

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480039763.1

[51] Int. Cl.

C09B 29/30 (2006.01)

C09B 43/16 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月24日

[11] 公开号 CN 1902284A

[22] 申请日 2004.12.23

[21] 申请号 200480039763.1

[30] 优先权

[32] 2004.1.5 [33] EP [31] 04000057.2

[86] 国际申请 PCT/IB2004/004292 2004.12.23

[87] 国际公布 WO2005/073323 英 2005.8.11

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.3

[71] 申请人 克莱里安特财务 (BVI) 有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 L·哈泽曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 段晓玲

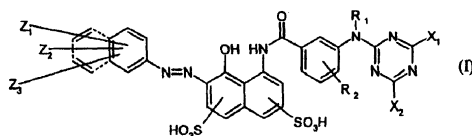
权利要求书 6 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

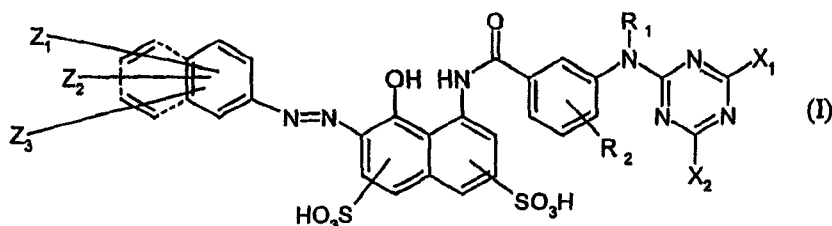
酸性单偶氮染料

[57] 摘要

本发明公开了一种新型的式(I)化合物,其中所有的取代基如权利要求所定义。这些染料用于印刷或染色底材,特别是织物纤维材料、纸和似纸底材、塑料薄膜和塑料透明片。



1. 一种游离酸或盐形式的下式(I)的染料及其混合物:



其中

$R_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

$R_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CN$  或  $SO_2NHR_6$ , 其中  $R_6$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

和

$X_1$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

$X_2$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

其中

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

或者  $R_3$  和  $R_4$  形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环, 所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代;

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同, 除非  $X_1$  或  $X_2$  表示  $SR_5$  或  $OH$ ;

和

$Z_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、烷基氨基、 $-CN$  或  $SO_2NHR'_6$ , 其

中  $R'_6$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、 $-SO_3H$ ；

$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、 $-SO_3H$ 。

2. 权利要求 1 的游离酸或盐形式的染料及其混合物，所述染料的特征在于：

$R_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基；

$R_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-COOH$  或  $-SO_3H$ ；

和

$X_1$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、OH；

$X_2$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、OH；

其中

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基；

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基；或者

$R_3$  和  $R_4$  形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环，所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代；

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同，除非  $X_1$  或  $X_2$  表示  $SR_5$  或 OH；

和

$Z_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、烷基氨基、 $-CN$  或  $SO_2NHR'_6$ ，

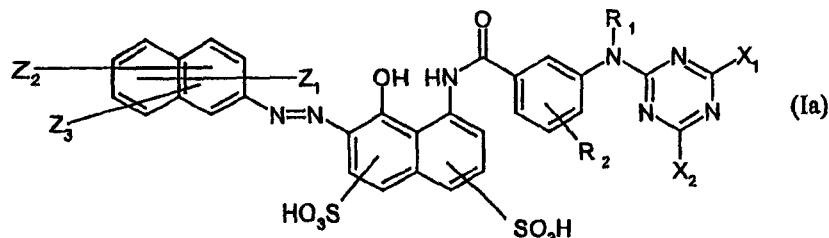
其中  $R'_6$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、 $-SO_3H$ ；

$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、

-SO<sub>3</sub>H.

3. 权利要求 2 的游离酸或盐形式的染料及其混合物, 所述染料的特征在于具有下式(Ia)的结构:



其中

R<sub>1</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基;

R<sub>2</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、-COOH 或 -SO<sub>3</sub>H;

和

X<sub>1</sub> 为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH;

X<sub>2</sub> 为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH;

其中

R<sub>3</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基;

R<sub>4</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基; 或者

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环, 所述杂环未取代或被一个或两个 C<sub>1-4</sub> 烷基取代;

R<sub>5</sub> 为 C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基;

并且 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 含义不同, 除非 X<sub>1</sub> 或 X<sub>2</sub> 表示 SR<sub>5</sub> 或 OH;

和

Z<sub>1</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、-OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、氨基、烷基氨基、-CN 或 SO<sub>2</sub>NHR'<sub>6</sub>, 其中 R'<sub>6</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基;

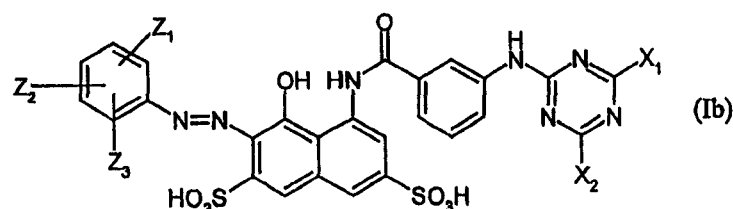
Z<sub>2</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、OH、COOH、

-SO<sub>3</sub>H;

Z<sub>3</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、OH、COOH、

-SO<sub>3</sub>H。

4. 权利要求 2 的游离酸或盐形式的染料及其混合物，所述染料的特征在于具有下式(Ib)的结构：



其中

R<sub>1</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基；

R<sub>2</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、-COOH 或 -SO<sub>3</sub>H；

和

X<sub>1</sub> 为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH；

X<sub>2</sub> 为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH；

其中

R<sub>3</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基；

R<sub>4</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基、萘基或取代的萘基；或者

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环，所述杂环未取代或被一个或两个 C<sub>1-4</sub> 烷基取代；

R<sub>5</sub> 为 C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基；

并且 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 含义不同，除非 X<sub>1</sub> 或 X<sub>2</sub> 表示 SR<sub>5</sub> 或 OH；

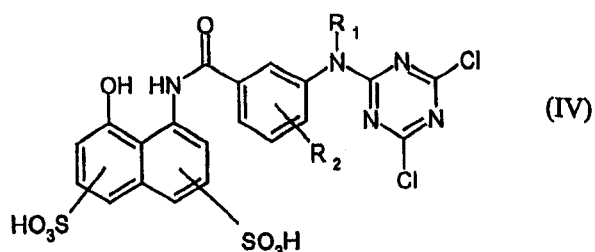
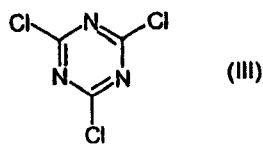
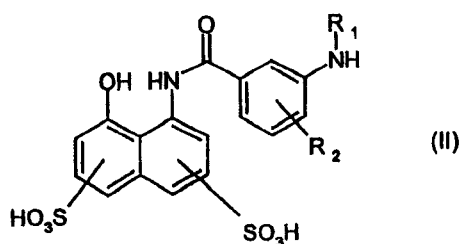
和

Z<sub>1</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、取代的 C<sub>1-4</sub> 烷基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基、-OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、氨基、烷基氨基、-CN 或 SO<sub>2</sub>NHR'<sub>6</sub>，其中 R'<sub>6</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、苯基或取代的苯基；

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、 $-SO_3H$ ;

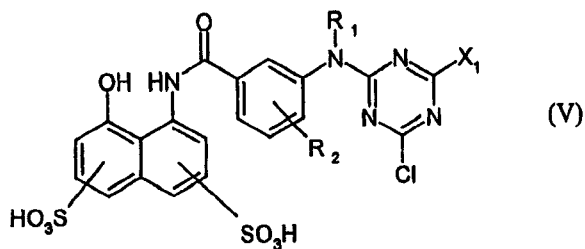
$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、 $-SO_3H$ 。

5. 一种制备式(I)化合物的方法, 所述方法的特征在于: 第一步, 式(II)化合物与式(III)化合物反应产生式(IV)化合物, 其中所有的取代基如上定义,



;

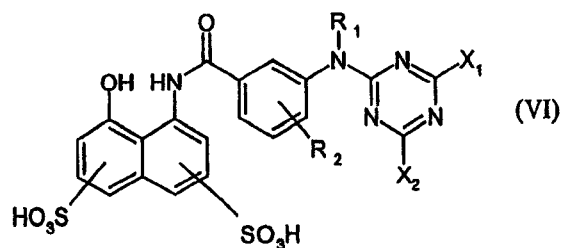
第二步, 式(IV)产物与式  $HX_1$  化合物的一部分反应产生式(V)化合物, 其中  $X_1$  具有如上所述的结构式,



;

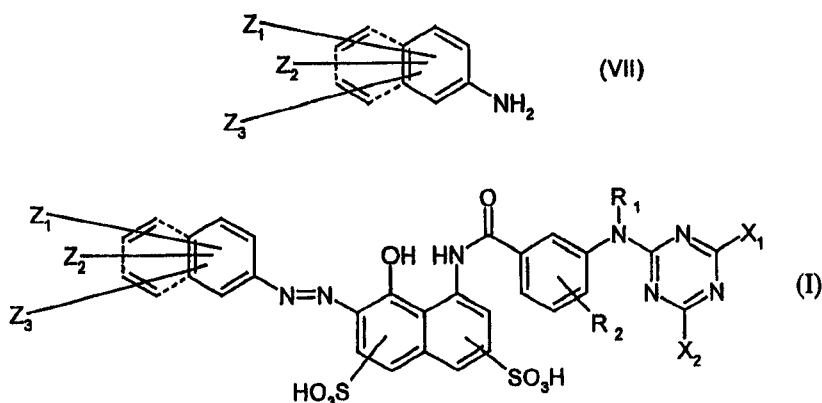
第三步, 式(V)化合物与式  $HX_2$  化合物缩合产生式(VI)化合物,

其中  $X_2$  具有如上所述的结构式，其中取代基  $R_1$  和  $R_2$  如上定义，



;

最后一步，式(VI)化合物与式(VII)化合物的重氮盐偶联产生式(I)染料，其中所有的取代基如上定义，



6. 一种喷墨油墨，所述喷墨油墨包含至少一种权利要求 1、2、3 或 4 的化合物。
7. 权利要求 6 的喷墨油墨，其特征在于总的盐含量小于所述染料总重量的 0.5%。
8. 权利要求 1、2、3 或 4 的化合物用于印刷记录材料和/或在喷墨印刷法中印刷记录材料和/或染色含纤维素底材的用途。
9. 权利要求 8 的用途，其特征在于所述记录材料为纸或似纸底材。
10. 一种记录材料、似纸底材或含纤维素底材，所述材料底材用权利要求 1、2、3 或 4 的化合物印刷或染色。

### 酸性单偶氮染料

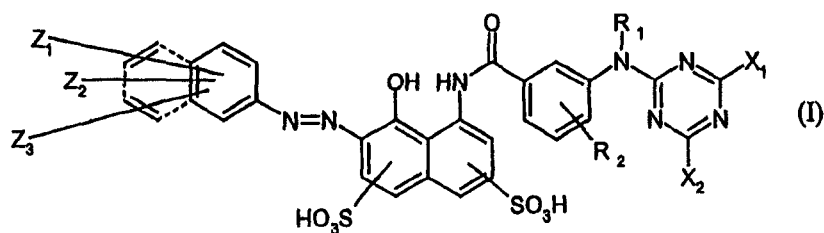
本发明涉及新型化合物以及所述化合物和/或其混合物作为染料用于通过喷墨印刷方法印刷记录材料的用途，所述记录材料特别是纸或似纸底材(papery substrate)、织物纤维材料、塑料薄膜和塑料透明片(transparency)，本发明还涉及如此印刷的记录材料。

喷墨印刷方法在工业应用中变得越来越重要。

喷墨印刷方法是已知的。以下仅简单地讨论喷墨印刷的原理。该技术例如详述于 R. W. Kenyon 的“Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems(印刷和成象体系的化学和技术)” Peter Gregory(编辑), Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996, 第 113-138 页中的喷墨印刷部分，该文献通过引用结合到本文中。

随着现今包含微孔或多孔表面的喷墨吸墨层的开发，对染料的抗氧化性要求变得越来越重要。本发明的染料要解决的问题是提供抗氧化特别是提高抗臭氧性的染料。本发明的染料解决了该问题。

本发明提供了游离酸或盐形式的下式(I)的染料及其混合物：



其中

$R_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

$R_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CN$  或  $SO_2NHR_6$ ，其中  $R_6$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；



和

$X_1$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

$X_2$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

其中

$R_3$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_4$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

或者  $R_3$  和  $R_4$  形成除  $N$ 、 $O$  或  $S$  外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环, 所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代;

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同, 除非  $X_1$  或  $X_2$  表示  $SR_5$  或  $OH$ ;

和

$Z_1$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、烷基氨基、 $-CN$  或  $SO_2NHR'_6$ , 其中  $R'_6$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

$Z_2$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $OH$ 、 $COOH$ 、 $-SO_3H$ ;

$Z_3$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $OH$ 、 $COOH$ 、 $-SO_3H$ 。

优选的游离酸或盐形式的式(I)化合物及其混合物的特征在于:

$R_1$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基;

$R_2$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、 $-COOH$  或  $-SO_3H$ ;

和

$X_1$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

$X_2$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、 $OH$ ;

其中

$R_3$  为  $H$ 、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代

的萘基;

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基; 或者

$R_3$  和  $R_4$  形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环, 所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代;

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同, 除非  $X_1$  或  $X_2$  表示  $SR_5$  或 OH;

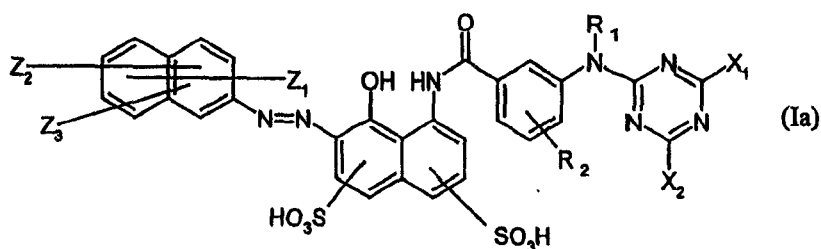
和

$Z_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、-OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、氨基、烷基氨基、-CN 或 SO<sub>2</sub>NHR'<sub>6</sub>, 其中 R'<sub>6</sub> 为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H;

$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H。

优选的游离酸或盐形式的式(I)化合物及其混合物具有下式(Ia)的结构:



其中

$R_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基;

$R_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、-COOH 或 -SO<sub>3</sub>H;

和

$X_1$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、OH;

$X_2$  为  $NR_3R_4$ 、 $SR_5$ 、OH;

其中

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

其中

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基; 或者

$R_3$  和  $R_4$  形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环, 所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代;

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同, 除非  $X_1$  或  $X_2$  表示  $SR_5$  或 OH;

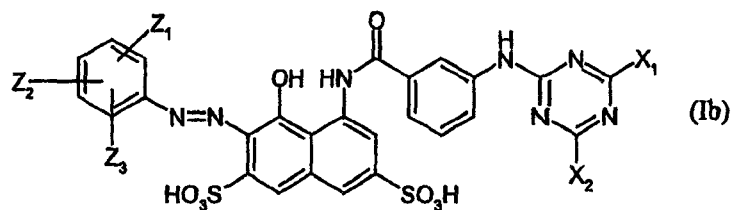
和

$Z_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、-OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、氨基、烷基氨基、-CN 或 SO<sub>2</sub>NHR'<sub>6</sub>, 其中 R'<sub>6</sub> 为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基;

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H;

$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H。

还更优选的游离酸或盐形式的式(I)化合物及其混合物具有下式(Ib)的结构:



其中

$R_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基；

$R_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、-COOH 或 -SO<sub>3</sub>H；

和

$X_1$  为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH；

$X_2$  为 NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、SR<sub>5</sub>、OH；

其中

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基；

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基；或者

$R_3$  和  $R_4$  形成除 N、O 或 S 外还包含一个或两个杂原子的五元环或六元环，所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代；

$R_5$  为  $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

并且  $X_1$  和  $X_2$  含义不同，除非  $X_1$  或  $X_2$  表示 SR<sub>5</sub> 或 OH；

和

$Z_1$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、-OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、氨基、烷基氨基、-CN 或 SO<sub>2</sub>NHR'<sub>6</sub>，其中 R'<sub>6</sub> 为 H、 $C_{1-4}$  烷基、苯基或取代的苯基；

$Z_2$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H；

$Z_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、 $C_{1-4}$  烷氧基、OH、COOH、-SO<sub>3</sub>H。

优选的式(I)、(Ia)或(Ib)化合物不具有纤维活性基团或对待涂覆

底材为活性的基团。

优选的式(I)、(Ia)或(Ib)化合物中,取代基  $R_3$  和  $R_4$  一起形成除 N 外还包含一个杂原子的五元环或六元环,所述杂环未取代或被一个或两个  $C_{1-4}$  烷基取代。其他杂原子优选为 O 或 N 原子,更优选为 O 原子。优选所述环为六元环。优选所述其他杂原子为 O 原子。在更优选的化合物中,取代基  $R_3$  和  $R_4$  一起形成的五元环或六元环-N $R_3R_4$  为吗啉代基团。

在更优选的式(I)、(Ia)或(Ib)化合物中,

$R_3$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基;

$R_4$  为 H、 $C_{1-4}$  烷基、取代的  $C_{1-4}$  烷基、取代的苯基、萘基或取代的萘基。

取代的苯基或萘基是指被-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OH、烷基或烷氧基取代的苯基或萘基。所述烷基或烷氧基优选为  $C_{1-4}$  烷基;可进一步被-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OH 取代的  $C_{1-4}$  烷氧基。优选的烷基为甲基或乙基,优选的烷氧基为甲氧基或乙氧基。

取代的烷基是指进一步被选自以下基团取代的烷基: -OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>、-NH 烷基、-N(烷基)<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-O-烷基。烷基还可为支链的。

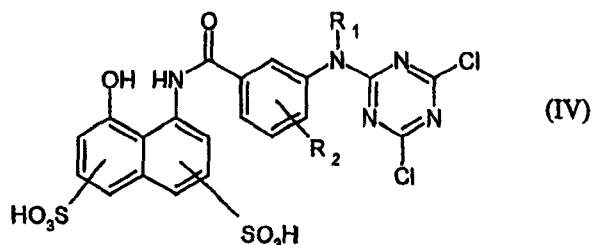
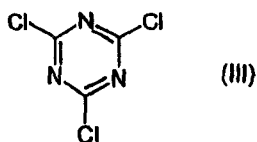
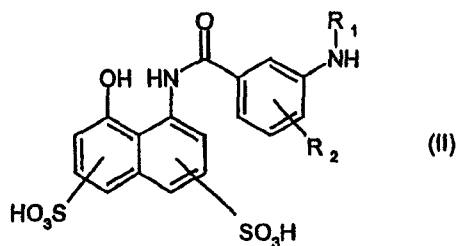
可脱质子的基团(例如-COOH 或-SO<sub>3</sub>H 基团)还可为盐形式,例如-COOM 或-SO<sub>3</sub>M。还可能这些可脱质子的基团仅有一部分质子被中和。此外,可存在几个不同的阳离子,因此为混合盐形式的染料。

合适的阳离子 M 为碱金属、碱土金属、铵、链烷醇铵或烷基铵阳离子。相应的阳离子的实例有钠、锂或铵阳离子或者一乙醇铵阳离子、二乙醇铵阳离子或三乙醇铵阳离子。

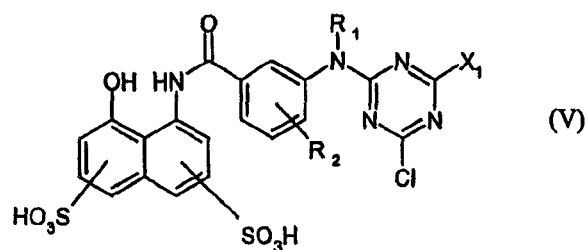
所述阳离子的实例有碱金属阳离子(例如锂、钠、钾)和铵阳离子或取代的铵阳离子(例如一甲基铵、二甲基铵、三甲基铵和四甲基铵、三乙基铵和一乙醇铵、二乙醇铵和三乙醇铵)。优选的阳离子为碱金

属阳离子和铵阳离子，最优选为钠阳离子。

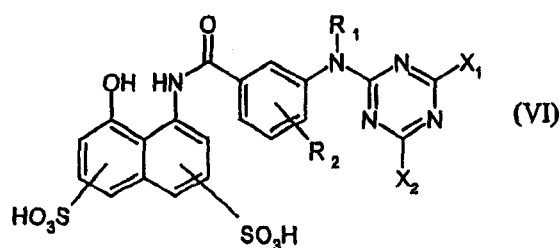
本发明的另一个实施方案为式(I)化合物的制备，所述制备方法的特征在于：第一步，式(II)化合物(其中所有的取代基如上定义)与式(III)化合物反应。该反应产生式(IV)化合物，



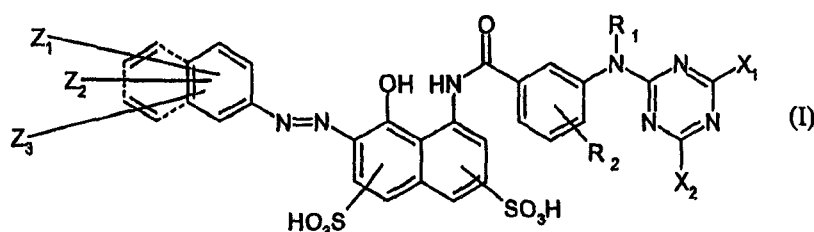
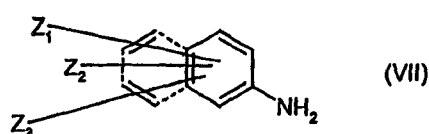
第二步，式(IV)产物与式  $HX_1$  化合物(其中  $X_1$  具有如上所述的化学式)的一部分反应产生式(V)化合物，



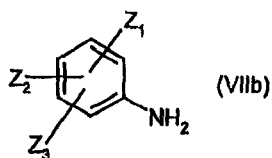
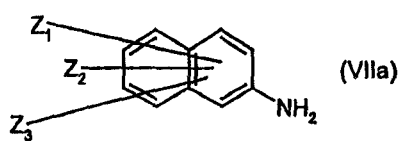
第三步，式(V)化合物与式  $HX_2$  化合物(其中  $X_2$  具有如上所述的化学式)缩合产生式(VI)化合物(其中取代基  $R_1$  和  $R_2$  如上定义)，



最后一步，式(VI)化合物与式(VII)化合物的重氮盐偶联产生式(I)染料(其中所有的取代基如上定义)，



式(VII)化合物的重氮盐是指式(VIIa)化合物或式(VIIb)化合物的重氮盐：



在制备所述化合物的方法中，式(II)原料化合物可采用已知的方法合成，例如 3-硝基-苯甲酰氯与 H-酸缩合，随后还原。

上述反应的第一步的温度范围为 0-40℃，优选为 0-25℃，pH 值为 2-6，优选为 3-5。上述反应的第二步的温度范围为 20-70℃，优选为 30-60℃，pH 值为 3-9，优选为 5-8。上述反应的第三步的温度范围为 40-95℃，优选为 40-85℃，pH 值为 5-10，优选为 6-9。

源于 C<sub>3</sub>-烷基或 C<sub>3</sub>-烯基的任何烷基或任何烯基可为直链或支链的。源于 C<sub>3</sub>-烷氧基的任何烷氧基可为直链或支链的。

可用于形成盐的阳离子具体包括碱金属、碱土金属以及铵阳离子。所述阳离子的实例有碱金属阳离子(例如钾、锂或钠离子)和铵阳离子(例如一甲基铵阳离子、二甲基铵阳离子、三甲基铵阳离子或四甲基铵阳离子或一乙基铵阳离子、二乙基铵阳离子、三乙基铵阳离子或四乙基铵阳离子或一乙醇铵阳离子、二乙醇铵阳离子或三乙醇铵阳离子)。所述阳离子可相同或不同,即所述化合物可为混合盐形式。

本发明的染料可单独使用或用于调整(shading)其他染料或染料混合的色光。本发明的化合物(I)可与其他着色剂混合,以与所需的色调完全一致,因此形成本发明的着色剂。原则上与本发明化合物相容的任何其他着色剂可用于该目的。

另一方面,本发明式(I)化合物本身可作为遮蔽其他着色剂的调整色光组分(shading component)。

本发明的混合物本身可作为调整色光组分与其他相容的染料混合物共混,以得到所需的色调。

除了将所述染料共混成混合物,还可如下所述制备油墨并将这些不同色调的油墨混合,以得到所需的色调。

所述染料还可配制成液体组合物。可将染料溶液通过分离膜(例如乙酸纤维素膜或聚苯并咪唑啉酮膜(PBIL))脱盐和浓缩,得到稳定的液体组合物。

或者可与胺,特别是单链烷醇胺、二链烷醇胺或三链烷醇胺或聚乙氧基化胺混合制备稳定的溶液。所述聚乙氧基化胺通常由环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物与单链烷醇胺、二链烷醇胺或三链烷醇胺或与多元胺的链烷醇衍生物反应制备。

本发明的染料还可单独用于印刷。因此,在某些情况下不需要调整色光染料(shading dyestuff),例如在色调已正确的情况下。



存在于所述混合物中的调整色光着色剂(shading colorant)的量取决于应达到的色调。例如所述染料的调整色光混合物(shaded mixture)可包含:

50-99%重量的至少一种式(I)化合物; 和

1-50%重量的至少一种下述和下列非式(I)化合物的作为调整色光组分的化合物。

优选所述调整色光组分的量占所述干染料混合物总重量的0.001-5%，优选为0.01-1%。

例如所述调整色光着色剂例如可选自 C.I.直接红 1、11、37、62、75、81、87、89、95、227; C.I.酸性红 115、131、144、152、186、245; C.I.颜料红 122、176、184、185 和 269。

在优选的混合物中，式(I)化合物与至少一种选自以下的化合物混合: C.I.(染料索引)酸性红 50、C.I.酸性红 51、C.I.酸性红 52、C.I.酸性红 87、C.I.酸性红 91、C.I.酸性红 92、C.I.酸性红 93、C.I.酸性红 94、C.I.酸性红 95、C.I.酸性红 98 和 C.I.酸性红 289。

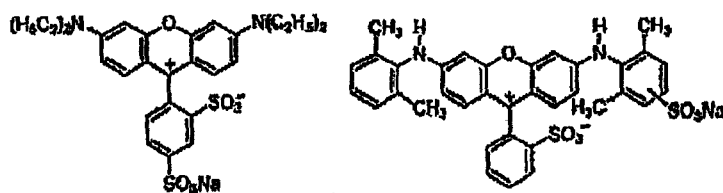
在其他优选(further preferred)的混合物中，式(I)化合物与至少一种选自以下的化合物混合: C.I.酸性红 1、C.I.酸性红 33、C.I.酸性红 35、C.I.酸性红 40、C.I.酸性红 76、C.I.酸性红 106、C.I.酸性红 138、C.I.酸性红 155、C.I.酸性红 160、C.I.酸性红 172、C.I.酸性红 249、C.I.酸性红 264 和 C.I.酸性红 265。

在其他优选的混合物中，式(I)化合物与至少一种选自以下的化合物混合: C.I.酸性红 15、C.I.酸性红 19、C.I.酸性红 29、C.I.酸性红 60、C.I.酸性红 68、C.I.酸性红 154 和 C.I.酸性红 176。

在其他优选(further preferred)的混合物中，式(I)化合物与至少一种选自以下的化合物混合: C.I.酸性红 30、C.I.酸性红 34、I. 酸性红 37、C.I.酸性红 42、C.I.酸性红 54、C.I.酸性红 57、C.I.酸性红 231、C.I.酸性红 266、C.I.酸性红 301 和 C.I.酸性红 337。

特别优选的混合物包含式(I)化合物和分别具有下式结构的 C.I.酸

性红 52 和/或 C.I.酸性红 289。



在本发明的喷墨印刷组合物中可使用染料(I)，而不含任何其他染料。

本发明的另一个实施方案涉及通过喷墨印刷方法印刷记录材料的组合物，所述记录材料优选为纸和似纸底材、织物纤维材料、塑料薄膜和塑料透明片，所述组合物包含：

- 1) 如上定义的式(I)染料；和
- 2) 水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质；

所述喷墨印刷组合物可任选包含其他添加剂。

本发明的另一个实施方案涉及印刷记录材料用喷墨印刷组合物，所述记录材料优选为纸和似纸底材、织物纤维材料、塑料薄膜和塑料透明片，所述组合物包含：

- 1) 如上定义的多染料混合物；和
- 2) 水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质；

所述喷墨印刷组合物可任选包含其他添加剂。

本发明的另一个实施方案涉及上述组合物用于喷墨印刷方法的用途。

通过为至少一个喷嘴并排配置黄色、品红或青色油墨，可得到高品质的彩色复制品。该方法称为多色印刷或三色印刷(当使用三种颜色组分时)。

本发明的染料和组合物可用于所有已知和合适的喷墨印刷机，用于印刷纸或似纸底材、织物纤维材料、塑料薄膜和塑料透明片。

该应用不仅用于单色印刷，还用于多色印刷，特别是三色印刷。

用于喷墨印刷方法的油墨组合物必需具有合适的电导率、无菌储存性、粘度和表面张力以满足喷墨油墨的具体要求。此外，在记录材料上的印刷必需性能和坚牢度好。

如上所述，可用的记录材料优选为纸和似纸底材、织物纤维材料、塑料薄膜和塑料透明片。但是也可使用玻璃和金属。

可用的纸或似纸底材包括所有已知的此类材料。优选其至少一面特别涂有接受油墨组合物材料的纸或似纸底材。所述纸或纸质材料特别描述于 DE 3018342、DE 4446551、EP 164196 和 EP 875393。

可用的织物纤维材料具体为含羟基的纤维材料。优选由纤维素组成或包含纤维素的纤维素纤维材料。其实例有天然纤维材料(例如棉、亚麻或大麻)和再生纤维材料(例如粘胶和 Lyocell)。

可用的塑料薄膜或塑料透明片包括所有已知的此类材料。优选其至少一面特别涂有接受油墨组合物材料的塑料薄膜或塑料透明片。所述塑料薄膜或塑料透明片特别描述于 EP 755332、US 4935307、US 4956230、US 5134198 和 US 5219928。

接受染料或油墨组合物的其他可能和可用的喷墨记录元件包括载体，在载体上具有微孔聚合物颗粒、多孔聚合物颗粒、微孔无机颗粒或多孔无机颗粒的图象接受层。通过(聚合物)粘合剂将各颗粒聚集在一起。

用于所述油墨的式(I)染料应优选为低盐染料，即总的盐含量小于所述染料重量的 0.5%。具有较高盐含量的染料(由于制备方法和/或随后加入增量剂)必需脱盐，例如采用膜分离法，例如超滤、反渗透或渗析。

优选所述油墨包含总量占所述油墨总重量的 0.5-35%，优选为 1-35%，更优选为 2-30%，最优选为 2.5-20%的染料。

所述油墨包含 99.5-65%重量，优选为 99-65%重量，更优选为 98-70%重量，最优选为 97.5-80%重量的上述介质 2)，所述介质 2)包

括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物。

当所述介质 2)为包括水和有机溶剂或无水有机溶剂的混合物时,优选包含至少一种式(I)化合物的染料混合物完全溶解于该介质中。

20℃下,包含至少一种式(I)化合物的染料混合物在该介质 2)中的溶解度优选不低于 2.5%重量。

当本发明的油墨组合物用于印刷纸或似纸底材时,优选将所述油墨与以下组合物一起使用。

当所述介质为水和有机溶剂的混合物时,水与有机溶剂的重量比率优选为 99:1-1:99,更优选为 99:1-50:50,特别优选为 95:5-80:20。

优选与水一起包含在所述混合物中的有机溶剂为水溶性溶剂或多种水溶性溶剂的混合物。优选的水溶性溶剂为 C<sub>1-6</sub> 醇,优选为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、环戊醇和环己醇;直链酰胺,优选为二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺;酮和酮醇,优选为丙酮、甲基乙基酮、环己酮和双丙酮醇;水混溶性醚,优选为四氢呋喃和二噁烷;二醇,优选为具有 2-12 个碳原子的二醇,例如 1,5-戊二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇和硫二甘醇以及低聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇,优选为二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇;三醇,优选为甘油和 1,2,6-己三醇;二醇的单 C<sub>1-4</sub> 烷基醚,优选为具有 2-12 个碳原子的二醇的单 C<sub>1-4</sub> 烷基醚,特别优选为 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、二甘醇单正丁基醚、乙二醇单烯丙基醚和聚氧乙烯烷基醚(例如 KAO Corp.的 Emulgen 66 (Emulgen 为 Kao Corp.的商标));链烷醇胺,优选为 2-二乙胺-1-乙醇、3-二甲胺-1-丙醇、3-二乙胺-1-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇、2-(2-二乙氨基乙氧基)乙醇、单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺、单甘醇胺和多甘醇胺,如 DE 2061760A 所述,单甘醇胺和多甘醇胺

可得自氨、烷基胺或羟基烷基胺(例如甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺)与烯化氧(例如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷或 2,3-环氧丁烷)以合适的比率反应,优选为二甘醇胺、三甘醇胺、双-二甘醇胺、聚氧乙烯-(6)-三乙醇胺、聚氧乙烯-(9)-三乙醇胺、邻-(2-氨基乙基)-聚乙二醇 750、邻,邻'-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 500、800、1900、2000、邻,邻'-双-(3-氨基丙基)-聚乙二醇 1500;环状酰胺,优选为 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-(2-羟基)乙基-2-吡咯烷酮、己内酰胺和 1,3-二甲基咪唑烷酮;环状酯,优选为己内酯;亚砷,优选为二甲亚砷和环丁砷。

在优选的组合中,所述介质 2)包括水和至少两种或多于两种,更优选为 2-8 种水溶性有机溶剂。

特别优选的水溶性溶剂为环状酰胺,具体为 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮和 N-(2-羟基)乙基-2-吡咯烷酮;C<sub>1-6</sub>醇,优选为正丙醇、环己醇;二醇,优选为 1,5-戊二醇、乙二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇和 1,2-丙二醇;三醇,优选为甘油;二醇的单 C<sub>1-4</sub>烷基醚和二醇的 C<sub>1-4</sub>烷基醚,更优选为具有 2-12 个碳原子的二醇的单 C<sub>1-4</sub>烷基醚,特别优选为 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇、二甘醇单正丁基醚(例如 KAO Corp.的 Emulgen 66 (Emulgen 为 Kao Corp.的商标))、2-二乙胺-1-乙醇、3-二甲胺-1-丙醇、3-二乙胺-1-丙醇、2-(2-二乙氨基乙氧基)-乙醇、三乙醇胺、二甘醇胺、多甘醇胺,优选为聚氧乙烯-(6)-三乙醇胺、聚氧乙烯-(9)-三乙醇胺、邻-(2-氨基乙基)-聚乙二醇 750、邻,邻'-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 500 和邻,邻'-双-(3-氨基丙基)-聚乙二醇 1500。

优选的介质 2)包括:

(a) 75-95 重量份的水; 和

(b) 25-5 份的一种或多种水溶性有机溶剂。

其中份为重量份,(a)和(b)的所有份加起来等于 100。

包含水和一种或多种有机溶剂的其他可用的油墨组合物的实例

见专利说明书 US 4963189、US 4703113、US 4626284 和 EP 425150A。

当所述介质 2)包括无水(即小于 1%重量的水)有机溶剂时,该溶剂的沸点为 30-200℃,更优选为 40-150℃,特别优选为 50-125℃。

所述有机溶剂可为水不溶性、水溶性或这些溶剂的混合物。

优选的水溶性有机溶剂为所有上述水溶性有机溶剂及其混合物。

优选的水不溶性有机溶剂特别包括脂族烃;酯,优选为乙酸乙酯;氯代烃,优选为二氯甲烷;和醚,优选为乙醚;及其混合物。

当所述液体介质 2)包括水不溶性有机溶剂时,优选加入极性溶剂,以增加染料在所述液体介质中的溶解度。

这种极性溶剂的实例有 C<sub>1-4</sub>-醇,优选为乙醇或丙醇;酮,优选为甲基乙基酮。

所述无水有机溶剂可由单一的溶剂或两种或多于两种不同溶剂的混合物组成。

当为不同溶剂的混合物时,优选包括 2-5 种不同的无水溶剂的混合物。这样使得介质 2)可很好地控制干燥性能和所述油墨组合物在储存时的稳定性。

当需要快速干燥,特别是当用于在疏水和不吸收的底材(例如塑料、金属和玻璃)上印刷时,特别感兴趣的是包含无水有机溶剂或其混合物的油墨组合物。

优选低熔点介质的熔点为 60-125℃。可用的低熔点固体包括长链脂肪酸或醇(优选那些具有 C<sub>18-24</sub>-碳链的脂肪酸或醇)和磺酰胺。

本发明的油墨组合物还可包含通常用于喷墨油墨的辅助的其他组分,例如粘度改进剂、表面张力改进剂、抗微生物剂、缓蚀剂、流平剂、干燥剂、润湿剂、油墨渗透添加剂、光稳定剂、紫外吸收剂、荧光增白剂、凝固减缓剂(coagulation reducer)、离子表面活性剂或非离子表面活性剂、导电盐和 pH 缓冲剂。

优选这些辅助剂的用量为 0-5%重量。

为了防止本发明的油墨组合物沉淀，使用的染料必需经纯化净化。可采用通常已知的纯化方法进行纯化。

当印刷织物纤维材料时，可用的添加剂和溶剂包括水溶性非离子纤维素醚或藻酸盐。

优选的材料为纸。所述纸可为普通的或经过处理的。

优选油墨组合物的粘度为 1-40mPa·s，特别是 5-40mPa·s，优选为 10-40mPa·s。特别优选油墨组合物的粘度为 10-35mPa·s。

优选油墨组合物的表面张力为 15-73mN/m，特别是 20-65mN/m，特别优选为 30-50mN/m。

优选油墨组合物的电导率为 0.1-100mS/cm，特别是 0.5-70mS/cm，特别优选为 1.0-60mS/cm。

所述油墨还可包含缓冲物质，例如硼砂、硼酸盐或柠檬酸盐。其实例有硼酸钠、四硼酸钠和柠檬酸钠。

缓冲剂的具体用量占所述油墨总重量的 0.1-3%，优选为 0.1-1%，使 pH 值为 5-9，特别为 6-8。在使用藻酸类油墨的情况下，优选柠檬酸盐缓冲剂。

所述油墨还可包含常规的添加剂，例如抑泡剂或特别是霉菌和/或细菌生长抑制剂。这些添加剂的用量通常占所述油墨总重量的 0.01-1%。

所述印刷油墨以及所述染料混合物包含至少一种式(I)化合物。

用本发明方法得到的印刷总的坚牢度好、耐臭氧性非常好、耐光性非常好并且轮廓清晰、色强度高。所述油墨使得印刷的光学剪密度高。使用本发明的染料得到特别好的亮度和好的耐臭氧性和耐光性。

使用的印刷油墨的显著特征为稳定性好和粘度性能好。本发明的记录流体(recording fluid)的粘度和表面张力值在适于喷墨法的范围内。即使在印刷过程中发生高剪切力的情况下粘度仍保持不变。

本发明的记录流体在储存时不易形成导致模糊印刷或喷嘴堵塞

的沉淀。

本发明的另一方面为所述印刷油墨在三色印刷中的用途。三色印刷广泛用于所有的记录材料。该印刷形式通常采用黄、红和蓝色油墨组合物。此外，本发明的品红染料混合物可作为油墨与黑、黄和/或青色记录流体组合使用。

本发明还提供了使用本发明的组合物印刷的记录材料。

本发明的化合物可用于染色可阳离子染色的材料，例如丙烯腈的均聚物或共聚物、酸改性聚酯或聚酰胺；羊毛；皮革，包括低亲和力植物鞣过的皮革；棉；韧皮纤维，例如大麻、亚麻、剑麻、黄麻、椰纤维和稻草；再生纤维素纤维，包含玻璃纤维的玻璃或玻璃产品；以及包含纤维素(例如纸和棉)的底材。采用已知的方法，本发明的化合物还可用于印刷包含任一种上述材料的纤维、丝和织物。可用包含一种或多种本发明化合物的合适的印浆浸渍待印刷的材料实现印刷。使用的印浆的类型取决于待印刷的材料。选择合适的市售的印浆或制备合适的印浆对本领域技术人员来说是常规的事情。或者，如上所述，采用上述常规的方法，本发明的化合物可用于制备适于例如喷墨印刷的油墨。

此外，所述染料用于染色或印刷纸，例如施胶或未施胶的、不含木材或含木材的纸或纸基产品例如卡纸板。可采用常规的浸渍或表面着色法对原料进行连续染色、在施胶印刷机中染色。采用已知的方法对纸染色和印刷。

所述染色和印刷，特别是在纸上的染色和印刷具有好的坚牢度性能。

用本发明化合物在纸上染色或印刷清晰、光亮且耐光性好。长时间暴露于光中，染料的色调逐渐褪色。所述染料耐湿性能非常好，耐水、奶、果汁、加糖矿泉水、滋补水(tonic water)、肥皂、氯化钠溶液、尿等。此外，所述染料耐醇性能好。与已知的染料相比，耐湿性能改进了，而其他性能类似。所述染料不易双面印刷(two-



sidedness)。重要的是耐臭氧性极好。

用本发明化合物染色或印刷的纸可氧化漂白或还原漂白，该特性对重复利用废纸和旧的纸产品是非常重要的。

本发明的化合物还可用于染色包含木质浆粕的纸，染色后也得到好的坚牢度性能。此外，采用已知方法，本发明化合物可用于制备铜版纸。为了得到一面涂覆的纸，优选涂覆时使用合适的填料，例如高岭土。

此外，本发明的染料混合物在电子照相调色剂和显影剂中用作着色剂，例如单组分和双组分粉末调色剂、磁性调色剂、液体调色剂、聚合调色剂和其他专用调色剂。

典型的调色剂粘合剂为加成聚合、加聚和缩聚树脂，例如单独使用或组合使用苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯酸酯、聚酯、酚醛树脂和环氧树脂、聚砜、聚氨酯以及聚乙烯和聚丙烯，还可存在或随后加入或加至其他组分，例如电荷控制剂、蜡或流动剂。本发明的染料混合物还可作为粉末和粉末涂料材料(特别是摩擦起电或静电喷雾粉末涂料材料)的着色剂，用于涂覆例如由金属、木材、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、织物材料、纸或橡胶制备的制品的表面。使用的粉末涂料树脂通常为环氧树脂、含羧基和含羟基的聚酯树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸类树脂以及常规的固化剂。还可使用多种树脂的组合。例如环氧树脂经常与含羧基和含羟基的聚酯树脂组合使用。

本发明的染料混合物还可用作滤色片、添加剂和减色发生(substrative color generation)的着色剂(P. Gregory 的“Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants(应用化学论题：有机着色剂的高端技术应用)”，Plenum 出版社，New York, 1991, 第 15-25 页)，还可在电子报纸用电子油墨中作为着色剂。

以下的实施例用于说明本发明。除非另外说明，否则温度单位为摄氏度，份和百分比为重量份和重量百分比。

### 油墨组合物实施例

本发明的一种优选的油墨组合物包含:

0.5-35 份式(I)化合物;

66-99.5 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明的一种更优选的油墨组合物包含:

1-20 份式(I)化合物;

80-99 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明的一种特别优选的油墨组合物包含:

1-5 份式(I)化合物;

95-99 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明的一种更优选的(further preferred)油墨组合物包含:

0.5-35 份包含至少一种式(I)化合物和至少 C.I.酸性红 52 或 C.I.酸性红 289 的染料混合物; 和

66-99.5 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明的一种特别优选的油墨组合物包含:

1-20 份包含至少一种式(I)化合物和至少 C.I.酸性红 52 或 C.I.酸性红 289 的染料混合物; 和

80-99 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明的一种其他优选的油墨组合物包含:

1-5 份包含至少一种式(I)化合物和至少 C.I.酸性红 52 或 C.I.酸性红 289 的染料混合物; 和

95-99 份水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和任选的

0-5 份一种或多种添加剂。

本发明上述组合物的所有份的总数等于 100 份。

优选如下制备上述组合物, 将介质加热至 30-40℃, 随后加入式(I)化合物的染料或包含至少一种式(I)化合物和至少 C.I.酸性红 52 或 C.I.酸性红 289 的染料混合物。随后将该组合物冷却至室温。

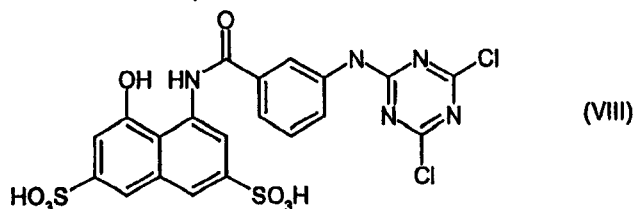
优选该油墨组合物用于印刷纸或似纸底材。

以下的实施例用于进一步说明本发明, 不是要限制这些实施例所保护的范。在各实施例中, 除非另外说明, 否则所有的份和所有的百分比为重量份和重量百分比, 温度单位为摄氏度。

### 实施例 1

#### a)1-(3'-氨基苯甲酰基氨基)-8-羟基萘-3,6-二磺酸与氰尿酸氯缩合

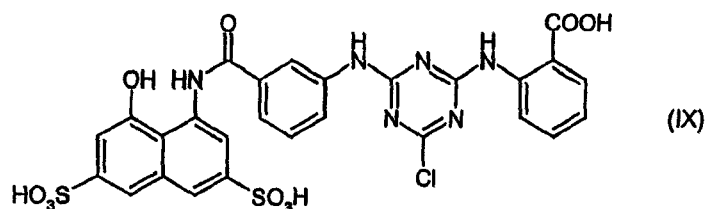
将 220g 1-(3'-氨基苯甲酰基氨基)-8-羟基萘-3,6-二磺酸与氢氧化钠一起溶解于水中。将该溶液加至 99.2g 氰尿酸氯-冰/水混合物的悬浮液中, 加入氢氧化钠将 pH 值保持为 3。反应结束后得到式(VIII)化合物。



#### b)化合物 VIII 与邻氨基苯甲酸缩合

将 68.6g 邻氨基苯甲酸与氢氧化钠一起溶解于水中，随后加至化合物(VIII)的溶液中。将温度升至 45-47℃，pH 值保持为 7。

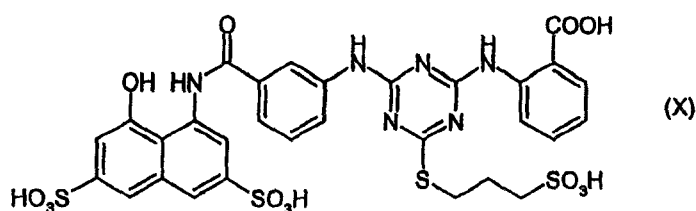
反应结束后得到式(IX)化合物。该化合物用氯化钠沉淀分离。



### c) 化合物 IX 与 3-巯基-1-丙磺酸缩合

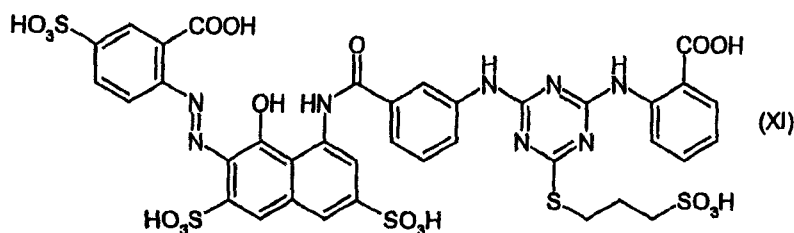
将 562.5g 化合物(IX)滤饼溶解于水中，随后加入 86.5g 3-巯基-1-丙磺酸。将温度升至 60℃，pH 值保持为 7.5-8.0。

5 小时后，式(X)化合物盐析并滤出。



### d) 重氮化并与 2-氨基-1-羧基苯-5-磺酸偶联

于 0-5℃下，将 100g 2-氨基-1-羧基苯-5-磺酸的水溶液重氮化，随后加至 600g 化合物(X)滤饼的水溶液中，加入氢氧化钠将 pH 值保持为 7。偶联反应结束后式(XI)染料盐析并滤出。



将滤饼用盐水洗涤，随后溶解于水中。于 25-50℃、10-30 巴压

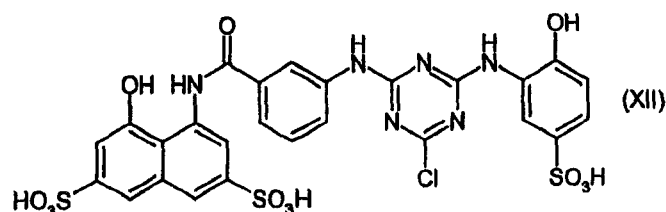
力下通过膜过滤将该溶液脱盐。浓缩干燥后,得到  $\lambda_{\max}$  为 545.3nm(于室温下,在 2%重量的乙酸钠水溶液中测定)的暗红色粉末。

## 实施例 2

### a) 化合物 VIII 与 2-氨基-1-羟基苯-4-磺酸缩合

将 95g 2-氨基-1-羟基苯-4-磺酸与氢氧化钠一起溶解于水中,随后加至实施例 1 制备的化合物(VIII)的溶液中。将温度升至 30-35℃, pH 值保持为 5。

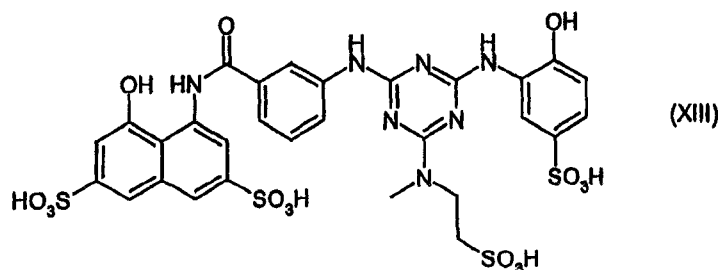
反应结束后得到式(XII)化合物。



### b) 化合物(XII)与 N-甲基-牛磺酸缩合

将 600g 化合物 XII 滤饼溶解于水中,随后加入 70g N-甲基-牛磺酸。将温度升至 40-50℃, pH 值保持为 8-8.5。

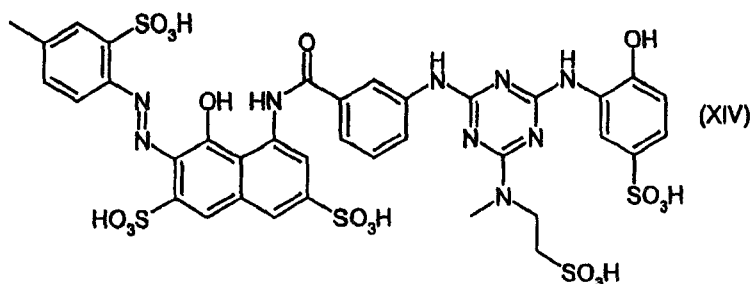
得到式(XIII)化合物。



### c) 重氮化并与 4-氨基-1-甲基苯-3-磺酸偶联

于 0-5℃下,将 88g 4-氨基-1-甲基苯-3-磺酸的水溶液重氮化,随后加至 580g 化合物(XIII)滤饼的水溶液中,加入氢氧化钠将 pH 值保持为 6-7。偶联反应结束后式(XIV)染料盐析并滤出。随后膜过滤(温度为 25-50℃,压力为 10-30 巴),干燥,得到暗红色粉末。得到  $\lambda_{\max}$

为 545.7nm(于室温下, 在 2‰重量的乙酸钠水溶液中测定)的式(XIV)染料。

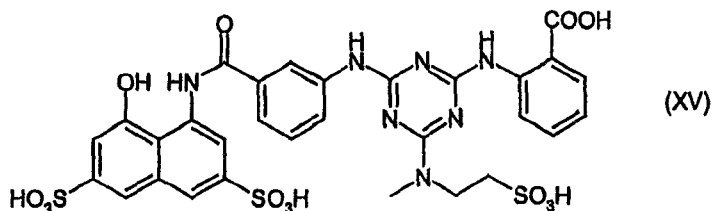


### 实施例 3

#### a) N-甲基-牛磺酸与化合物 IX 缩合

将 138g 由式(IX)化合物组成的湿滤饼加至 500ml 水中。加入 17.1g N-甲基-牛磺酸, 将温度升至 60-65℃, pH 值保持为 8-8.5。

2 小时后, 得到式(XV)化合物。将该产物盐析并滤出。



#### b) 重氮化并使 2-萘基胺-1,5-二磺酸与化合物(XV)偶联

于 0-5℃下, 将 37g 2-萘基胺-1,5-二磺酸的水溶液重氮化, 随后加至 250g 化合物(XV)滤饼的水溶液中, 加入氢氧化钠将 pH 值保持为 7-8.5。偶联反应结束后式(XVI)染料盐析并滤出。随后膜过滤(温度为 25-50℃, 压力为 10-30 巴), 干燥, 得到暗红色粉末。得到  $\lambda_{\max}$  为 545.5nm(于室温下, 在 2‰重量的乙酸钠水溶液中测定)的式(XVI)染料。

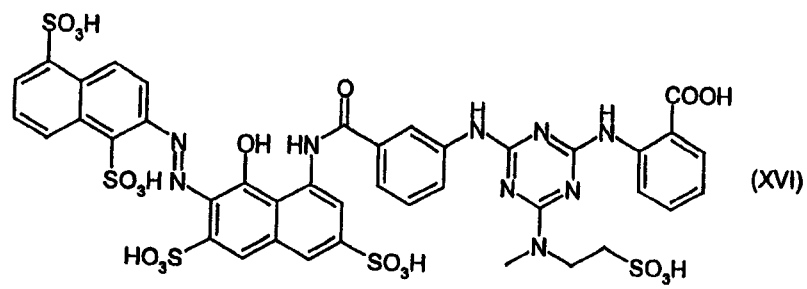
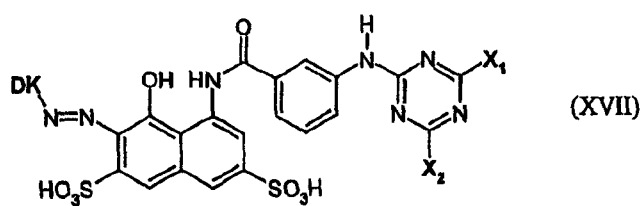


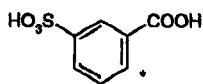
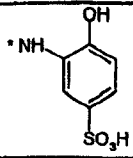
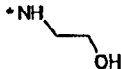
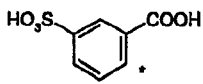
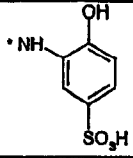
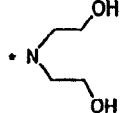
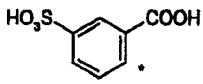
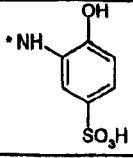
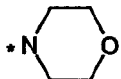
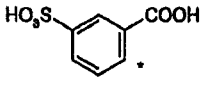
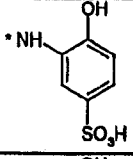
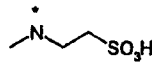
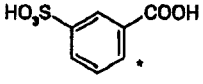
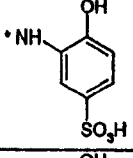
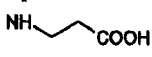
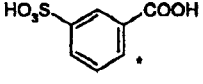
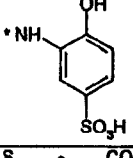
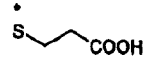
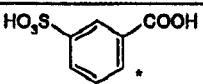
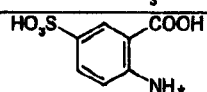
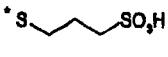
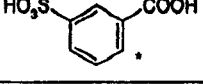
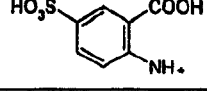
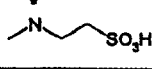
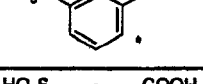
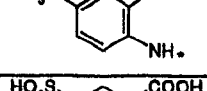
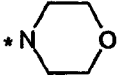
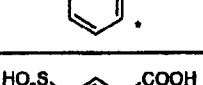
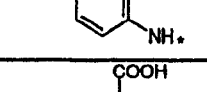
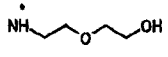
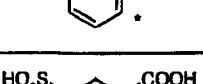
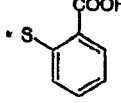
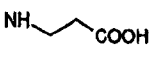
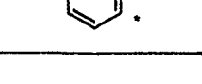
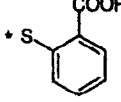
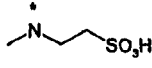
表 1 实施例 4-106

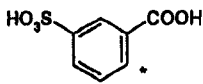
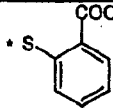
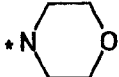
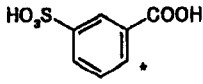
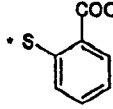
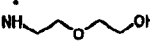
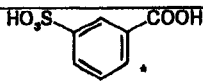
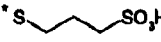
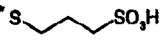
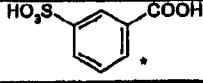
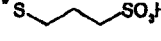
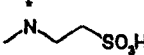
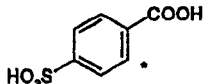
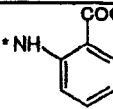
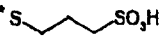
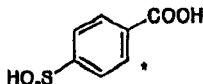
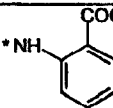
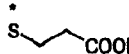
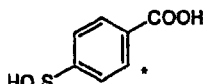
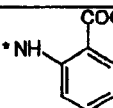
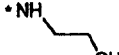
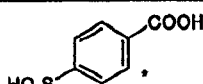
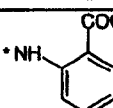
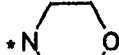
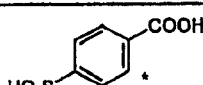
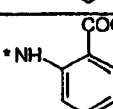
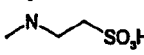
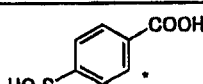
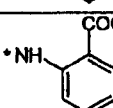
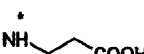
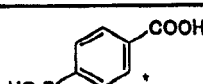
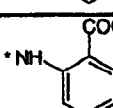
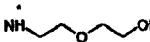
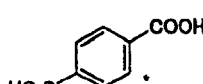
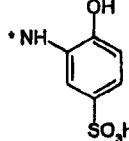
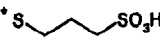
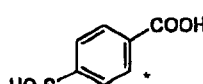
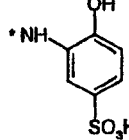
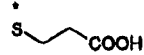
类似于实施例 1, 得到式(XVII)的以下化合物。

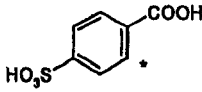
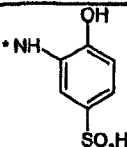
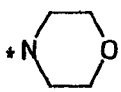
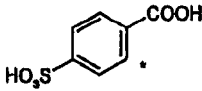
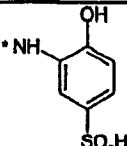
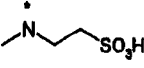
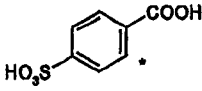
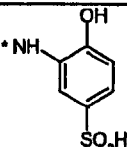
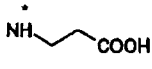
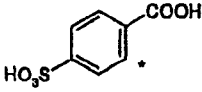
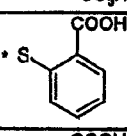
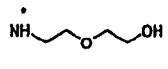
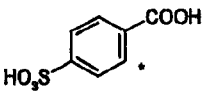
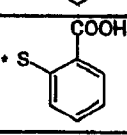
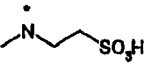
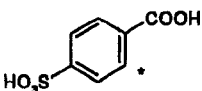
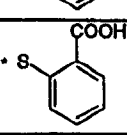
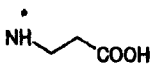
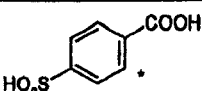
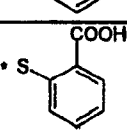
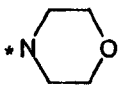
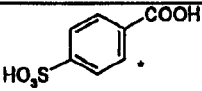
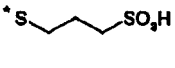
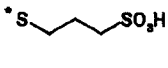
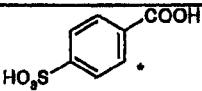
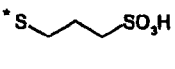
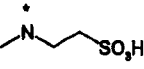
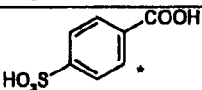
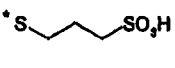
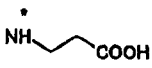
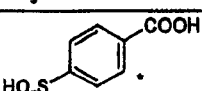
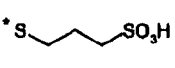
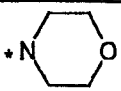
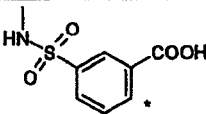
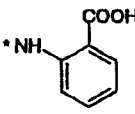
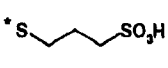
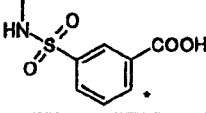
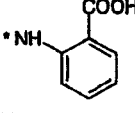
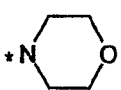


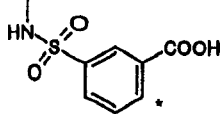
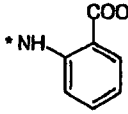
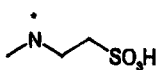
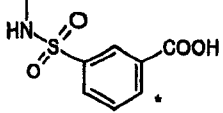
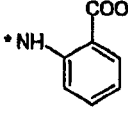
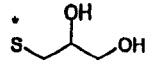
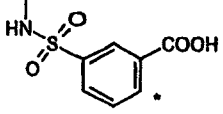
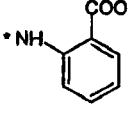
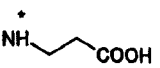
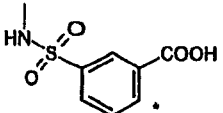
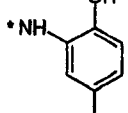
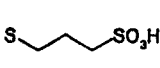
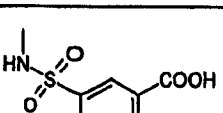
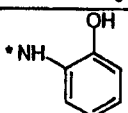
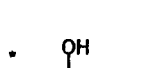
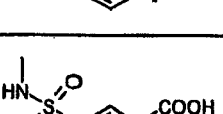
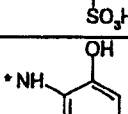
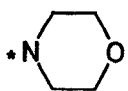
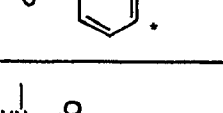
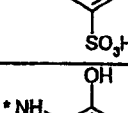

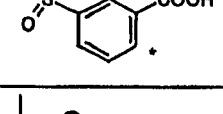
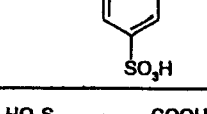

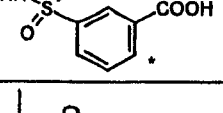
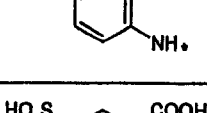

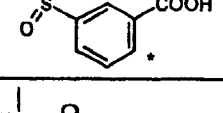
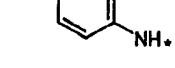
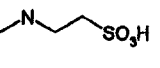
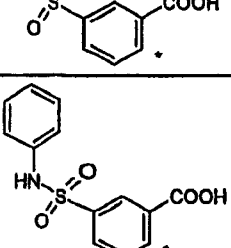
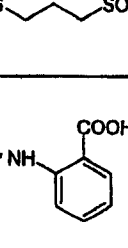
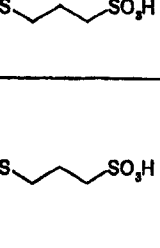
实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
4				545,2
5				545,9
6				546,1
7				546,4
8				545,2
9				545,8
10				546,8
11				545,8
12				546,1
13				545,4
14				545,5



实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
15				545,4
16				545,7
17				546,2
18				546,2
19				546,3
20				546,3
21				545,7
22				545,8
23				546,8
24				544,9
25				543,6
26				543,0

实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
27				542,9
28				543,2
29				545,7
30				545,5
31				546,0
32				545,8
33				546,7
34				545,5
35				546,3
36				546,5
37				545,8
38				546,6
39				546,4

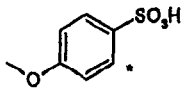
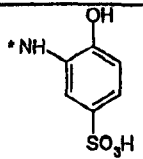
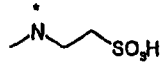
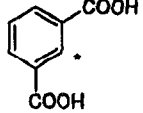
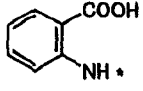
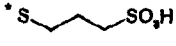
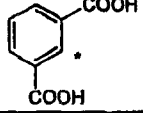
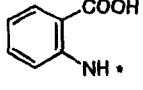
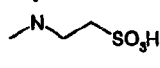
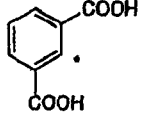
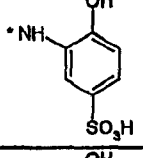

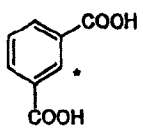
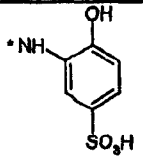
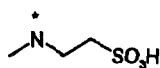
实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{max}$
40				546,5
41				545,9
42				546,4
43				545,4
44				545,0
45				545,7
46				545,2
47				546,3
48				545,0
49				545,6
50				545,6
51				530,0
52				513,4

实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
53				518,4
54				515,1
55				518,3
56				520,3
57				519,5
58				518,8
59				519,3
60				520,2
61				520,3
62				520,3
63				526,8

实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{max}$
64				527,3
65				528,1
66				527,6
67				528,0
68				517,8
69				545,6
70				545,8
71				546,0
72				546,1
73				545,8
74				545,7
75				545,9

实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
76				546,3
77				546,6
78				546,0
79				545,8
80				537,8
81				538,0
82				538,2
83				537,9
84				536,4
85				537,6
86				536,4
87				536,5

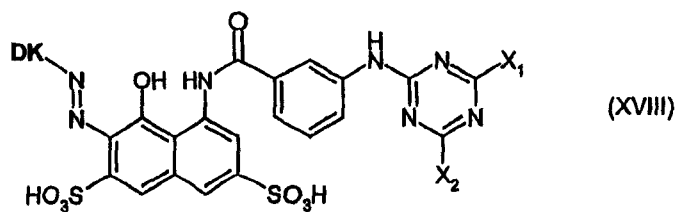
实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
88				538,0
89				538,3
90				546,0
91				546,7
92				546,3
93				546,7
94				546,5
95				545,9
96				558,9
97				559,0
98				556,2
99				562,1
100				560,1
101				559,0

实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$
102				559,4
103				547,3
104				547,4
105				547,7
106				547,0

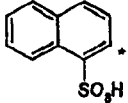
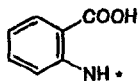

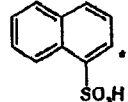
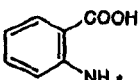
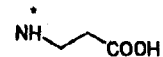
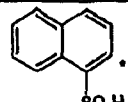
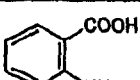
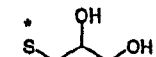
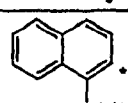
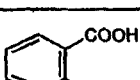
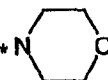
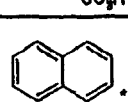
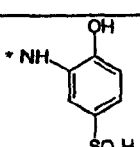
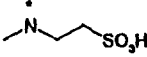
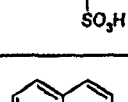
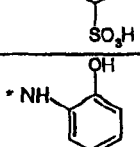

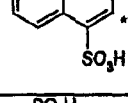
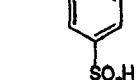
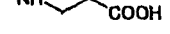
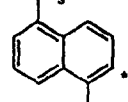
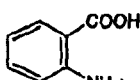
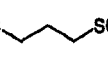
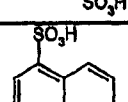
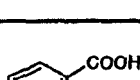
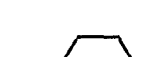
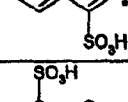
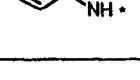

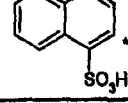
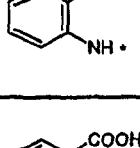

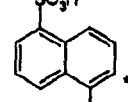
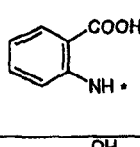
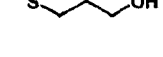
\* $\lambda_{\max}$  于室温下，在 2‰ 重量的乙酸钠水溶液中测定值。

表 2 实施例 107-118

类似于实施例 3，得到式(XVIII)的以下化合物。





实施例	DK	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$ [nm]
107				550,8
108				549,8
109				551,1
110				550,5
111				553,2
112				550,8
113				546,6
114				545,8
115				545,1
116				546,8
117				545,5
118				544,3

\* $\lambda_{\max}$  于室温下, 在 2%重量的乙酸钠水溶液中测定值。

### 染料混合物

以下的染料混合物用于配制印刷上述记录材料用组合物。所述组合物包含:

- 1) 如上定义的染料或染料混合物; 和
- 2) 水或包括水和有机溶剂、无水有机溶剂或低熔点固体的混合物的介质; 和
- 3) 任选的其他添加剂。

#### 实施例 19(染料混合物 1)

90%重量的实施例 1 的染料

10%重量的 C.I.酸性红 52

该混合物用于配制包含以下物质的组合物:

2.5%重量的实施例 119 的染料混合物(染料混合物 1);

15%重量的 N-甲基-吡咯烷酮;

82.5%重量的水。

该混合物还用于配制包含以下物质的组合物:

2.5%重量的实施例 119 的染料混合物(染料混合物 1);

20%重量的 1,2-丙二醇;

77.5%重量的水。

#### 表 3 实施例 120-123

化合物 1 为式(I)化合物或其混合物。

化合物 2 为根据染料索引命名的染料。

实施例	化合物 1	化合物 1 的%重量	化合物 2	化合物 2 的%重量
120	实施例 1	80	C.I.酸性红 52	20
121	实施例 1	70	C.I.酸性红 289	30
122	实施例 2	80	C.I.酸性红 52	20
123	实施例 2	70	C.I.酸性红 289	30

所有的实施例(1-118)以及式(I)化合物及其混合物适合作为化合物 1。

说明书中所列的所有的 C.I.酸性红和 C.I.直接红化合物及其混合物适合作为化合物 2。

### 应用实施例

#### 应用实施例 A

将由 2.5 份实施例 1 的染料和 97.5 份水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo Paper S041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha. 的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样, 可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

#### 应用实施例 B

将由 2.5 份实施例 2 的染料和 97.5 份水、丙二醇与异丙醇的混合物(其中水、丙二醇与异丙醇的比率为 90:5:5)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo Paper S041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha.

的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样,可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好。

### 应用实施例 C

将由 2.5 份实施例 3 的染料和 97.5 份水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中,在 A4 Epson Premium Glossy Photo Paper S041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha 的注册商标)。这样得到的品红印刷坚牢度好,特别是耐臭氧性和耐光性好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样,可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好且颜色亮丽。

### 应用实施例 D

将由 2.5 份实施例 14 的染料和 97.5 份水、丙二醇与异丙醇的混合物(其中水、丙二醇与异丙醇的比率为 90:5:5)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中,在 A4 Epson Premium Glossy Photo Paper S041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha 的注册商标)。这样得到的品红印刷坚牢度好,特别是耐臭氧性和耐光性好且颜色亮丽。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样,可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好且颜色亮丽。

### 应用实施例 E

将由 2.5 份实施例 42 的染料和 97.5 份水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo PaperS041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha 的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样, 可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好。

### 应用实施例 F

将由 2.5 份实施例 94 的染料和 97.5 份水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo PaperS041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha 的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样, 可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好。

### 应用实施例 G

将由 2.5 份实施例 119 的混合物(染料混合物 1)在 97.5 份水与 N-甲基吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)中组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo PaperS041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha 的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样, 可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好。

### 应用实施例 H

将由 2.5 份实施例 120 的混合物(染料混合物 2)在 97.5 份水与 2-吡咯烷酮的混合物(其中水与 N-甲基吡咯烷酮的比率为 85:15)组成的油墨引入 HP 880C DeskJet Printer 中, 在 A4 Epson Premium Glossy Photo PaperS041287 上印刷(HP 和 DeskJet 为 Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA 的注册商标; Epson 为 Seiko Epson Kabushiki Kaisha.的注册商标)。这样得到的品红印刷耐臭氧性和耐光性非常好。

对于本申请的所有实施例可以类似的方法使用该应用实施例。同样, 可使用各种染料的混合物。这样得到的印刷坚牢度好。