

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2013年5月30日 (30.05.2013)



(10) 国际公布号  
WO 2013/075286 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C07D 401/14 (2006.01) C09B 11/02 (2006.01)  
C09B 5/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/082623
- (22) 国际申请日: 2011年11月22日 (22.11.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。大连福思达专用化学有限公司 (SPECIAL CHEMICALS CO., LTD. DALIAN FIRSTAR) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市普湾新区松木岛化工园区, Liaoning 116000 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 彭孝军 (PENG, Xiaojun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。吴金河 (WU, Jinhe) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。樊江莉 (FAN, Jiangli) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。孟凡明 (MENG, Fanming) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。宋锋玲 (SONG, Fengling) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。孙世国 (SUN, Shiguo) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。张蓉 (ZHANG, Rong)

[CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。王静月 (WANG, Jingyue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。龙志 (LONG, Zhi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。王力成 (WANG, Licheng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 大连东方专利代理有限责任公司 (DALIAN EAST PATENT AGENT LTD.); 中国辽宁省大连市西岗区黄河路263号608室, Liaoning 116011 (CN)。

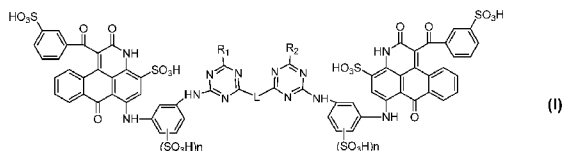
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

[见续页]

(54) Title: BINUCLEAR ANTHRACENE PYRIDINE SULPHONIC ACID COMPOUND OR SALT THEREOF AND PREPARATION PROCESS AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐、其制备方法及应用



(57) Abstract: Disclosed is a binuclear anthracene pyridine sulphonic acid compound of general formula I or a salt thereof. Magenta ink compositions prepared from the compound and the salt thereof appear fresh, have a bright tone on ink-jet recording paper, excellent water solubility, and good filterability for the membrane filter during the production of ink compositions. Furthermore, the ink composition using the compound of the present invention does not have any precipitated crystals, physical changes, or colour change after a long storage period, and has good stability when stored. Printouts using the magenta ink composition of the present invention have no special requirements as regards recording materials, can faithfully reproduce and present the tone of a coloured image of photographic tone, and have good fastness, such as resistance to light, ozone, and damp, and the image can be kept stable for a long time.

(57) 摘要: 一类具有通式 I 的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐。该化合物及其盐所制备的品红墨水组合物, 在喷墨记录纸上呈现鲜明性、明度极高的色调, 水溶性优异, 在墨水组合物的制造过程中, 对滤膜器的过滤性良好。而且, 使用该化合物的本发明的墨水组合物于长期保存后并无析出结晶、物理性变化、颜色变化等, 且储藏稳定性良好。使用本发明的品红墨水组合物的打印物, 不选择被记录材料, 可将相片色调的彩色图像色调忠实地还原呈现, 其耐光性、耐臭氧性、耐湿性等的坚牢性良好, 图像的长期保存稳定。



WO 2013/075286 A1

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, **本国际公布:**  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。  
TG)。

**根据细则 4.17 的声明:**

- 发明人资格(细则 4.17(iv))

## 说 明 书

## 双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐、其制备方法及应用

## 技术领域

本发明涉及一类双核蒽吡啶酮磺酸化合物的结构、这类双核蒽吡啶酮磺酸化合物的合成方法、含有该类双核蒽吡啶酮磺酸化合物的品红墨水用于喷墨打印。

## 背景技术

喷墨打印方法是典型的彩色记录方法之一。由于喷头不与被记录材料相接触，因此不发出声音而安静，还有易小型化、高速化、彩色化的特长，因此近年来迅速发展。

现有技术中，用于喷墨打印的墨水通常通过将水溶性染料溶解于水性介质中，并添加可防止笔尖及喷墨喷嘴墨水阻塞的水溶性有机溶剂来制得。这些墨水，要求具有高密度的打印图像、笔尖或喷嘴不产生阻塞、被记录材料上的干燥性良好、渗透少、保存稳定性优异等性能；另外，所形成的图像须有耐水性、耐光性、耐湿性等坚固度。

随着喷墨打印技术的应用从小型打印机扩展至产业用的大型打印机，对墨水的耐水性、耐湿性、耐光性及耐气体性等有更高的标准。对耐水性而言：通常基质表面有吸附多孔质氧化硅、阳离子聚合物、氧化铝溶胶或特殊陶瓷，染料与这些有机或无机的微粒及 PVA 树脂等共同涂覆在纸表面，因而可大幅度地得到改善。对耐湿性而言：当打印影像保存在高湿度的环境下时，对被记录材料中染料的渗透现象具有坚固性，若有染料的渗透，特别是在照片调色要求高的情况下，会明显地降低图像品质。对耐光性而言：黄、品红、青、黑色的 4 原色中品红色耐光性最弱，对此的改善便成为重要课题。

另一方面，近年来数码照相机广泛普及，在家庭中打印照片的机会增多，在保存所得的打印物时，因市内空气中的氧化性气体而导致图像的变色也成为问题之一。氧化性气体是在记录纸上或在记录纸中与染料反应，使打印的图像变色、退色。特别是臭氧气体，是促进喷墨打印图像氧化退色的主要物质，因此，耐臭氧气体性的改善亦与耐光性的改善成为同样重要的课题。

喷墨墨水中所使用的品红用染料的分子骨架，代表者是使用氧杂蒽型罗丹明染料和由 H 酸偶合而得的偶氮型染料。然而，罗丹明染料虽然色调及鲜艳性非常优异，但耐光性却极差。而对于 H-酸类偶氮染料，虽然颜色和耐水性较好，但耐光性、耐臭氧性以及鲜艳度不足，特别是与以铜酞菁为代表的青色染料及偶氮型黄色染料相比，耐光性依然不足。

近年来的研究表明，具有蒽吡啶酮分子骨架的化合物是制备鲜艳、耐光性能优异

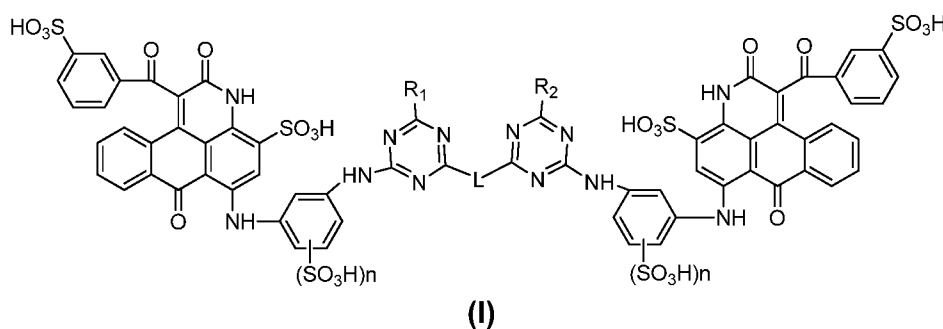
的品红染料的优良原料，具有鲜艳、耐光、耐臭氧等优点。代表性的包括如 CN101370882A，CN101298526A，CN101547976A 等所公开的现有技术。

但现有技术中所公开的这些染料中，尚未发现可全部满足色调、鲜明性、耐光性、耐水性、耐臭氧性以及溶液稳定性的染料。再一方面，染料在墨水中的长期稳定性与染料的溶解度，特别是染料在水中的溶解度有关，而现有技术中的染料的溶解度均不够理想，因此，也急需寻找溶解度更好的染料化合物。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种品红用染料化合物，该类染料应当对水的溶解性高，具有适于喷墨打印的色彩、鲜艳度，并且打印图像的耐光、耐湿、耐臭氧坚牢性优异，可以在喷墨记录材料上得到高鲜艳度的色调、高强度的耐光稳定性、高坚牢的抗臭氧稳定性。

本发明为解决上述问题，经研究发现：蒽吡啶酮（anthrapyridone）的磺酸化合物可以解决上述问题。本发明首先提供一类双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，具有通式 I 的结构：



其中：

L 是连接基团；

$R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自： $\text{OH}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{SR}_7$ 、 $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$  和  $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_{9-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ ；

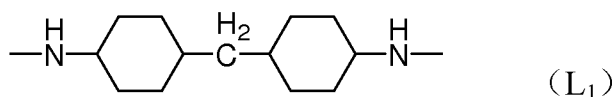
$R_7$  是  $\text{C}_{1-5}$  烷基；

$n$  是 0-2 的整数；

$m$  是 0-3 的整数。

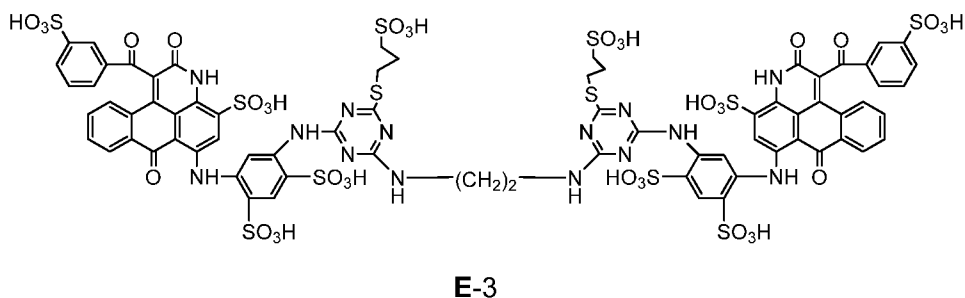
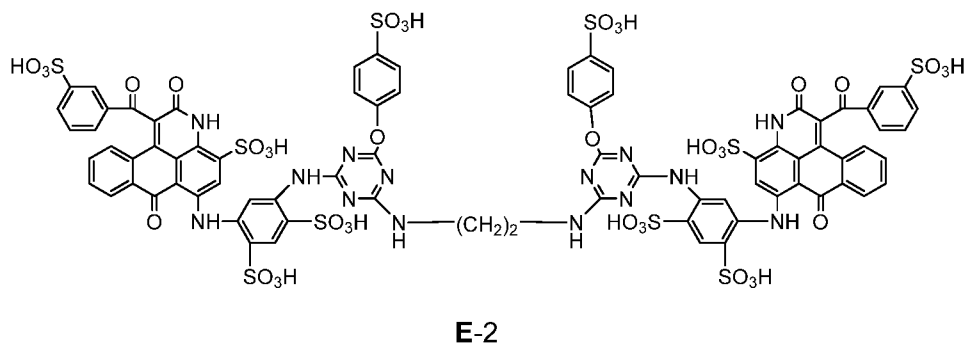
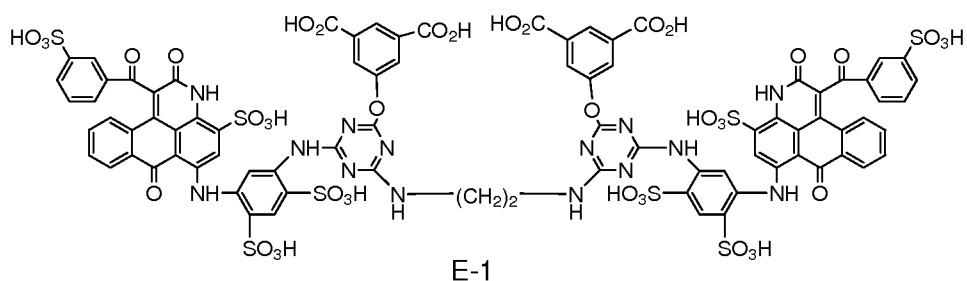
上述本发明的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，其中所述的  $R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自  $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$  和  $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{5-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 。

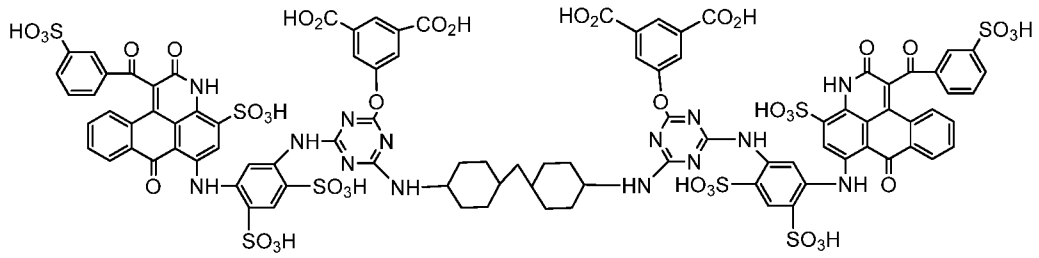
上述本发明的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，其中所述的L是 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_p\text{NH}-$ 、 $-\text{S}(\text{CH}_2)_q\text{S}-$  或化合物  $L_1$ ，



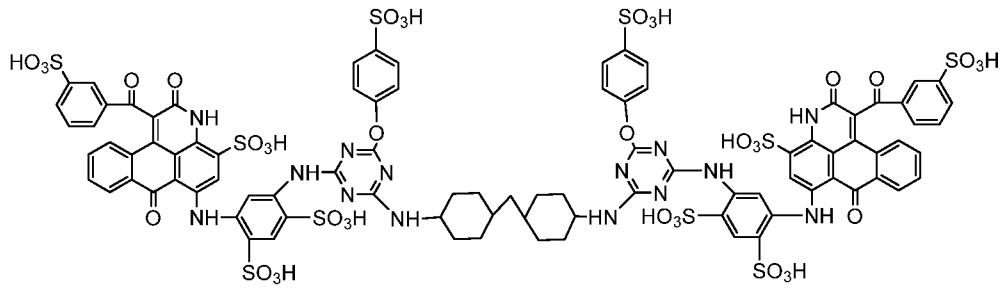
其中：p、q 是 1-18 的整数。

更为优选地，本发明所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，是下述化合物之一 (E-1 至 E-10) 或其盐：

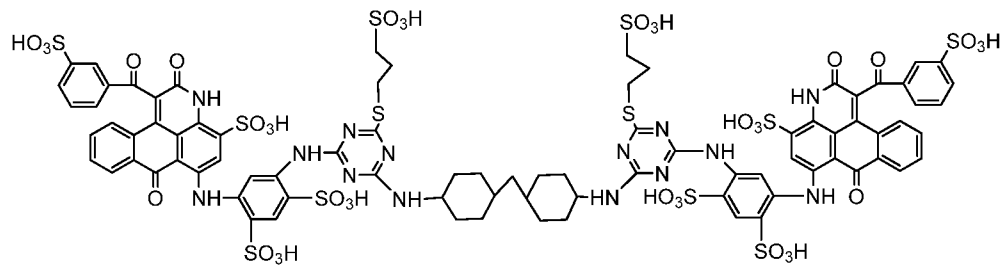




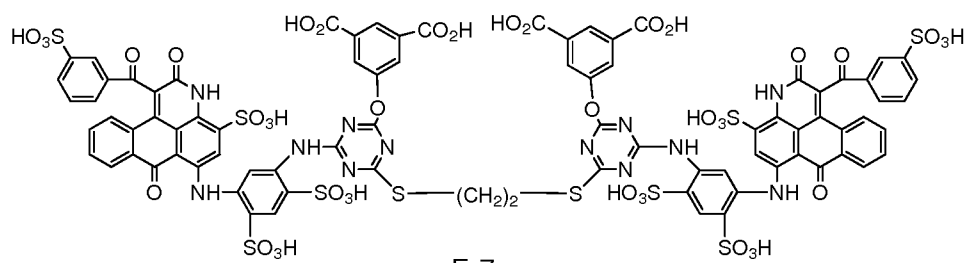
E-4



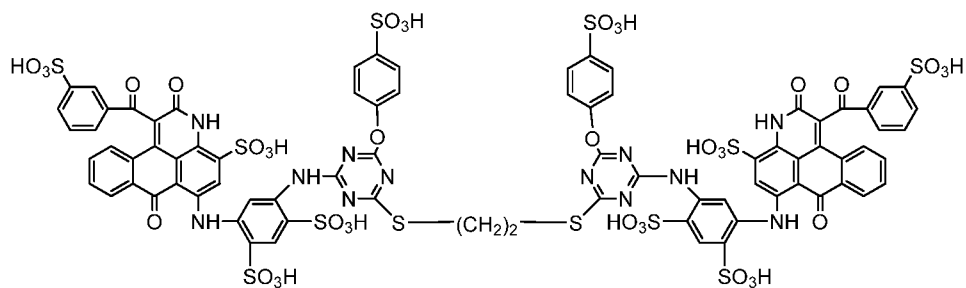
E-5



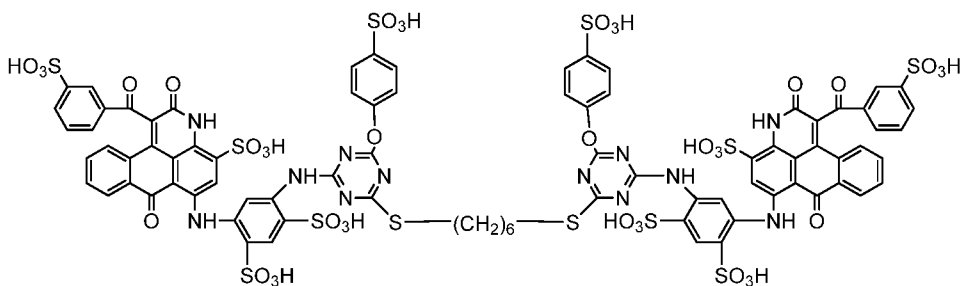
E-6



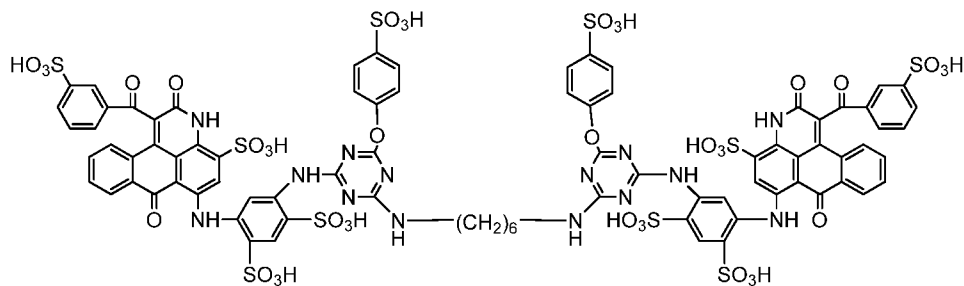
E-7



E-8



E-9



E-10

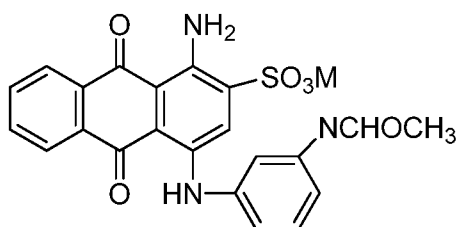
上述本发明所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，其中所述的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐或有机铵盐。所述的有机铵盐阳离子具有通式  $N^+R_3R_4R_5R_6$  结构，其中的  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  各自独立地选自 H、 $C_{1-18}$  烷基、环己基、 $CH_2CH_2OH$  和苄基。

作为优选地，所述双核蒽吡啶酮磺酸化合物的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐、单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐或三异丙醇胺盐。

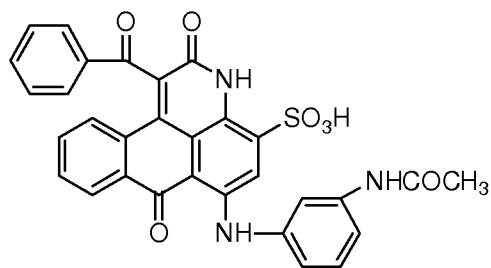
最为优选的，所述的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐或铵盐。

本发明另一方面的目的在于提供上述本发明的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐的制备方法，包括下述步骤：

(i) 式 III 的化合物与苯甲酰乙酸酯按摩尔比 1:2~5 在有机溶剂中，在 175~180°C 条件下反应制备式 IV 的化合物；



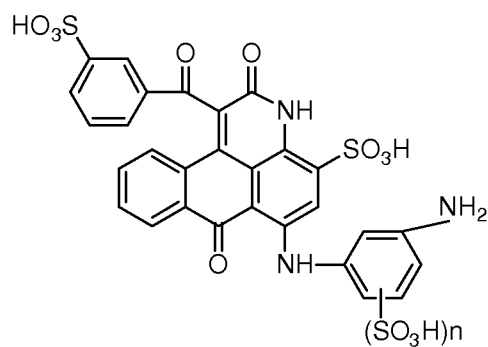
III



(IV)

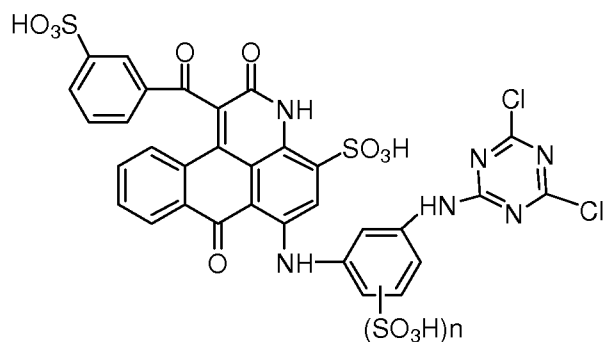
其中所述的有机溶剂是二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯或 DMF 与 DMSO 按体积比 3:1 组成的混合溶剂；

(ii) 式 IV 的化合物与发烟硫酸按摩尔比 1:50，在 85-90°C 条件下反应 4 小时制备式 V 的化合物



(V)

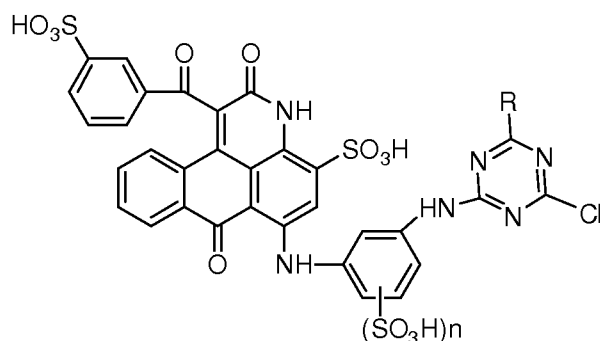
(iii) 式 V 的化合物与三聚氯氰按摩尔比 1:1 在阴离子乳化剂中，用 25% 氢氧化钠水溶液调节 PH 在 3-4，反应 3 小时得制备式 VI 的化合物。



(VI)



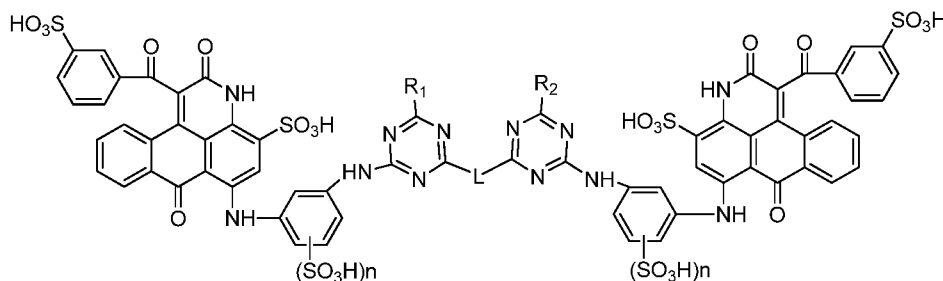
(iv)式 VI 的化合物与 RH 按摩尔比 1:1 在 25% 氢氧化钠水溶液调整 pH, 于 27-30°C 反应 1 小时后, 继续在 40-45°C 反应 1 小时, 盐析得到式 VII 的化合物。



(VII)

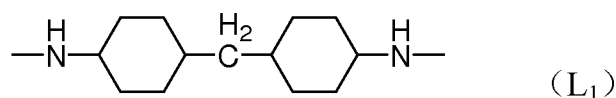
其中, R 选自: OH、 $O(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(CH_2)_mSO_3H$ 、 $S(CH_2)_mCO_2H$ 、 $O(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH_2$ 、 $N(R_7)_2$ 、SH、 $SR_7$ 、 $NH(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$  和  $S(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$

(v) 式 VII 的化合物与 L 按摩尔比 2:1 在 25% 氢氧化钠水溶液调整 pH, 在 87 至 93°C 反应 1 小时, 后于 65±2°C 下用浓盐酸调节 PH, 盐析得到式 I 的化合物。



(I)

其中, L 是  $-NH(CH_2)_pNH-$ 、 $-S(CH_2)_qS-$  或化合物  $L_1$ ,

(L<sub>1</sub>)

p、q 是 1-18 的整数。

本发明再一方面的目的在于提供一种品红墨水组合物, 所述组合物中含有上文所述的本发明的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐。

所述的品红墨水组合物中含有水及水溶性有机溶剂。

所述的品红墨水组合物中双核蒽吡啶酮磺酸化合物的质量百分含量为 0.1~20%。

所述品红墨水组合物中无机杂质的质量百分含量不超过非溶剂组分总质量的 1%。

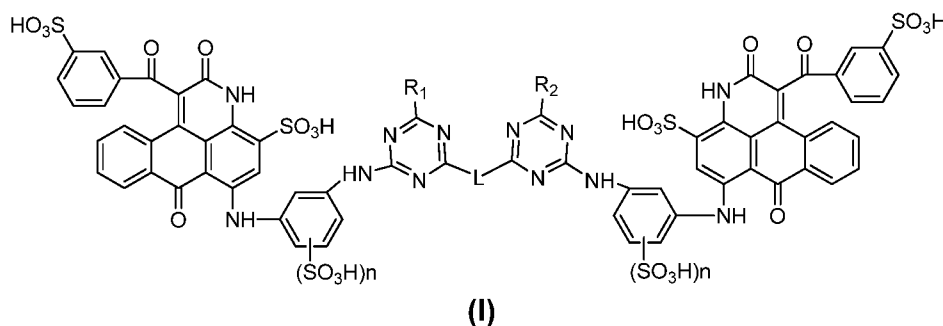
本发明另一方面的目的还在于提供上述本发明的品红墨水组合在喷墨打印中的应用。

本发明在双核蒽吡啶酮的蒽醌环上引入吸电性的水溶性基团磺酸基，这是本领域现有技术中不曾出现过的，不仅可以降低分子的电子云密度，提高抗光氧化和臭氧氧化的能力，而且可以提高染料的溶解度，增强染料在墨水中的稳定性；而将两个染料母体连接起来，可以提高染料图像的耐水性。以工业溴氨酸蓝色染料为起始原料、避免使用现有技术中通常使用的磺酸化化合物，反应步骤少，工艺流程短，原料廉价，可以方便的在喷墨染料的蒽醌环上形成磺酸基。

本发明的式(I)所示的化合物及其盐所制备的品红墨水组合物，在喷墨记录纸上呈现鲜明性、明度极高的色调，水溶性优异，在墨水组合物的制造过程中，对滤膜器的过滤性良好。而且，使用该化合物的本发明的墨水组合物于长期间保存后并无析出结晶、物理性变化、颜色变化等，且储藏稳定性良好。使用本发明的含蒽吡啶酮化合物的喷墨记录用品红墨水组合物的打印物，并不选择被记录材料(纸、薄膜等)而可提供理想的品红色调，而且本发明的品红墨水组合物可将相片色调的彩色图像色调忠实地还原呈现，即使打印在如相片画质用喷墨专用纸(薄膜)的表面经无机微粒涂布的被记录材料时，其耐光性、耐臭氧性、耐湿性等的坚牢性良好，图像的长期保存稳定。

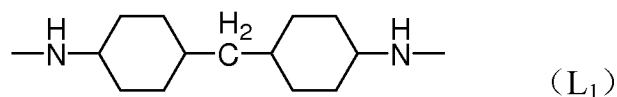
## 具体实施方式

本发明所述的双核蒽吡啶酮磺酸化化合物具有通式 I 的结构：



通式 I 中，

L 是连接基团，优选-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NH-、-S(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>S- 或化合物 L<sub>1</sub>，



其中 p、q 是 1-18 的整数，优选 2-6 的整数。

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立地选自：OH、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>m</sub>、S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>H、S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CO<sub>2</sub>H、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>H)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>H)<sub>m</sub>、NH<sub>2</sub>、N(R<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、SH、SR<sub>7</sub>、

$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$  和  $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ ;

其中,  $\text{R}_7$  是  $\text{C}_{1-5}$  烷基;  $n$  是 0-2 的整数;  $m$  是 0-3 的整数。

尤其优选的是  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自独立地选自  $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{CO}_2\text{H})_m$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$  和  $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-m})(\text{SO}_3\text{H})_m$ 。

最为优选地,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  为相同基团, 选自:  $\sigma\text{-OC}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  和  $p\text{-OC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 。

本说明书中所述及的“烷基”均指直链或支链的烷基。

通式 I 的化合物中, 在取代的 4-氨基吡啶酮的核上引入磺酸基, 增大水溶性; 进而使用连接基团 L 将两个吡啶酮磺酸化合物核连接, 提高耐水性。

通式 I 的化合物在实际使用中, 通常以阳离子盐的形式, 所述的盐是相应双核吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐或有机铵盐, 所述的有机铵盐阳离子具有通式  $\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6$  结构, 其中的  $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  各自独立地选自 H、 $\text{C}_{1-18}$  烷基、环己基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  和苄基。

更为优选的技术方案中, 所述的盐是相应双核吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐、单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐或三异丙醇胺盐。其中以锂盐、钠盐或铵盐最为优选。

通式 I 的双核吡啶酮磺酸化合物的制备方法, 以单核化合物 III 为基本原料, 在有机溶剂中成环, 形成通式化合物 IV, 然后磺化并水解反应形成带氨基的通式化合物 V, 然后与三聚氯氰形成中间体 VI, 再与化合物 RH 反应形成通式化合物 VII, 最后以连接基 H-L-H 连接形成通式化合物 I。再经过盐的转换形成盐。

式 III 的成环反应中, 蓝色葱醌磺酸化合物 (通式 III) 与苯甲酰基乙酸酯的反应形成化合物 IV 的反应条件为: ① 化合物 III 与苯甲酰基乙酸酯 (如甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯) 按照摩尔比 1:2~5 在有机溶剂中, 在 175~180°C 条件下反应。

所述的化合物 III 与苯甲酰基乙酸酯的摩尔比优选 1:3。

所述的苯甲酰基乙酸酯优选列举如甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯。

所述的溶剂是高沸点有机溶剂与 DMSO 组成的混合溶剂, 这些有机溶剂优选二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯或 DMF。

式 III 的成环反应优选在碱存在条件下进行, 加入反应体系的碱选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸钾、磷酸氢二钾、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸锂、磷酸氢二锂、醋酸钠、

醋酸钾、醋酸锂、醋酸铵、草酸钠、草酸钾、草酸锂、草酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铝和氢氧化锂。优选碳酸钠、碳酸氢钠。碱的加入量与化合物 III 的摩尔比为 1:0.1~20, 优选 1:0.5~2.5。

式 III 的成环反应可在加压或真空的条件下提升调控反应温度, 可选 0.5~5 大气压。

式 III 的成环反应应当在监控下进行, 使用液相色谱或薄层色谱手段控制蓝色蒽醌染料化合物 III 消失为反应终点。

式 III 的成环反应使用分水器将生成的水和乙醇从回流冷凝器中分出, 以促使反应完成。

反应结束后, 冷却, 使中间体(通式 IV 和 VI)析出。加入低沸点为 30~150°C 的有机溶剂, 有利于析出完全, 可选溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、环己烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸仲丁酯。优选甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇。

通式化合物 IV 的磺化水解反应: 式 IV 的化合物与发烟硫酸的磺化反应中, 发烟硫酸中三氧化硫的含量 5~15%, 优选 8~13%, 最优 9~12%。反应可用相色谱或薄层色谱手段控制反应终点。反应结束后, 在搅拌下将磺化产物倒入冰水中, 在 40~60°C 水解反应 0.1~2 小时。然后加入氯化铵或氯化钠多次盐析, 冷却, 过滤, 得到式 V 的化合物。

通式 I 的化合物可通过常规方法成盐, 比如与氢氧化钾、氢氧化锂、氨水、有机胺反应, 即可得到相应的钾盐、锂盐、铵盐、有机铵盐。这些盐中优选锂盐、钠盐、钾盐、铵盐、单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐或三异丙醇胺盐。特别优选锂盐、钠盐或铵盐。

本发明所述及的品红墨水组合物的优选实施方案中, 无机杂质的质量百分含量不超过非溶剂组分总质量的 1%, 可以使用高压反渗透膜等一般方法对染料进行脱盐处理。

本发明的品红墨水组合物, 是通式 I 的化合物或其盐溶解于水或水性溶剂所得的组合物。该组合物中, 双核蒽吡啶酮类化合物在所述墨水组合我中的含量一般 0.1~20%, 以 1~15% 含量为佳, 尤其优选 2~10%。

本发明的品红墨水组合物中可分别含有 0~30% 的水溶性有机溶剂, 重量 0~5% 的墨水调制剂。其余部分为水。

本发明中所使用的水溶性有机溶剂包括: 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、

异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等  $C_{1-4}$  烷醇；N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺等羧酸的酰胺；2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等内酰胺；1,3-二甲基咪啉-2-酮或 1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等环式含氮溶剂；丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羟基戊-4-酮等酮或酮醇；四氢呋喃、二恶烷等环状醚；乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-或 1,4-丁二醇、1,6-己二醇。二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、硫二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等具有  $C_{2-6}$  亚烷基单元的单体、低聚物或聚亚烷二醇或硫甘醇；甘油、己烷-1,2,6-三醇等多元醇（三元醇）；乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚；二乙二醇单乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚等多元醇的  $C_{1-4}$  烷基醚； $\gamma$ -丁内酯或二甲基亚砷等。这些水溶性有机溶剂可单独或混合使用。其中优选 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、单、二或三乙二醇、二丙二醇；更佳者为 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙二醇。

所述的墨水调制剂的具体例可列举如：防腐防霉剂、pH 调整剂、螯合试剂、防锈剂、水溶性紫外线吸收剂、水溶性高分子化合物、染料溶解剂、表面活性剂等。

防腐防霉剂的例可列举如：有机硫磺类、有机氮硫磺类、有机卤素类、卤烯丙基砷类、碘丙炔类、N-卤烷基硫类、腈类、吡啶类、8-羟基喹啉、苯并噻唑类、异噻唑啉类、二硫醇类、吡啶氧化物类、硝基丙烷类、有机锡类、酚类、季铵盐类、三嗪类、噻二嗪类、酰替苯胺类、金刚烷类、二硫氨基甲酸酯类、溴化茛满酮类、苯甲基溴乙酸酯类、无机盐类等化合物。有机卤素类化合物的例可列举如：五氯酚钠；吡啶氧化物类化合物的例可列举如：2-吡啶硫醇-1-氧化钠；无机盐类化合物的例可列举如：无水醋酸钠；异噻唑啉类化合物的例可列举如：1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化镁、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙等。其它的防腐防霉剂的例可列举如：山梨酸钠安息香酸钠等。

pH 调整剂并不受经调和的墨水的不良影响所波及，只要可将墨水的 pH 控制 8.0 至 11.0 的范围内者即可使用任意的物质。其例可列举如：二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺；氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物；氢氧化铵或氨水；或碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐。其中以氨水为佳。

螯合试剂的例可列举如：乙二胺四乙酸钠、硝基三乙酸钠、羟基乙基乙二胺三乙酸钠、二乙三胺五乙酸钠、尿咪二乙酸钠等。

防锈剂的例可列举如：酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵、亚硝酸二异丙基铵、季戊四醇四硝酸酯、亚硝酸二环己铵等。

水溶性紫外线吸收剂的例可列举如：经磺化的二苯甲酮或经磺化的苯并三唑等。

水溶性高分子化合物的例可列举如：聚乙烯醇、纤维素衍生物、多胺、多亚胺等。

染料溶解剂的例可列举如：尿素、 $\epsilon$ -己内酰胺、碳酸二乙酯等。

表面活性剂的例可列举如：阴离子型表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂等。阴离子型表面活性剂的例可列举如：烷基磺基羧酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、聚氧亚乙基烷基醚乙酸盐、N-酰基氨基酸及其盐。N-酰基甲基牛磺酸盐、香茅酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂基醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基烯丙基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸、二辛基磺基琥珀酸盐等。阳离子型表面活性剂的例可列举如：2-乙基吡啶衍生物、聚 4-乙基吡啶衍生物等。两性型表面活性剂的例可列举如：月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、2-烷基-N-羧甲基-N-羟基乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸的其它咪唑啉衍生物等。非离子型表面活性剂的例可列举如：聚氧乙基壬基苯基醚、聚氧乙基辛基苯基醚、聚氧乙基月桂基苯基醚、聚氧乙基辛基苯基醚、聚氧乙基油基醚、聚氧乙基月桂基醚、聚氧乙基烷基醚等醚类；聚氧乙基油酸、聚氧乙基油酸酯、聚氧乙基二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚氧乙基单油酸酯、聚氧乙基硬脂酸酯等酯类；2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-二醇等炔二醇类（例如：日信化学公司制造的 Surfynol 104、82、465、Olfine STG 等）等。这些的墨水调制剂可单独或混合使用。

本发明的墨水组合物是将通式 I 的化合物或其盐溶于水或上述水性溶剂中，可依需要使与上述墨水调制剂等一起溶解而制造。

在上述制造方法中，对各成分的溶解顺序并无特别限制。可预先使染料溶解于水或上述水性溶剂中，添加墨水调制剂使之溶解，亦可在将染料溶解于水后添加水性溶剂、墨水调制剂使之溶解。亦可与此的顺序不同。更可在将含该染料的反应液或含该色素的溶解液反渗透膜进行脱盐处理的溶液中，添加水性溶剂、墨水调制剂而制造墨水组合物。在调制墨水组合物时，所使用的水宜为离子交换水或蒸馏水等杂质较少的去离子水。然后使用滤膜过滤器等进行精密过滤并去除夹杂物。进行精密过滤的滤膜孔径通常为 1 微米至 0.1 微米，优选 0.8 微米至 0.2 微米。

本发明的水溶性双核吡啶葱酮磺酸化合物的品红墨水组合物适于使用在盖印、复印、标记、笔记、制图、盖章或打印，特别是用于喷墨打印。其优点是所得图像对于

水、日光、臭氧以及摩擦具有优良耐性，也可以被用来拼色，特别是组成黑色。

本发明的着色体是以上述本发明的通式 I 的化合物或其盐所示的染料，可用于许多基质着色，如：纸、纤维或布（纤维素、尼龙、羊毛等）、皮革、滤色器用基材等，但不限于此。着色方法可列举如：浸染法、印染法、网版印刷等印刷法、喷墨打印等方法，而以喷墨打印法为佳。

可适用本发明的喷墨打印方法的被记录基材的可列举如：纸、薄膜等信息传递用薄片、纤维以及皮革等。在信息传递用薄片方面，通常需经表面处理，这些基材中设置墨水吸收层。墨水吸收层是例如将阳离子等聚合物经浸渍或涂布于上述基材，涂层中还含多孔质二氧化硅、氧化铝溶胶或特殊陶瓷等，这些白色无机物与聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮等亲水性聚合物共同经由涂布于上述基材表面。设有这些墨水吸附层的薄片一般称为喷墨专用纸/薄膜或光泽纸/薄膜，例如有：专业用光面纸、顶级用光面纸、垫光面纸（佳能制造）、照片用纸光泽、光垫纸、超细专用光泽薄膜（爱普生制造）、优质增光用纸、优质光泽薄膜、光用纸（惠普制造）、等。另外，当然亦可利用普通纸。

通常，在上述表面涂有多孔性白色无机物的基质上打印图像，由臭氧所引起的退变色变大，但由于本发明的水性品红色墨水组合物的耐气体性优异，因此对此类基材的打印可发挥特别的效果。

多孔性白色无机物的例如：碳酸钙、高岭土、滑石、黏土、硅藻土、合成非晶质二氧化硅、硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙。氢氧化铝、氧化铝、锌钡石、沸石、硫酸钡、硫酸钙、二氧化钛、硫化锌、碳酸锌等。

在本发明的喷墨打印中，除了常用的黄色、青色墨水组合物以外，另有绿色墨水组合物、橙色墨水组合物、蓝色（或紫色）墨水组合物以及本发明的品红色墨水组合，必要时亦可并用黑色墨水组合物等。各色的墨水组合物经注入各自的墨盒，分别装在喷墨打印机的既定位置而使用。喷墨打印机的例可列举如：利用压电方式的打印机或利用经加热产生泡的发泡方式的打印机等。

本发明的水性品红色墨水组合物为鲜明的品红色，尤其在喷墨光泽纸中具有高鲜明的色调，记录图像的坚牢度亦高，亦对人体的安全性高。

本发明的墨水组合物在贮藏中不会发生沉淀或分离。而且，于喷墨打印中使用本发明的墨水时，亦不会阻塞喷头。本发明的墨水即使由连续式喷墨打印机在固定较长时间、或断断续续地使用条件下，皆不发生物理性质的变化。

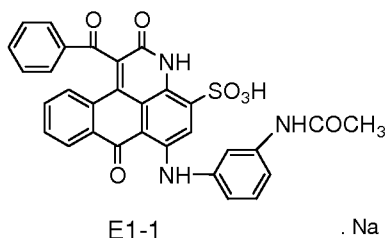
如无特殊说明，本说明书中的份、百分含量分别是指质量份和质量百分含量。

下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明，但不以

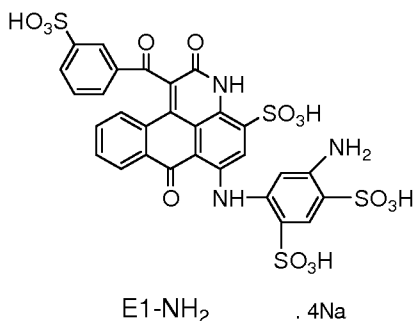
任何方式限制本发明。

### 实施例 1. 制备化合物 E-1

(1) 在210份邻二氯苯中，加入60份二甲基甲亚砷，搅拌下依次加入142.2份C.I. 酸性蓝324（钠盐）、3.6份碳酸钠、135.0份苯甲酰基乙酸乙酯并升温。在175至180℃的温度反应6小时，反应中所生成的乙醇及水经共沸蒸馏被蒸出反应系统外，颜色逐步由蓝色变为紫色，液相色谱仪检测反应完成（约需要6小时）。冷却，在30℃添加300份异丙醇并搅拌30分钟后，过滤分离出固体，并将所得的滤饼以400份异丙醇清洗、干燥，得到155份淡紫色结晶E1-1（以游离磺酸表示，钠盐）。在水中最大吸收535和560 nm，质谱(EI-MS)m/z(-): 578.1 ( $[M-H]^{-1}$ )。中间体染料E1-1（以游离磺酸SO<sub>3</sub>H计）最丰精确分子质量数M为579.1。

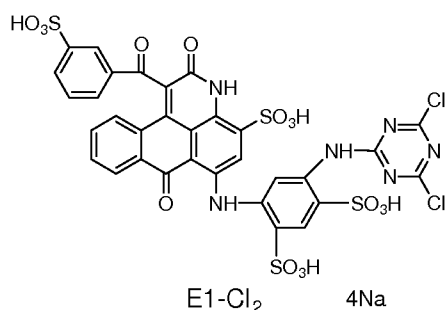


(2) 在300份95.0%硫酸中，搅拌和冷却下，慢慢添加270.0份50.0%发烟硫酸，调制570份12%发烟硫酸。在水冷下所得的发烟硫酸中，在50℃添加96份上述中间染料E1-1并升温。在85至90℃中进行4小时的磺化反应。然后冷却，在搅拌下将反应液缓慢倒入720份冰水中，维持液温在50℃以下。添加水使液量成为960份，过滤除去不溶物。再加入冰使液总量为1200份，温度维持在60-65℃，再加120份氯化钠并保温搅拌2小时，产物晶体析出，过滤分离。将所得的结晶以500份20%氯化钠水溶液清洗并充分压干，得到含133.2份初产物湿饼。湿滤饼溶于600份水中，加入氯化钠90份，然后搅拌2小时，过滤得到红色染料的晶体，干燥得红色染料的晶体E1-NH<sub>2</sub>染料93份。在水中最大吸收波长545nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 258.1( $[M-3H]^{3-}/3$ )、387.5( $[M-2H]^{2-}/2$ )、776.0( $[M-H]^{-1}$ )。染料（以游离磺酸计）最丰精确分子质量数M为777.0。

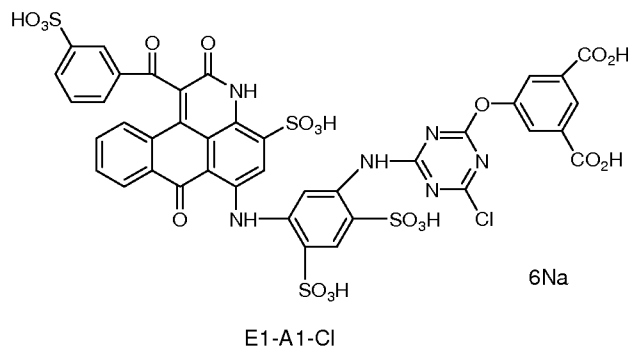




(3) 在60份水中，添加67.7份上述染料E1-NH<sub>2</sub>化合物的湿饼，然后加入25%氢氧化钠（约24份）并搅拌，调节pH 3至4，使体系溶解。另外，在60份的冰水中滴入0.4份阴离子乳化剂溶解，加入8.9份三聚氯氰，搅拌30分钟，所得的悬浮液中加入到上述E1-NH<sub>2</sub>的化合物溶液中，同时滴入10%NaOH水溶液，使pH维持在2.7至3，在25至30℃下进行3小时，得到一次缩合反应中间产物E1-Cl<sub>2</sub>（以游离酸性形式表示）的反应液。在水中最大吸收波长520nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 230.0、230.5([M-4H]<sup>4+</sup>/4), 235.5和236.0 ([M-5H+Na]<sup>4+</sup>/4), 241.0、241.5 ([M-6H+2Na]<sup>4+</sup>/4), 321.6、322.3 ([M-5H+2Na]<sup>3+</sup>/3), 329.0、329.6 ([M-6H+3Na]<sup>3+</sup>/3, 505.0、506.0 ([M-6H+4Na]<sup>2+</sup>/2。染料（以游离磺酸计）最丰精确分子质量数M为923.9和925.9。

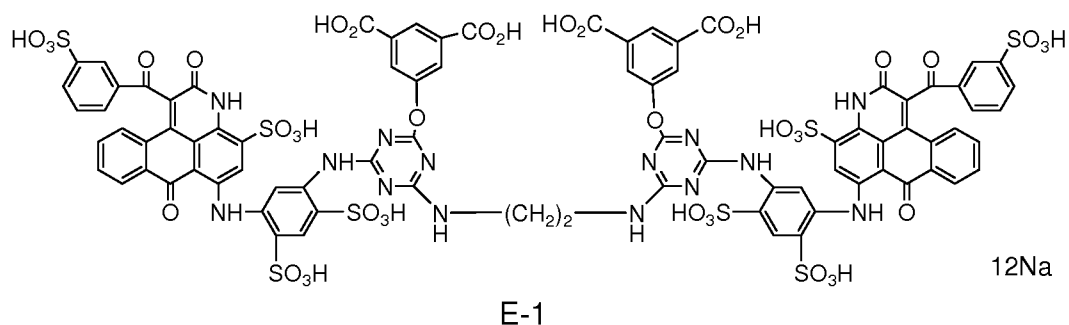


(4) 在含有上述E1-Cl<sub>2</sub>的反应液中，加冰使温度调整至5℃。滴入25%氢氧化钠水溶液调整pH为5-6。另外，在40份的水中加入15.4份5-羟基间苯二甲酸钠以及25%氢氧化钠水溶液，调节pH为9，形成水溶液。在上述5℃的反应液中，于30分钟内滴入该5-羟基间苯二甲酸酯水溶液。不断加入冰和氢氧化钠水溶液，pH值维持在9.0±0.3，升温到27-30℃，在该温度下及pH值下反应1小时，然后在40-45℃反应1小时。反应结束后，加水使液量调整至约350份的后，过滤去除不溶物。然后加入水使液量调整至400份，将温度维持在65±2℃，加入浓盐酸使pH值调整至3，然后在15分钟内加入40份的食盐，再搅拌1小时，产物盐析出来，过滤，并用150份20%氯化钠水溶液洗涤，得到以式E1-A<sub>1</sub>-Cl所示化合物（以游离磺酸形式表示，钠盐）的红色湿饼。将上述湿饼加入1000mL水中，用高压反渗透膜脱除无机盐，得到无盐染料溶液，其最大吸收波长为529nm（水溶液中）。质谱（EI-MS）m/z(-): 213.0([M-5H]<sup>5-</sup>/5)、266.5([M-4H]<sup>4+</sup>/4)、355.7([M-3H]<sup>3+</sup>/3)、534.0([M-2H]<sup>2+</sup>/2)。染料E1-A<sub>1</sub>-Cl（以游离磺酸计）最丰精确分子质量数M为1070.0。



6Na

(5) 在含有上述 E1-A<sub>1</sub>-Cl 所示化合物的反应液中, 加入 1.2 份乙二胺, 搅拌, 滴入 25% 苛性钠水溶液将 pH 值维持在 8.7 至 9.3, 并在 87 至 93°C 的温度下使反应 1 小时。反应后, 添加水使液量调整至约 400 份后, 经过滤去除不溶解物。升温到 65±2°C, 滴入浓盐酸使 pH 值调整至 3。接着, 在 15 分钟内加入 40 份的食盐, 搅拌 1 小时, 过滤所析出的结晶, 用 150 份 20% 食盐水溶液清洗, 得到以下述式 E1 所示化合物 (以游离磺酸形式表示, 钠盐) 的红色湿滤饼。将所得湿滤饼加入 700 份甲醇中, 在 60 至 65°C 中加热、搅拌并维持 1 小时后过滤结晶, 以甲醇清洗、干燥, 得到 35.1 份 E1 纯染料红色结晶。水溶液中最大吸收波长: 510、529nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 424.6 ([M-5H]<sup>5-</sup>/5), 429.0 ([M-6H+Na]<sup>5-</sup>/5), 531.0 ([M-4H]<sup>4+</sup>/4), 536.5 ([M-5H+Na]<sup>4+</sup>/4), 542.0 ([M-6H+2Na]<sup>4+</sup>/4), 723.0 ([M-5H+2Na]<sup>3+</sup>/3, 686.3 ([M-6H+3Na]<sup>3+</sup>/3, 1107.0 ([M-6H+4Na]<sup>2+</sup>/2。染料 (以游离磺酸计) 最丰精确分子质量数 M 为 2128.0。



12Na

## 实施例 2. 制备化合物 E-2

按实施例 1 中的步骤 (1) - (3) 制备出化合物 E1-Cl<sub>2</sub>

(4) 在含有上述 E1-Cl<sub>2</sub> 的反应液中, 加冰使温度调整至 5°C。滴入 25% 氢氧化钠水溶液调整 pH 为 5-6。另外, 在 40 份的水中加入 13.4 份对羟基苯磺酸钠以及 25% 氢氧化钠水溶液, 调节 pH 为 9, 形成水溶液。在上述 5°C 的反应液中, 于 30 分钟内滴入该对羟基苯磺酸钠水溶液。不断加入冰和氢氧化钠水溶液, pH 值维持在 9.0±0.3, 升温到 27-30°C, 在该温度下及 pH 值下反应 1 小时, 然后在 40-45°C 反应 1 小时。反



将实施例 1 步骤 (4) 中的 5-羟基间苯二甲酸钠换成巯基丙磺酸钠、步骤 (5) 中的乙二胺换成化合物 L<sub>1</sub>, 可制备出化合物 E-6。

将实施例 2 步骤 (5) 中的乙二胺换成乙二硫醇, 可制备出化合物 E-8

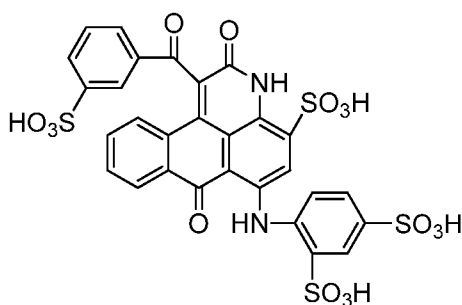
将实施例 2 步骤 (5) 中的乙二胺换成己二硫醇, 可制备出化合物 E-9

将实施例 2 步骤 (5) 中的乙二胺换成己二胺, 可制备出化合物 E-10

### 实施例 3. 含化合物的品红墨水组合物

#### (A) 品红墨水组合物的制备

使用上述实施例所制备的化合物 E1~E10, 分别制备下表所示的组合物, 经 0.45 $\mu$ m 膜滤器过滤, 得到本发明的水性品红墨水组合物。另外, 添加离子交换水、三乙醇胺使墨水组合物的 pH 值成为 8~10、总量达到 100 重量份。将所选染料及对照的单核染料 Dye1、商品染料 C.I.活性红 180 水解衍生物 (简称活性红 180) 和 C.I.直接红 227 分别制作比较用的墨水组合物。用这些墨水组合物进行喷墨打印, 并进行打印图像的评价。



**Dye1**

组 分	含量 (重量份)
本发明的双核蒽吡啶酮染料 (折 100%)	6
甘油	5
尿素	5
2-吡咯烷酮	4
乙二醇单丁醚	2
异丙醇	3
非离子表面活性剂 OP-10	0.2
三乙醇胺 (调节 pH)	0.2
EDTA	0.1
杀菌剂	0.01
余量去离子水	补满至 100 重量份

## (B) 喷墨打印机:

使用喷墨打印机 (Epson 公司制造 Epson 270 型打印机), 将具有含多孔性白色无机物的墨水受像层的高光相纸 (Epson 公司制造), 进行喷墨打印。图像的打印样张有密度阶段。

## (C) 打印图像的评价:

## (1) 打印图像的氙气灯耐光性试验

将经打印的佳能公司制造的光泽纸与爱普生公司制造的光泽纸的试验片, 使用氙气灯耐候仪 Ci400(商品名称; ATLAS 公司制造), 在湿度 60%RH、温度 24°C 的条件下, 以 0.36W/平方公尺照度照射 50 小时, 测定试验前后的色差 ( $\Delta E$ )。色差 ( $\Delta E$ ) 是以上述的测色系统 (Unterlab: GRETAG 公司制造) 进行测定试验前后的各  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的值, 并由  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  各值的试验前后的差由下述式求出:

$$\Delta E = ((L^* \text{的差})^2 + (a^* \text{的差})^2 + (b^* \text{的差})^2)^{1/2}.$$

依照以下的基准, 以分 3 个级别进行评价:

$\Delta E < 10$	○
$\Delta E < 20$	△
$\Delta E > 20$	×

## (2) 记录图像的耐臭氧气体性试验

将经打印的佳能公司制造的光泽纸, 使用臭氧耐候仪 (公司制造) 在臭氧浓度 40ppm、湿度 60%RH、温度 24°C 的环境下放置 6 小时。与上述 (2) 相同做法所得的试验前后的色差 ( $\Delta E$ ), 依照以下的基准分 3 个级别进行评价:

$\Delta E < 10$	○
$\Delta E < 20$	△
$\Delta E > 20$	×

## (3) 记录图像的耐湿性试验

将经印刷的佳能公司制造的光泽纸与爱普生公司制造的光泽纸的试验片以恒温恒湿器 (应用技研产业公司制造) 在 50°C、90%RH 的条件下放置 168 小时, 以目视判定试验前后的渗出性, 依以下的基准分 3 个级别进行评价。

毫无渗出	○
少许渗出	△
渗出许多	×

## (D) 溶液稳定性评价:

将染料 20 份、70 份与 10 份乙二醇组成的系统加热溶解，冷却后，在封闭的 50℃ 恒温的条件下存贮 7 天后冷却，室温过滤，按以下的基准分三个级别进行评价：

毫无沉淀           ○  
 少许沉淀           △  
 许多沉淀           ×

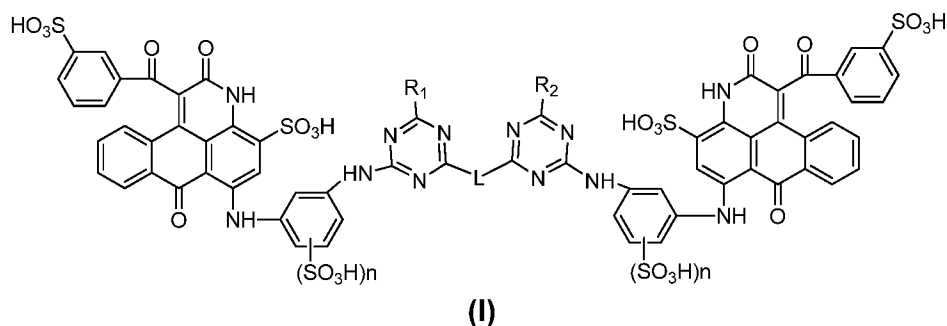
所有结果结果示于下表：

染料化合物	耐紫外性	耐臭氧性	耐水性	稳定性
E1	○	○	○	○
E2	○	○	○	○
E3	○	○	○	○
E4	○	○	○	○
E5	○	○	○	○
E6	○	○	○	○
E7	○	○	○	○
E8	○	○	○	○
E9	○	○	○	○
E10	○	○	○	○
Dye1	○	○	△	○
C.I.活性红 180	×	×	△	×
C.I.直接红 227	×	×	△	×

比较可见，本发明的双核吡啶蒽酮磺酸染料作为喷墨染料具有极为优异的稳定性、耐光性、耐臭氧性和耐湿性。

## 权 利 要 求 书

1. 一类双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，具有通式 I 的结构：



其中：

L 是连接基团；

$R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自： $OH$ 、 $O(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(CH_2)_mSO_3H$ 、 $S(CH_2)_mCO_2H$ 、 $O(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH_2$ 、 $N(R_7)_2$ 、 $SH$ 、 $SR_7$ 、 $NH(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$  和  $S(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ ；

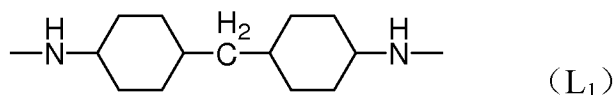
$R_7$  是  $C_{1-5}$  烷基；

$n$  是 0-2 的整数；

$m$  是 0-3 的整数。

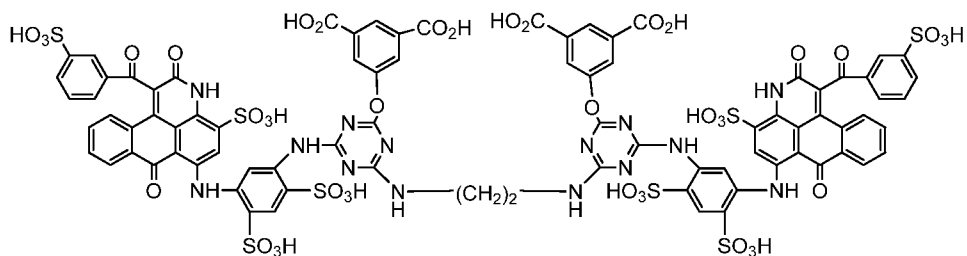
2. 权利要求 1 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，其特征在于所述的  $R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自  $O(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(CH_2)_mSO_3H$ 、 $S(CH_2)_mCO_2H$  和  $O(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 。

3. 权利要求 2 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，其特征在于所述的 L 是  $-NH(CH_2)_pNH-$ 、 $-S(CH_2)_qS-$  或化合物  $L_1$ ，

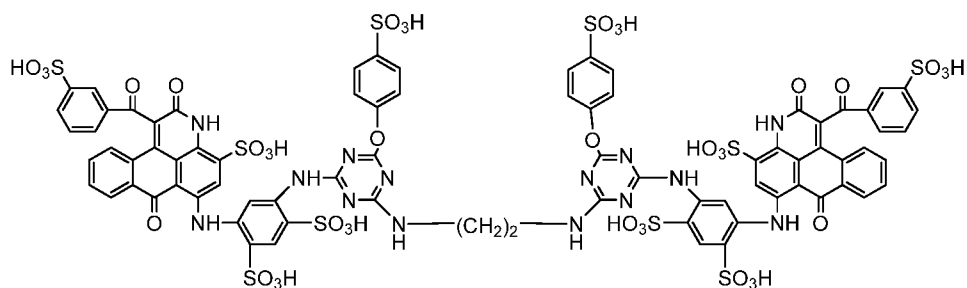


其中： $p$ 、 $q$  是 1-18 的整数。

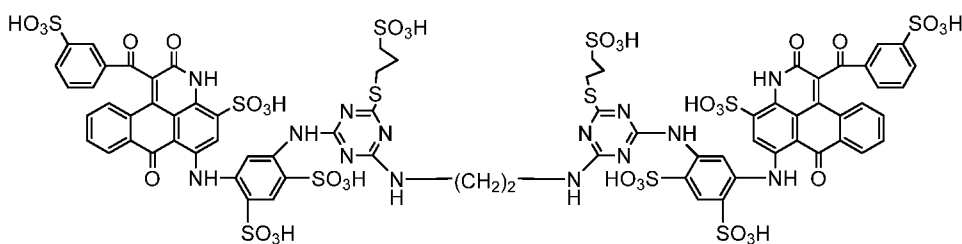
4. 权利要求 3 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐，是下述化合物之一或其盐：



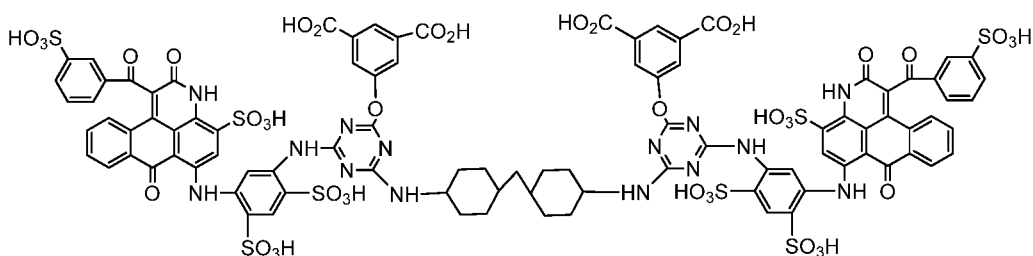
E-1



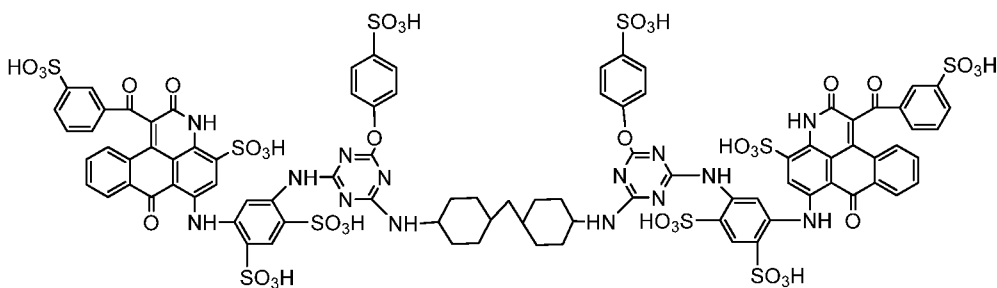
E-2



E-3

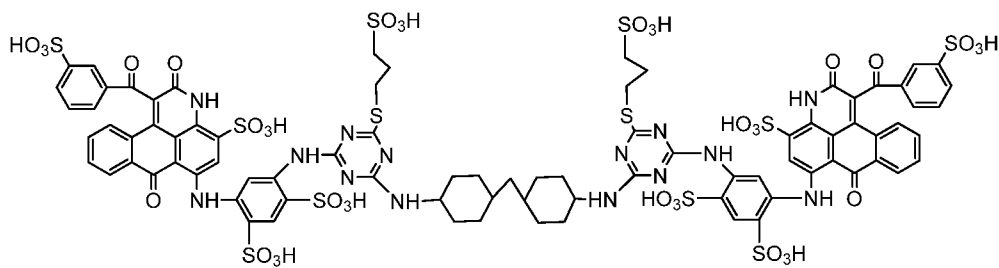


E-4

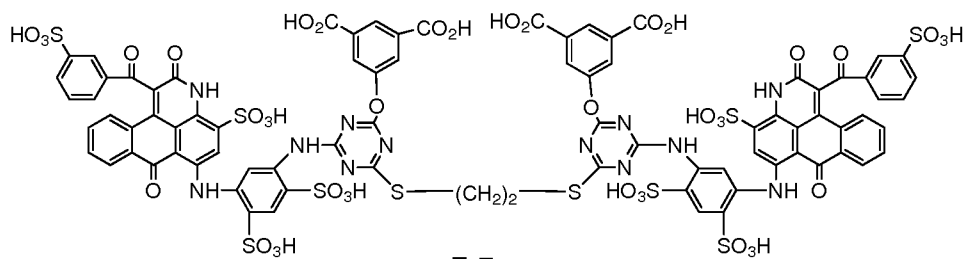


E-5

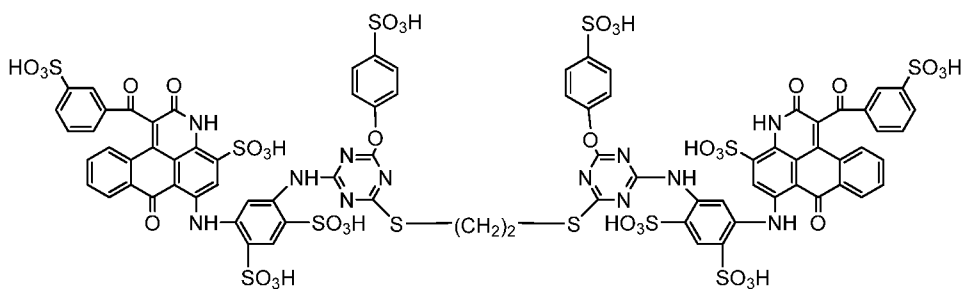




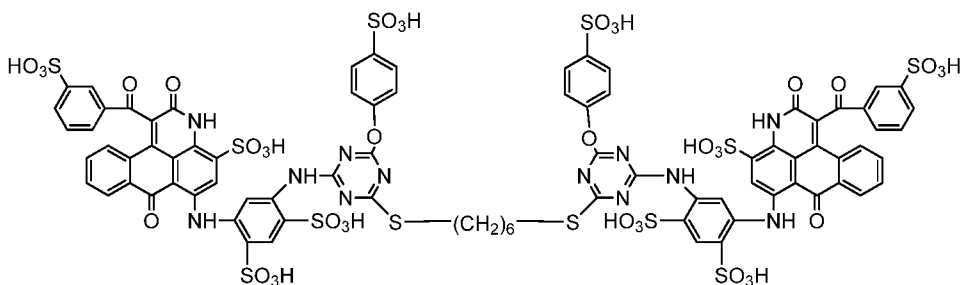
E-6



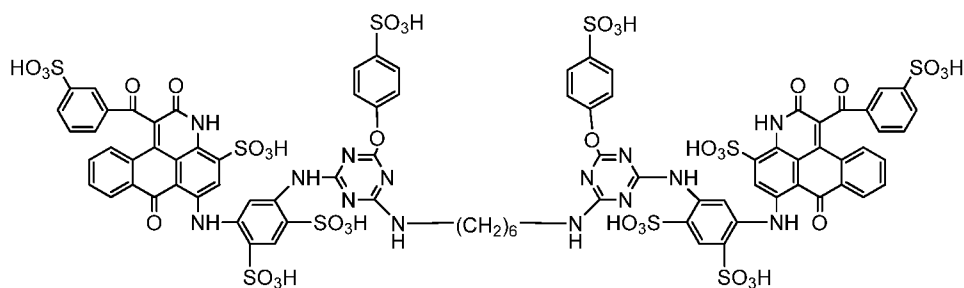
E-7



E-8



E-9



E-10

5. 权利要求 1~4 中任一权利要求所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐, 其特征在于所述的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐或有机铵盐,

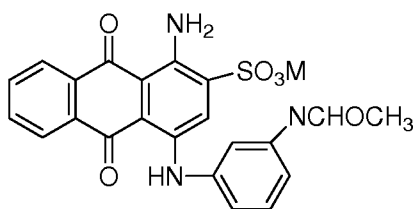
所述的有机铵盐阳离子具有通式  $N^+R_3R_4R_5R_6$  结构, 其中的  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  各自独立地选自 H、 $C_{1-18}$  烷基、环己基、 $CH_2CH_2OH$  和苄基。

6. 权利要求 5 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐, 其特征在于所述的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐、单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐或三异丙醇胺盐。

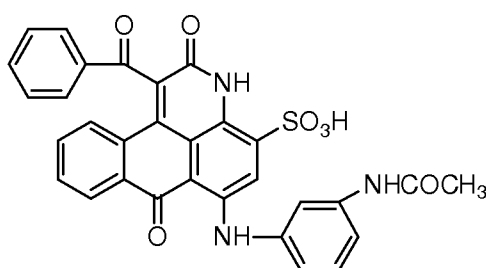
7. 权利要求 6 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐, 其特征在于所述的盐是相应双核蒽吡啶酮磺酸化合物的锂盐、钠盐或铵盐。

8. 权利要求 1 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐的制备方法, 包括下述步骤:

(i) 式 III 的化合物与苯甲酰乙酸酯按摩尔比 1:2~5 在有机溶剂中, 在 175~180°C 条件下反应制备式 IV 的化合物;



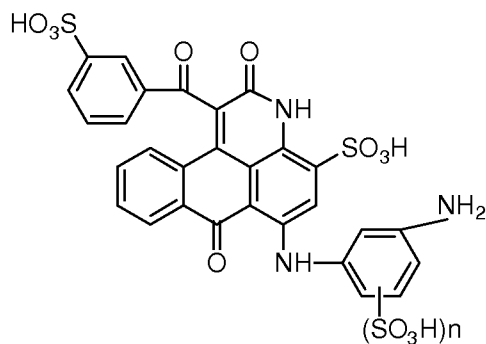
III



(IV)

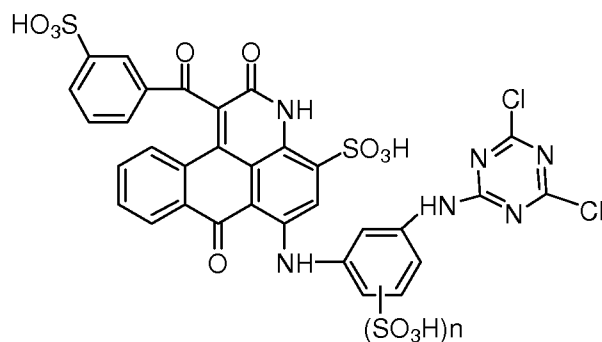
其中所述的有机溶剂是二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯或 DMF 与 DMSO 按体积比 3:1 组成的混合溶剂;

(ii) 式 IV 的化合物与发烟硫酸按摩尔比 1:50, 在 85-90°C 条件下反应 4 小时制备式 V 的化合物;



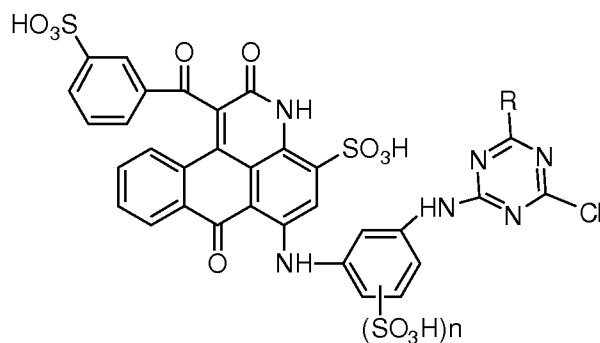
(V)

(iii) 式 V 的化合物与三聚氯氰按摩尔比 1:1 在阴离子乳化剂中, 用 25% 氢氧化钠水溶液调节 PH 在 3-4, 反应 3 小时得制备式 VI 的化合物;



(VI)

(iv) 式 VI 的化合物与 RH 按摩尔比 1:1 在 25% 氢氧化钠水溶液调整 pH4-10, 于 27-30°C 反应 1 小时后, 继续在 40-45°C 反应 1 小时, 盐析得到式 VII 的化合物;

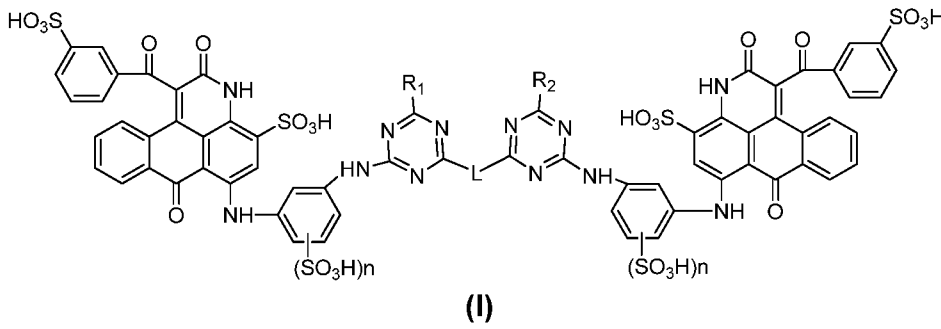


(VII)

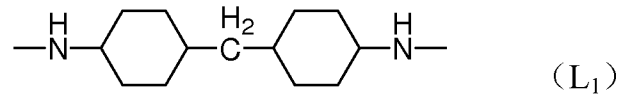
其中, R 选自: OH、 $O(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(CH_2)_mSO_3H$ 、 $S(CH_2)_mCO_2H$ 、

$O(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $O(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH_2$ 、 $N(R_7)_2$ 、 $SH$ 、 $SR_7$ 、 $NH(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$ 、 $NH(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(CO_2H)_m$ 、 $S(C_6H_5-m)(SO_3H)_m$ 、 $S(C_{10}H_9-m)(CO_2H)_m$  和  $S(C_{10}H_9-m)(SO_3H)_m$

(v) 式 VII 的化合物与 L 按摩尔比 2:1 在 25% 氢氧化钠水溶液调整 pH4-10, 在 87 至 93°C 反应 1 小时, 后于 65±2°C 下用浓盐酸调节 PH, 盐析得到式 I 的化合物;



L 是  $-NH(CH_2)_pNH-$ 、 $-S(CH_2)_qS-$  或化合物  $L_1$ ,



其中: p、q 是 1-18 的整数。

9. 一种品红墨水组合物, 其特征在于: 含有权利要求 1 所述的双核蒽吡啶酮磺酸化合物或其盐。

10. 权利要求 9 所述的品红墨水组合在喷墨打印中的应用。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2011/082623**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07D/-; C09B/-; C09D/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, STN REGISTRY, CAPLUS, MARPAT: anthrapyridone, sulfonat+, sulphonat+, SO3, pigment, dye, colorant

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 102516231 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 27 June 2012 (27.06.2012), see claims	1-10
Y	CN 101547976 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 30 September 2009 (30.09.2009), see claims, description, page 3, 3 <sup>rd</sup> to 5 <sup>th</sup> line from the bottom, page 4, line 4 to page 15, line 13, and page 21, lines 10-15, and embodiments	1-10
Y	CN 1323303 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 21 November 2001 (21.11.2001), see claims, and description, page 2, line 21 to page 9, line 30, page 13, sequence number 79, and page 13, line 4 to page 18, line 7	1-10
Y	CN 102199379 A (SEIKO EPSON CORPORATION), 28 September 2011 (28.09.2011), see claims, and description, page 2, paragraph [0013] to page 8, paragraph [0069]	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
16 August 2012 (16.08.2012)

Date of mailing of the international search report  
**13 September 2012 (13.09.2012)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer  
**YUAN, Shuai**  
Telephone No.: (86-10) **62084554**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/CN2011/082623****C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101103077 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 09 January 2008 (09.01.2008), see claims, and description, page 8, line 1 to page 21, line 11	1-10
Y	US 2009/0274840 A1 (CANON KK), 05 November 2009 (05.11.2009), see claims, and description, paragraphs [0128]-[0146] and [0178]-[0187]	1-10
Y	CN 101298526 A (CANON INC.), 05 November 2008 (05.11.2008), see claims, and description, page 6, line 2 to page 10, line 11, and page 29, line 11 to page 33, line 3	1-10
Y	US 2009/0047430 A1 (CANON KK), 19 February 2009 (19.02.2009), see claims, and description, paragraphs [0019], [0154]-[0169] and [0396]-[0404]	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2011/082623**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102516231 A	27.06.2012	None	
CN 101547976 A	30.09.2009	WO 2008066062 A1	05.06.2008
		TW 200837148 A	16.09.2008
		INCHENP 200903842 E	24.07.2009
		EP 2096144 A1	02.09.2009
		KR 20090086994 A	14.08.2009
		CA 2670633 A1	05.06.2008
		US 2009286051 A1	19.11.2009
		JP 2008547004 T2	04.03.2010
		US 7678185 B2	16.03.2010
		EP 2096144 B1	06.07.2011
		AT 515539 T	15.07.2011
CN 1323303 A	21.11.2001	WO 0023440 A1	27.04.2000
		JP 2000191660 A	11.07.2000
		EP 1123932 A1	16.08.2001
		KR 20010075141 A	09.08.2001
		EP 1123932 B1	23.07.2003
		DE 69909814 E	28.08.2003
		US 6645283 B1	11.11.2003
		CN 1160347 C	04.08.2004
		TW 235156 B1	01.07.2005
		KR 100566833 B1	03.04.2006
		JP 4360572 B2	11.11.2009
		CA 2347691 A	27.04.2000
		DE 69909814 T	29.01.2004
CN 102199379 A	28.09.2011	EP 2368947 A1	28.09.2011
		JP 2011195784 A	06.10.2011
		US 2011232526 A1	29.09.2011
CN 101103077 A	09.01.2008	WO 2006075706 A1	20.07.2006
		EP 1840171 A1	03.10.2007
		KR 20070094606 A	20.09.2007
		INCHENP 200703606 E	21.12.2007
		JP 2006552988 T2	12.06.2008
		US 2009285988 A1	19.11.2009
		US 7727320 B2	01.06.2010
		CN 101103077 B	06.04.2011
		EP 1840171 B1	29.02.2012
		TW 200632044 A	16.09.2006

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2011/082623**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		CA 2592869 A	20.07.2006
US 2009/0274840 A1	05.11.2009	JP 2009287003 A	10.12.2009
CN 101298526 A	05.11.2008	EP 1988134 A2	05.11.2008
		JP 2008297542 A	11.12.2008
		US 2008274284 A1	06.11.2008
		US 7618484 B2	17.11.2009
		EP 1988134 A3	26.01.2011
		JP 4873750 B2	08.02.2012
US 2009/0047430 A1	19.02.2009	EP 2028239 A1	25.02.2009
		JP 2009062515 A1	26.03.2009
		US 7566362 B2	28.07.2009
		EP 2028239 B1	18.11.2009
		JP 4390290 B2	24.12.2009
		DE 602008000300 E	31.12.2009



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2011/082623**

## CONTINUATION OF SECOND SHEET

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 401/14 (2006.01) i

C09B 5/14 (2006.01) i

C09D 11/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

<b>A. 主题的分类</b>		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07D/-; C09B/-; C09D/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, STN REGISTRY, CAPLUS, MARPAT: 葱吡啶酮, 葱并吡啶酮, 磺酸, 磺化, anthrapyridone, sulfonat+, sulphonat+, SO3.pigment, dye, colorant		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
E	CN102516231 A (大连理工大学) 27.6 月 2012 (27.06.2012) 参见权利要求书	1-10
Y	CN101547976 A (日本化药株式会社) 30.9 月 2009 (30.09.2009) 参见权利要求书, 说明书第 3 页倒数第 3—5 行, 第 4 页第 4 行—第 15 页第 13 行, 第 21 页第 10—15 行, 实施例	1-10
Y	CN1323303 A (日本化药株式会社) 21.11 月 2001 (21.11.2001) 参见权利要求书, 说明书第 2 页第 21 行—第 9 页第 30 行, 第 13 页序号 79, 第 13 页第 4 行—18 页第 7 行	1-10
Y	CN102199379 A (精工爱普生株式会社) 28.9 月 2011 (28.09.2011) 参见权利要求书, 说明书第 2 页【0013】段-第 8 页【0069】段	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 16.8 月 2012 (16.08.2012)		国际检索报告邮寄日期 13.9 月 2012 (13.09.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员  袁帅  电话号码: (86-10) 62084554

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101103077 A (日本化药株式会社) 09.1 月 2008 (09.01.2008) 参见权利要求书, 说明书第 8 页第 1 行-第 21 页第 11 行	1-10
Y	US2009/0274840 A1 (CANON KK) 05.11 月 2009 (05.11.2009) 参见权利要求书, 说明书第【0128】-【0146】、【0178】-【0187】段	1-10
Y	CN101298526 A (佳能株式会社) 05.11 月 2008 (05.11.2008) 参见权利要求书, 说明书第 6 页第 2 行-第 10 页第 11 行, 第 29 页第 11 行-第 33 页第 3 行	1-10
Y	US2009/0047430 A1 (CANON KK) 19.2 月 2009 (19.02.2009) 参见权利要求书, 说明书第【0019】、【0154】-【0169】、【0396】-【0404】段	1-10

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2011/082623

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102516231 A	27.06.2012	无	
CN101547976 A	30.09.2009	WO2008066062 A1	05.06.2008
		TW200837148 A	16.09.2008
		INCHENP200903842E	24.07.2009
		EP2096144 A1	02.09.2009
		KR20090086994 A	14.08.2009
		CA2670633 A1	05.06.2008
		US2009286051 A1	19.11.2009
		JP2008547004 T2	04.03.2010
		US7678185 B2	16.03.2010
		EP2096144 B1	06.07.2011
		AT515539 T	15.07.2011
CN1323303 A	21.11.2001	WO0023440 A1	27.04.2000
		JP2000191660 A	11.07.2000
		EP1123932 A1	16.08.2001
		KR20010075141 A	09.08.2001
		EP1123932 B1	23.07.2003
		DE69909814 E	28.08.2003
		US6645283 B1	11.11.2003
		CN1160347 C	04.08.2004
		TW235156 B1	01.07.2005
		KR100566833 B1	03.04.2006
		JP4360572 B2	11.11.2009
		CA2347691 A	27.04.2000
		DE69909814 T	29.01.2004
CN102199379 A	28.09.2011	EP2368947 A1	28.09.2011
		JP2011195784 A	06.10.2011
		US2011232526 A1	29.09.2011
CN101103077 A	09.01.2008	WO2006075706 A1	20.07.2006
		EP1840171 A1	03.10.2007
		KR20070094606 A	20.09.2007
		INCHENP200703606 E	21.12.2007
		JP2006552988 T2	12.06.2008
		US2009285988 A1	19.11.2009
		US7727320 B2	01.06.2010
		CN101103077 B	06.04.2011
		EP1840171 B1	29.02.2012
		TW200632044 A	16.09.2006

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2011/082623**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		CA2592869 A	20.07.2006
US2009/0274840 A1	05.11.2009	JP2009287003 A	10.12.2009
CN101298526 A	05.11.2008	EP1988134 A2	05.11.2008
		JP2008297542A	11.12.2008
		US2008274284 A1	06.11.2008
		US7618484 B2	17.11.2009
		EP1988134 A3	26.01.2011
		JP4873750 B2	08.02.2012
US2009/0047430 A1	19.02.2009	EP2028239 A1	25.02.2009
		JP2009062515 A1	26.03.2009
		US7566362 B2	28.07.2009
		EP2028239 B1	18.11.2009
		JP4390290 B2	24.12.2009
		DE602008000300E	31.12.2009

续 第 2 页

**A. 主题的分类**

C07D 401/14 (2006.01) i

C09B 5/14 (2006.01) i

C09D 11/02 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类