



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104418870 B

(45)授权公告日 2017.09.05

(21)申请号 201410401468.1

(22)申请日 2014.08.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104418870 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据

14/012132 2013.08.28 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 J·H·班宁 W·G·维德勒

S·V·达阿佩尔

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林 曹桓

(51)Int.Cl.

C07F 5/02(2006.01)

C07D 487/22(2006.01)

C09B 47/04(2006.01)

(56)对比文件

ES 2116867 B1,1999.07.01,

Emma R. L. Brisson等.Boron

Subphthalocyanine Dyes: 3-

Pentadecylphenol as a Solubilizing

Molecular Fragment.《Ind. Eng. Chem. Res》

.2011,第50卷10910-10917.

David González-Rodríguez等

.Photoinduced Charge-Transfer States in

Subphthalocyanine-Ferrocene Dyads.《J. Am.

Chem. Soc.》.2006,第128卷10680-10681.

审查员 马进

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

硼亚酞菁化合物及其制备方法

(57)摘要

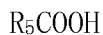
本发明涉及一种化合物,其包含硼亚酞菁部分、位于所述硼亚酞菁部分的外周环状基团上的多个增溶取代基,和位于所述硼亚酞菁部分的硼原子上的轴向取代基。所述多个增溶取代基包含含氧或含硫的官能团和长度为8个或更多个碳原子的取代的或未取代的直链、支链或环状的脂族或芳族末端烷基,所述烷基任选地含有一个或多个杂原子。所述轴向取代基选自卤素、烷氧基、卤代烷氧基、酯、羰基取代的烷基、羰基取代的卤代烷基、烷基芳氧基、卤代烷基芳氧基、烷基磺酰基、卤代烷基磺酰基、烷基芳基磺酰基和卤代烷基芳基磺酰基。所述化合物并非如下化合物中的一者:a)苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁、b)氯三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁或c)3-十五烷基苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁。本发明也教导了用于制备所述化合物的方法。

1. 一种用于制备着色剂化合物的方法,所述方法包括:

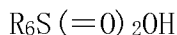
使酞腈化合物与硼卤化物盐反应以形成氯化硼亚酞菁中间体,所述酞腈化合物选自C₁₀至C₅₀烷基苯氧基取代的酞腈或C₁₀至C₅₀烷基砒取代的酞腈;以及

使所述氯化硼亚酞菁中间体与至少一种含氧化合物反应,以形成提供品红色的着色剂化合物,

其中,所述含氧化合物为具有下式的羧酸:



其中R₅为任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基;以及所述含氧化合物为具有下式的磺酸:



其中R₆为任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硼卤化物盐为三氯化硼。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氧化合物为羧酸。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氧化合物为磺酸。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酞腈化合物通过混合烷基硫-酞腈、氧化剂和溶剂以形成烷基砒取代的酞腈而制得。

硼亚酞菁化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及硼亚酞菁化合物以及制备所述化合物的方法。

背景技术

[0002] 喷墨印刷过程可使用在室温下为固体并在高温下为液体的油墨。这种油墨可称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等。例如,美国专利No.4,490,731公开了一种用于分配相变油墨以在诸如纸张的记录介质上印刷的装置。

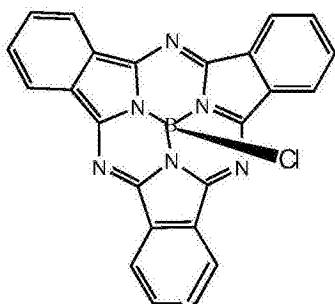
[0003] 通常,热熔相变油墨在环境温度下为固相,但在喷墨印刷装置的升高的操作温度下以液相存在。在喷墨温度下,液体油墨的液滴从印刷装置喷射,并且当油墨液滴直接接触或经由中间加热转印带或转印鼓接触记录介质表面时,它们快速固化以形成预定图案的固化油墨滴。

[0004] 用于彩色印刷的相变油墨通常包含与相变油墨可相容的着色剂组合的相变油墨载体组合物。由于热熔固体油墨印刷机通常在135℃和更高的印刷头温度下操作,因此它们通常使用可承受这些相对较高的操作温度的热稳定和蜡可溶性着色剂。这种着色剂的例子为公开于美国专利No.6,472,523中的酞菁染料。这些着色剂为高色度的酞菁发色团结构,所述高色度的酞菁发色团结构已知用作适合用于热熔油墨组合物中的蓝绿色染料。酞菁染料包括增加在蜡状油墨环境中的染料可溶性的蜡状取代基。

[0005] 真正的“亮”品红色染料难以获得,热熔油墨可溶性的稳定形式甚至更难以获得。大多数市售品红色染料不满足固体油墨的性能要求。已知用于固体油墨中的品红色染料的一个例子为公开于美国专利No.6,998,493中的蜡可溶性若丹明染料。主要由于“规模经济”,该染料由于其定制制造而相当昂贵。另外,所述染料遭受在数天内扩散通过油墨基质,从而易于渗入印刷物中的其他着色区域中的问题。

[0006] 用于合成通用的苯氧基取代的铜酞菁和硼亚酞菁的方法也是化学领域公知的。这种染料通常并非非常可溶于目前的热熔油墨平台中,因此无法使用。通常已知染料溶解度的缺乏导致油墨配方的问题,如染料的聚集和/或起霜。

[0007] 染料工业中已知作为氯化硼亚酞菁的品红色染料由于制备的难度和溶解度原因而更具有学术好奇心。参见如下式1的化合物。



[0008]

氯化硼亚酞菁
CAS [36530-06-0]

(1)

[0009] 解决已知品红色染料的问题中的一个或多个和/或提供品红色染料替代品的新型

品红色染料化合物和制造这种化合物的方法将被认为是本领域的进步。另外,使用相同的化学中间体化合物制造多种定制染料(如蓝绿色和品红色染料)的能力可潜在地提供显著的成本降低。

[0010] 本公开涉及提供如下优点中的一个或多个的新型品红色染料化合物以及制备这种化合物的方法:在热熔油墨组合物中的溶解度、在蜡基组合物中的溶解度、在相对较高的印刷头温度下使用的足够的热稳定性、在相对较低能量系统和/或低印刷头温度系统中使用的能力、在UV固化体系中使用的能力、良好的耐光性、最小的染料扩散倾向、降低的制备成本、在数个方面改性以解决物理性质缺点和/或使染料化合物适应于不同应用的能力,或使用已知的中间体化合物制造的能力。

发明内容

[0011] 本公开的一个实施例涉及一种化合物,其包含硼亚酞菁部分、位于所述硼亚酞菁部分的外周环状基团上的多个增溶取代基,和位于所述硼亚酞菁部分的硼原子上的轴向取代基。所述多个增溶取代基包含含氧或含硫的官能团和长度为8个或更多个碳原子的取代的或未取代的直链、支链或环状的脂族或芳族末端烷基,所述烷基任选地含有一个或多个杂原子。所述轴向取代基选自卤素、烷氧基、芳氧基、芳基烷氧基、卤代烷氧基、酯、羰基取代的烷基、羰基取代的卤代烷基、烷基芳氧基、卤代烷基芳氧基、烷基磺酰基、卤代烷基磺酰基、烷基芳基磺酰基和卤代烷基芳基磺酰基。所述化合物并非如下化合物中的一者:a) 苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁、b) 氯三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁或c) 3-十五烷基苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁。

[0012] 本公开的一个实施例涉及一种用于制备着色剂化合物的方法。所述方法包括使酞菁化合物与硼卤化物盐反应,以形成氯化硼亚酞菁中间体。所述酞菁化合物包含由长度为8个或更多个碳原子的取代的或未取代的直链、支链或环状的脂族或芳族末端烷基取代的含氧或含硫的官能团,所述烷基任选地含有一个或多个杂原子。所述氯化硼亚酞菁中间体与至少一种含氧化合物反应,以形成提供品红色的着色剂化合物,所述至少一种含氧化合物选自醇、羧酸和磺酸。

[0013] 本公开的又一实施例涉及一种化合物。所述化合物通过包括如下步骤的方法制得:使酞菁化合物与硼卤化物盐反应,以形成氯化硼亚酞菁中间体,所述酞菁化合物包含由长度为8个或更多个碳原子的取代的或未取代的直链、支链或环状的脂族或芳族末端烷基取代的含氧或含硫的官能团,所述烷基任选地含有一个或多个杂原子;以及使所述氯化硼亚酞菁中间体与至少一种含氧化合物反应,以形成提供品红色的着色剂化合物,所述至少一种含氧化合物选自醇、羧酸和磺酸。所述化合物具有如下L*a*b*色空间值:约35至约53的a*值;约24至约40的b*值;和约40至约60的L*值。所述化合物并非如下化合物中的一者:a) 苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁、b) 氯三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁或c) 3-十五烷基苯氧基三(十五烷基)苯氧基硼亚酞菁。

具体实施方式

[0014] 本公开的一个实施例涉及一种品红色着色剂化合物和用于形成所述品红色着色剂化合物的中间体化合物。所述着色剂化合物为取代的硼亚酞菁化合物,所述取代的硼亚

酞菁化合物包含附接至硼亚酞菁部分的外周环状基团的多个增溶取代基。轴向取代基也附接至亚酞菁部分中的硼原子。

[0015] 所述增溶取代基包含附接至包含8个或更多个碳原子的末端芳族或脂族烃基的含氧或含硫官能团。所述烃基可为取代的或未取代的,直链、支链或环状的,并可包含一个或多个杂原子,如氧、氮或硫。合适的烃基的例子包括烷基、芳基烷基、烷基芳基和芳基。

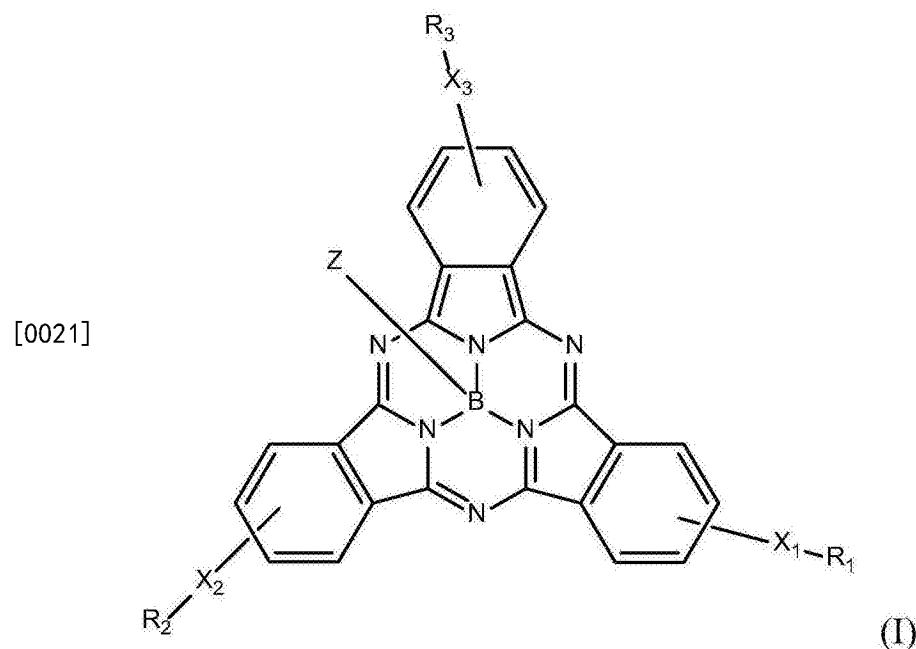
[0016] 所述烃基中的碳原子数可不同,以产生着色剂化合物在所需蜡基组合物(例如相变油墨组合物)中的溶解度。在一个实施例中,所述末端烃基为直链或支链的C₁₀至C₅₀烷基,如C₁₂至C₂₀或C₂₅烷基。在一个实施例中,所述烷基为长度为约15个碳原子的直链烷基。

[0017] 增溶取代基的烷基所附接的含氧或含硫官能团可为具有形成所需酞菁中间体的足够反应性的任何合适的基团。合适的官能团的例子包括芳氧基、次硫酰氧基(sulfoxy)、硫、氧或磺酰基。

[0018] 本公开的品红色着色剂的轴向取代基位于硼原子上,并可为任何合适的含氧基团。轴向取代基可用于进一步增强染料在油墨基中的溶解度,和/或用作稳定剂以例如使染料对热降解稳定和/或稳定染料的耐光性。合适的轴向取代基的例子包括烷氧基(如甲氧基、乙氧基或丙氧基)、芳氧基、芳基烷氧基、卤代烷氧基(如氟化或全氟化的甲氧基、乙氧基或丙氧基)、酯(如乙酰基或三氟乙酰基)、羰基取代的烷基、羰基取代的卤代烷基、烷基芳氧基、卤代烷基芳氧基、烷基磺酰基(如甲烷磺酰基)、卤代烷基磺酰基(如三氟甲烷磺酰基)、烷基芳基磺酰基(如十二烷基苯磺酰基)和卤代烷基芳基磺酰基。

[0019] 本公开的中间体化合物可类似于上述品红色着色剂化合物,但包含不同的附接至硼原子的轴向取代基基团。用于中间体化合物的合适的轴向取代基基团的例子可包括卤素,如氯和溴基团。中间体化合物可通常具有与本公开的品红色化合物类似的溶解度性质,但可在一些情况中为不同的颜色,如紫色或一些其他颜色。

[0020] 在一个实施例中,着色剂化合物为式I的化合物:



[0022] 其中:

[0023] X₁、X₂和X₃各自彼此独立地为-O-、-S-、-SO-或-SO₂-;

[0024] R_1 、 R_2 和 R_3 各自彼此独立地为：

[0025] (1) 烷基,包括取代的和未取代的烷基,其中杂原子可任选地存在于烷基中;

[0026] (2) 芳基,包括取代的和未取代的芳基,其中杂原子可任选地存在于芳基中;

[0027] (3) 芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中杂原子可任选地存在于芳基烷基的芳基或烷基部分中;或

[0028] (4) 烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中杂原子可任选地存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中;且

[0029] Z为:

[0030] (1) $-OR_4$, 其中 R_4 为:

[0031] (A) 烷基,包括取代的和未取代的烷基,其中杂原子可任选地存在于烷基中;

[0032] (B) 芳基,包括取代的和未取代的芳基,其中杂原子可任选地存在于芳基中;

[0033] (C) 芳基烷基,包括取代的和未取代的芳基烷基,其中杂原子可任选地存在于芳基烷基的芳基或烷基部分中;或

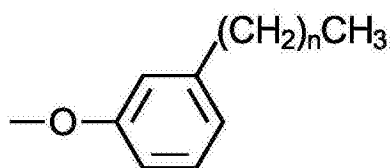
[0034] (D) 烷基芳基,包括取代的和未取代的烷基芳基,其中杂原子可任选地存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中;

[0035] (2) $\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_5$, 其中 R_5 为:烷基,包括取代的和未取代的烷基,其中杂原子可任选地存在于烷基中;或

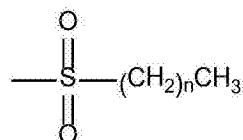
[0036] (3) $\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S---R}_6$ 其中 R_6 为:烷基,包括取代的和未取代的烷基,其中杂原子可任选地存在于烷基中;且

[0037] 前提是如果Z为卤素,则 X_1 、 X_2 和 X_3 各自彼此独立地选自 $-S-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 。

[0038] 在一个实施例中, $-X_1-R_1$ 、 $-X_2-R_2$ 和 $-X_3-R_3$ 基团选自:

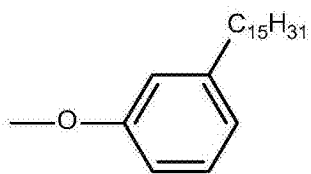


[0039] 或

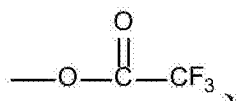
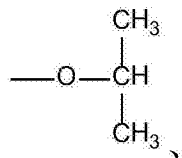


[0040] 其中n为约8至约50的整数。在一个实施例中, $-X_1-R_1$ 、 $-X_2-R_2$ 和 $-X_3-R_3$ 各自为

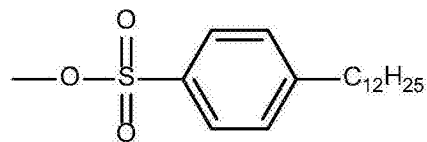
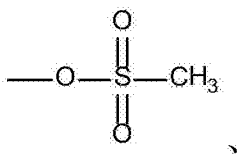
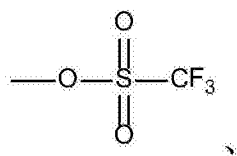
[0041]



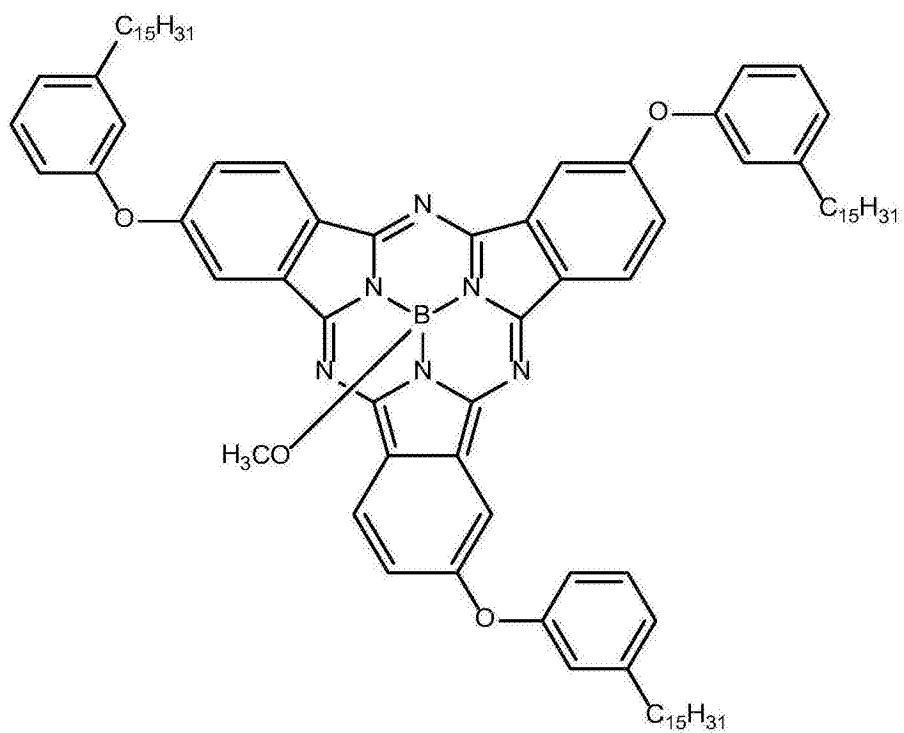
[0042] 在一个实施例中,式I的化合物的Z基团选自:

[0043] —Cl 、[0044] —OCH_3 、

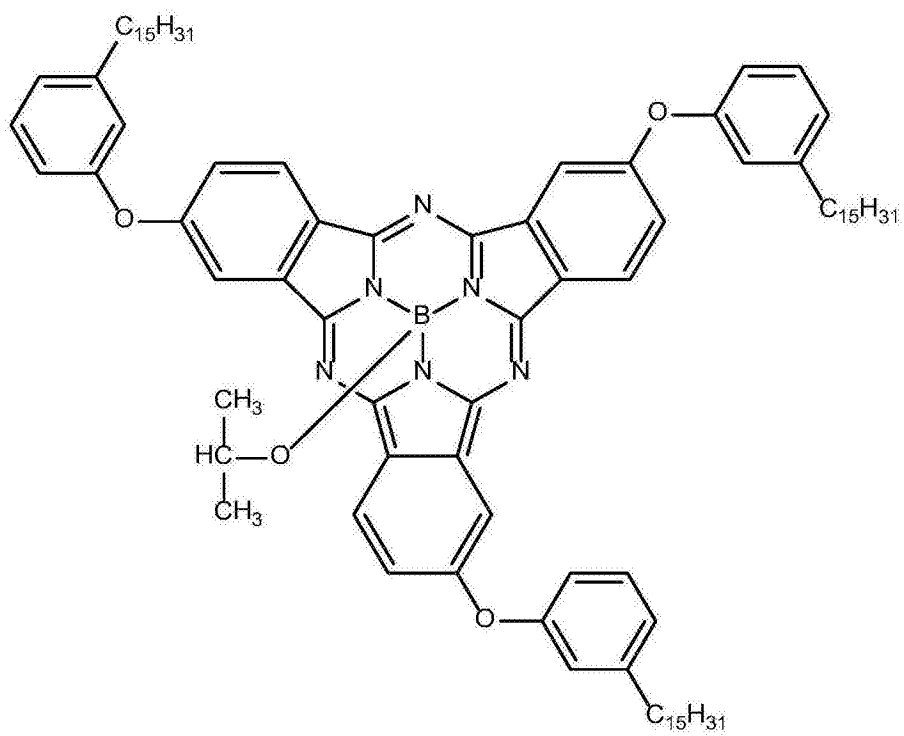
[0045]

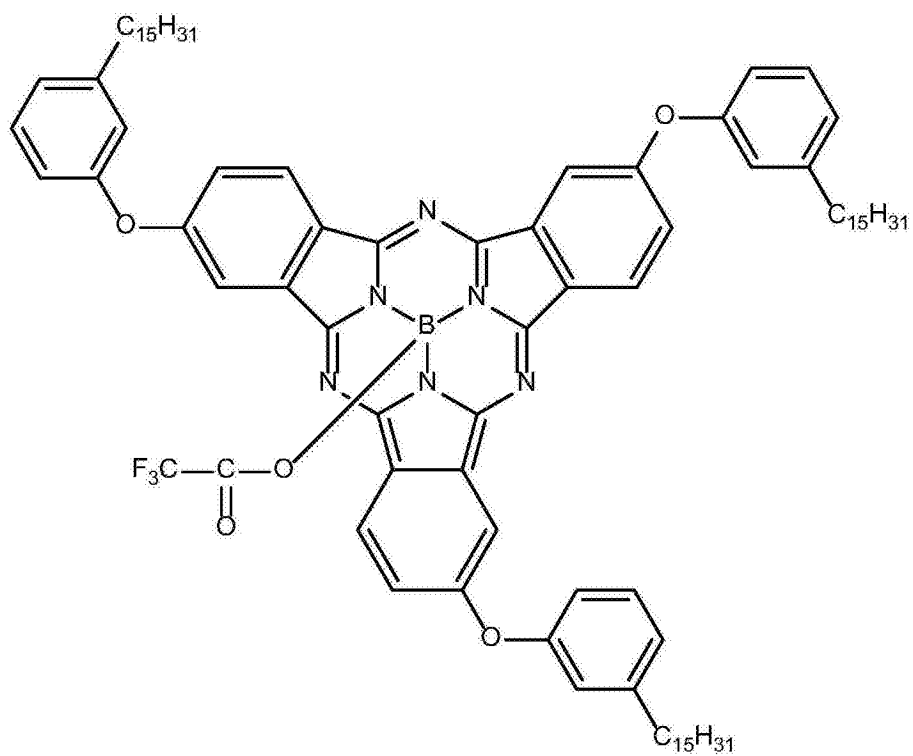


[0046] 本公开的着色剂化合物的具体例子包括如下:

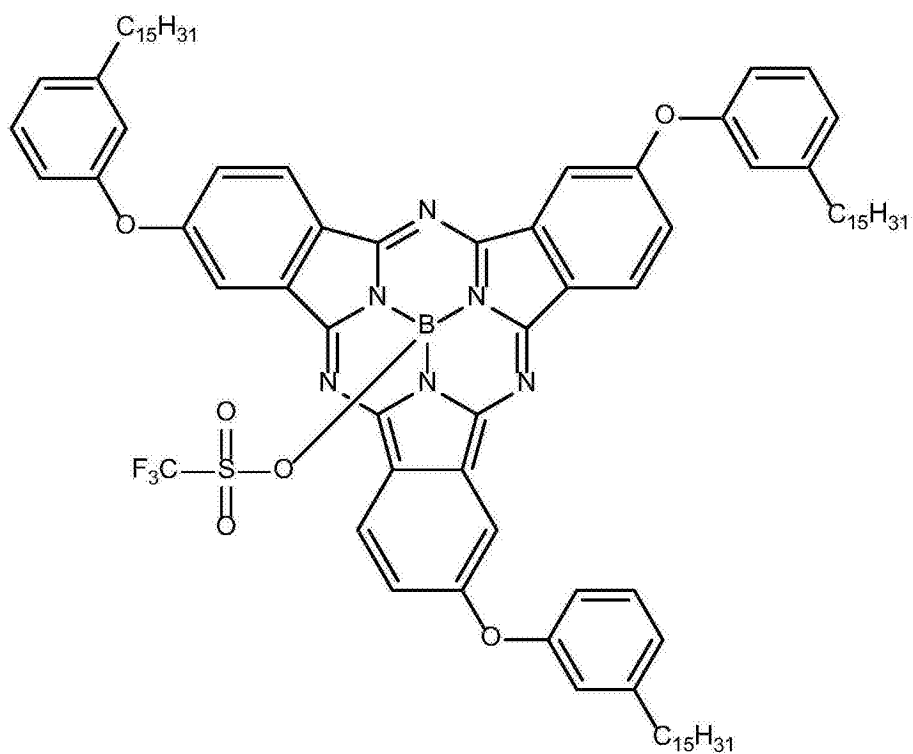


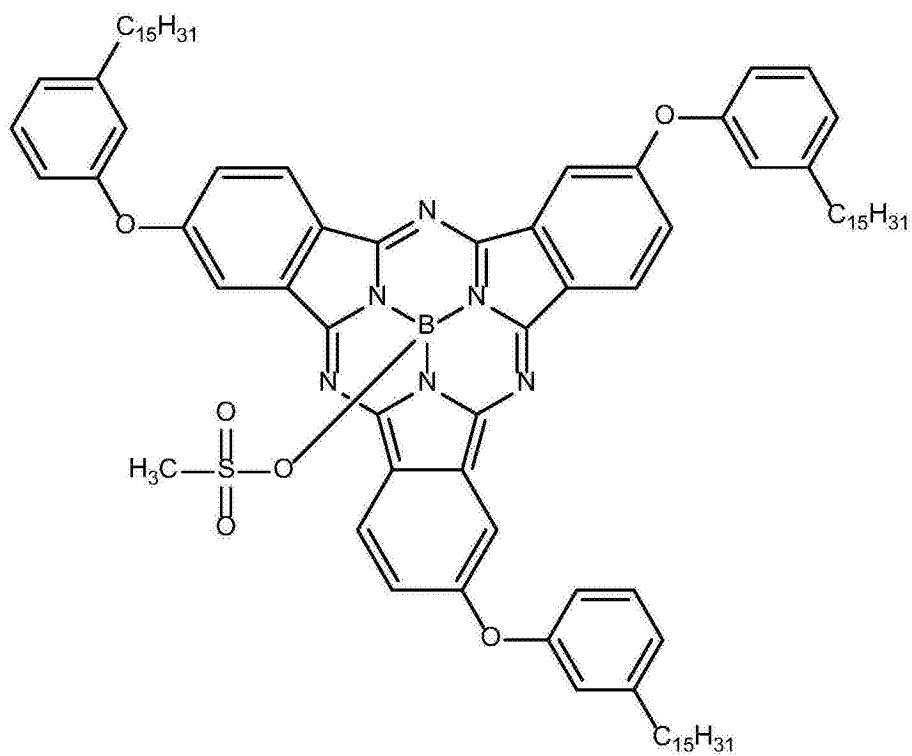
[0047]



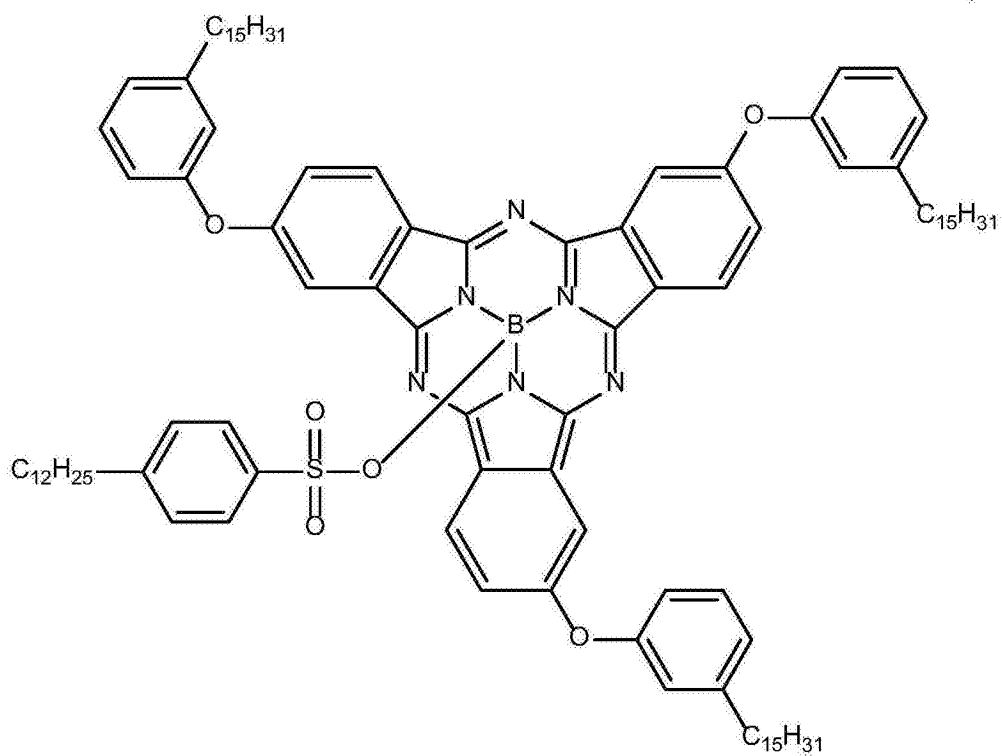


[0048]

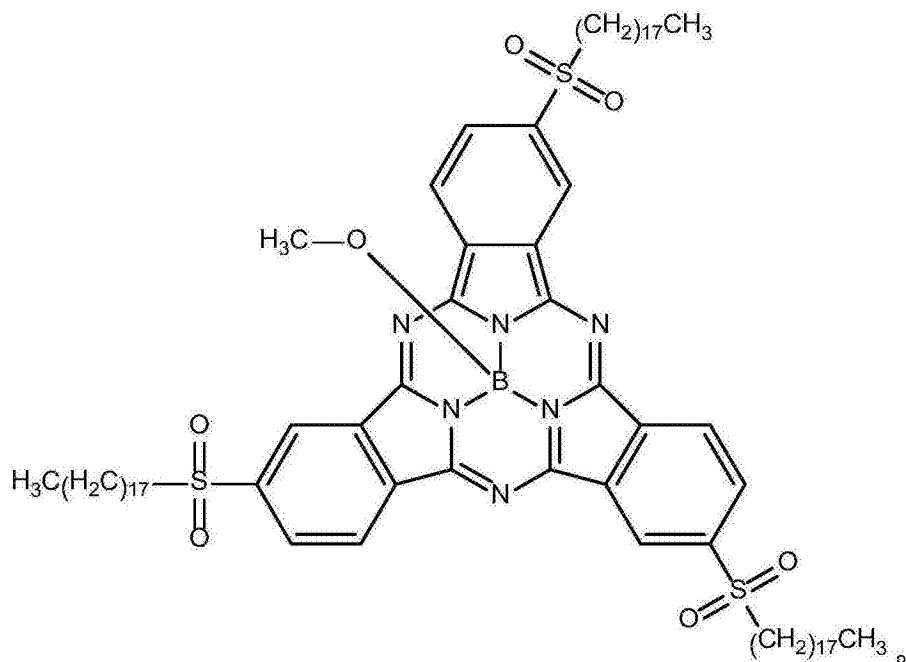




[0049]



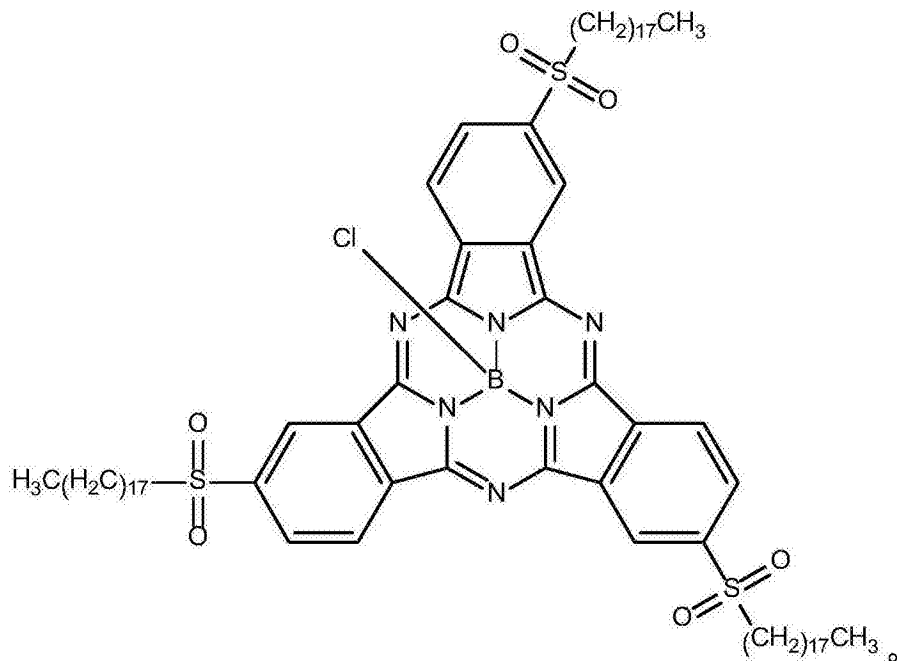
[0050]



[0051] L*a*b*色空间为公知的彩色系统,其使用用于亮度的L*和用于拮抗色维度的a*和b*来限定颜色。在一个实施例中,本公开的着色剂化合物具有如下L*a*b*色空间值:约40至约60,如约43至约57,或约45至约55的L*值;约35至约53,如约38至约50,或约40至约48的a*值;和约-24至约-40,如约-26至约-38,或约-28至约-36的b*值。另外,着色剂化合物可具有约49至约60的c*值,其中c*为色度的量度。在一个实施例中,其中Z不为卤素,且化合物具有如下L*a*b*色空间值:约35至约53的a*值;约24至约40的b*值,和约40至约60的L*值。

[0052] 本公开的中间体化合物可与上述式I的那些类似,不同的是Z为卤素。这种中间体化合物的一个例子如下显示:

[0053]



[0054] 在一个实施例中,本公开的化合物不包括如下:a) 苯氧基三(十五烷基) 苯氧基硼亚酞菁、b) 氯三(十五烷基) 苯氧基硼亚酞菁或c) 3-十五烷基-苯氧基三(十五烷基) 苯氧基

硼亚酞菁。

[0055] 本公开也涉及制备着色剂化合物的方法。在一个实施例中,所述方法包括使酞腈化合物与硼卤化物盐反应。所得亚酞菁中间体可为例如上述中间体化合物中的任意者。中间体化合物随后与至少一种含氧化合物反应,以形成提供品红色的着色剂化合物,所述至少一种含氧化合物例如选自醇、羧酸和磺酸的化合物。

[0056] 方法中所用的酞腈化合物可包含由具有至少8个碳原子的末端芳族或脂族烷基取代的含氧或含硫官能团。所述烷基可为取代的或未取代的,直链、支链或环状的,并可包含一个或多个杂原子,如氧、氮或硫。合适的烷基的例子包括烷基、芳基烷基、烷基芳基和芳基。

[0057] 在一个实施例中,酞腈化合物选自C₁₀至C₅₀烷基苯氧基取代的酞腈和C₁₀至C₅₀烷基砜取代的酞腈,或它们的混合物。也可使用其他长链烷基取代的酞腈化合物。可用于制备本公开的着色剂化合物的市售酞腈化合物的一个例子为4-(3-十五烷基苯氧基)-酞腈,其公开于授予Jeffrey H.Banning等人的美国专利6,472,523中。

[0058] 本公开的方法中所用的烷基砜取代的酞腈化合物可通过任何合适的方法制得。在一个实施例中,烷基硫-酞腈化合物中的硫原子被氧化而形成磺酰基官能团。这可以以任何所需的方式实现,例如通过将烷基硫-酞腈前体溶解于一种或多种溶剂(如甲基异丁基酮和/或冰醋酸)中,之后硫化物基团与强氧化剂(如过氧化氢)反应。

[0059] 可使用任何合适的硼卤化物盐。在一个实施例中,硼卤化物盐为三氯化硼或三溴化硼。

[0060] 酞腈化合物和硼卤化物盐可以以任何合适的方式反应,以形成所需的氯化硼亚酞菁中间体。在一个实施例中,酞腈化合物与非水性溶剂(如二甲苯或甲苯)混合。随后可通过任何合适的方法(如在惰性气氛如氮气下加热,使用Dean Stark分水器)从混合物中去除所有的水或基本上所有的水。所得混合物可随后与任选地溶解于非水性溶剂中的硼卤化物盐组合,以形成氯化硼亚酞菁中间体。

[0061] 氯化硼亚酞菁中间体可随后与合适的含氧化合物混合,所述含氧化合物反应以取代卤素原子而作为附接至硼原子的轴向取代基。合适的含氧化合物的例子包括醇、酚类、羧酸和磺酸。

[0062] 用作本公开的方法中的含氧化合物的合适的醇的例子包括下式的化合物:

[0063] R₄OH,

[0064] 其中R₄选自:任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基、任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的芳基、任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的芳基烷基,和任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基芳基。具体例子包括甲醇、乙醇和异丙醇。

[0065] 合适的羧酸的例子包括具有下式的那些:

[0066] R₅COOH

[0067] 其中R₅为任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基。具体例子包括乙酸、丙酸、三氟乙酸和全氟丙酸。

[0068] 合适的磺酸的例子包括具有下式的那些:

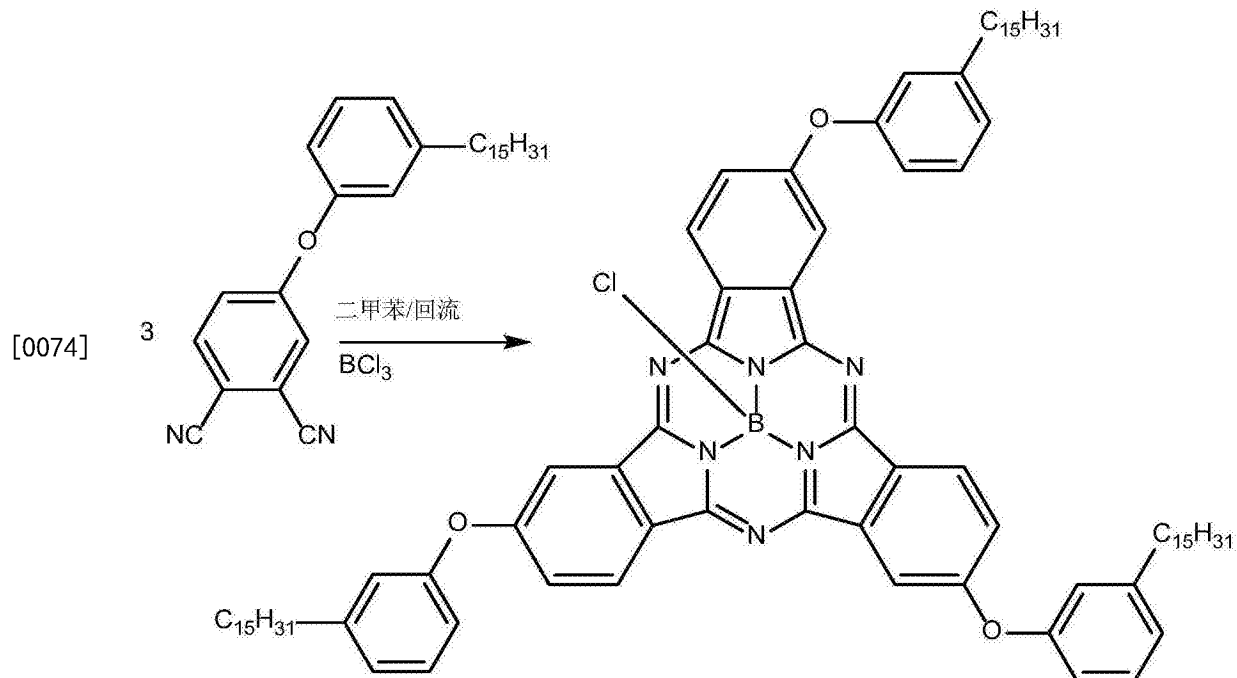
[0069] R₆SO₃H

[0070] 其中R₆为任选地含有一个或多个杂原子的取代的或未取代的烷基。具体例子包括三氟甲烷磺酸、甲烷磺酸和十二烷基苯磺酸。

[0071] 实例

[0072] 除非另外指出,否则份数和百分数以重量计。

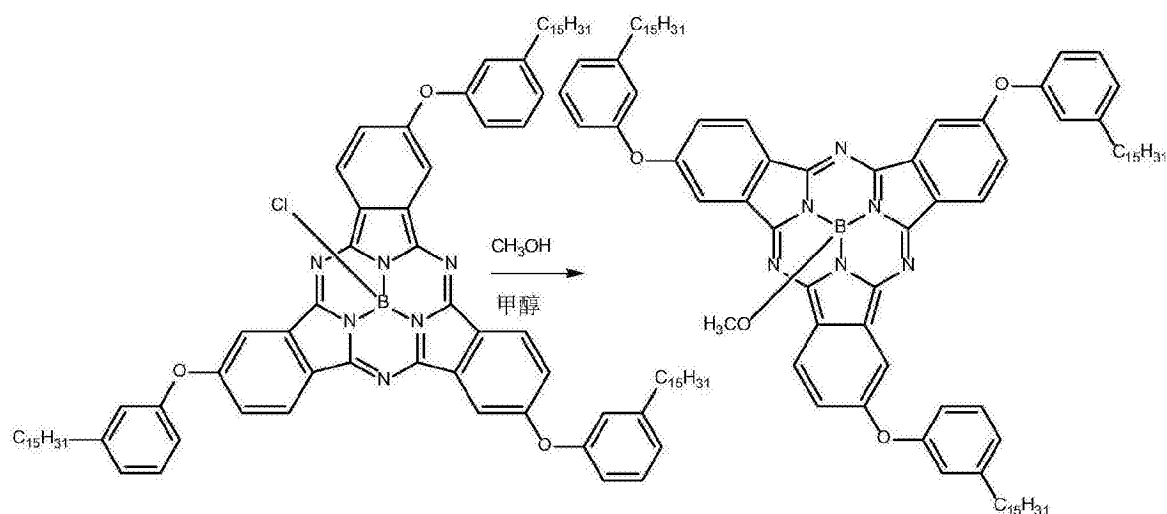
[0073] 实例1A



[0075] 向配备迪安-斯达克榻分水器、冷凝器和TEFLON涂布的搅拌磁体的500mL三颈圆底烧瓶中装入50.0g的如美国专利6,472,523的实例I中所述制得的4-(3-十五烷基苯氧基)-酞腈化合物和300mL二甲苯。在磁力搅拌、冷凝器、迪安-斯达克装置和轻的氮气层下将烧瓶置于160℃油浴中。在回流20小时以去除所有的水之后,经由注射器和隔片在干燥条件下添加42mL 1.0M的在二甲苯中的三氯化硼(约4.5g实际BCl₃)。溶液变为紫色。产物据信具有如下左边所示的式。

[0076] 实例1B

[0077]



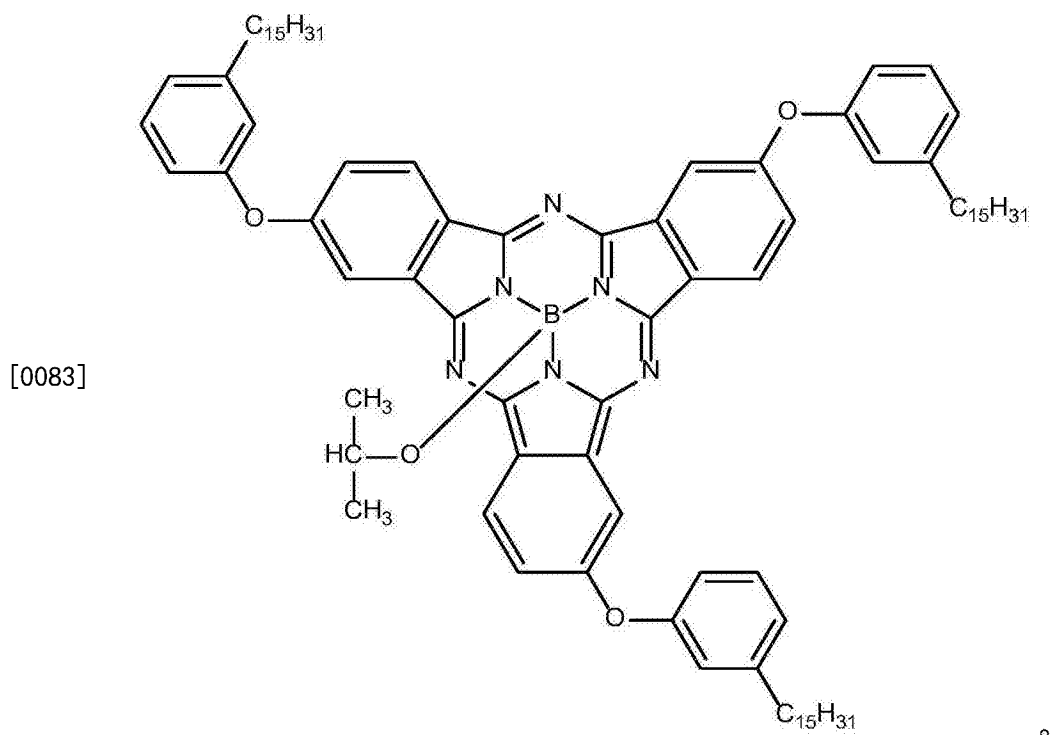
[0078] 在实例1A中所述的加成反应之后1小时时,将溶液猝灭至1L甲醇中,并使其冷却,放置过夜。然后倾析甲醇溶液,留下油状固体,使用甲苯收集所述油状固体。在甲苯溶液中明显为强烈的品红色。如果使固体产物保持干燥过夜,则颜色消逝。如果在能够干燥之前将固体溶解于甲苯或己烷中,则漂亮的品红色无限期保持。结构据信为如上右边所示。

[0079] 实例2A

[0080] 向配备迪安-斯达克榻分水器、冷凝器和TEFLON涂布的搅拌磁体的500mL三颈圆底烧瓶中装入8.75g的如美国专利6,472,523的实例I中所述制得的4-(3-十五烷基苯氧基)-酞腈化合物和200mL二甲苯。在磁力搅拌、冷凝器、迪安-斯达克装置和轻的氮气层下将烧瓶置于160℃油浴中。在回流20小时以去除所有的水之后,经由注射器和隔片在干燥条件下添加20mL1.0M的在二甲苯中的三氯化硼。溶液变为紫色。

[0081] 实例2B

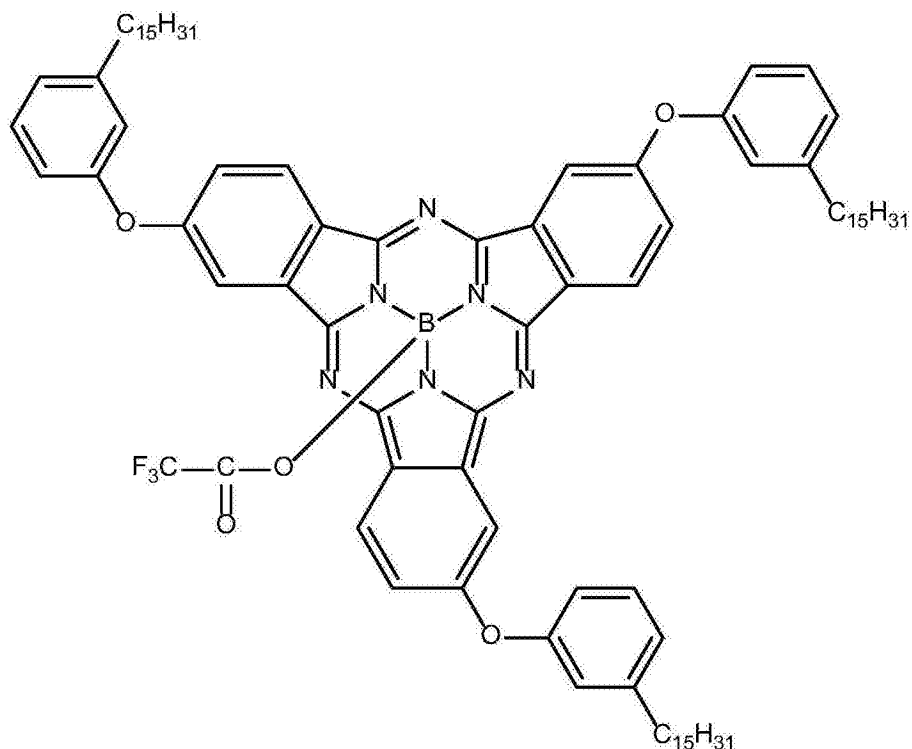
[0082] 在实例2A中所述的加成反应之后1小时时,将溶液猝灭至700mL异丙醇中,并使其冷却,放置过夜。然后倾析异丙醇溶液,留下油状固体。结构据信为如下所示:



[0084] 实例3

[0085] 重复实例1A的过程。在实例1A中所述的加成反应之后1小时时,将溶液猝灭至具有5g三氟乙酸的1L甲醇中,搅拌20min,停止搅拌,使其冷却,并放置过夜。然后倾析甲醇溶液,留下油状固体,使用甲苯收集所述油状固体。在甲苯溶液中明显为强烈的品红色。结构据信为如下所示:

[0086]



[0087] 实例4

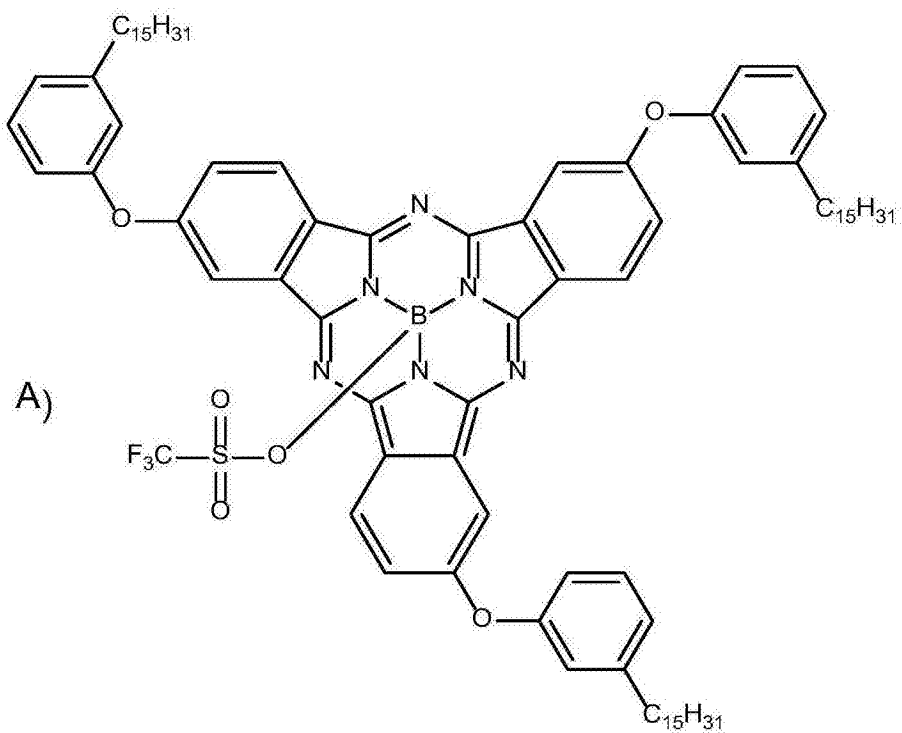
[0088] 重复实例1A的过程。继续回流,在如实例1A所述的加成反应之后1h时,将溶液平分(即三分之一进入三个烧杯中的每一个)猝灭至含有如下的三个1L烧杯中:

[0089] A) 具有1.9g三氟甲烷磺酸的500mL甲醇

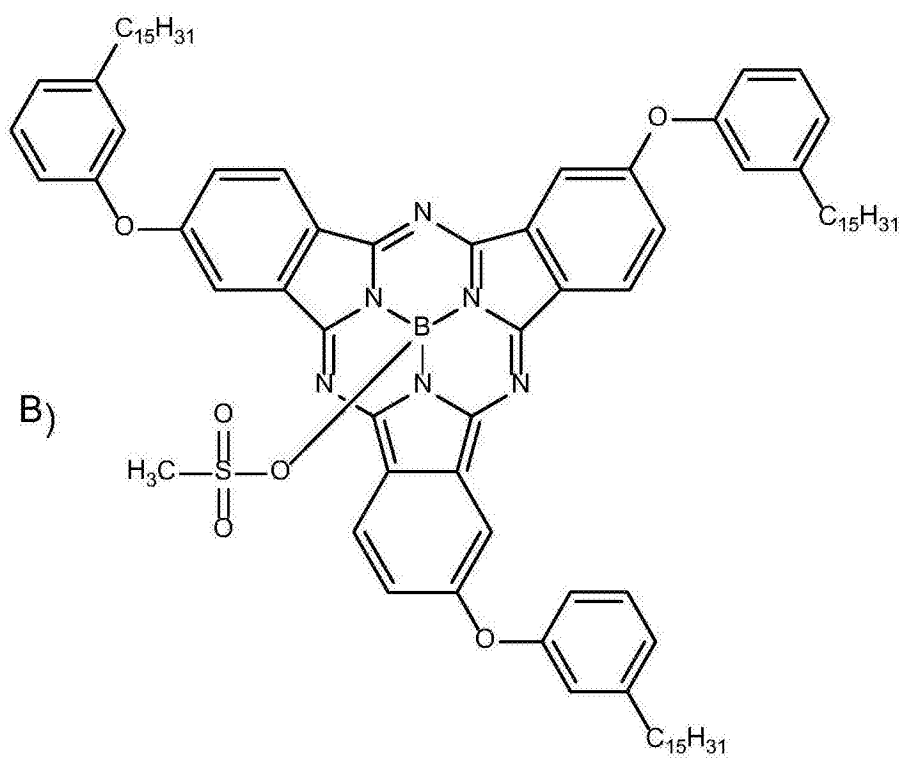
[0090] B) 具有1.2g甲烷磺酸的500mL甲醇

[0091] C) 具有4.1g十二烷基苯磺酸的500mL甲醇

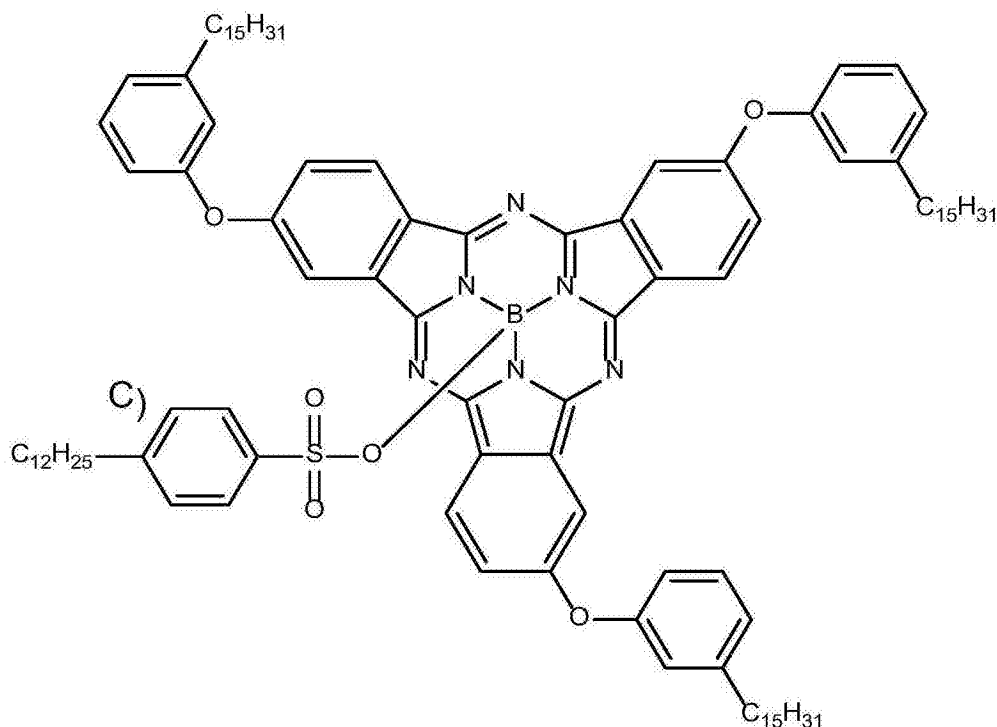
[0092] 溶液A、B和C中的每一个搅拌20min,停止搅拌,使其冷却,并放置过夜。然后倾析甲醇溶液,留下油状固体。使用随后的300mL甲醇洗涤油状固体并倾析,留下深红色固体,所述深红色固体用二氯甲烷收集,并转移至广口瓶以使二氯甲烷蒸发。当固体包含于甲苯溶液中时,强烈的品红色是明显的。固体在空气中无限期稳定而不损失颜色。结构据信为如下所示的那些:



[0093]



[0094]

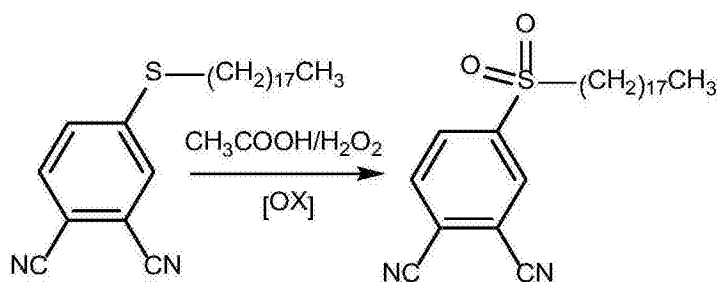


[0095] 实例5

[0096] 向500mL单颈圆底烧瓶、冷凝器和TEFLON涂布的搅拌磁体中装入40.0g的如美国专利6,472,523的实例I中所述制得的4-(3-十五烷基苯氧基)-酞菁化合物和230mL二甲苯。烧瓶的内容物在室温下搅拌直至所有物质溶解。然后使用冰浴以将反应混合物冷却至0℃。之后,通过冷凝器的顶部在30min内添加33.3mL的在二甲苯中的BCl₃。反应混合物随后在25℃下搅拌10min,并置于60℃油浴中。将油浴的温度增加至160℃,开始产生深红/紫色。使反应混合物加热/搅拌/回流6小时。随后将紫色/品红色反应混合物猝灭至含有5g三氟乙酸的1L丙酮中,搅拌1小时,用表面皿覆盖,使其冷却,并沉降2天。之后,添加1L甲醇,使混合物沉降2天,之后倾析出溶剂。留下深品红色油。研磨和使用300mL甲醇倾析两次产生深品红色蜡状固体,所述深品红色蜡状固体用二氯甲烷收集。在甲苯溶液中明显为强烈的品红色。固体在空气中无限期稳定而不损失颜色。

[0097] 实例6A

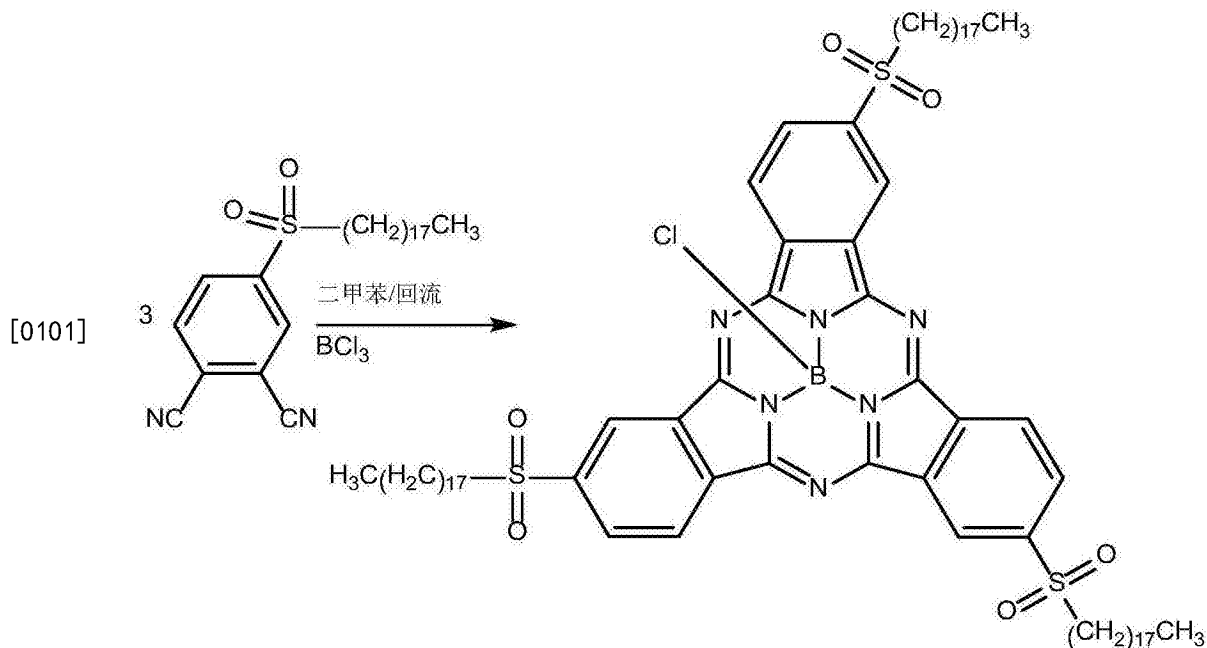
[0098]



[0099] 向在硅油浴中的具有TEFLON涂布的搅拌磁体、冷凝器、玻璃塞和恒压滴液漏斗的24/40 2L 3颈烧瓶中添加25g 4-十八烷基硫-酞菁、137g甲基异丁基酮和127g冰醋酸,并开始搅拌。浴的温度由25℃增加至90℃,使固体溶解。将125mL 35% H₂O₂添加至滴液漏斗,并在2小时内缓慢添加,同时反应混合物在90℃下搅拌,然后在90℃下后加热1小时。然后停止搅拌,使混合物达到25℃,放置16小时。在烧瓶的内容物的顶部上形成白色固体饼。将液体倾

析出,固体收集于布氏漏斗中,并用甲醇洗涤直至检测不到气味。使固体干燥,使用薄层色谱(“TLC”)显示起始S-反应物的消失和最终SO₂产物的出现。产物进行红外光谱。结构据信为如上所示。

[0100] 实例6B

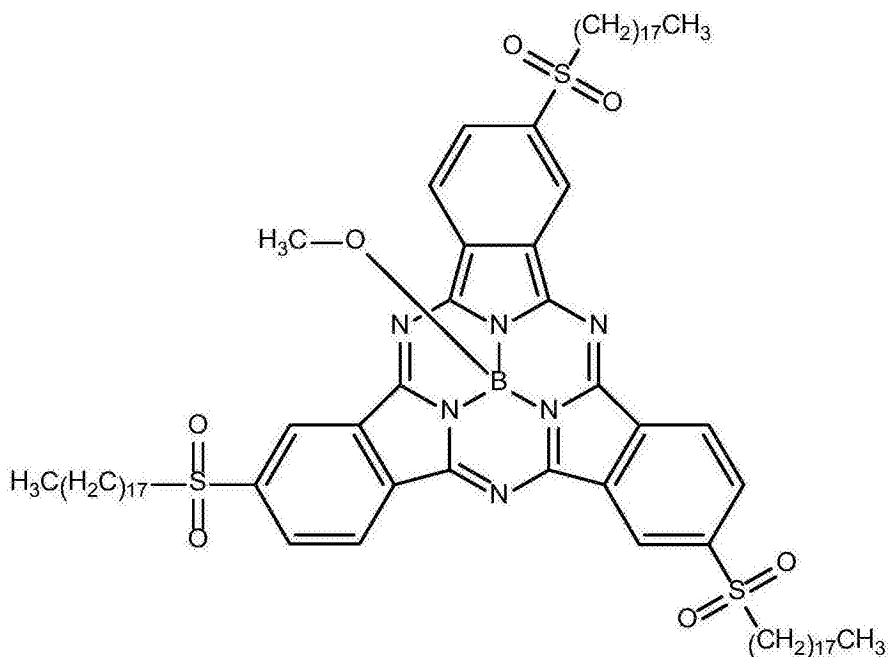


[0102] 向配备迪安-斯达克榻分水器、冷凝器和TEFLON涂布的搅拌磁体的500mL三颈圆底烧瓶中装入8.75g的来自实例6A的中间体和200mL二甲苯。在磁力搅拌、冷凝器、迪安-斯达克装置和轻的氮气层下将烧瓶置于160℃油浴中。在回流5小时以去除所有的水之后,经由注射器和隔片在干燥条件下添加20mL 1.0M的在二甲苯中的三氯化硼。溶液变为紫色,继续回流。结构据信为如上所示。

[0103] 实例6C

[0104] 在实例6B中添加BCl₃之后1小时,将溶液猝灭至含有700mL甲醇的1L广口瓶。使样品沉降2天,之后倾析出溶剂。留下深品红色油。在甲苯溶液中明显为强烈的品红色。结构据信为:

[0105]



[0106] 实例7:油墨载体的制备

[0107] 通过熔融、混合和过滤如下成分而制备油墨载体:

[0108] -聚乙烯蜡 (PE655, 俄克拉荷马州塔尔萨的贝克石油岩公司 (Baker Petrolite, Tulsa, OK), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{50}\text{CH}_3$), 43.59重量份;[0109] -硬脂酰基硬脂酰胺蜡 (**KEMAMIDE**[®] S-180, 康涅狄格州格林威治的康普顿公司 (Crompton Corporation, Greenwich, CT)), 19.08重量份;[0110] -获自如下的反应的四酰胺树脂18.94重量份:1当量的C-36二聚酸 (特拉华州纽卡斯尔的有利凯玛公司 (Uniqema, New Castle, DE)) 与2当量的乙二胺和**UNICID**[®] 700 (俄克拉荷马州塔尔萨的贝克石油岩公司 (Baker Petrolite, Tulsa, OK), 具有封端羧酸基团的长链烃类) (如美国专利6,174,937的实例1所述制得);

[0111] -获自如下的反应的聚氨酯树脂11.71重量份:2当量的ABITOL E氢化枞醇 (特拉华州威明顿的赫拉克勒斯公司 (Hercules Inc., Wilmington, DE)) 和1当量的异佛尔酮二异氰酸酯 (如美国专利5,782,966的实例1所述制得);

[0112] -作为3当量的硬脂酰基异氰酸酯和甘油基醇的加合物的聚氨酯树脂 (如美国专利6,309,453的实例4所述制得), 6.48重量份;和

[0113] -**NAUGUARD**[®] 445抗氧化剂 (康涅狄格州米德尔伯里的尤尼罗伊尔化学公司 (Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT)), 0.20重量份。

[0114] 将600g油墨载体组分添加至1L烧杯,并在135℃下的烘箱中加热直至熔融。随后,将烧杯插入设定至135℃的加热罩中,烧杯的内容物搅拌45min。然后将所得油墨过滤通过Whatman#3和0.2μmNAE过滤器的组合,并置于Mott过滤器组件中。将油墨载体倒入含有约31g无色载体的模具中,并使其冷却。

[0115] 实例8:油墨制备

[0116] 将来自实例7的约30.7g油墨载体置于具有磁力搅拌棒的100mL烧杯中,并随后置于135℃油浴中直至熔融。然后添加约0.45g的如实例4A所述制得的间-十五烷基苯酚取代

的亚酞菁三氟甲烷磺酸酯,并搅拌约3小时。然后将品红色油墨倒入铝模具中。

[0117] 实例9:油墨制备

[0118] 将如实例7所述制得的约30.9g油墨载体置于具有磁力搅拌棒的100mL烧杯中,并随后置于135℃油浴中直至熔融。然后添加约0.57g的如实例4B所述制得的间-十五烷基苯酚取代的亚酞菁甲烷磺酸酯,并搅拌3小时。然后将品红色油墨倒入铝模具中。

[0119] 实例10:油墨制备

[0120] 将如实例7所述制得的约30.4g油墨载体置于具有磁力搅拌棒的100mL烧杯中,并随后置于135℃油浴中直至熔融。然后添加约0.51g的如实例4C所述制得的间-十五烷基苯酚取代的亚酞菁十二烷基苯磺酸酯,并搅拌3小时。然后将品红色油墨倒入铝模具中。

[0121] 实例11:油墨制备

[0122] 将如实例7所述制得的约30.6g油墨载体置于具有磁力搅拌棒的100mL烧杯中,并随后置于135℃油浴中直至熔融。然后添加约0.51g的如实例3所述制得的间-十五烷基苯酚取代的亚酞菁三氟乙酸酯,并搅拌3小时。然后将品红色油墨倒入铝模具中。

[0123] 实例12:指印和带扩散测量

[0124] 测试油墨制备为含有如实例2所述制得的间-十五烷基苯酚取代的亚酞菁异丙基醚着色剂和如实例7所述制得的油墨载体。K-打样机印刷物样品由纸上的油墨制得,如下进行“指印”测试。在印刷物制备不久之后,测试者在手指上少量涂抹护手霜,并以轻微至中等的压力使指尖与印刷表面接触。然后将暴露的样品在室温下储存5天,在此阶段之后检查它们。注意到印刷表面的暴露部分的中等至弱的增强,特别是在具有高油墨覆盖的区域中。

[0125] 不非常可溶的染料将“起霜”或聚集,如上“指印”测试加速了这两个过程。如上所述的结果显示间-十五烷基苯酚取代的亚酞菁异丙基醚染料在蜡基油墨中的可接受的溶解度。

[0126] 制备两个另外的K-打样机印刷物样品。在印刷物制备不久之后,将透明粘合带粘贴至页的印刷与非印刷区域之间的边缘的部分上。然后将一个样品暴露于60℃,另一个样品保持在环境温度下。在五天之后,检查两个样品的印刷与非印刷区域之间的扩散边缘的发展。发现暴露于更高温度的样品显示中等扩散的边缘,而室温样品保持清晰边缘,表明对带粘附引发的染料泳移的足够抗性。