、 $SO_3H$ 、磺酸化物基团、磺氨基、磺酰胺基、脒基, $NE^3E^4$ ,其中 $E^3$ 和 $E^4$ 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。在取代的情况下,环烷基优选具有一个或多个,例如1、2、3、4或5个 $C_1-C_6$ 烷基。取代的环烷基实例尤其为2-和3-甲基环戊基;2-和3-乙基环戊基;2-、3-和4-甲基环己基;2-、3-和4-乙基环己基;2-、3-和4-丙基环己基;

2-,3- 和 4- 异丙基环己基 ;2-,3- 和 4- 丁基环己基 ;2-,3- 和 4- 仲丁基环己基 ;2-,3- 和 4- 叔丁基环己基 ;2-,3- 和 4- 甲基环庚基 ;2-,3- 和 4- 乙基环庚基 ;2-,3- 和 4- 丙基环庚基 ;2-,3- 和 4- 异丙基环庚基 ;2-,3- 和 4- 丁基环庚基 ;2-,3- 和 4- 仲丁基环庚基 ;2-,3- 和 4- 叔丁基环庚基 ;2-,3-,4- 和 5- 甲基环辛基 ;2-,3-,4- 和 5- 乙基环辛基 ;2-,3-,4- 和 5- 丙基环辛基。

[0055] 上文与环烷基有关的描述也适用于环烷氧基、环烷硫基 (= 环烷基硫基)、单环烷基氨基和二环烷基氨基中的环烷基结构部分。

[0056] 在本发明的上下文中,措辞“杂环烷基”包含通常具有 5-8 个环原子,优选 5 或 6 个环原子的非芳族饱和或完全饱和的脂环族基团。与相应的环烷基相比,在所述杂环烷基中,1,2,3,4 或大于 4 个环碳原子被杂原子或含杂原子的基团代替。所述杂原子或含杂原子的基团优选选自 -O-, -S-, -NR<sup>a</sup>-, -C(=O)-, -S(=O)- 和 / 或 -S(=O)<sub>2</sub>-。R<sup>a</sup> 优选为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。杂环烷基的实例尤其为吡咯烷基、哌啶基、咪唑烷基、吡唑烷基、噁唑烷基、吗啉基、噻唑烷基、异噻唑烷基、异噁唑烷基、哌嗪基、四氢噻吩基、二氢噻吩 -2- 基、四氢呋喃基、二氢呋喃 -2- 基、四氢吡喃基、2- 噁唑啉基、3- 噁唑啉基、4- 噁唑啉基和二噁烷基。

[0057] 取决于环大小,取代的杂环烷基可具有一个或多个(例如 1,2,3,4,5 或大于 5 个)取代基。这些优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、氟、氯、溴、羟基、巯基、氰基、硝基、亚硝基、甲酰基、酰基、COOH、羧酸化物基团、烷基羰氧基、氨基甲酰基、烷基氨基羰基、(二烷基氨基)羰基、SO<sub>3</sub>H、磺酸化物基团、磺氨基、磺酰胺基、氨磺酰基、脒基, NE<sup>5</sup>E<sup>6</sup>, 其中 E<sup>5</sup> 和 E<sup>6</sup> 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。在取代的情况下,所述杂环烷基优选具有 1 个或多个,例如 1,2,3,4 或 5 个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

[0058] 上文与杂环烷基有关的描述也适用于杂环烷氧基、杂环烷硫基 (= 杂环烷基硫基)、(单杂环烷基)氨基和(二杂环烷基)氨基中的杂环烷基结构部分。

[0059] 在本发明的上下文中,术语“芳基”是指单环或多环芳族烃基。合适和优选的未取代和取代芳基为下文对取代基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 所定义。

[0060] 在本发明的上下文中,术语“杂芳基”是指未取代或取代的杂芳族单环或多环基团。合适和优选的未取代和取代杂芳基为下文对取代基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 所定义。

[0061] 根据本发明,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自未取代或取代的芳基和未取代或取代的杂芳基。

[0062] 所述未取代或取代的芳基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自优选具有 6-24 个碳原子,更优选具有 6-20 个碳原子,尤其是具有 6-14 个碳原子作为环成员的未取代或取代的单环或多环芳族烃基。

[0063] 未取代或取代的芳基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 优选选自未取代或取代的苯基、未取代或取代的萘基、未取代或取代的茛基、未取代或取代的芴基、未取代或取代的蒽基、未取代或取代的菲基、未取代或取代的并四苯基、未取代或取代的蒾基、未取代或取代的茈基、未取代或取代的蒹基和未取代或取代的茈基。

[0064] 未取代或取代的芳基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 更优选选自未取代或取代的苯基和未取代或

取代的萘基。

[0065] 未取代或取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  尤其选自未取代或取代的苯基。

[0066] 在优选实施方案中,基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中至少一个为未取代的苯基。在特别优选的实施方案中,所有基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  均为未取代的苯基。

[0067] 取决于其环体系的数量和大小,所述取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可具有一个或多个(例如 1、2、3、4、5 或大于 5 个)取代基。所述取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的取代基优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、氟、氯、溴、羟基、巯基、氰基、硝基、亚硝基、甲酰基、酰基、 $\text{COOH}$ 、羧酸化物基团、烷基羰氧基、氨基甲酰基、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、磺酸化物基团、磺氨基、磺酰胺基、脞基,  $\text{NE}^1\text{E}^2$ , 其中  $\text{E}^1$  和  $\text{E}^2$  各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。所述取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  上的烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基取代基又可未被取代或被取代。参见上文和下文对这些基团所述的取代基。

[0068] 取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  上的取代基优选选自烷基;烷氧基;其碳链被一个或多个不相邻且选自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$  和 / 或  $-\text{S}(=\text{O})_2-$  的基团间隔的烷基或烷氧基,其中  $\text{R}^a$  为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;卤代烷基;卤代烷氧基;环烷基;氟;氯;溴;氰基和硝基。

[0069] 取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选为具有 1、2、3、4 或 5 个取代基的取代苯基。取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  更优选为优选具有 1、2 或 3 个取代基的取代苯基。

[0070] 取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选选自被至少一个烷基取代的芳基(“烷芳基”,也称为烷基芳基)。取决于芳族环体系的大小,烷芳基可具有一个或多个(例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或大于 9 个)烷基取代基。所述烷芳基上的烷基取代基可未被取代或被取代。就此而言,参见上文与未取代和取代的烷基有关的描述。在优选实施方案中,所述烷芳基仅具有未被取代的烷基取代基。烷芳基优选为具有 1、2、3、4 或 5 个,优选 1、2 或 3 个,更优选 1 或 2 个烷基取代基的苯基。烷芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  上的烷基取代基优选选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基,更优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基,最优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基。烷基的实例尤其为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。

[0071] 取代的芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选选自 2-、3- 和 4- 甲基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二甲基苯基;2,4,6- 三甲基苯基;2-、3- 和 4- 乙基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二乙基苯基;2,4,6- 三乙基苯基;2-、3- 和 4- 丙基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丙基苯基;2,4,6- 三丙基苯基;2-、3- 和 4- 异丙基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丙基苯基;2,4,6- 三异丙基苯基;2-、3- 和 4- 丁基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丁基苯基;2,4,6- 三丁基苯基;2-、3- 和 4- 异丁基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丁基苯基;2,4,6- 三异丁基苯基;2-、3- 和 4- 仲丁基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二仲丁基苯基;2,4,6- 三仲丁基苯基;2-、3- 和 4- 叔丁基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二叔丁基苯基和 2,4,6- 三叔丁基苯基;2-、3- 和 4- 甲氧基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二甲氧基苯基;2,4,6- 三甲氧基苯基;2-、3- 和 4- 乙氧基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二乙氧基苯基;2,4,6- 三乙氧基苯基;2-、3- 和 4- 丙氧基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丙氧基苯基;2-、3- 和 4- 异丙氧基苯基;2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丙氧基苯基和 2-、3- 和 4- 丁氧基

苯基 ;2-,3- 和 4- 氟苯基 ;2-,3- 和 4- 氯苯基 ;(2- 氯 -6- 甲基) 苯基 ;(2- 氯 -6- 乙基) 苯基 ;(4- 氯 -6- 甲基) 苯基 ;(4- 氯 -6- 乙基) 苯基 ;(2- 氟 -6- 甲基) 苯基 ;(2- 氟 -6- 乙基) 苯基 ;(4- 氟 -6- 甲基) 苯基 ;(4- 氟 -6- 乙基) 苯基 ;五氟苯基 ;五氯苯基 ;2,3,5,6- 四氟苯基 ;2,3,5,6- 四氯苯基 ;2,4- 二氟苯基 ;2,4,5- 三氟苯基 ;2,4,6- 三氟苯基 ;2,5- 二氟苯基 ;2- 氟 -5-( 三氟甲基) 苯基 ;2- 氟 -5- 甲基苯基 ;2,6- 二氟苯基 ;4- 氯 -2- 氟苯基 ;2,3,4- 三氟苯基 ;2,3,6- 三氟苯基 ;2,3,4,5- 四氟苯基 ;2- 氯 -6- 氟苯基 ;2- 氟 -4- 甲基苯基 ;3- 氯 -2,4- 二氟苯基 ;3,5- 二氯 -2,4- 二氟苯基 ;1- 氯 -4- 氟苯基 ;2- 氟 -3-( 三氟甲基) 苯基 ;2-( 三氟甲基) -6- 氟苯基 ;2,3,4,6- 四氟苯基 ;3- 氯 -2- 氟苯基 ;5- 氯 -2- 氟苯基 ;2,3,5- 三氟苯基 ;4-( 三氟甲基) -2,3,5,6- 四氟苯基 ;2- 氯 -4,6- 二氟苯基 ;2,5- 二氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;4- 三氟甲基 -2,3- 二氟苯基 ;2,4- 二氟 -3-( 三氟甲基) 苯基 ;2- 氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2- 氟 -5- 甲基磺酰基苯基 ;2- 氟 -4- 羟基甲基苯基 ;4-( 三氟甲基) 苯基 ;2- 氯 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,6- 二氯 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;4-( 三氟甲基) -2,3,5,6- 四氟苯基 ;3- 氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,5- 二氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;3,5- 二氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,3- 二氟 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,4- 二( 三氟甲基) 苯基 ;3- 氯 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,4,6- 三( 三氟甲基) 苯基 ;3,4- 二( 三氟甲基) 苯基 ;2- 氟 -3-( 三氟甲基) 苯基 ;2- 甲基 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;3,5- 二氯 -4-( 三氟甲基) 苯基 ;2,3,6- 三氯 -4-( 三氟甲基) 苯基等。

[0072] 未取代或取代的杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地选自未取代或取代的杂芳族单环或多环基团。除环碳原子之外,这些还具有 1、2、3、4 或大于 4 个杂原子作为环成员。所述杂原子优选选自氧、氮、硒和硫。所述杂芳基优选具有 5-18 个,例如 5、6、8、9、10、11、12、13 或 14 个环原子。

[0073] 未取代或取代的单环杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选选自未取代或取代的 5 或 6 员杂芳基,例如 2- 呋喃基(呋喃 -2- 基)、3- 呋喃基(呋喃 -3- 基)、2- 噁吩基(噁吩 -2- 基)、3- 噁吩基(噁吩 -3- 基)、硒吩 -2- 基、硒吩 -3- 基、1H- 吡咯 -2- 基、1H- 吡咯 -3- 基、吡咯 -1- 基、咪唑 -2- 基、咪唑 -1- 基、咪唑 -4- 基、吡唑 -1- 基、吡唑 -3- 基、吡唑 -4- 基、吡唑 -5- 基、3- 异噁唑基、4- 异噁唑基、5- 异噁唑基、3- 异噻唑基、4- 异噻唑基、5- 异噻唑基、2- 噁唑基、4- 噁唑基、5- 噁唑基、2- 噻唑基、4- 噻唑基、5- 噻唑基、1,2,4- 噁二唑 -3- 基、1,2,4- 噁二唑 -5- 基、1,3,4- 噁二唑 -2- 基、1,2,4- 噻二唑 -3- 基、1,2,4- 噻二唑 -5- 基、1,3,4- 噻二唑 -2- 基、4H-[1,2,4]- 三唑 -3- 基、1,3,4- 三唑 -2- 基、1,2,3- 三唑 -1- 基、1,2,4- 三唑 -1- 基、吡啶 -2- 基、吡啶 -3- 基、吡啶 -4- 基、3- 哒嗪基、4- 哒嗪基、2- 嘧啶基、4- 嘧啶基、5- 嘧啶基、2- 吡嗪基、1,3,5- 三嗪 -2- 基和 1,2,4- 三嗪 -3- 基。

[0074] 未取代或取代的多环杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选具有 2、3、4 或大于 4 个稠合环。所述稠合环可为芳族的、饱和或部分不饱和的。多环杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的实例为喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、中氮茛基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噁吩基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基、苯并噁嗪基、苯并吡唑基、苯并咪唑基、苯并三唑基、苯并三嗪基、苯并硒吩基、噁吩并噁吩基、噁吩并嘧啶基、噁吩并噻唑基、二苯并吡咯基(咔唑基)、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、萘并 [2,3-b] 噁吩基、萘

并 [2, 3-b] 呋喃基、二氢吡啶基、二氢中氮茛基、二氢异吡啶基、二氢喹啉基和二氢异喹啉基。

[0075] 取决于其环体系的数量和大小, 取代的杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可具有一个或多个 (例如 1、2、3、4、5 或大于 5 个) 取代基。这些优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、氟、氯、溴、羟基、巯基、氰基、硝基、亚硝基、甲酰基、酰基、 $\text{COOH}$ 、羧酸化物基团、烷基羰氧基、氨基甲酰基、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、磺酸化物基团、磺氨基、磺酰胺基、脒基、 $\text{NE}^3\text{E}^4$ , 其中  $\text{E}^3$  和  $\text{E}^4$  各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。卤素取代基优选为氟、氯或溴。

[0076] 所述取代的杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  上的取代基优选选自烷基; 烷氧基; 其碳链被一个或多个不相邻的选自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^b-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$  和 / 或  $-\text{S}(=\text{O})_2-$  的基团间隔的烷基或烷氧基, 其中  $\text{R}^b$  为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基; 卤代烷基; 卤代烷氧基; 环烷基; 氟; 氯; 溴; 氰基和硝基。

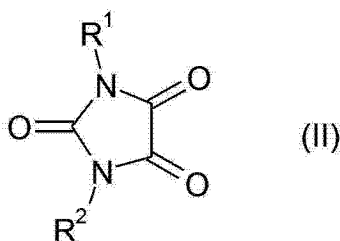
[0077] 所述取代的杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选选自被至少一个烷基取代的杂芳基。取决于芳族环体系的大小, 烷基取代的杂芳基可具有一个或多个 (例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或大于 9 个) 烷基取代基。所述杂芳基上的烷基取代基可未被取代或被取代。就此而言, 参见下文与未取代和取代的烷基有关的描述。在优选实施方案中, 所述杂芳基仅具有未取代的烷基取代基。所述杂芳基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  上的烷基取代基优选选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基, 更优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基, 最优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基。烷基的实例尤其为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。

[0078] 本发明还涉及其中  $\text{X}^1$  为氧且  $\text{X}^2$  为硫或氧的通式 (I) 的新型化合物。

[0079] 那些化合物可通过在合适溶剂中氧化而由相应的硫化合物 ( $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2=\text{S}$ ) 获得。合适的氧化剂为氧气和含氧气体混合物, 特别是大气氧。合适的溶剂在氧化条件下呈惰性。优选的溶剂为卤代烃, 如二氯甲烷。

[0080] 其中  $\text{X}^1$  为氧且  $\text{X}^2$  为硫或氧的通式 (I) 的化合物还可由式 (II) 的二取代咪唑烷-2, 4, 5-三酮获得:

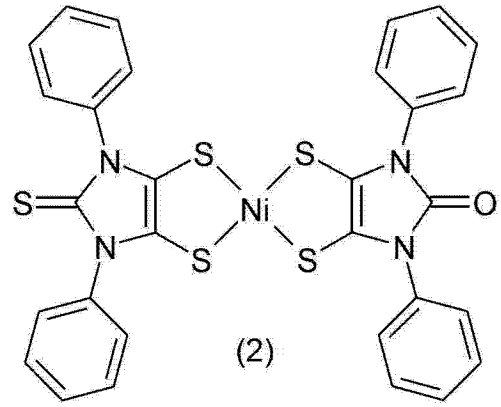
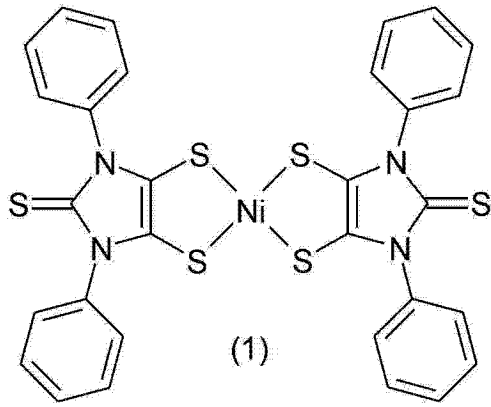
[0081]



[0082] 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  具有上述含义之一。合适的方法描述于 W02008/086931 中, 通过引用并入本文中。

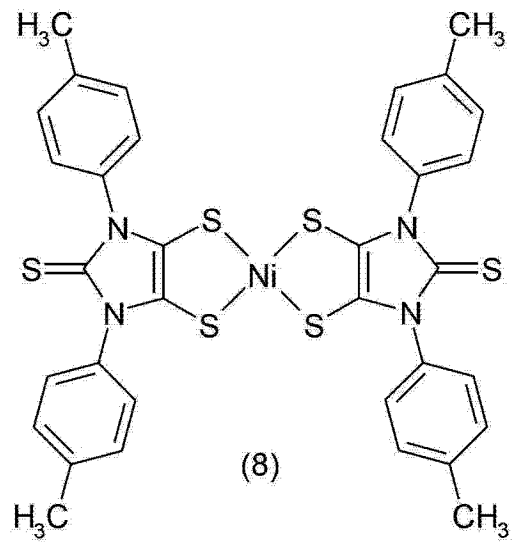
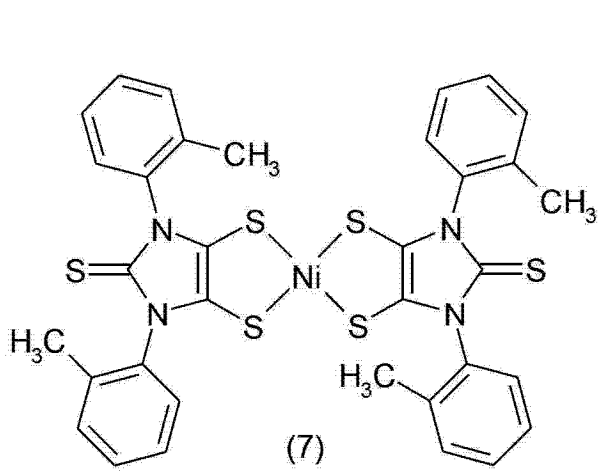
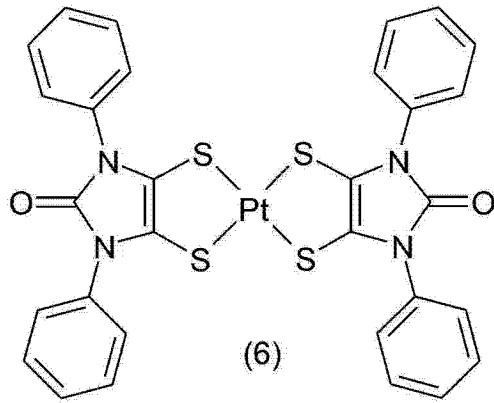
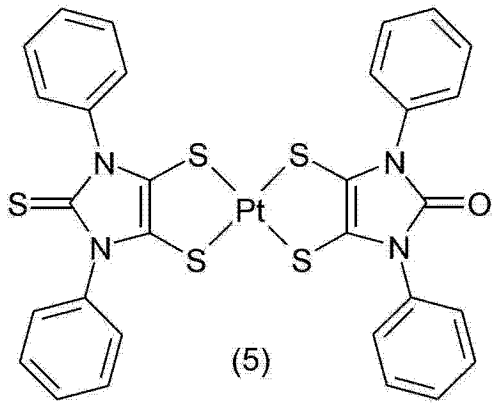
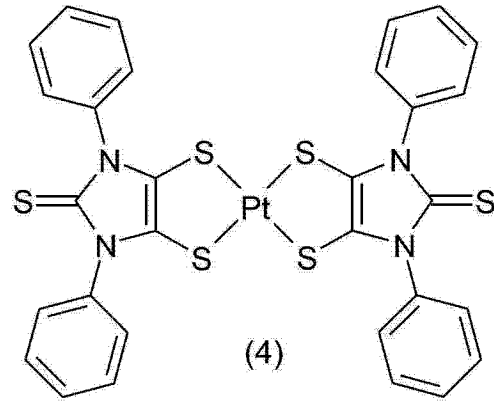
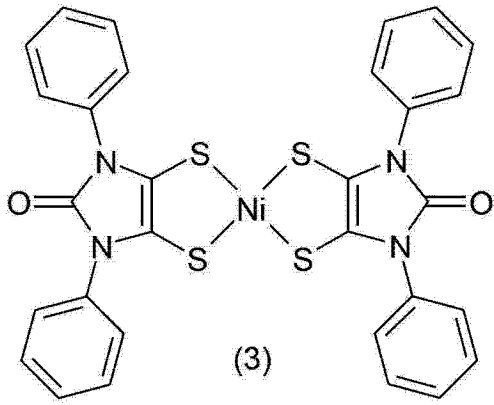
[0083] 特别令人感兴趣的是如下化合物 (1)-(36):

[0084]

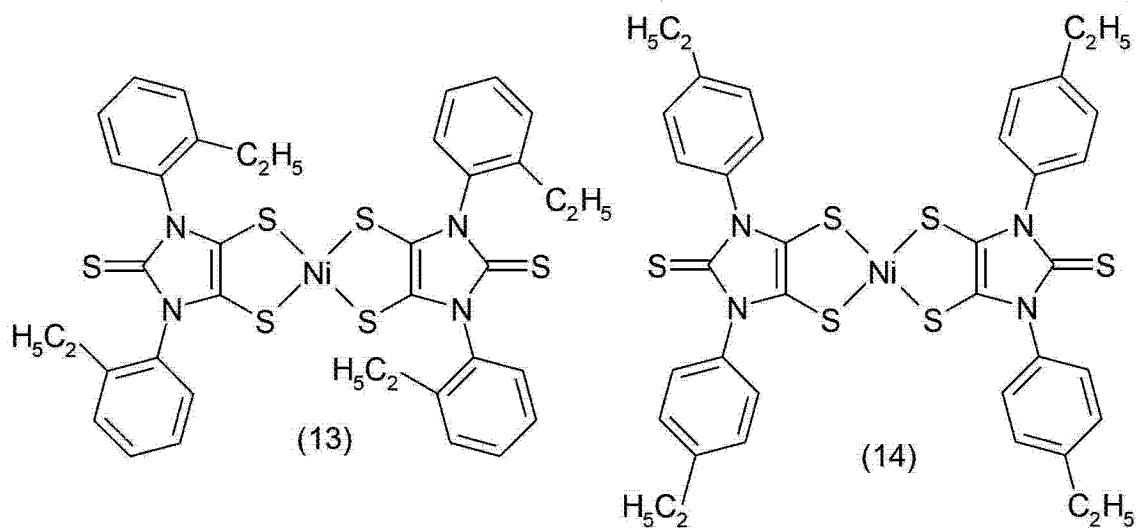
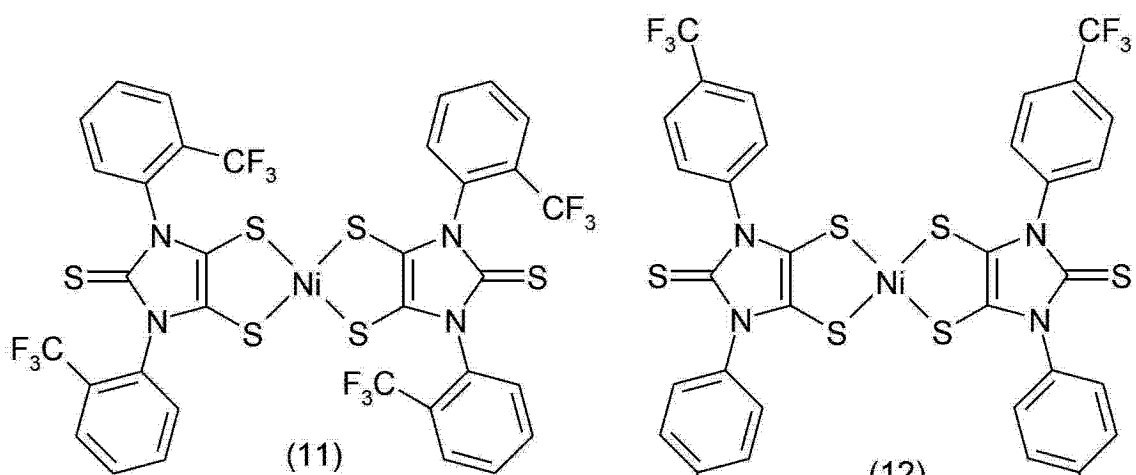
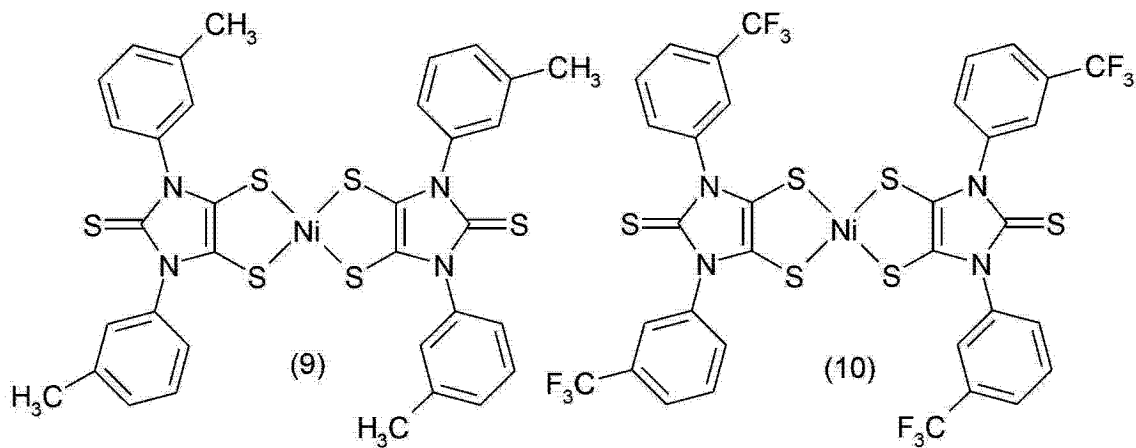


[0085]

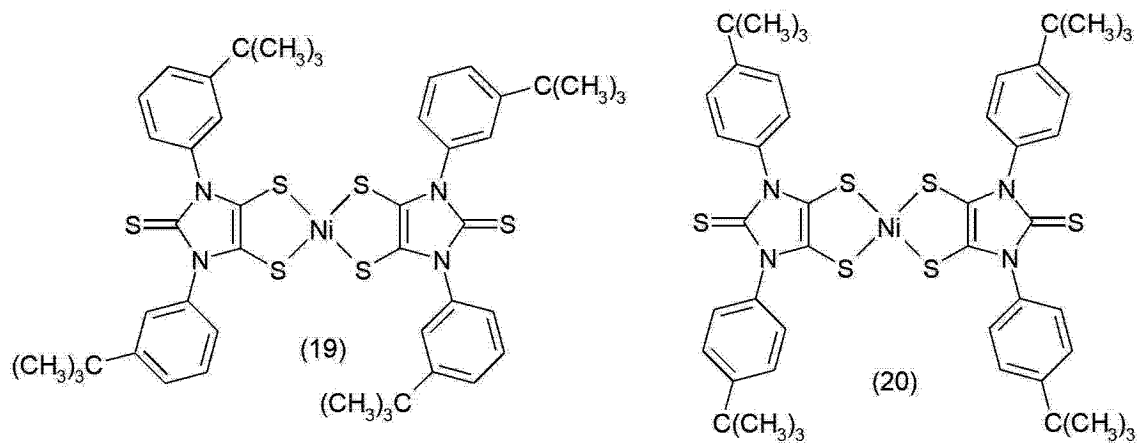
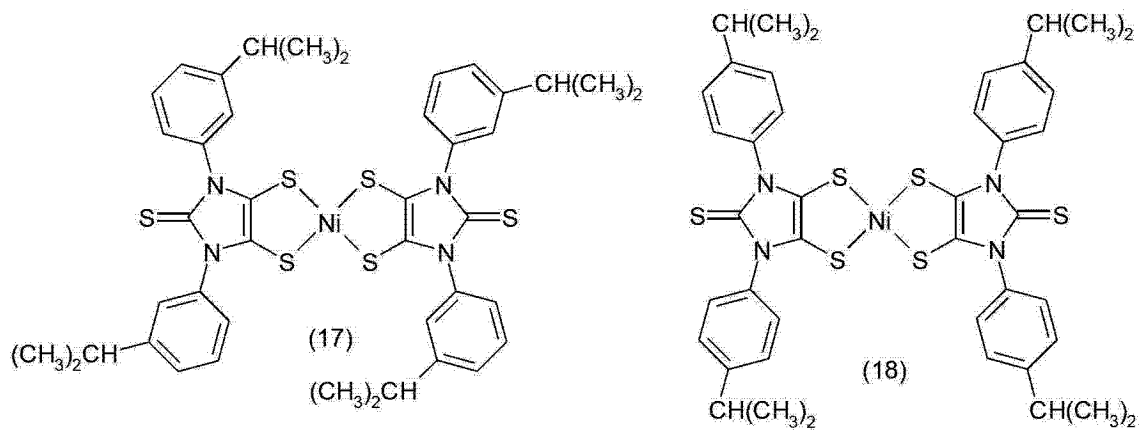
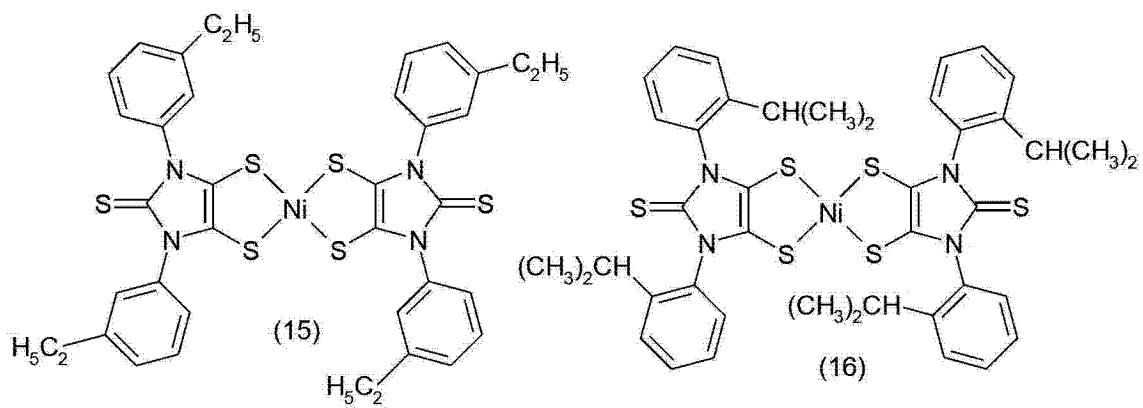




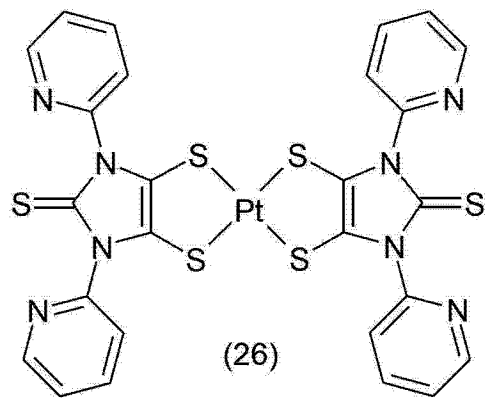
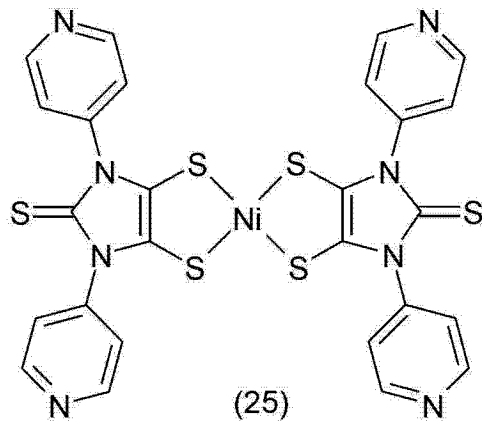
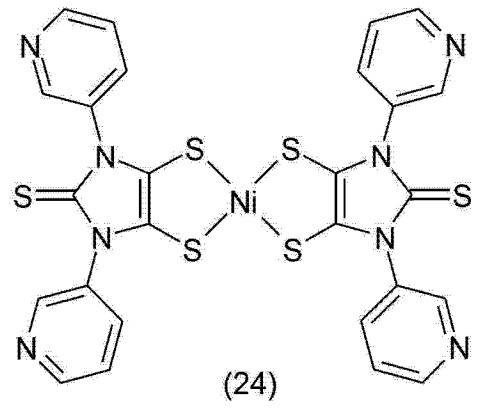
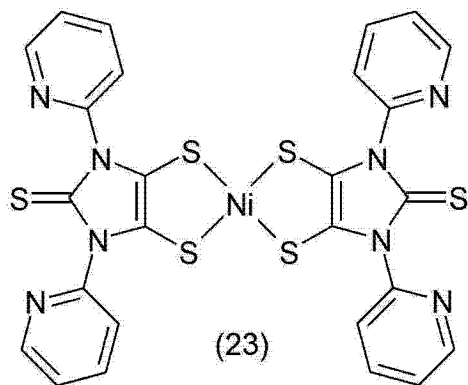
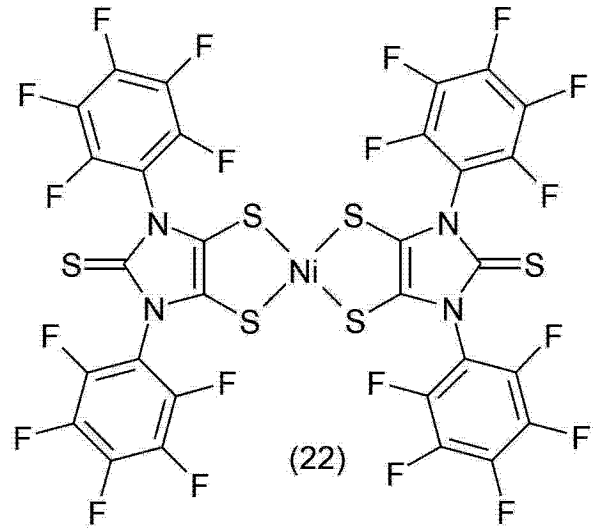
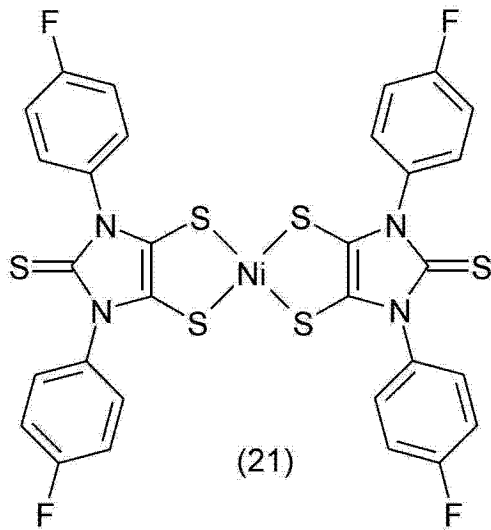
[0086]



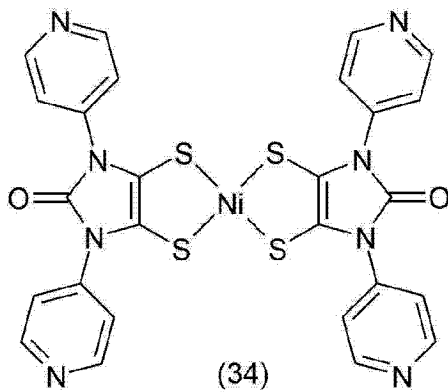
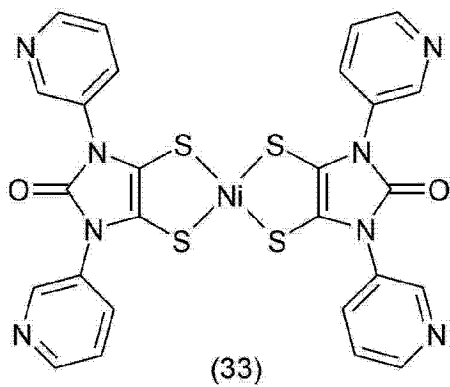
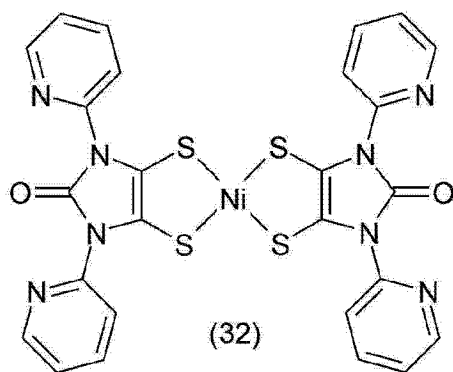
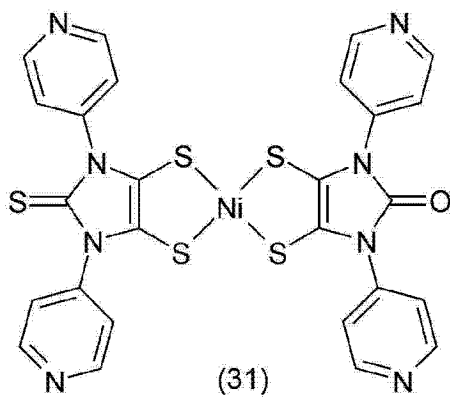
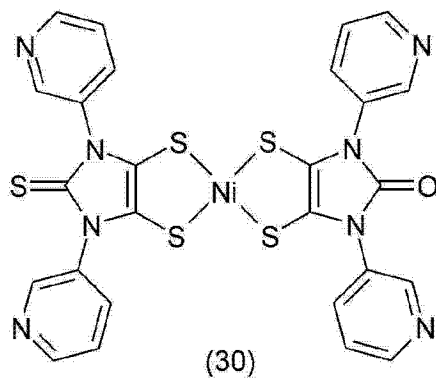
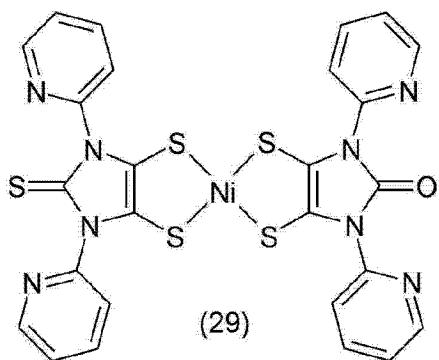
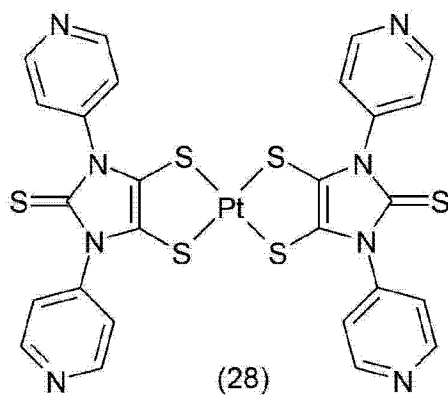
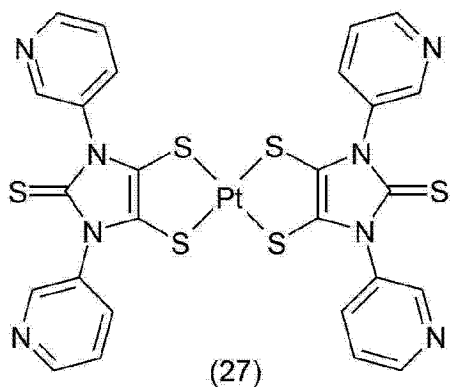
[0087]



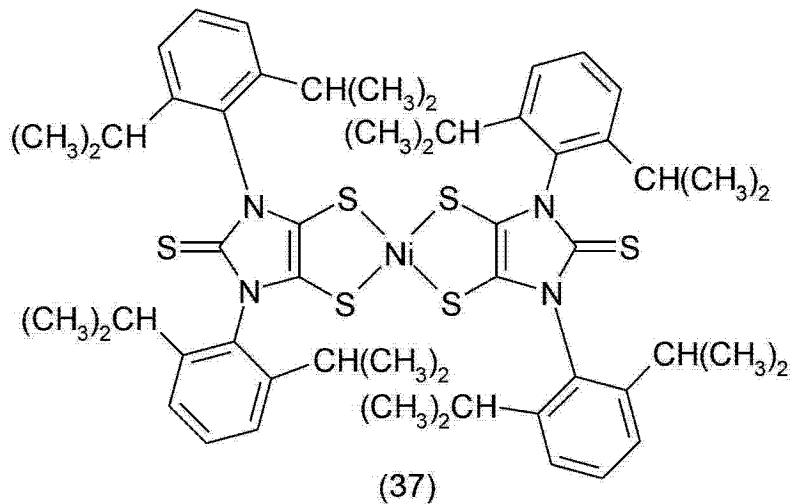
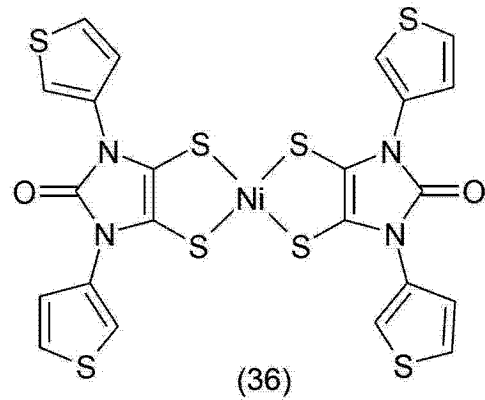
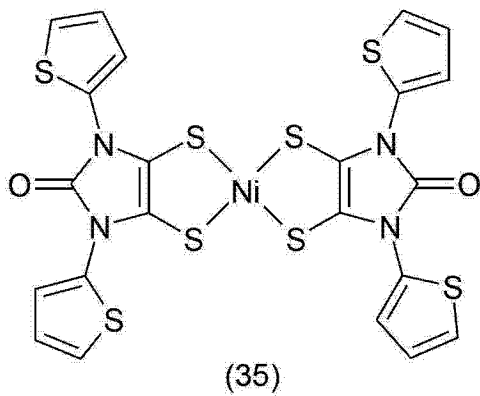
[0088]



[0089]



[0090]



[0091] 式 (I) 的 IR 吸收剂也可以以混合物形式使用,所述混合物包含至少一种通式 (I) 的化合物和至少一种不同于通式 (I) 的化合物的其他 IR 吸收剂。合适的其他 IR 吸收剂原则上为可与通式 (I) 的化合物相容的所有已知类别的 IR 吸收剂。优选的其他 IR 吸收剂选自多次甲基类、酞菁类、萘酞菁类、醌-二亚铵盐、铵盐、萘嵌苯类 (rylenes)、无机 IR 吸收剂及其混合物。其他多次甲基 IR 吸收剂优选选自花青类、方酸菁 (squaraine)、克酮酸菁 (croconaine) 及其混合物。其他无机 IR 吸收剂优选选自氧化铟锡、氧化铋锡、六硼化镧、钨青铜、铜盐等。

[0092] 取决于所选的应用,所述 IR 吸收剂通常可以以 10ppm 至 25%, 优选 100ppm 至 10% 的浓度使用。

[0093] 上述通式 (I) 的 IR 吸收剂和 IR 吸收剂混合物尤其适于保密印刷。

[0094] 保密印刷是涉及制品如货币、护照、防篡改标签、股票凭证、邮票、身份证等的印刷的领域。保密印刷的主要目的是防伪、防篡改或防伪造。

[0095] 在自动化钞票处理的领域中,IR 吸收起着重要的作用。事实上大多数流通货币不仅带有可视的有色印刷,而且带有仅可在光谱的红外部分检测得到的特殊特征。一般而言,这些 IR 特征借助自动货币处理设备付诸应用,其用于银行和售货应用(自动柜员机、自动售货机等)中以识别确定的货币并验证其真伪,特别是将其与由彩色复印机制成的复制品区分。

[0096] 所有保密文件均要求具有良好的稳定性和耐久性。在钞票的情况下,这些要求是

极其严苛的,因为钞票由于公众而经受最严苛的使用条件—它们经受由折叠、弄皱等所导致材料应力、经受磨损、暴露于气候下、暴露于体液如汗液下、洗涤、干洗、熨烫等—且在经受该条件后,期望其能如开始时一样清楚。此外,必要的是所述文件尽管经受了上述条件,然而该文件应具有合理的使用期限,理想地为数年。在此期间,所述文件以及因此其上的油墨(包括不可见的保密标记)应耐褪色或颜色变化。因此,保密印刷方法中所用的任何油墨在固化时均应牢固、耐水、耐各种化学品且是柔性的。此外,由于某些国家正在弃用纸作为钞票基材,所用的印刷油墨配制剂除了纸以外应可用于塑料上。现已发现通式(I)的化合物由于其独特的应用性能而尤其适于用于保密印刷,特别用于钞票的印刷油墨配制剂。

[0097] 在保密印刷中,将所述 IR 吸收剂添加至印刷油墨配制剂中。合适的印刷油墨为水基、油基或溶剂基印刷油墨(基于颜料或染料),其用于喷墨印刷、柔性版印刷、丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、激光印刷或凸版印刷以及用于电子照相中。用于这些印刷方法的印刷油墨通常包含溶剂、粘合剂以及各种添加剂,如增塑剂、抗静电剂或蜡。通常将用于胶版印刷和凸版印刷的印刷油墨配制成高粘度的糊状印刷油墨,而通常将用于柔性版印刷和凹版印刷的印刷油墨配制成具有较低粘度的液体印刷油墨。

[0098] 在本发明的上下文中,措辞“印刷油墨”还涵盖除了至少一种通式(I)的 IR 吸收剂之外,还包含着色剂的配制剂。措辞“印刷油墨”还涵盖不含着色剂的印刷清漆。

[0099] 用于保密印刷的本发明印刷油墨配制剂优选包含:

[0100] a) 至少一种如上文所定义的通式(I)的化合物,

[0101] b) 聚合物粘合剂,

[0102] c) 溶剂,

[0103] d) 任选至少一种着色剂,和

[0104] e) 任选至少一种其他添加剂。

[0105] 印刷油墨的合适组分是常规的且是本领域技术人员所公知的。该类组分的实例描述于“Printing Ink Manual”,第4版,Leach R.H.等(编辑),Van Nostrand Reinhold, Wokingham(1988)。印刷油墨及其配制剂的细节还公开于“Printing Inks”,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第6版,1999电子版中。IR吸收性凹版油墨配制剂的配方描述于US20080241492A1中。上述文献的公开内容通过引用并入本文中。

[0106] 本发明的印刷油墨配制剂通常包含基于该印刷油墨配制剂总重量为0.0001-25重量%,优选为0.001-15重量%,特别为0.01-5重量%的组分a)。

[0107] 通式(I)的化合物以溶解形式或固体形式(呈细碎状态)存在于所述印刷油墨配制剂中。

[0108] 本发明的印刷油墨配制剂通常包含基于该印刷油墨配制剂总重量为5-74%重量%,优选10-60%重量%,更优选15-40%重量%的组分b)。

[0109] 适用于本发明印刷油墨配制剂的聚合物粘合剂b)选自例如天然树脂、酚醛树脂、酚醛改性树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯均聚物和共聚物、萜烯树脂、有机硅树脂、聚氨酯树脂、脲-甲醛树脂、蜜胺树脂、聚酰胺树脂、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、氯化橡胶、乙烯基酯树脂、丙烯酸系树脂、环氧树脂、硝化纤维素、烃树脂、乙酸纤维素及其混合物。

[0110] 本发明的印刷油墨配制剂还可包含通过固化工艺形成聚合物粘合剂的组分。因

此,本发明的印刷油墨配制剂还可配制成可能量固化的,例如能通过 UV 光或 EB(电子束)辐射固化。在该实施方案中,所述粘合剂包含一种或多种可固化的单体和/或低聚物。相应的配制剂是本领域所已知的,且可参见标准教科书如“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints”系列,第 7 卷,1997-1998,由 John Wiley&Sons 和 SITA Technology Limited 联合出版。

[0111] 合适的单体和低聚物(也称为预聚物)包括环氧丙烯酸酯、丙烯酸化油、氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚硅氧烷丙烯酸酯、丙烯酸化胺和丙烯酸系饱和树脂。其他细节和实例在“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints”,第 II 卷:Prepolymers&Reactive Diluents, G Webster 编辑中给出。

[0112] 如果使用可固化的聚合物粘合剂,则其可包含反应性稀释剂,即起溶剂作用且在固化后引入所述聚合物粘合剂中的单体。反应性单体通常选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,且可为单官能团或多官能团的。多官能团单体的实例包括聚酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,多元醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0113] 在通过 UV 辐射固化的印刷油墨配制剂的情况下,其通常必须包含至少一种光敏引发剂以在暴露于 UV 辐射时引发所述单体的固化反应。有用的光敏引发剂实例可参见标准教科书如“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints”,第 III 卷,“Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerisation”,第 2 版, J. V. Crivello 和 K. Dietliker, G. Bradley 编辑,于 1998 年由 John Wiley&Sons 和 SITA Technology Limited 联合出版。其也可有利地包含与所述光敏引发剂组合以获得有效固化的敏化剂。

[0114] 本发明的印刷油墨配制剂通常包含基于该印刷油墨配制剂总重量为 1-94.9999 重量%,优选为 5-90 重量%,特别为 10-85 重量%的溶剂 c)。

[0115] 合适的溶剂选自水、有机溶剂及其混合物。就本发明而言,将也起溶剂作用的反应性单体视为上述粘合剂组分 b) 的一部分。

[0116] 溶剂的实例包括水;醇如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇和乙氧基丙醇;酯如乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯和乙酸正丁酯;烃如甲苯、二甲苯;矿物油和植物油及其混合物。

[0117] 本发明的印刷油墨配制剂可包含额外的着色剂 d)。优选地,所述印刷油墨配制剂含有基于该印刷油墨配制剂总重量为 0-25 重量%,更优选为 0.1-20 重量%,特别为 1-15 重量%的着色剂 d)。

[0118] 合适的着色剂 d) 选择常规染料,特别是常规颜料。本发明上下文中所用的术语“颜料”宽泛地包括所有颜料和填料,实例为彩色颜料、白色颜料和无机填料。这些包括无机白色颜料,如二氧化钛(优选呈金红石形式)、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碱式碳酸铅、三氧化铋、锌钡白(硫化锌+硫酸钡);或彩色颜料,实例为铁氧化物、炭黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝或乙酸铜与亚砷酸铜的复盐。除无机颜料之外,本发明的印刷油墨配制剂还可包含有机彩色颜料,实例为乌贼染料、藤黄、铁棕、甲苯胺红、对位红、汉撒黄、靛蓝、偶氮染料、蒽醌(anthraquinonoid)和靛青类染料以及二噁嗪、喹吡啶酮、酞菁、异吲哚啉酮和金属配合物颜料。还合适的有包含空气以提高光散射的合成白色颜料如



**Rhopaque®**分散体。合适的填料例如为硅铝酸盐,例如长石,硅酸盐如高岭土、滑石、云母、菱镁矿,碱土金属碳酸盐如碳酸钙(例如呈方解石或白垩形式)、碳酸镁、白云石,碱土金属硫酸盐例如硫酸钙,二氧化硅等。

[0119] 本发明的印刷油墨配制剂可包含至少一种添加剂 e)。优选地,所述印刷油墨配制剂包含基于该印刷油墨配制剂总重量为 0-25 重量%,更优选为 0.1-20 重量%,特别为 1-15 重量%的至少一种组分 e)。

[0120] 合适的添加剂(组分 e))选自增塑剂、蜡、催干剂、抗静电剂、螯合剂、抗氧化剂、稳定剂、增粘剂、表面活性剂、流动控制剂、消泡剂、生物杀伤剂、增稠剂等及其组合。这些添加剂特别用于微调所述印刷油墨的与应用有关的性能,例如粘合性、耐磨性、干燥速率或滑移。

[0121] 特别地,用于保密印刷的本发明印刷油墨配制剂优选包含:

[0122] a) 0.0001-25 重量%的至少一种通式(I)的化合物,

[0123] b) 5-74 重量%的至少一种聚合物粘合剂,

[0124] c) 1-94.9999 重量%的至少一种溶剂,

[0125] d) 0-25 重量%的至少一种着色剂,和

[0126] e) 0-25 重量%的至少一种其他添加剂,

[0127] 其中组分 a)-e)之和总计为 100%。

[0128] 本发明的印刷油墨配制剂有利地以常规方式制备,例如通过将各组分混合。如上所述,所述 IR 吸收剂(I)以溶解或细碎固体形式存在于所述印刷油墨配制剂中。可将额外的着色剂用于本发明的印刷油墨配制剂或分开的油墨配制剂中。当将额外的着色剂用于分开的配制剂中时,本发明印刷油墨配制剂的施加时间通常并不重要。例如可首先施加本发明的印刷油墨配制剂,然后用常规印刷油墨叠印。但也可颠倒该顺序,或者以与常规印刷油墨的混合物施加本发明的印刷油墨配制剂。在每种情况下,印刷品在合适的光源下均是可读的。

[0129] 可在本发明的印刷油墨配制剂之前施加底漆。例如,施加底漆以改善与基材的粘合性。也可施加额外的印刷清漆(例如呈覆盖物形式)以保护印刷的图像。也可施加额外的印刷清漆以用于美观目的,或者用于控制与应用有关的性能。例如,可使用经适当配制的额外印刷清漆以影响基材的表面粗糙度、电性能或水蒸汽凝结性能。通常借助用于印刷本发明印刷油墨配制剂的印刷机上的涂漆系统在线施加印刷清漆。

[0130] 本发明的印刷油墨配制剂也适用于多层材料中。多层材料例如由两个或更多个塑料箔(如聚烯烃箔)、金属箔或金属化的塑料箔构成,将其例如通过层压或者借助合适的层压粘合剂彼此粘合。这些复合材料还可包括其他功能层,如气味阻隔层或水蒸气阻隔层。

[0131] 上述通式(I)的 IR 吸收剂和 IR 吸收剂混合物还尤其适于塑料的激光焊接。

[0132] 激光焊接优选使用 1064nm 的 ND:YAG 激光器或使用 980nm 或 940nm 的二极管激光器进行。通式(I)的 IR 吸收剂或 IR 吸收剂混合物的浓度例如为 5-500ppm,优选为 10-200ppm。

[0133] 在激光焊接中,将塑料组件彼此焊接。待融合的塑料组件可具有任意形状。例如至少一个塑料组件可为膜。

[0134] 本发明所用的二硫醇烯(I)适于焊接透明、至少半透明的塑料材料。所用的塑料

材料可为无色的或有色的。原则上,待融合的塑料组件可由相同的聚合物或不同的聚合物构成。用于激光焊接的塑料组件优选选自热塑性聚合物。然而,待熔合的塑料组件也可不由热塑性塑料构成;然而,要求至少一个部件的涂层具有包含至少一种通式(I)的化合物的热塑性塑料。

[0135] 用于激光焊接的塑料组件优选包含至少一种选自如下的聚合物或由其构成:聚烯烃、聚烯烃共聚物、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯基酯、聚乙烯醇缩链烷醛、聚乙烯醇缩酮、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚碳酸酯共混物、聚酯、聚酯共混物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯-苯乙烯共聚物共混物、聚(甲基)丙烯酸酯-聚偏二氟乙烯共混物、聚氨酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚醚、聚醚酮和聚砒及其混合物。

[0136] 优选选自如下的基体聚合物:聚烯烃、聚烯烃共聚物、聚乙烯醇缩链烷醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚酯共混物、聚碳酸酯-苯乙烯共聚物共混物、聚酯、聚酯共混物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯-苯乙烯共聚物共混物、聚(甲基)丙烯酸酯-聚偏二氟乙烯共混物、苯乙烯共聚物和聚砒及其混合物。

[0137] 特别优选的聚合物为透明或至少半透明的。实例包括:聚丙烯、聚乙烯醇缩丁醛、尼龙6、尼龙6,6、聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚对苯二甲酸乙二醇酯共混物、聚碳酸酯-聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物、聚碳酸酯-丙烯腈/苯乙烯/丙烯腈共聚物共混物、聚碳酸酯-丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物共混物、聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物共混物(MABS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯-聚偏二氟乙烯共混物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、聚苯砒以及包含上述聚合物中两种或更多种(例如2、3、4、5种)的混合物。

[0138] 适用于激光焊接的聚合物制剂包含:

[0139] A) 适于形成塑料部件的热塑性基体聚合物,

[0140] B) 至少一种如上所定义的通式(I)的化合物,

[0141] C) 任选至少一种其他添加剂。

[0142] 用于激光焊接的那些聚合物制剂与本发明相同,且适于制备借助波长在可见光区域以外的激光辐射而熔结的塑料部件。

[0143] 用于激光焊接的聚合物制剂可有利地通过常规挤出法或捏合法生产。可一开始就将组分B)以及存在的话C)以对应于所需最终浓度的重量比与基体聚合物A)混合(直接配混),或者可首先选择浓度明显更高的B)和存在的话C),随后在制备待熔合部件期间用另外的基体聚合物A)稀释所形成的浓缩物(母料)。

[0144] 合适的添加剂C)为UV稳定剂、抗氧化剂、加工增塑剂等。

[0145] 此外,用于激光焊接的聚合物制剂可包含至少一种用于形成所需色调的着色剂作为添加剂,尤其是透明有机颜料,特别是染料,例如C. I. 颜料黄138、139、147、183、185、192和196;C. I. 颜料橙70;C. I. 颜料红149、178和179、181、263;C. I. 颜料紫19和29;C. I. 颜料蓝15、15:1、15:3和15:4;C. I. 颜料绿7和36;C. I. 溶剂黄14、21、93、130、133、145、163;C. I. 溶剂红52、135、195、213、214和225;C. I. 溶剂蓝35、45、67、68、97、104、122、132;C. I. 溶剂紫13、46、49;C. I. 溶剂绿3、5和28;C. I. 溶剂橙47、60、86、114和163;C. I. 溶

剂棕 35、53 以及 C. I. 分散黄 54、87、201 ;C. I. 分散橙 30 ;C. I. 分散红 60 和 C. I. 分散紫 57。

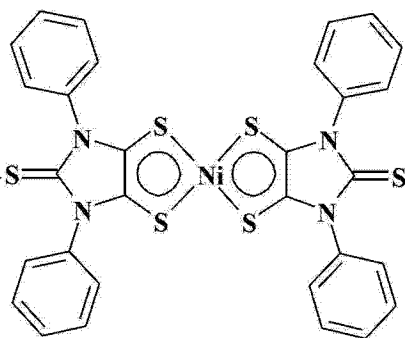
[0146] 其他可能的添加剂组为同样改变视觉外观、机械性能或触觉性能的添加剂,例如消光剂如二氧化钛、白垩、硫酸钡、硫化锌,填料如纳米颗粒状二氧化硅、氢氧化铝、粘土以及其他层状硅酸盐、玻璃纤维和玻璃球。

[0147] 下文实施例阐述本发明而非限制本发明。

## 实施例

[0148]

实施例 1:制备

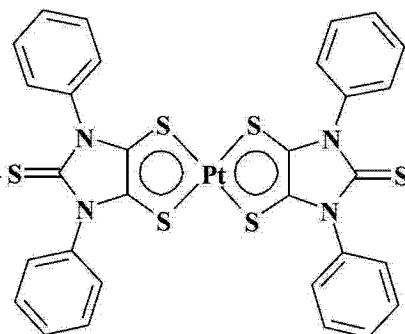


[0149] 所述化合物由 Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 1939 - 1947 已知且其中描述了其制备。

[0150] 使 1,3-二苯基-4,5-二氧代咪唑啉在回流下于甲苯中与金属镍和 Lawesson 试剂反应。使用氯苯代替甲苯导致更高的产率。最大吸收(氯仿):1023nm。

[0151]

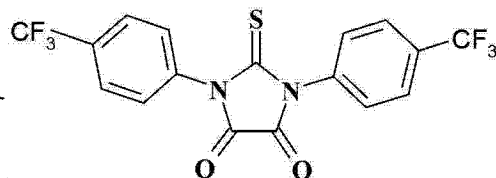
实施例 2:制备



[0152] 与二氯化铂和 Lawesson 试剂的反应类似于实施例 1 进行。最大吸收(氯仿):1022nm。

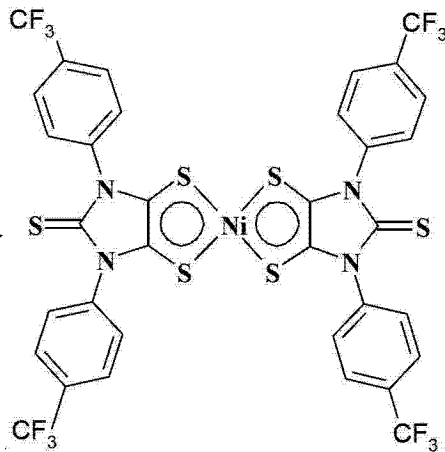
[0153]

实施例 3a:制备



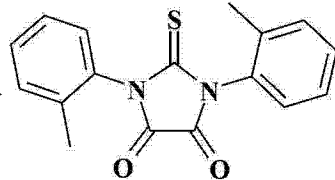
[0154] 在 22° C 下,将 2.0 份 1,3-二(4-三氟甲基)苯基硫脲溶于 130 份二氯甲烷中。在 22-25° C 下,经 20 分钟将 0.99 份草酰氯添加至所述搅拌的溶液中。在再搅拌 1 小时后,使所述溶液在 40° C 下蒸发至干。获得 1.7 份产物 (lit. Bioorganic Chemistry 17 (2009), 1437 - 1444)。

[0155] 实施例 3b:制备



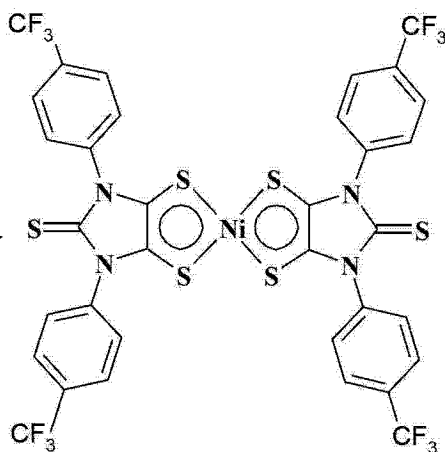
[0156] 在 130 份氯苯中,将 1.70 份来自实施例 3a 的产物、0.115 份金属镍和 1.70 份 Lawesson 试剂在氮气下加热至 130° C。在 120 分钟的反应时间之后,将所述溶液冷却至 25° C 并滤出沉淀,用水和一些丙酮洗涤。发现所述产物的最大吸收为 1018nm(氯仿)。

[0157] 实施例 4a:制备



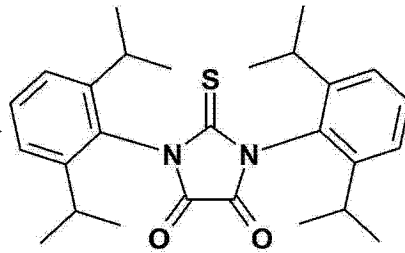
[0158] 在 25° C 下,将 10.46 份 1,3-二(邻甲苯基)硫脲溶于 300 份二氯甲烷中。在 25° C 下,经 20 分钟将 5.29 份草酰氯添加至所述搅拌的溶液中。在 25° C 下再搅拌 1 小时后,使所述溶液在 60° C 下蒸发至干:获得 13.3 份 N,N'-二(邻甲苯基)-2-亚氨基-1,3-噻唑烷-4,5-二酮,将其添加至 400ml 甲醇中。将所述混合物加热至 65° C 并保持 10 分钟。将所述溶液冷却至 25° C 并滤出沉淀,用甲醇洗涤并在 50° C 下真空干燥:5.3g 产物。

[0159] 实施例 4b:制备



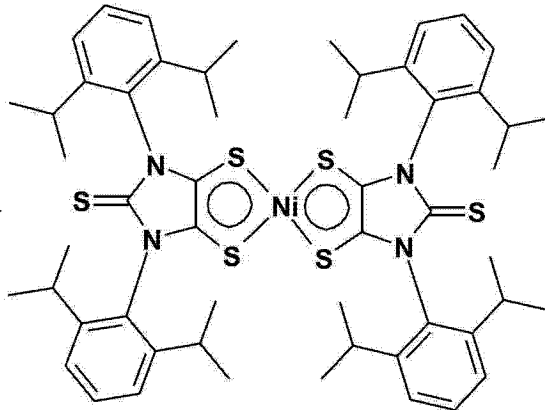
[0160] 在 450 份氯苯中,将 3.79 份来自实施例 4a 的产物、0.35 份金属镍和 5.1 份 Lawesson 试剂在氮气下加热至 130° C。在 120 分钟的反应时间之后,将所述溶液冷却至 -10° C 并滤出沉淀,用乙醇和一些丙酮洗涤。由氯苯再结晶获得黑色晶体。发现所述产物的最大吸收为 1010nm(氯仿)。

[0161] 实施例 5a:制备



[0162] 在 20° C 下,将 10.0 份 1,3-二(2,6-二异丙基苯基)硫脲溶于 220 份二氯甲烷中。在 21° C 下,经 5 分钟将 3.33 份草酰氯添加至所述搅拌的溶液中。在 21° C 下再搅拌 1 小时后,将所述溶液在 60° C 下蒸发至干;获得 12.1 份固体,将其添加至 400ml 甲醇中。将所述混合物加热至 65° C 并保持 10 分钟。过滤所述溶液并冷却至 25° C。滤出沉淀,用甲醇洗涤并在 50° C 下真空干燥(干燥箱):9.9g 黄色产物(Fp. 211-212° C)。

[0163] 实施例 5b:制备



[0164] 在 150 份氯苯中,将 2.07 份来自实施例 5a 的产物、0.13 份金属镍和 1.96 份 Lawesson 试剂在氮气下加热至 132° C。在 180 分钟的反应时间之后,将所述深色溶液冷却并在 50° C 下蒸发至干。为了提纯,将粗产物由乙酸丁酯再结晶两次。通过过滤收集深棕色晶体。发现所述产物的最大吸收为 1020nm(四氢呋喃)。

[0165] 应用实施例

[0166] 实施例 A1(印刷)

[0167] 将 11.9 份氯乙烯、2.1 份乙酸乙烯酯、10 份乙氧基丙醇、75.5 份甲乙酮和 1.0 份来自实施例 1 的产物与 150g 玻璃珠一起在 Skandex 混合器中振摇 30 分钟。使用刮刀将所得印刷油墨施加至高反差相纸上(当潮湿时,膜厚:6 μm)。印刷品在视觉上是无色的,但使用 IR 观测器件(截止滤光为 715nm)在 IR 范围内清晰可见。其耐光牢度、耐化学试剂牢度和耐溶剂牢度优异。

[0168] 实施例 A2(印刷)

[0169] 如实施例 A1 所述进行,但使用来自实施例 5b 的 IR 吸收剂,因此同样获得了具有优异的耐光牢度且使用 IR 观测器件在红外范围内清晰可见的无色印刷品。耐化学品性和耐溶剂性也优异。

[0170] 实施例 A3(印刷)

[0171] 制备包含 2.5 重量%来自实施例 1 化合物的固体的 IR 辐射吸收性胶版印刷油墨。所述油墨在三辊磨机上制备且包含 10 重量%高粘着性清漆(CAS68458-35-5,醇酸树脂)、86.5 重量%市售胶版印刷清漆和 1 重量%干燥剂(基于 CAS136-52-7;双(2-乙基己酸)钴

和油酸, CAS112-80-1)。通过胶版印刷设备将所述油墨印刷至钞票纸上。所述印刷品在视觉上几乎是无色的,但使用 IR 观测器件(截止滤光为 715nm)在 IR 范围内清晰可见。所述印刷品显示出优异的耐光牢度和非常好的对所有种类的溶剂、酸、碱、过氧化氢、次氯酸盐、亚硫酸钠、沸水等的耐受性。

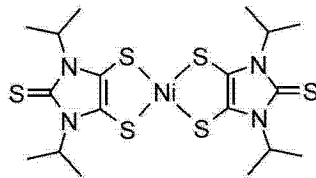
[0172] 实施例 A4(印刷)

[0173] 如实施例 A3 所述进行,但使用 3.7 重量%(对分子量关系校正)来自实施例 5b 的 IR 吸收剂固体,因此同样获得了具有优异耐光牢度且使用 IR 观测器件在红外范围内清晰可见的无色胶版印刷品。对所有种类的溶剂、酸、碱、过氧化氢、次氯酸盐、亚硫酸钠、沸水等的耐受性良好。

[0174] 对比例(印刷)

[0175] 如实施例 A3 所述进行,但使用 2 重量%(对分子量关系校正)来自 W02008/086931 实施例 1 且具有下文所示结构的 IR 吸收剂固体,因此同样获得了具有优异耐光牢度且使用 IR 观测器件在红外范围内清晰可见的无色胶版印刷品。

[0176]



[0177] 对溶剂如乙醇、石油溶剂、酸、碱、过氧化氢、合成汗和洗涤剂的耐受性优异。然而,对钞票印刷而言,对溶剂如甲苯、丙酮、沸水的耐受性或对腐蚀性化学品如次氯酸盐的耐受性不足。

[0178] 测试程序参见“Extract of the ANNEX13 of the Technical Specification for Euro banknote production”中的“Chemical and Physical Resistance”(欧洲央行;2004年7月)。

[0179] 下表给出了实施例 A3、A4 和本发明对比例的临界牢度的测试结果。

[0180]

对如下物质的耐受性:	实施例 A3	实施例 A4	对比例
丙酮	4	3	2
甲苯	4	3-4	2
次氯酸盐 (5%)	4	3-4	1
沸水	3-4	3	1-2

[0181] 通过具有截止滤光(715nm)的红外相机评价。

[0182] 欧洲央行的评级列表

[0183] 4:没有变化或肉眼不可见的微小变化

[0184] 3:微小变化

[0185] 2:明显变化:小于 50% 的破坏

[0186] 1:重大变化,大于 50% 的破坏

[0187] 0:元素消失

[0188] 实施例 A5(塑料的激光焊接)

[0189] 使用注塑机将来自实施例 1 的 IR 吸收剂掺入厚度为 2mm 的聚碳酸酯盘中(浓度:100ppm)。使用 Nd:YAG 激光器,将所得的几乎无色的盘在 30 瓦的功率和 20mm/s 的前进速率下焊接至不含 IR 吸收剂的 1mm 厚的第二纯聚碳酸酯盘。所得焊接体的特征在于优异的粘合性、未改变的透明性、无熔体侵入(melt irruption)且无气泡。在重机械负荷下,所述盘在焊缝处不发生断裂。

[0190] 实施例 A6(塑料的激光焊接)

[0191] 如实施例 A5 所述进行,但使用来自实施例 5b 的 IR 吸收剂,同样获得了具有优异焊接性能的几乎无色的聚碳酸酯盘。所得焊接体具有未改变的透明性、焊接无熔体侵入或气泡且焊接体的强度优异。

[0192] 实施例 A7 和 A8

[0193] 如实施例 A5 和 A6 所述进行,但代替 Nd:YAG 激光器(1064nm),使用发射波长为 980nm 的二极管激光器,获得了与实施例 A5 和 A6 所述结果类似的良好结果。

[0194] 实施例 A9 和 A10

[0195] 如实施例 A5 和 A6 所述进行,但代替 Nd:YAG 激光器(1064nm),使用发射波长为 940nm 的二极管激光器,在 82 瓦激光功率下获得了相当好的焊接体。

[0196] 实施例 A11

[0197] 如实施例 A5 所述进行,但使用厚度为 1.5mm 的聚丙烯盘,所得的焊接体同样非常好。