



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998541 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280054684. 2

C09D 11/037(2014. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 30

B41M 3/14(2006. 01)

B42D 15/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09B 5/02(2006. 01)

PCT/EP2011/069885 2011. 11. 10 EP

C09B 69/10(2006. 01)

61/558, 236 2011. 11. 10 US

C07D 311/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 471/00(2006. 01)

2014. 05. 07

C07D 221/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2012/071449 2012. 10. 30

DE 102008036495 A1, 2010. 02. 11,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2002/0182422 A1, 2002. 12. 05,

W02013/068275 EN 2013. 05. 16

US 2008/0245411 A1, 2008. 10. 09,

(73) 专利权人 锡克拜控股有限公司

审查员 曹旭

地址 瑞士普里利

(72) 发明人 C·巴斯吉耶 P·维斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09D 11/328(2014. 01)

权利要求书8页 说明书20页

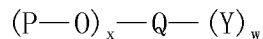
(54) 发明名称

具有含氮取代基的键合聚合物的多环芳烃

(57) 摘要

本发明涉及通式 (1) 键合聚合物的多环芳烃化合物, 其中 P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分; Q 表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分; Y 选自: (i) 卤素和 (ii) 具有 3 至约 8 个环成员且通过 N 原子结合在 Q 上的任选取代 N-杂脂环族基团, 条件是至少一个 Y 表示 (ii); x 表示 1-4 的整数; w 表示 1-4 的整数。本发明进一步涉及制备这种化合物的方法, 及其在可特别用于制备标识或安全特征的印刷油墨组合物中的用途。 $(P-O)_x-Q-(Y)_w$ (1)。

1. 通式 (I) 键合聚合物的多环芳烃化合物：



(I)

其中：

P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分；

Q 表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分；

Y 选自：(i) 卤素和 (ii) 具有 3 至 8 个环成员且通过 N 原子结合在 Q 上的任选取代 N-杂脂环族基团，条件是至少一个 Y 表示 (ii)；

x 表示 1-4 的整数；

w 表示 1-4 的整数。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Q 表示二萘嵌苯结构部分。

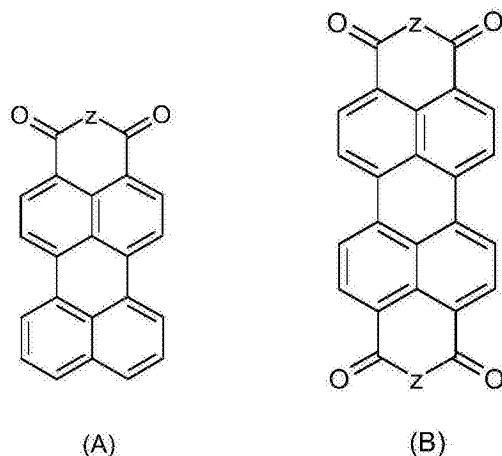
3. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Q 表示四萘嵌三苯结构部分。

4. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Q 表示三萘嵌二苯结构部分。

5. 根据权利要求 1 的化合物，其中 x 为 1。

6. 根据权利要求 1 的化合物，其中 (x+w) 为不高于 4。

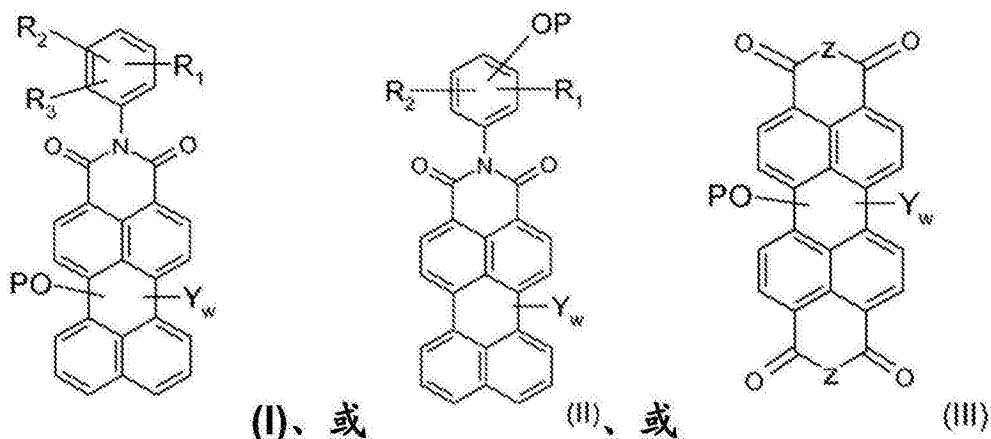
7. 根据权利要求 1、2、5 和 6 中任一项的化合物，其中 Q 具有式 (A) 或 (B) 的基础结构：



其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R，条件是单元 -CO-Z-CO-（在式 (B) 的情况下一个或两个单元都）可被单元 -CS-Z-CO- 或单元 -CS-Z-CS- 替换，或者可被 [-COOH HOO-]（即二羧酸，而不是酐）替换，且对于 Z = N-R，单元 -CO-Z-CO- 可被式 -C(=NR')-NR-CO- 单元替换；

R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷基芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团；且 R 和 R' 也可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

8. 根据权利要求 1、2 和 5-6 中任一项的化合物，其中化合物具有式 (I)、(II) 或 (III)：



其中在式 (III) 的情况下, 基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可被 $-CS-Z-CO-$ 、 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOH \ HOOCH-]$ 替换, 且对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换;

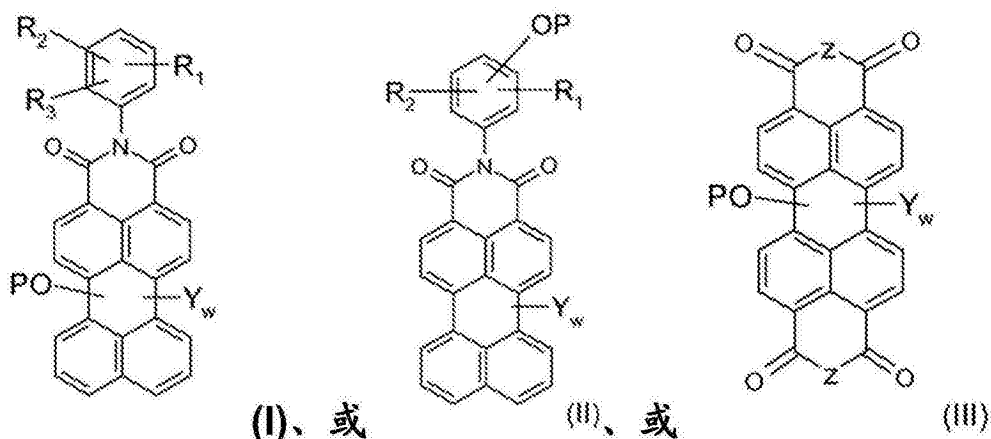
R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷基芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环;

R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-COOH$ 、 C_1-C_4 烷基 $-SO_3H$ 、 C_1-C_4 烷氧基、单 (C_1-C_4) 烷基氨基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、 C_1-C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO_3H , 烷基为任选取代的;

Y 选自: (i) 卤素和 (ii) 具有 3 至 8 个通过 N 原子结合在芳环上的环成员的任选取代 N-杂脂环族基团, 条件是至少一个 Y 表示 (ii);

P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分; 且 w 为 1-4 的整数。

9. 根据权利要求 7 的化合物, 其中化合物具有式 (I)、(II) 或 (III):



其中在式 (III) 的情况下, 基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可被 $-CS-Z-CO-$ 、 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOH \ HOOCH-]$ 替换, 且对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换;

R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷基芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环;

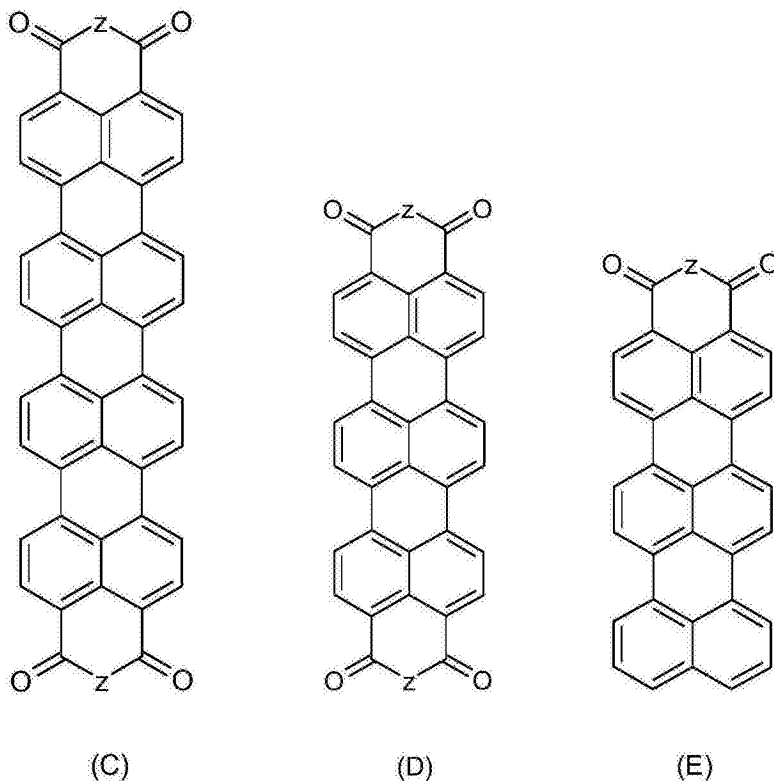
R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 -COOH、 C_1 - C_4 烷基 -SO₃H、 C_1 - C_4 烷氧基、单 (C_1 - C_4) 烷基氨基、二 (C_1 - C_4) 烷基氨基、 C_1 - C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO₃H, 烷基为任选取代的;

Y 选自:(i) 卤素和 (ii) 具有 3 至 8 个通过 N 原子结合在芳环上的环成员的任选取代 N- 杂脂环族基团, 条件是至少一个 Y 表示 (ii);

P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分; 且

w 为 1-4 的整数。

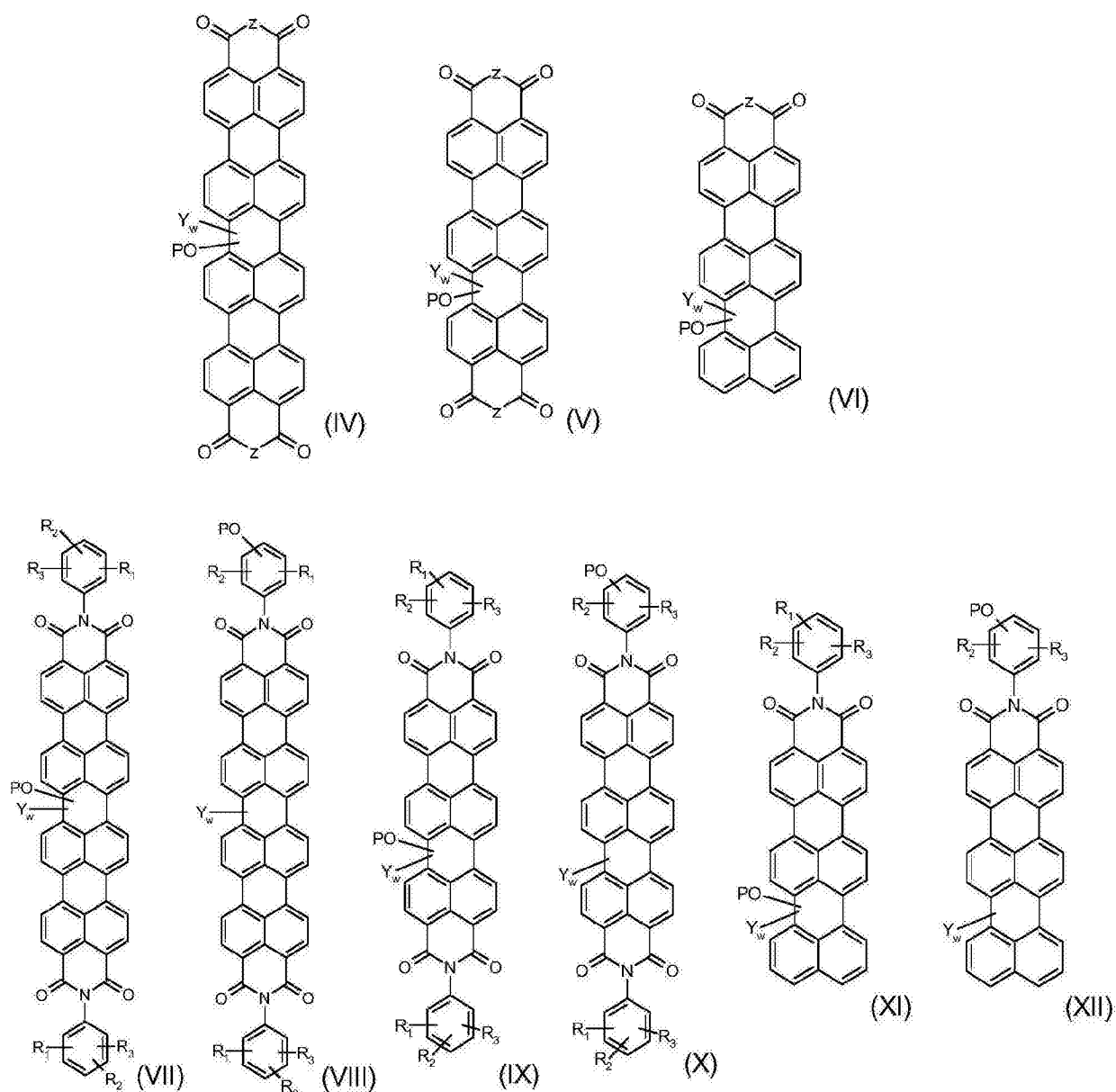
10. 根据权利要求 1 和 3-6 中任一项的化合物, 其中 Q 具有式 (C)、(D) 或 (E) 的基础结构:



其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是单元 -CO-Z-CO- (在式 (C) 和 (D) 的情况下, 一个或两个单元都) 可被单元 -CS-Z-CO- 或单元 -CS-Z-CS- 替换, 或者可被 [-COOH H₂COO-] (即二羧酸, 而不是酐) 替换, 且对于 Z = N-R, 单元 -CO-Z-CO- 可被式 -C(=NR')-NR-CO- 单元替换;

R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 也可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

11. 根据权利要求 1、3-6 任一项的化合物, 其中化合物为式 (IV)-(XII) 的一种的化合物:



其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R，条件是在式 (IV) 和 (V) 的情况下，一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可被单元 $-CS-Z-CO-$ 、单元 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOH HOO C-]$ 替换，且对于 $Z = N-R$ ，单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换；

R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团；且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环；

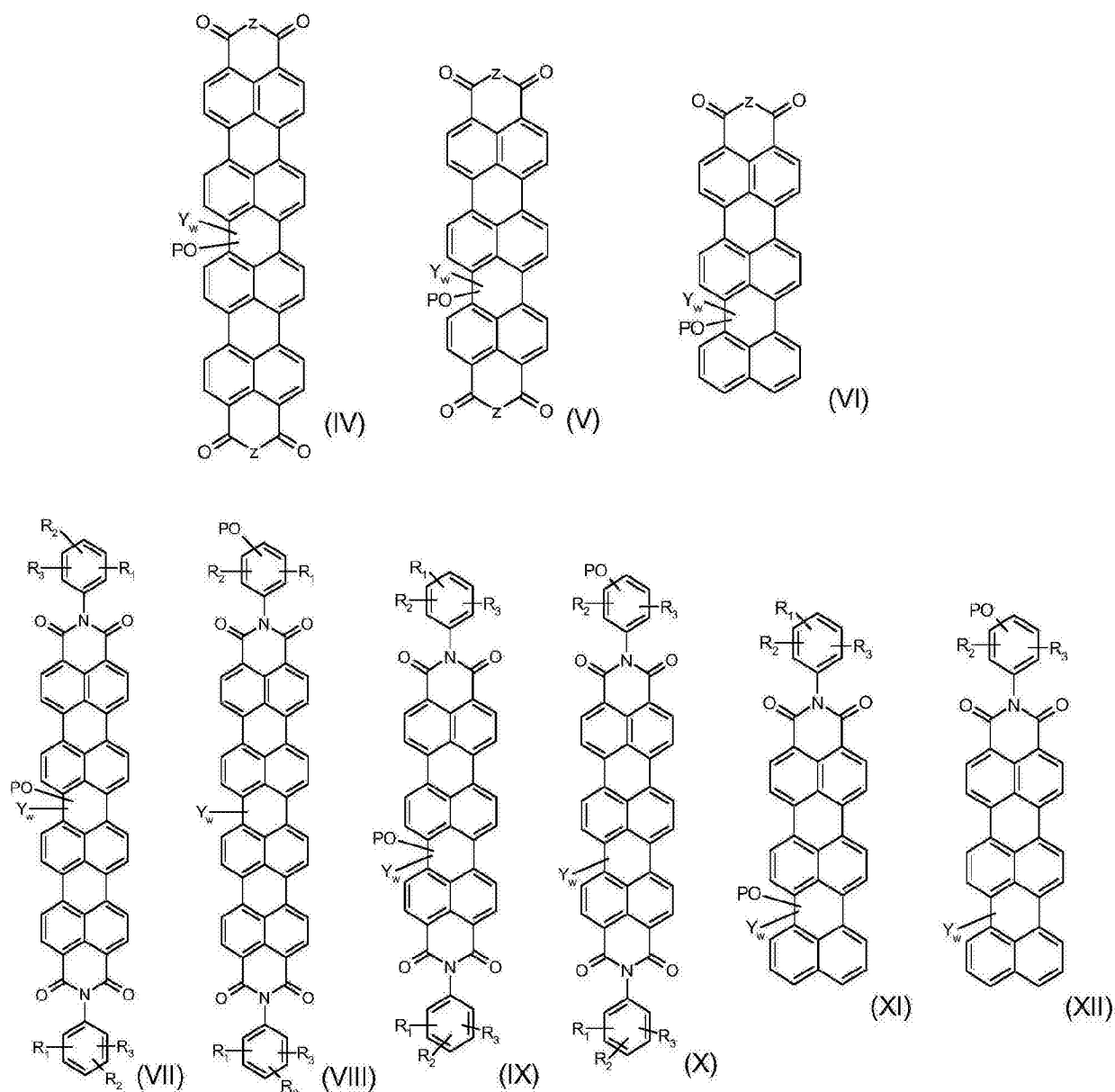
R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷基 $-COOH$ 、C₁-C₄ 烷基 $-SO_3H$ 、C₁-C₄ 烷氧基、单 (C₁-C₄) 烷基氨基、二 (C₁-C₄) 烷基氨基、C₁-C₄ 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO_3H ，烷基为任选取代的；

Y 选自：(i) 卤素和 (ii) 具有 3 至 8 个通过 N 原子结合在芳环上的环成员的任选取代 N-杂脂环族基团，条件是至少一个 Y 表示 (ii)；

P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分；且

w 表示 1-4 的整数。

12. 根据权利要求 10 的化合物,其中化合物为式 (IV)-(XII) 的一种的化合物:



其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是在式 (IV) 和 (V) 的情况下, 一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可被单元 $-CS-Z-CO-$ 、单元 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOH\ HOO C-]$ 替换, 且对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换;

R 和 R' 独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环;

R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-COOH$ 、 C_1-C_4 烷基 $-SO_3H$ 、 C_1-C_4 烷氧基、单 (C_1-C_4) 烷基氨基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、 C_1-C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO_3H , 烷基为任选取代的;

Y 选自: (i) 卤素和 (ii) 具有 3 至 8 个通过 N 原子结合在芳环上的环成员的任选取代 N-杂脂环族基团, 条件是至少一个 Y 表示 (ii);

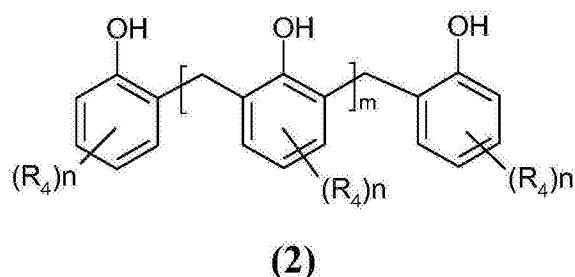
P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分; 且

w 表示 1-4 的整数。

13. 根据权利要求 1-6 中任一项的化合物,其中至少一个基团 Y 选自具有 3 至 8 个环成员的杂脂环族基团,所述环成员包含 1 至 3 个选自 N、S 和 O 的杂原子,条件是至少一个环成员为 N,所述杂脂环族化合物可被一个或多个取代基取代,所述取代基选自各自包含至多 10 个碳原子的烷基和烷氧基。

14. 根据权利要求 1-6 中任一项的化合物,其中至少一个基团 Y 为杂脂环族化合物的残基,所述杂脂环族化合物选自任选取代氮杂环辛烷、任选取代氮杂环庚烷、任选取代哌啶、任选取代哌嗪、任选取代吡咯烷、任选取代氮杂环丁烷、任选取代氮杂环丙烷、任选取代吗啉、任选取代噁唑烷、任选取代吡唑烷、任选取代异吡唑烷、任选取代异噁唑烷和任选取代噻唑烷,一个或多个取代基各自选自 C_1 - C_4 烷氧基和 C_1 - C_6 烷基。

15. 根据权利要求 1-6 中任一项的化合物,其中 P 为通式 (2) 聚合化合物的残基:



其中基团 R_4 彼此相同或不同,选自 C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基;

m 表示 1 至 30 的整数;

n 表示 1 至 3 的整数。

16. 根据权利要求 15 的化合物,其中 m 表示 1-10 的整数,且 n 为 1 或 2。

17. 根据权利要求 15 的化合物,其中基团 R_4 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。

18. 根据权利要求 16 的化合物,其中基团 R_4 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。

19. 根据权利要求 15 的化合物,其中基团 R_4 独立地选自异丙基、叔丁基、叔辛基、正壬基和支化壬基。

20. 根据权利要求 16-18 任一项的化合物,其中基团 R_4 独立地选自异丙基、叔丁基、叔辛基、正壬基和支化壬基。

21. 制备根据权利要求 1-20 中任一项的化合物的方法,其中方法包括使式 $Q-(\text{Hal})_v$ 化合物相继地与含 N 脂环族化合物和式 P-OH 聚合化合物在极性非质子有机溶剂中反应,其中 Hal 表示卤素且 v 表示 2-8 的整数。

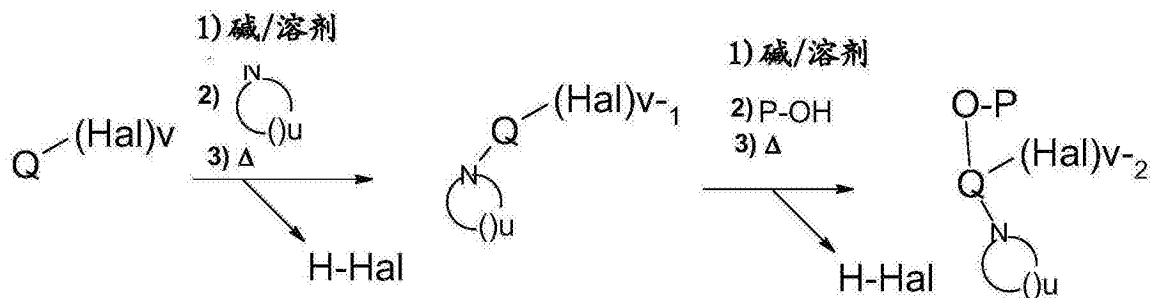
22. 根据权利要求 21 的方法,其中至少涉及含 N 脂环族化合物的反应在无机碱和强有机非亲核碱中的至少一种的存在下进行。

23. 根据权利要求 21 的方法,其中每 100g 式 P-OH 聚合化合物使用 0.5 至 10g 式 $Q-(\text{Hal})_v$ 化合物。

24. 根据权利要求 22 的方法,其中每 100g 式 P-OH 聚合化合物使用 0.5 至 10g 式 $Q-(\text{Hal})_v$ 化合物。

25. 根据权利要求 21-24 中任一项的方法,其中极性溶剂包含 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。

26. 根据权利要求 21-24 中任一项的方法, 其中该方法如下表示:



其中:

() 表示 CH_2 , 其中至少一个 CH_2 基团可被 O 、 NH 或 S 替换;

u 为 2-7;

v 为 2-8 的整数。

27. 印刷油墨组合物, 其中组合物包含极性液体介质和溶于或分散于该介质中的至少一种根据权利要求 1-20 中任一项的键合聚合物的化合物。

28. 根据权利要求 27 的印刷油墨组合物, 其中组合物包含基于组合物的总重量 0.01 至 40 重量%至少一种式 (1) 键合聚合物的化合物。

29. 根据权利要求 27 和 28 中任一项的印刷油墨组合物, 其中印刷油墨组合物进一步包含至少一种赋予导电性的物质。

30. 用根据权利要求 27-29 中任一项的印刷油墨组合物制备的标识或安全特征。

31. 包含至少一种根据权利要求 1-20 中任一项的键合聚合物的化合物的标识或安全特征。

32. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征包含线、条形码中的至少一种。

33. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征是标签。

34. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征是 2D 码。

35. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征是图案。

36. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征是标记。

37. 根据权利要求 30 和 31 中任一项的标识或安全特征, 其中标识或安全特征是数据矩阵。

38. 包含根据权利要求 30-37 中任一项的标识或安全特征的制品。

39. 根据权利要求 38 的制品, 其中标识或安全特征作为层存在于制品上。

40. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为如下至少一种: 罐、匣盒、胶囊、纸币、护照、票、线、卡。

41. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为如下至少一种: 金属、由玻璃构成的制品、由陶瓷构成的制品。

42. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为铝箔。

43. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为包装。

44. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为安全文件。

45. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品, 其中制品为有价值文件。

46. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品,其中制品为标签。

47. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品,其中制品为商品。

48. 根据权利要求 38 和 39 中任一项的制品,其中制品为可携带或不携带编码或加密信息的香烟包装。

49. 鉴定制品的方法,其中方法包括向制品提供根据权利要求 30-37 中任一项的标识或安全特征。

50. 鉴定制品的方法,其中方法包括向制品上应用根据权利要求 27-29 中任一项的印刷油墨组合物。

51. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为如下至少一种:罐、匣盒、胶囊、纸币、护照、票、线、卡。

52. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为如下至少一种:金属、由玻璃构成的制品、由陶瓷构成的制品。

53. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为铝箔。

54. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为包装。

55. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为安全文件。

56. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为有价值文件。

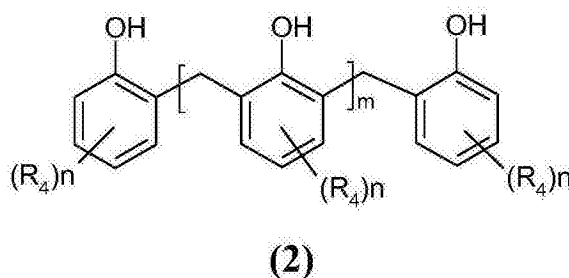
57. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为标签。

58. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为商品。

59. 根据权利要求 49 和 50 中任一项的方法,其中制品为可携带或不携带编码或加密信息的香烟包装。

60. 一种聚合物,其中至少 0.1% 聚合物分子具有结合于其上的 1-4 个式 $-Q-(Y)_w$ 残基,其中 Q 表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分;Y 选自:(i) 卤素和(ii) 具有 3-8 个环成员并通过 N 原子结合在 Q 上的任选取代 N-杂脂环族基团,条件是至少一个 Y 表示(ii);w 表示 1-4 的整数;且进一步条件是 Q 可同时结合在至多 4 个聚合物分子上。

61. 根据权利要求 60 的聚合物,其中聚合物为通式 (2) 化合物:



其中基团 R_4 彼此相同或不同,选自 C_1-C_{10} 烷基和 C_1-C_4 烷氧基;

m 表示 1 至 30 的整数;

n 表示 1 至 3 的整数。

62. 根据权利要求 60 和 61 中任一项的聚合物,其中聚合物可通过根据权利要求 21-26 中任一项的方法得到。

具有含氮取代基的键合聚合物的多环芳烃

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及键合聚合物的多环芳烃,特别是具有含氮杂脂环族取代基的键合聚合物的二萘嵌苯(perylene)、三萘嵌二苯(terrylene)和四萘嵌三苯(quaterrylene)化合物,并涉及包含这些键合聚合物的多环芳烃作为着色剂的组合物,例如印刷油墨。

[0003] 2. 背景信息的讨论

[0004] 如果产品基于大量而不是基于个别物品加工,则会促进大量生产的货物的伪造和市场流通。在这种情况下,伪造或流通的产品容易引入供应链中。生产商和零售商可能只能够在出售的个体单元水平下区分他们的原始产品与这类伪造或流通(平行进口或走私)的产品。

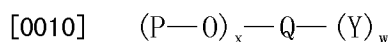
[0005] 另外,防伪文件如货币、护照或身份证在世界范围内越来越多被伪造。这种情况对政府和社会而言通常是非常关键的问题。例如,犯罪组织可使用假护照或身份证用于人类交易。由于复制技术越来越成熟,伪造的文件与原始文件之间的清楚区分变得甚至更困难。因此,文件安全性对国家经济以及涉及伪造的文件的违法交易的受害人具有显著的影响。

[0006] 在防止伪造的尝试中,标识目前仅用于各物品的识别、鉴定和确认。标识可例如以标记如1维条形码、叠层式1维条形码、2维条形码、3维条形码、数据矩阵等的形式应用。标识的应用通常通过使用具有特殊光学性能的印刷油墨的印刷方法进行,所述光学性能通过其中所含一种或多种物质如荧光染料、颜料或胆甾醇型液晶化合物而赋予油墨。

[0007] 适用于例如用于标记目的的印刷油墨中的一类化合物为具有二萘嵌苯、三萘嵌二苯或四萘嵌三苯骨架的化合物。二萘嵌苯、三萘嵌二苯和四萘嵌三苯显示出荧光,存在已知并可在理论上在用于标记的组合物如印刷油墨等中用作颜料的这些化合物的许多衍生物。然而,这些化合物的缺点是它们在液体介质如用于印刷油墨的那些液体介质中不令人满意的低溶解度或分散性。该低溶解度/分散性通常限制这些化合物作为液体组合物的着色剂的合适性。因此,有利的是能够提高二萘嵌苯、三萘嵌二苯和四萘嵌三苯染料在液体介质中的溶解度和/或分散性,特别是在用于印刷油墨中的液体介质中的溶解度和/或分散性。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供通式(1)的聚合物键合多环芳烃化合物:



[0011] (1)

[0012] 其中P表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分;

[0013] Q表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分(即除取代基Y和P-O外,还可任选包含一个或多个取代基的二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯基础结构);

[0014] Y选自:(i) 卤素和(ii) 具有3至约8个环成员且通过N原子结合在Q上的任选取代N-杂脂环族基团,条件是至少一个Y表示(ii);

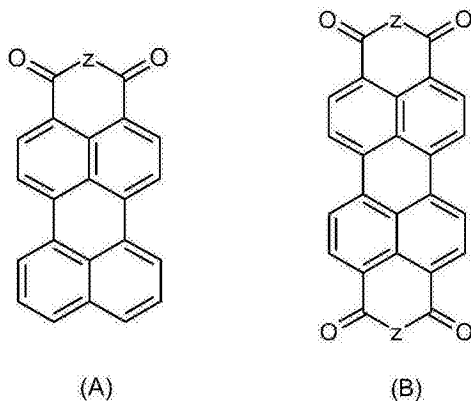
[0015] x表示1-4的整数;且

[0016] w 表示 1-4 的整数。

[0017] 在式 (1) 化合物的一个方面中, x 可以为 1 和 / 或 (x+w) 不能高于约 4。

[0018] 在另一方面中, Q 可以为具有式 (A) 或 (B) 的基础结构 (即不具有任选存在的取代基) 的结构部分:

[0019]



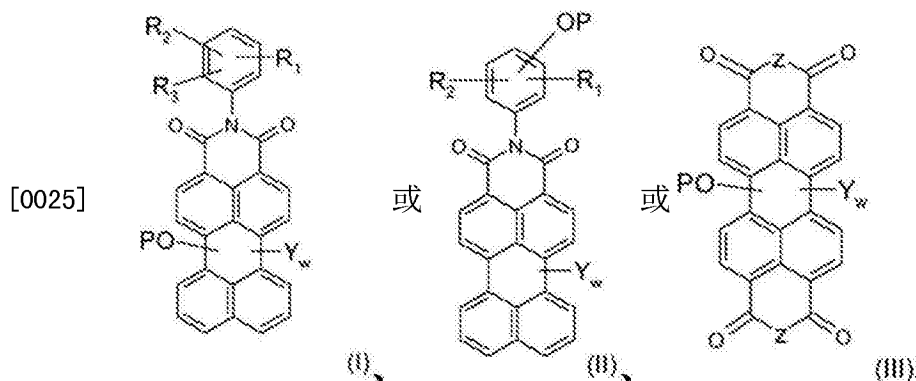
[0020] 其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是单元 -CO-Z-CO- (在式 (B) 的情况下一个或两个单元都) 可被单元 -CS-Z-CO- 或单元 -CS-Z-CS- 替换, 或者可被 [-COOH HOO-] (即二羧酸, 而不是酐) 替换, 且对于 Z = N-R, 单元 -CO-Z-CO- 可被式 -C(=NR')-NR-CO- 单元替换, 且在式 (B) 的情况下, 两个单元 -CO-Z-CO- 均可以为 -CO-NR-CO-, 其中这两个单元中的基团 R 可以为相同或不同的;

[0021] R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 也可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

[0022] 在上式 (A) 和 (B) 化合物的一个方面中, (唯一) 基团 Z 或至少一个基团 Z 表示 N-R, 其中 R 可例如选自具有 1 至约 6 个碳原子的任选取代烷基、具有 7 至约 12 个碳原子的任选取代烷芳基或芳烷基、具有约 6 至约 20 个碳原子的任选取代芳基和具有约 3 至约 20 个碳原子的任选取代杂芳基, 例如选自具有 1 至约 4 个碳原子的任选取代烷基、任选取代苯基或任选取代苄基。作为非限定性实例, R 可表示被 1 至约 3 个基团取代的苯基, 所述基团选自卤素和具有 1 至约 6 个碳原子的烷基, 例如被至少两个包含仲或叔碳原子的烷基取代的苯基, 所述烷基的实例包括异丙基和叔丁基。

[0023] 在上式 (A) 和 (B) 化合物的另一方面中, 基团 Z 可以为相同或不同的且表示 O 或 N-R (包括其中两个基团 Z 都为 O 的化合物, 其中两个基团 Z 都为 N-R (其中基团 R 为相同或不同的) 的化合物, 和其中一个基团 Z 为 O 且另一基团 Z 为 N-R 的化合物)。

[0024] 例如本发明键合聚合物的化合物包括式 (I)、(II) 和 (III) 化合物:



[0026] 其中在式 (III) 的情况下, 基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R, 条件是一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 可被 $-CS-Z-CO-$ 、 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOHCOO-]$ 替换, 且对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换; 另外, 式 (III) 中的两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可以为 $-CO-NR-CO-$, 且这两个单元中的基团 R 可以为相同或不同的;

[0027] R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团; 且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环;

[0028] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-COOH$ 、 C_1-C_4 烷基 $-SO_3H$ 、 C_1-C_4 烷氧基、单 (C_1-C_4) 烷基氨基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、 C_1-C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO_3H , 烷基为任选取代的;

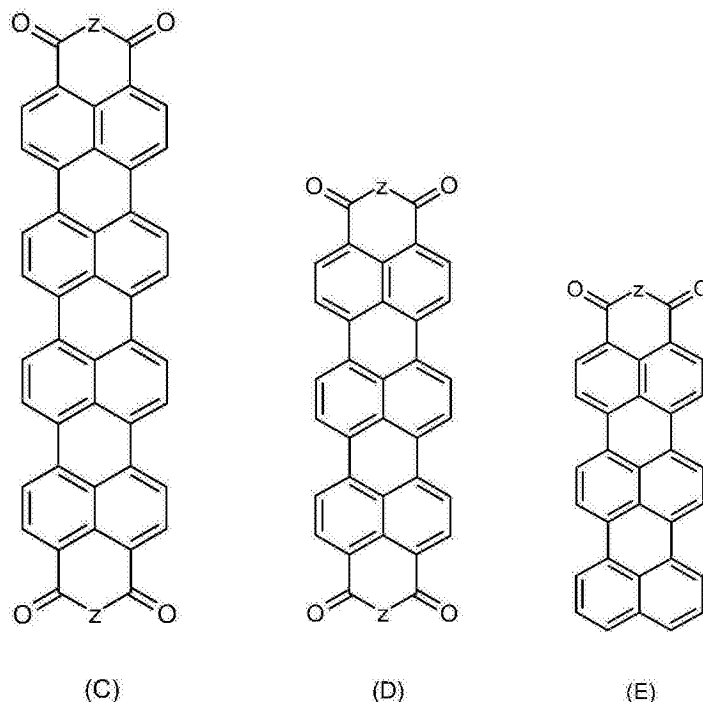
[0029] Y 选自: (i) 卤素和 (ii) 具有 3 至约 8 个环成员且通过 N 原子结合在芳环上的任选取代 N-杂脂环族基团, 条件是至少一个 Y 表示 (ii); (例如, 至少一个基团 Y 可选自具有 3 至约 8 个环成员的杂脂环族基团, 所述环成员可包含选自 N、S 和 O 的 1 至约 3 个杂原子 (例如 1、2 或 3 个杂原子), 条件是至少一个环成员为 N 和 / 或杂脂环族基团可被一个或多个取代基取代, 所述取代基选自包含至多约 10 个碳原子的烷基和烷氧基);

[0030] P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分; 且

[0031] w 为 1-4 的整数。

[0032] 在本发明键合聚合物的化合物的又一方面中, Q 可以为具有式 (C)、(D) 或 (E) 基础结构 (即不具有任选存在的取代基) 的结构部分:

[0033]



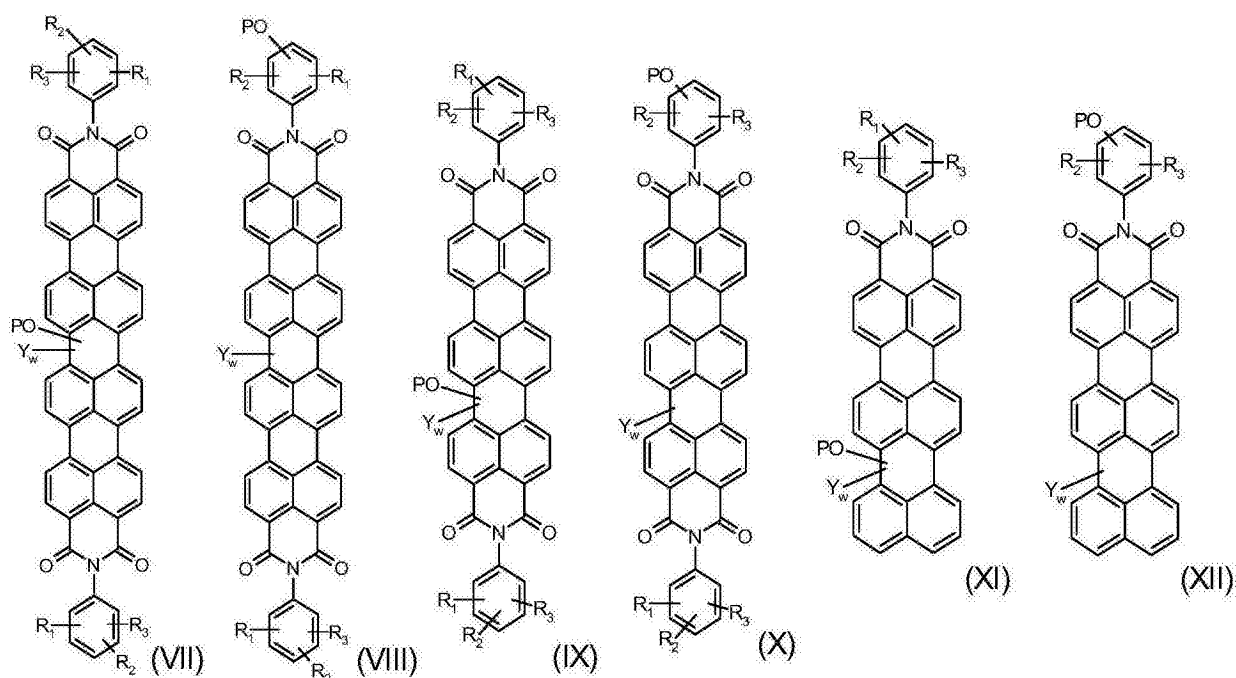
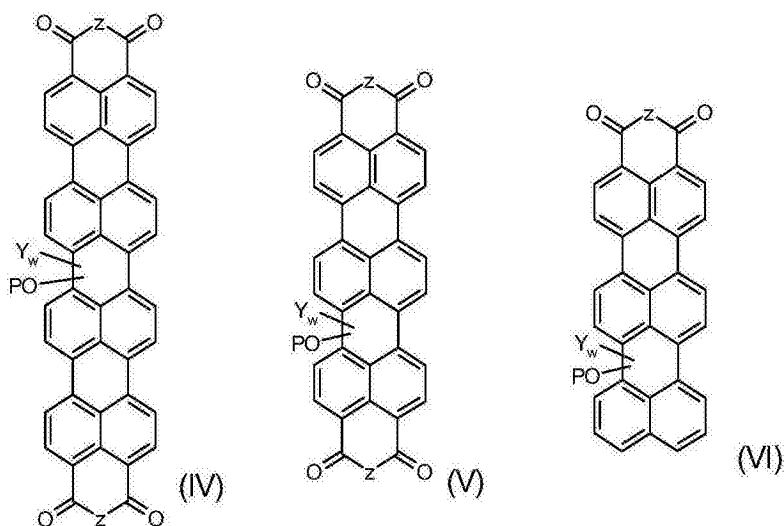
[0034] 其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R，条件是单元 $-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-$ （在式 (C) 和 (D) 的情况下，一个或两个单元都）可被单元 $-\text{CS}-\text{Z}-\text{CO}-$ 或单元 $-\text{CS}-\text{Z}-\text{CS}-$ 替换，或者可被 $[-\text{COOH} \text{ HOO} \text{C}-]$ （即二羧酸，而不是酐）替换，且对于 $\text{Z} = \text{N}-\text{R}$ ，单元 $-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-$ 可被式 $-\text{C}(=\text{NR}')-\text{NR}-\text{CO}-$ 单元替换；另外，在式 (C) 和 (D) 的情况下，两个单元 $-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-$ 都可以为 $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$ ，且这两个单元中的基团 R 可以为相同或不同的；

[0035] R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团；且 R 和 R' 也可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

[0036] 在本发明这些键合聚合物的化合物的一个方面中，（唯一）基团 Z 或至少一个基团 Z（在式 (C) 和式 (D) 的情况下）表示 N-R，其中 R 可选自例如具有 1 至约 6 个碳原子的任选取代烷基、具有 7 至约 12 个碳原子的任选取代烷芳基或芳烷基、具有约 6 至约 20 个碳原子的任选取代芳基和具有约 3 至约 20 个碳原子的任选取代杂芳基，例如选自具有 1 至约 4 个碳原子的任选取代烷基、任选取代苯基或任选取代苄基。作为非限定性实例，R 可表示被 1 至约 3 个基团取代的苯基，所述基团选自卤素和具有 1 至约 6 个碳原子的烷基，例如被至少两个包含仲或叔碳原子的烷基取代的苯基，所述烷基的非限定性实例包括异丙基和叔丁基。

[0037] 例如，本发明键合聚合物的化合物包括式 (IV)-(XII) 化合物：

[0038]



[0039] 其中基团 Z 彼此相同或不同地表示 O、S 或 N-R，条件是在式 (IV) 和 (V) 的情况下，一个或两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可被单元 $-CS-Z-CO-$ 、单元 $-CS-Z-CS-$ 或 $[-COOH \ HOO C-]$ 替换，且对于 $Z = N-R$ ，单元 $-CO-Z-CO-$ 可被单元 $-C(=NR')-NR-CO-$ 替换；另外，两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可以为 $-CO-NR-CO-$ 且这两个单元中的基团 R 可以为相同或不同的；

[0040] R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团；且 R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环；

[0041] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 $-COOH$ 、 C_1 - C_4 烷基 $-SO_3H$ 、 C_1 - C_4 烷氧基、单 (C_1 - C_4) 烷基氨基、二 (C_1 - C_4) 烷基氨基、 C_1 - C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基和 SO_3H ，烷基为任选取代的；

[0042] Y 选自：(i) 卤素和 (ii) 具有 3 至约 8 个环成员且通过 N 原子结合在 Q 上的任选取代 N-杂脂环族基团，条件是至少一个 Y 表示 (ii)；(例如，至少一个基团 Y 可选自具有

3 至约 8 个环成员的杂脂环族基团,所述环成员可包含选自 N、S 和 O 的 1 至约 3 个杂原子(例如 1、2 或 3 个杂原子),条件是至少一个环成员为 N 和 / 或杂脂环族基团可被一个或多个取代基取代,所述取代基选自包含至多约 10 个碳原子的烷基和烷氧基);

[0043] P 表示具有至少三个包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分;且

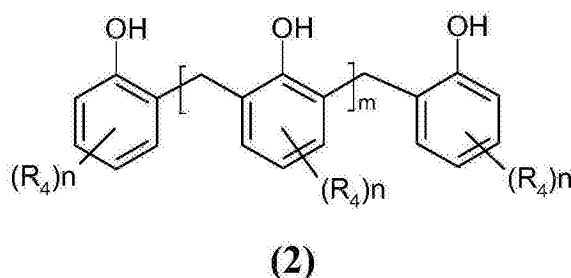
[0044] w 表示 1-4 的整数。

[0045] 在又一方面中,式 (1) 化合物的至少一个基团 Y 可选自具有 3 至约 8 个环成员的杂脂环族基团,所述环成员可包含选自 N、S 和 O 的 1 至约 3 个杂原子(例如 1、2 或 3 个杂原子),条件是至少一个环成员为 N。另外,杂脂环族基团可被一个或多个取代基取代,所述取代基选自包含至多约 10 个碳原子的烷基和烷氧基。

[0046] 例如,式 (1) 化合物的至少一个基团 Y 可以为杂环化合物的残基(即不具有结合在 N 原子上的氢原子),所述杂环化合物选自任选取代氮杂环辛烷、任选取代氮杂环庚烷、任选取代哌啶、任选取代哌嗪、任选取代吡咯烷、任选取代氮杂环丁烷、任选取代氮杂环丙烷、任选取代吗啉、任选取代噁唑烷、任选取代吡唑烷、任选取代异吡唑烷、任选取代异噁唑烷和任选取代噻唑烷。环上的任选取代基可优选独立地选自 C_1 - C_4 烷氧基和 C_1 - C_6 烷基。当然,式 (1) 化合物可包含两个或更多个不同的杂脂环族基团 Y。

[0047] 在上文所述通式 (1) 的键合聚合物的化合物的另一方面中,P 可以为通式 (2) 化合物的残基(即不具有一个苯酚羟基的氢原子):

[0048]



[0049] 其中基团 R_4 彼此相同或不同,选自 C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基;m 表示 1 至约 30 的整数;且 n 表示 1 至约 3 的整数。例如,m 可表示 1-10 的整数和 / 或 n 可以为 1 或 2 和 / 或基团 R_4 可独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基,例如异丙基、叔丁基、叔辛基、正壬基和支化壬基。

[0050] 本发明还提供制备上述通式 (1) 的键合聚合物的化合物的方法。该方法包括使式 $Q-(\text{Hal})_v$ 化合物相继地与含 N 脂环族化合物和式 P-OH 聚合化合物在非质子极性有机溶剂中反应,其中 Hal 表示卤素且 v 表示 2-8 的整数。

[0051] 在方法的一个方面中,至少涉及含 N 脂环族化合物的反应(通常还有涉及包含聚合化合物的反应的反应)可在无机碱和 / 或强有机非亲核碱的存在下进行。

[0052] 在方法编号 (2) 的另一方面中,每 100g 式 P-OH 聚合化合物,可使用约 0.5 至约 10g 的式 $Q-(\text{Hal})_v$ 化合物。在方法编号 (1) 的另一方面中,每 100g 式 P-OH 聚合化合物,可使用约 0.5 至约 10g 的式 (G1) 化合物。

[0053] 在又一方面中,极性溶剂可包含至少一种聚合化合物可溶于其中的溶剂和 / 或可以为 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。

[0054] 本发明还提供印刷油墨组合物。该组合物包含极性液体介质和溶于或分散于该介

质中的至少一种如上所述式 (1) 键合聚合物的化合物 (包括其各个方面)。

[0055] 在一个方面中,组合物可包含基于组合物的总重量约 0.01 至约 40%,例如约 0.05 至约 10%或约 0.1 至约 5 重量%的至少一种式 (1) 键合聚合物的化合物。

[0056] 在另一方面中,组合物可进一步包含至少一种赋予导电性的物质 (例如盐)。

[0057] 本发明进一步提供用如上所述本发明印刷油墨组合物制备和 / 或包含至少一种如上所述式 (1) 键合聚合物的化合物的标识或安全特征 (包括其各个方面)。

[0058] 在一个方面中,标识或安全特征可包含支持数据信息的线、标签、条形码、2D 码、图案、标记、数据矩阵、数字图章和点的云团 (可见或不可见) 中的至少一种。

[0059] 本发明还提供包含上述标识或安全特征的制品。例如,标识或安全特征可作为层存在于制品上。

[0060] 在一个方面中,制品可以为如下至少一种:标签,例如纳税标签,包装、罐、金属、铝箔、匣盒、密闭匣盒 (例如胶囊),其容纳例如药物、营养品、食品或饮料 (例如咖啡、茶、牛奶、巧克力等),由玻璃构成的制品、由陶瓷构成的制品、纸币、邮票、安全文件、身份证、护照、驾驶证、信用卡、赊购卡、票证如运输票或入场券、凭证、有价值文件、油墨转移膜、反射膜、线、商品,和携带或不携带编码或加密信息的香烟包装。

[0061] 本发明还提供鉴定制品的方法。该方法包括提供具有上述标识或安全特征 (包括其各个方面) 的制品,和 / 或包括向制品上应用上述印刷油墨组合物 (包括其各个方面)。

[0062] 在方法的一个方面中,制品可以为如下至少一种:纳税标签,包装、罐、金属、铝箔、匣盒、密闭匣盒 (例如胶囊),其容纳例如药物、营养品、食品或饮料 (例如咖啡、茶、牛奶、巧克力等),由玻璃构成的制品、由陶瓷构成的制品、纸币、邮票、安全文件、身份证、护照、驾驶证、信用卡、赊购卡、票证如运输票或入场券、凭证、有价值文件、油墨转移膜、反射膜、线、商品,和携带或不携带编码或加密信息的香烟包装。

[0063] 本发明还提供一种聚合物,其中至少约 0.1% 的聚合物分子结合在 1-4 个式—Q—(Y)_w残基 (例如 1、2 或 3 个残基) 上,其中:

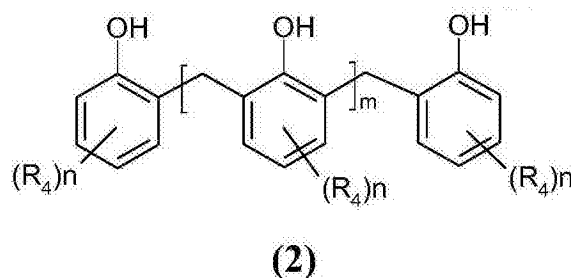
[0064] Q 表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分;

[0065] Y 选自:(i) 卤素 (例如 F、Cl、Br 和 I),和 (ii) 具有 3 至约 8 个通过 N 原子结合在 Q 上的环成员的任选取代 N-杂脂环族基团,其中至少一个环成员为 N,条件是至少一个 Y 表示 (ii);

[0066] w 表示 1-4 的整数;且进一步条件是 Q 可同时结合在至多 4 个聚合物分子 (例如 1、2、3 或 4 个不同聚合物分子) 上。

[0067] 在聚合物的一个方面中,聚合物可以为通式 (2) 化合物:

[0068]



[0069] 其中基团 R₄彼此相同或不同,选自 C₁-C₁₀烷基和 C₁-C₄烷氧基;m 表示 1 至约 30 的

整数；且 n 表示 1 至约 3 的整数。

[0070] 在又一方面中，聚合物可通过上述方法（包括其各个方面）得到。

[0071] 发明详述

[0072] 本文所示细节仅作为实例且用于本发明实施方案的说明性讨论，并为了提供被认为是本发明原理和概念方面的最有用且容易理解的描述而提出。就这点而言，不试图比本发明的基本理解所需更详细地显示本发明的结构细节，该描述使本领域技术人员了解在实践中可如何体现本发明的几个形式。

[0073] 关于本文提到的基团 R 、 R' 、 R'' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的含义，在本说明书和所附权利要求书中适用以下所述（应当理解在整个本说明书和所附权利要求书中，指定碳原子数目不变地指各自未取代基团）：

[0074] “任选取代的脂族”或“任选取代烷基”基团包括线性和支化烷基，优选具有 1 至约 12 个碳原子，例如 1 至约 8 个碳原子、1 至约 6 个碳原子或 1 至约 4 个碳原子。其具体的非限定性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、线性或支化戊基（例如 2-甲基丁基、2-乙基丙基和 2, 2-二甲基丙基）、线性或支化己基（例如 2-乙基丁基、3-乙基丁基、2, 2-二甲基丁基、3, 3-二甲基丁基和 2, 3-二甲基丁基）、线性或支化庚基、线性或支化辛基（例如 2-乙基己基）和线性或支化壬基。烷基可被一个或多个取代基（例如 1、2、3、4 个等）取代。这些取代基的非限定性实例包括 OH，卤素，例如 F、Cl、Br 和 I（如在例如三氟甲基、三氯甲基、五氟乙基和 2, 2, 2-三氟乙基中），具有 1 至约 6 个碳原子，例如 1 至约 4 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基，具有 1 至约 4 个碳原子的酰氧基，例如乙酰氧基和丙酰氧基，具有约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基，例如（任选取代）苯氧基，具有约 6 至约 10 个碳原子的芳酰氧基，例如苯甲酰氧基， $-COOH$ （包括其部分或完全盐化形式），烷基中具有 1 至约 4 个碳原子的烷氧基羰基，例如甲氧基羰基和乙氧基羰基， $-SO_3H$ ，烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基磺酰基氨基、硝基、氰基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基，其中烷基具有 1 至约 6 个碳原子，例如 1 至约 4 个碳原子，例如甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基。烷基也可以为被一个或多个任选取代环烷基（优选具有 3 至约 8 个环碳原子）取代，如下文进一步所述。烷基的优选取代基包括 F、Cl、Br、OH、甲氧基、乙氧基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基和二乙基氨基。如果存在多于一个取代基，则取代基可以为相同或不同的。另外，烷基的一个或多个（例如 1 或 2 个）C 原子可被杂原子如 O、S 和 NR'' （其中 R'' 表示例如 H 或具有 1 至约 4 个碳原子的烷基）替换。另外，烷基可具有并入其中的一个或多个羰基（ $C=O$ ）和 / 或可包含一个或多个碳-碳双键和 / 或三键（例如在乙烯基、烯丙基和炔丙基中）。

[0075] “任选取代脂环族”或“任选取代环烷基”基团优选包含约 3 至约 12 个环碳原子，更优选约 5 至约 8 个环碳原子，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。环烷基可被一个或多个取代基（例如 1、2、3、4 个等）取代。这些取代基的非限定性实例包括 OH，卤素，例如 F、Cl、Br 和 I，具有 1 至约 6 个碳原子，例如 1 至约 4 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基，具有 1 至约 4 个碳原子的酰氧基，例如乙酰氧基和丙酰氧基，具有约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基，例如（任选取代）苯氧基，具有约 6 至约 10 个碳原子的芳酰氧基，例如苯甲酰氧基， $-COOH$ （包括其部分或完全盐化形式），烷基中具有 1 至约 4 个碳原子的烷氧基羰基，例如甲氧基羰基和乙氧基羰基， $-SO_3H$ ，烷基磺酰基、芳基磺酰基

基、烷基磺酰基氨基、硝基、氰基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基，其中烷基具有 1 至约 6 个碳原子，例如 1 至约 4 个碳原子，例如甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基。环烷基也可以被一个或多个任选取代烷基（优选具有 1 至约 4 个环碳原子）取代，如上文所述。烷基的优选取代基包括 F、Cl、Br、OH、甲氧基、乙氧基、-COOH、-SO₃H、氨基、甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基和二乙基氨基。如果存在多于一个取代基，则取代基可以为相同或不同的。另外，环烷基可具有并入其中的一个或多个羰基（C=O）和 / 或可包含一个或多个碳-碳双键（例如在环戊烯基和环己烯基中）。

[0076] “任选取代芳基（芳族）”基团和“任选取代杂芳基（杂芳族）”基团表示任选稠合的芳基和杂芳基，优选包含约 5 至约 15 个环成员，例如约 6 至约 10 个环成员。杂芳基通常包含 1 至约 3 个选自 O、S 和 N 的环成员并可部分或完全地氢化。这些芳基和杂芳基的具体实例包括苯基，萘基，蒽基，菲基，2- 或 3- 呋喃基，2- 或 3- 噻吩基，1-、2- 或 3- 吡咯基，1-、2-、4- 或 5- 咪唑基，1-、3-、4- 或 5- 吡唑基，2-、4- 或 5- 噁唑基，3-、4- 或 5- 异噁唑基，2-、4- 或 5- 噻唑基，3-、4- 或 5- 异噻唑基，2-、3- 或 4- 吡啶基，2-、4-、5- 或 6- 嘧啶基，1, 2, 3- 三唑 -1-、-4- 或 -5- 基，1, 2, 4- 三唑 -1-、-3- 或 -5- 基，1- 或 5- 四唑基，1, 2, 3- 噁二唑 -4- 或 -5- 基，1, 2, 4- 噁二唑 -3- 或 -5- 基，1, 3, 4- 噻二唑 -2- 或 -5- 基，1, 2, 4- 噻二唑 -3- 或 -5- 基，1, 2, 3- 噻二唑 -4- 或 -5- 基，3- 或 4- 哒嗪基，吡嗪基，1-、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 吡啶基，吡啶基，4- 或 5- 异吡啶基，1-、2-、4- 或 5- 苯并咪唑基，1-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并吡唑基，2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噁唑基，3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噁唑基，2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噻唑基，2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噻唑基，4-、5-、6- 或 7- 苯并 -2, 1, 3- 噁二唑基，2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 喹啉基，1-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 异喹啉基，3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 噌啉基，2-、4-、5-、6-、7- 或 8- 喹唑啉基，5- 或 6- 喹喔啉基，2-、3-、5-、6-、7- 或 8-2H- 苯并 -1, 4- 噁嗪基，1, 3- 苯并间二氧杂环戊烯 -5- 基，1, 4- 苯并 -二噁烷 -6- 基，2, 1, 3- 苯并噻二唑 -4- 或 -5- 基或 2, 1, 3- 苯并噁二唑 -5- 基，2, 3- 二氢 -2-、-3-、-4- 或 -5- 呋喃基，2, 5- 二氢 -2-、-3-、-4- 或 -5- 呋喃基，四氢 -2- 或 -3- 呋喃基，1, 3- 二氧戊环 -4- 基，四氢 -2- 或 -3- 噻吩基，2, 3- 二氢 -1-、-2-、-3-、-4- 或 -5- 吡咯基，2, 5- 二氢 -1-、-2-、-3-、-4- 或 -5- 吡咯基，1-、2- 或 3- 吡咯烷基，四氢 -1-、-2- 或 -4- 咪唑基，2, 3- 二氢 -1-、-2-、-3-、-4- 或 -5- 吡唑基，四氢 -1-、-3- 或 -4- 吡唑基，1, 4- 二氢 -1-、-2-、-3- 或 -4- 吡啶基，1, 2, 3, 4- 四氢 -1-、-2-、-3-、-4-、-5- 或 -6- 吡啶基，1-、2-、3- 或 4- 哌啶基，2-、3- 或 4- 吗啉基，四氢 -2-、-3- 或 -4- 吡喃基，1, 4- 二噁烷基，1, 3- 二噁烷 -2-、-4- 或 -5- 基，六氢 -1-、-3- 或 -4- 哒嗪基，六氢 -1-、-2-、-4- 或 -5- 嘧啶基，1-、2- 或 3- 哌嗪基，1, 2, 3, 4- 四氢 -1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7- 或 -8- 喹啉基，1, 2, 3, 4- 四氢 -1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7- 或 -8- 异喹啉基，2-、3-、5-、6-、7- 或 8-3, 4- 二氢 -2H- 苯并 -1, 4- 噁嗪基，2, 3- 亚甲基二氧苯基，3, 4- 亚甲基二氧苯基，2, 3- 亚乙基二氧苯基，3, 4- 亚乙基二氧苯基，3, 4-（二氟亚甲基二氧）苯基，2, 3- 二氢苯并呋

喃-5-或-6-基,2,3-(2-氧代亚甲基二氧)苯基,3,4-二氢-2H-1,5-苯并二氧杂环庚烷-6-或-7-基,2,3-二氢苯并呋喃基,2,3-二氢-2-氧代呋喃基。芳基和杂芳基可被一个或多个(例如1、2、3、4个等)取代基取代,所述取代基优选选自卤素,例如F、Cl、Br和I,OH, -COOH(包括其部分或完全盐化形式), -SO₃H, 硝基, 氰基, 具有1至约4个碳原子的烷氧基, 例如甲氧基和乙氧基, 具有1至约4个碳原子的酰氧基, 例如乙酰氧基和丙酰氧基, 具有约6至约10个碳原子的芳氧基, 例如苯氧基, 具有约6至约10个碳原子的芳酰氧基, 例如苯甲酰氧基, 氨基、单烷基氨基和二烷基氨基, 其中烷基具有1至约6个碳原子, 例如1至约4个碳原子, 例如甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基, 具有1至约8个碳原子的酰氨基, 例如乙酰氨基和丙酰氨基, 氨基羰基, 单烷基氨基羰基, 二氨基羰基和烷基中具有1至约4个碳原子的烷氧基羰基, 例如甲氧基羰基和乙氧基羰基, 具有2至约8个碳原子的任选取代酰基, 例如乙酰基和丙酰基, 烷基磺酰基, 芳基磺酰基和烷基磺酰基氨基。如果存在多于一个取代基, 则取代基可以是相同或不同的。另外, 芳基和杂芳基可被芳基和/或烷芳基取代。取代芳基的具体和非限定性实例包括氯苯基、二氯苯基、氟苯基、溴苯基、苯氧基苯基、羟基苯基、二羟基苯基、甲氧基苯基、氨基苯基、二甲基氨基苯基和联苯基。

[0077] “任选取代烷芳基”和“任选取代烷基杂芳基”表示如上所述任选取代芳基和任选取代杂芳基, 其(进一步)被至少一个如上所述任选取代烷基(优选包含1至约6, 例如1至约4个碳原子)取代。其具体实例包括甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、乙基苯基、异丙苯基、三氟甲基苯基、羟基甲苯基、氯甲苯基、甲基吡啶基、甲基呋喃基、甲基噻吩基、二异丙基苯基、二(叔丁基)苯基和甲基萘基。

[0078] “任选取代芳烷基”和“任选取代杂芳烷基”表示如上所述任选取代烷基(优选包含1至约6, 例如1至约4个碳原子), 其(进一步)被至少一个如上文进一步所述任选取代芳基和/或任选取代杂芳基取代。其具体实例包括苄基、甲基苄基、氯苄基、二氯苄基、羟基苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、吡啶基甲基、噻吩基甲基、呋喃基甲基和萘基甲基。

[0079] “任选取代和/或稠合的5-7元环”表示除已存在于其中的一个或2个氮原子外, 还可包含一个或2个选自O、N和S的另外杂原子的饱和、部分不饱和或芳族N-杂环。环通常具有5或6个环成员。另外, 环通常不包含另外杂原子。另外, 环可具有稠合在其上的1或2个芳族和/或杂芳族环(例如苯环)和/或可被一个或多个(例如1、2、3、4个等)取代基取代, 所述取代基优选选自F、Cl、Br和I, OH, -COOH(包括其部分或完全盐化形式), -SO₃H, 氰基, 硝基, 具有1至约4个碳原子的烷氧基, 例如甲氧基和乙氧基, 具有1至约4个碳原子的酰氧基, 例如乙酰氧基和丙酰氧基, 具有约6至约10个碳原子的芳氧基, 例如苯氧基, 具有约6至约10个碳原子的芳酰氧基, 例如苯甲酰氧基, 氨基、单烷基氨基和二烷基氨基, 其中烷基具有1至约6个碳原子, 例如1至约4个碳原子, 例如甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基, 具有1至约8个碳原子的酰氨基, 例如乙酰氨基和丙酰氨基, 氨基羰基, 单烷基氨基羰基, 二氨基羰基和烷基中具有1至约4个碳原子的烷氧基羰基, 例如甲氧基羰基和乙氧基羰基, 具有2至约8个碳原子的任选取代酰基, 例如乙酰基和丙酰基, 烷基磺酰基, 芳基磺酰基和烷基磺酰基氨基, 具有1至约6个碳原子的任选取代烷基, 例如甲基、乙基、羟基甲基和羟基乙基, 任选取代(杂)芳基, 例如苯基、甲苯基、二甲苯基、羟基苯基、吡啶基和吡咯基, 和任选取代烷芳基, 例如苄基。如果存在多于一个取代

基,则取代基可以为相同或不同的。未取代含 N5-7 元环的非限定性实例包括吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、嘧啶基、哌啶基、吗啉基、哌嗪基、噻吩基、吡唑基、吡唑烷基、噁唑基和噁唑烷基。

[0080] 如上所述,本发明化合物具有通式 (1) :

[0081] $(P-O)_x-Q-(Y)_w$

[0082] (1)

[0083] 其中 P 表示具有至少三个各自包含任选取代苯环的重复单元的聚合结构部分 ;

[0084] Q 表示二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分 ;

[0085] Y 选自 :

[0086] (i) 卤素 (例如 F、Cl、Br 或 I, 优选 Cl 和 / 或 Br), 和

[0087] (ii) 具有 3 至约 8 个环成员 (例如 3、4、5、6、7 或 8 个环成员) 的任选取代 N- 杂脂环族基团, 其中至少一个环成员为 N, 其通过 N 原子结合在 Q 上, 条件是至少一个 Y 表示 (ii) ;

[0088] x 表示 1-4 的整数 (即 1、2、3 或 4) ; 且

[0089] w 表示 1-4 的整数 (即 1、2、3 或 4)。

[0090] 如果存在多于一个卤素 (即如果 w 为至少 3), 则卤原子可以为相同或不同的, 优选为相同的。另外, 如果存在多于一个具有 3 至约 8 个环成员的任选取代 N- 杂脂环族基团, 则基团也可以为相同或不同的 (优选为相同的)。另外, x 通常为 1 或 2, 更优选 1, 且和 (x+w) 通常不超过 6, 例如不超过 5 或不超过 4。

[0091] 还应当理解尽管基团 (P-O)- 通常直接结合在二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯结构部分 Q 上, 它还可结合在不是二萘嵌苯、四萘嵌三苯或三萘嵌二苯骨架的一部分, 而是其取代基 (一部分) 的芳族基团 (特别是苯基) 上。就这点而言, 可提及上式 (II)、(VIII)、(X) 和 (XII)。在式 (II)、(VIII)、(X) 和 (XII) 化合物的情况下, 基团 (P-O)- 结合在基团 -CO-NR-CO- (其为式 (A)-(E) 中 Z 的含义之一) 的任选取代苯环上, 其中 R 表示任选取代苯基。基团 -CO-NR-CO- 也可被基团 -C(=NR')-NR-CO- 替换, 其中 (P-O)- 可结合在芳族基团 R 和 / 或 R' 上。

[0092] 式 (1) 化合物的至少一个基团 Y 选自 : 具有 3 至约 8 个环成员 (例如 3、4、5、6、7 或 8 个环成员) 的 N- 杂脂环族基团, 所述环成员可包含选自 N、S 和 O 的 1 至约 3 个杂原子 (例如 1、2 或 3 个杂原子), 条件是至少一个环成员为 N。至少一个 (优选至少两个) 环成员为碳原子。作为非限定性实例, 杂脂环族基团 Y 可具有 5、6 或 7 个环成员 (优选 5 或 6 个环成员) 且包含 1 或 2 个杂原子, 其中至少一个为 N 原子。如果存在两个杂原子, 则第二个杂原子可以为 N、S 或 O。如果存在三个杂原子, 则第二或第三个杂原子可以为相同或不同的, 并可选自 N、O 和 S。例如包含 3 个杂原子环成员的杂脂环族基团 Y 可包含 3 个 N 原子或 2 个 N 原子和一个 O 原子或一个 S 原子。

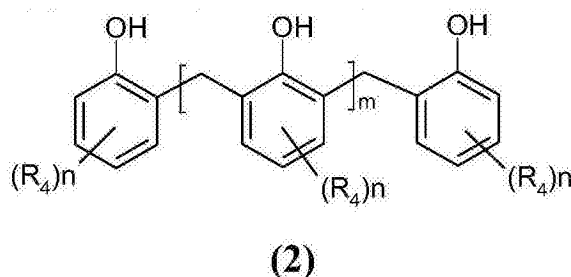
[0093] 杂脂环族基团 Y 可进一步被一个或多个取代基 (例如 1、2、3 或 4 个取代基, 优选不多于 3 或不多于 2 个取代基) 取代, 所述取代基选自包含至多约 10 个碳原子 (例如 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子) 的烷基和烷氧基。相应取代基的非限定性实例包括乙基、甲基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基以及相应的烷氧基。

[0094] 例如, 式 (1) 化合物的至少一个基团 Y 可以为选自任选取代氮杂环辛烷、任选取

代氮杂环庚烷、任选取代哌啶、任选取代哌嗪、任选取代吡咯烷、任选取代氮杂环丁烷、任选取代氮杂环丙烷、任选取代吗啉、任选取代噁唑烷、任选取代吡唑烷、任选取代异吡唑烷、任选取代异噁唑烷和任选取代噻唑烷的化合物的残基（即不具有结合在氮原子上的 H 原子）。杂环上的任选取代基（例如 1、2、3 或 4 个取代基）可以为相同或不同的，且可优选选自 C_1 - C_4 烷氧基和 C_1 - C_6 烷基。相应取代基的具体和非限定性实例为 3, 5-二甲基-1-哌啶基。

[0095] 通式 (1) 键合聚合物的化合物中的聚合结构部分 P 优选在其骨架中仅包含碳原子（即不包含杂原子如 O、N 或 S）。另外，聚合结构部分在其骨架中优选包含至少三个芳环（例如苯环）。这些芳环（其可以为相同或不同的，优选为相同的）可彼此直接连接或通过一个或多个原子，优选碳原子连接。至少一些（优选所有）这些芳环可带有一个或多个（例如 1、2 或 3）极性（含杂原子）取代基，其与不具有极性取代基的聚合结构部分相比，提高聚合结构部分在极性介质（如醇等）中的溶解度。如果存在多于一个极性取代基，则取代基可以为相同或不同的。当然，一个或多个其它（非极性）取代基也可存在于芳环上。作为非限定性实例，聚合结构部分可衍生自酚醛树脂如酚醛清漆树脂，特别是具有至少约 3 个羟基和 / 或至少约 300，例如至少约 350 且不高于约 3,000，例如不高于约 1,500 的（重量）平均分子量的酚醛树脂。例如 P 可衍生自通式 (2) 化合物（为其残基）：

[0096]

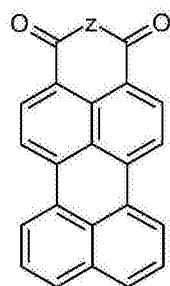


[0097] 其中基团 R_4 彼此相同或不同，选自 C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基； m 表示 1 至约 30 的整数，例如 1-25、1-15、1-10、1-5、1-3、5-15、5-10、10-20 或 20-30；且 n 表示 1-3 的整数（例如 1、2 或 3）。例如， m 可代表 1-10 的整数和 / 或 n 可以为 1 或 2 和 / 或基团 R_4 可独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基，例如异丙基、叔丁基、叔辛基、正壬基和支化壬基。另外，基团 R_4 可以在相对于 OH 基团的间位或对位上。例如，如果苯环上存在两个基团 R_4 （相同或不同，优选相同的基团 R_4 ），则它们可存在于苯环上的任何可得位置，例如相对于 OH 基团的间 / 对或间 / 间位上。

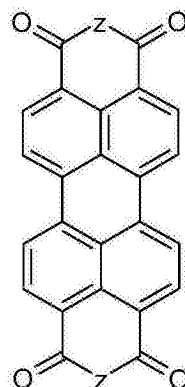
[0098] 本领域技术人员应当理解通式 (2) 化合物通常作为具有不同 m 值的化合物的混合物存在。在这种情况下，通式 (2) 中 m 的平均值通常为至少约 1，例如至少约 2，例如至少约 3 或至少约 4，且还通常为不高于约 30，例如不高于约 20、不高于约 15 或不高于约 10。

[0099] 也如上所述，Q 可以为具有式 (A) 或 (B) 基础结构的结构部分：

[0100]



(A)



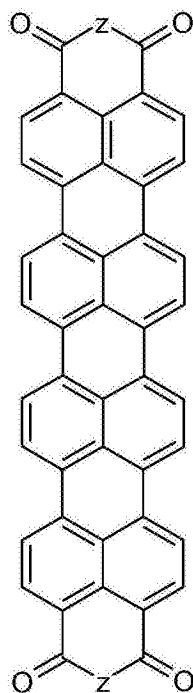
(B)

[0101] 在上式 (A) 和 (B) 中, 基团 Z 可表示 O、S 或 N-R。另外, 一个或多个单元 $-CO-Z-CO-$ 可独立地被单元 $-CS-Z-CO-$ 或单元 $-CS-Z-CS-$ 替换, 或被相应的二羧酸替换。另外, 对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可被式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 单元替换。在式 (B) 的情况下, 两个单元 $-CO-Z-CO-$ 可以为相同或不同的。如果这些单元是不同的, 则一个单元可例如为 $-CO-O-CO-$, 且另一个可以为 $-CO-NR-CO-$, 或者一个可以为 $-CO-NR-CO-$, 且另一个可以为 $-C(=NR')-NR-CO-$, 或可以为 $-CS-O-CS-$ 。另外, 式 (B) 中的两个单元 $-CO-Z-CO-$ 可以为 $-CO-NR-CO-$, 且这两个单元中的基团 R 的含义可以为相同或不同的。

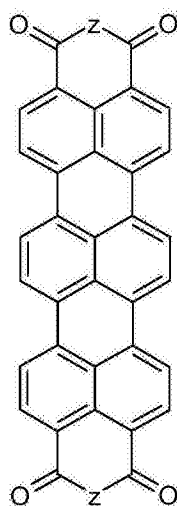
[0102] 上式中的基团 R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团。另外, R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

[0103] 如上文进一步所述, Q 也可以为具有式 (C)、(D) 或 (E) 基础结构的结构部分:

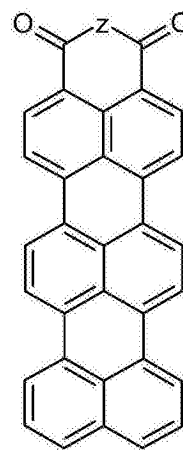
[0104]



(C)



(D)



(E)

[0105] 在上式 (C)、(D) 和 (E) 中, 基团 Z 可表示 O、S 或 N-R。另外, 一个或多个单

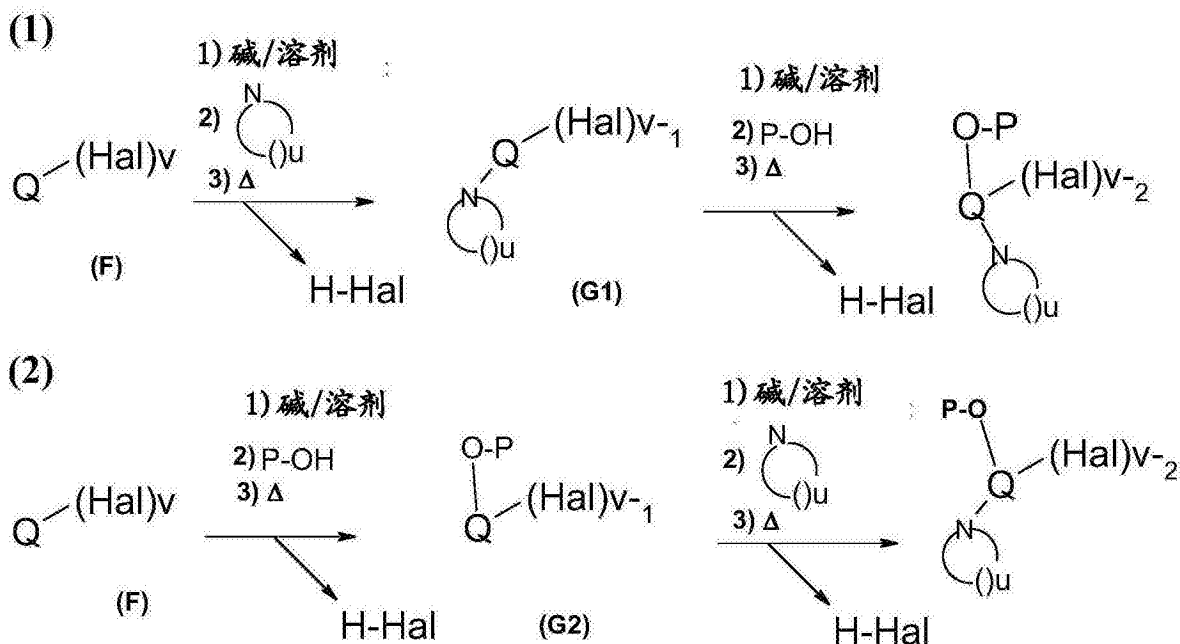
元 $-CO-Z-CO-$ 可独立地被单元 $-CS-Z-CO-$ 或单元 $-CS-Z-CS-$ 替换, 或者被相应二羧酸替换。另外, 对于 $Z = N-R$, 单元 $-CO-Z-CO-$ 可进一步被式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 单元替换。在式 (C) 和式 (D) 的情况下, 两个单元 $-CO-Z-CO-$ 可以为相同或不同的。如果这些单元是不同的, 则一个单元可例如为 $-CO-O-CO-$ 且另一个可以为 $-CO-NR-CO-$, 或者一个可以为 $-CO-NR-CO-$ 且另一个可以为 $-C(=NR')-NR-CO-$, 或可以为 $-CS-O-CS-$ 。另外, 式 (C) 和 (D) 中的两个单元 $-CO-Z-CO-$ 都可以为 $-CO-NR-CO-$ 且这两个单元中的基团 R 的含义可以为相同或不同的。

[0106] 上式中的基团 R 和 R' 独立地表示具有 1 至约 20 个碳原子的任选取代的脂族、脂环族、芳族、杂芳族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳烷基基团。另外, R 和 R' 可与它们连接的 N 原子一起结合形成任选取代和 / 或稠合的 5-7 元环。

[0107] 通式 (1) 化合物可例如通过一种方法制备, 所述方法包括使式 $Q-(Hal)_v$ 化合物与含 N 脂环族化合物和式 $P-OH$ 聚合化合物在非质子极性有机溶剂中相继地反应, 其中 Hal 表示卤素 (例如 F、Cl、Br 或 I) 且 v 表示 2-8 的整数 (例如 2、3、4 或 5)。通常至少涉及含 N 脂环族化合物的反应 (以及通常涉及包含聚合化合物的反应的反应) 可在无机碱和 / 或强有机非亲核碱的存在下进行。极性溶剂通常包含至少一种聚合化合物可溶于其中的溶剂和 / 或为 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。

[0108] 相应的方法可例如由以下反应图式 (1) 和 (2) 表示:

[0109]



[0110] 其中 P 和 Q 如上文所定义;

[0111] Hal 表示卤素;

[0112] () 表示 CH_2 , 其中至少一个 CH_2 基团可被 O、NH 或 S 替换;

[0113] u 为 2-7;

[0114] v 为 2-8 的整数; 且

[0115] 符号 “ Δ ” 表示热的施加 (加热)。

[0116] F 为具有如上文所定义的 Q 核心的卤化化合物。G1 和 G2 可以为当运行方法 (1)

或 (2) 时,反应的中间体。

[0117] 如果选择以上方法中的一种,则通常优选使用会提供显示出更高溶解度的中间体(在第一步骤以后)的方法。

[0118] 适于催化亲核取代反应的无机和有机碱的实例是本领域技术人员熟知的。合适无机碱的实例为 K_2CO_3 。反应温度通常为约 50 至约 140°C,也取决于所用溶剂的沸点。另外,通常理想的是使用消泡剂,例如聚乙二醇或其衍生物。通常可将反应产物(式 (1) 键合聚合物的化合物)与所得反应混合物分离并任选通过常规方法,例如过滤、离心、萃取、层析方法等提纯。

[0119] 式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物(或类似化合物)与式 $P-OH$ 聚合化合物(或类似聚合物)的重量比取决于几个因素,例如式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物的分子量、要结合在单一聚合物分子上的式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物的平均数或者要结合在单一式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物(或类似化合物)上的聚合物分子的平均数。特别地,在本发明键合聚合物的化合物中,单一聚合物分子 P 可具有结合于其上的一个或多于一个单元 Q (例如平均 1、2、3、4 的单元 Q)。相反,一个或多于一个聚合物分子(例如平均 1、2、3、4 个或更多聚合物分子)可结合在单一单元 Q 上。还应当理解不仅可使用单独的化合物,而且可使用具有不同 v 值(甚至不同 u 值)的化合物的混合物作为以上反应图式所示反应中的原料和中间体。例如式 $Q-(Ha1)_v$ 原料可以为两种化合物的混合物(不考虑位置异构体),其中 v 表示 5 或 6。通常,即使单一的也称为 (F) 的式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物用作原料,取决于反应条件,在第一反应以后所得中间体 $G1$ 或 $G2$ 可以为单一化合物或化合物的混合物,例如三种化合物的混合物(不考虑位置异构体),其中例如 1、2 或 3 个卤原子被基团 $P-O-$ 或 $N-$ 杂脂环族环取代。

[0120] 另外,可(有时优选)使用相对于式 $Q-(Ha1)_v$ 化合物(或类似化合物)相对大化学计量过量的聚合物。这会产生其中仅小部分(例如不多于约 0.1%、不多于约 0.5%、不多于约 1%或不多于约 2%、不多于约 4%、不多于约 6%、不多于约 8%、不多于约 10%)的聚合物分子具有至少一个结合于其上的单元 Q 的聚合物,由此提供本发明掺杂聚合物。掺杂聚合物可用于本发明键合聚合物的化合物的相同目的,例如用作印刷油墨组合物的组分。

[0121] 当然,可使一种式 $Q-(Ha1)_v$ 或 $G1$ 化合物(或类似化合物)与多于一种(或多于一类)聚合物反应。作为非限定性实例,使式 $Q-(Ha1)_v$ 或 $G1$ 化合物(或类似化合物)与上式 (2) 聚合物的混合物反应。相反,可使两种或更多种不同式 $Q-(Ha1)_v$ 或 $G1$ 化合物(例如具有不同 v 值和/或不同的 $Ha1$ 含义的两种或更多种化合物)与单一(类型)聚合物反应(结合于其上)。最后,可使两种或更多种不同的式 $Q-(Ha1)_v$ 或 $G1$ 化合物(或类似化合物)与两种或更多种不同(类型)聚合物反应,尽管这通常会导致难以控制产物混合物。

[0122] 本发明印刷油墨组合物包含(优选极性)液体介质和溶于或分散于介质中的一种或多种(类型)如上所述通式 (1) 键合聚合物的化合物(例如两种或三种通式 (1) 键合聚合物的化合物的混合物)。通式 (1) 键合聚合物的化合物在介质中的浓度取决于几个因素,例如含 Q 化合物结合于其上的聚合物、所需颜色强度、液体介质、组合物的其余(任选)组分、印刷油墨组合物的意欲目的和印刷油墨组合物施涂于其上的基质。印刷油墨组合物中一种或多种通式 (1) 键合聚合物的化合物的(总)浓度基于组合物的总重量通常为至少约 0.01%、至少约 0.02%或至少 0.05 重量%,且通常为不高于约 40 重量%,例如不高于约 20%、不高于约 10%或不高于约 5 重量%。

[0123] 印刷油墨组合物的意欲目的是决定通式 (1) 键合聚合物的化合物的合适和理想浓度范围以及组合物的合适或理想任选组分的类型和浓度范围的几个因素之一。存在许多不同类型的印刷方法。其非限定性实例包括喷墨印刷（热、压电、连续等）、柔版印刷、凹版印刷（例如照相凹版印刷）、丝网印刷、活版印刷、胶版印刷、移印、凸版印刷、平版印刷和轮转凹版印刷。在优选实施方案中，本发明印刷油墨组合物（至少）适于喷墨印刷。常用于调节线和印刷机上的编号、编码和标识施涂的工业喷墨印刷机是特别合适的。优选的喷墨印刷机包括单喷嘴连续喷墨印刷机（也称为光栅或多级偏转印刷机）和按需滴落喷墨印刷机，特别是阀喷射印刷机。因此，以下关于印刷油墨组合物的讨论主要涉及用于喷墨印刷的组合物。然而，结果是本发明不限于用于喷墨印刷的印刷油墨组合物，而是包括其中可使用本发明键合聚合物的化合物的所有印刷油墨组合物。因此，以下考虑和论述加以必要的变更应用于根据本发明教导的键合聚合物的化合物有用的所有印刷油墨组合物。

[0124] 印刷油墨通常包含着色剂和包含树脂粘合剂在溶剂中的溶液的液体赋形剂。粘合剂和溶剂的具体选择取决于几个因素，例如键合聚合物的化合物、待存在的其余组分和待印刷基质的性质。用于喷墨印刷用油墨组合物的合适粘合剂的非限定性实例包括常用于喷墨印刷油墨中的粘合剂，包括树脂，例如硝基纤维素、丙烯酸酯树脂和聚酯树脂（例如来自 Evonik 的 **DYNAPOL**[®] L1203、L205、L206、L208、L210、L411、L651、L658、L850、L912、L952、LH530、LH538、LH727、LH744、LH773、LH775、LH818、LH820、LH822、LH912、LH952、LH530、LH538、LH727、LH744、LH773、LH775、LH818、LH820、LH822、LH823、LH826、LH828、LH830、LH831、LH832、LH833、LH838、LH898、LH908、LS436、LS615、P1500、S1218、S1227、S1247、S1249、S1252、S1272、S1401、S1402、S1426、S1450、S1510、S1606、S1611、S243、S320、S341、S361、S394 和 S EP1408）。当然，也可使用本领域技术人员已知的其它合适树脂。印刷油墨组合物中一种或多种粘合剂的典型（总）浓度基于组合物的总重量为约 0.5 至约 10 重量%。就这点而言，进一步考虑喷墨印刷油墨的典型粘度值在 25℃ 下为约 4 至约 30mPa. s。

[0125] 另外，应当理解具有一个或多个结合于其上的单元 Q 的聚合物（在如上所述本发明掺杂聚合物的情况下，还有不结合在任何含 Q 分子上，而是以与具有结合于其上的含 Q 单元的聚合物的混合物存在的聚合物）也可充当组合物的粘合剂。在任何比率下，油墨组合物的（主要）粘合剂必须当与后者结合时与含 Q 单元结合于其上的聚合物相容，例如必须不导致任何不溶性物质形成。

[0126] 用于喷墨印刷油墨的合适溶剂是本领域技术人员已知的。其非限定性实例包括低粘度、轻微极性和非质子有机溶剂，例如甲乙酮（MEK）、丙酮、乙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲苯及其两种或更多种的混合物。

[0127] 特别地，如果本发明印刷油墨组合物通过连续喷墨印刷施涂时，组合物通常还包含至少一种导电性赋予剂（例如盐）。导电性赋予剂在组合物中具有不可忽略的溶解度。合适导电性赋予剂的非限定性实例包括盐，例如四烷基铵盐（例如四丁基硝酸铵、四丁基高氯酸铵和四丁基六氟磷酸铵）、碱金属硫氰酸盐如硫氰酸钾、碱性钾盐如 KPF₆ 和碱金属高氯酸盐如高氯酸锂。导电性赋予剂以足以提供所需或理想的导电率的浓度存在。当然可使用两种或更多种不同的导电性赋予剂（盐）的混合物。通常一种或多种导电性赋予剂以基于组合物的总重量约 0.1-2 重量%的总浓度存在。

[0128] 此外，本发明印刷油墨组合物可包含对这些添加剂而言常用量的一种或多种常规

添加剂,例如杀真菌剂、杀生物剂、表面活性剂、多价螯合剂、pH 调节剂等。此外,印刷油墨组合物可包含一种或多种其它着色剂和 / 或赋予特殊光学性能的组分(即不同于本发明键合聚合物的化合物的化合物)。这些其它组分可选自例如常规颜料和染料、发光(例如荧光)颜料和染料,和胆甾醇型和 / 或向列型液晶。发光颜料的实例包括某些类型的无机化合物,例如不发光阳离子的硫化物、氧硫化物、磷酸盐、钒酸盐、石榴石、尖晶石等,其掺杂有至少一种发光过渡金属或稀土金属阳离子。为增强安全性,油墨组合物可进一步包含一种或多种吸收电磁波谱的可见或不可见区的颜料和 / 或染料,和 / 或可进一步包含一种或多种发光颜料和 / 或染料。吸收电磁波谱的可见或不可见区的合适颜料和 / 或染料的非限定性实例包括酞菁衍生物。合适发光颜料和 / 或染料的非限定性实例包括镧系元素衍生物。颜料和 / 或染料的存在会增强和加强标识防伪的安全性。

[0129] 待提供本发明标识和 / 或安全特征的基质或制品不特别受限,并可具有各种类型。基质或制品可例如(基本)由一种或多种如下材料组成或者包含一种或多种如下材料:金属(例如容器的形式,例如用于容纳各种物品如饮料或食品的罐)、光学纤维、机织物、涂层及其等价物、塑料、陶瓷材料、玻璃(例如胶囊或容器的形式,例如用于容纳各种物品如饮料或食品的瓶)、卡纸板、包装、纸和聚合材料。应当指出给出这些基质材料仅用于例示,而不限制本发明的范围。

[0130] 此外,基质可以已带有至少一个包含如下物质的标识或安全元素,所述物质选自例如无机发光化合物、有机发光化合物、IR 吸收剂、磁性材料、侦判标记及其组合。标识或安全元素可以以标记或数据矩阵的形式存在于基质表面上或者并入(嵌入)基质本身中。标识也可以以点的云团或肉眼可见和 / 或不可见的特殊图案的形式,其无规则地或不无规则地分布于物品或制品或商品或安全文件或上述意欲保护和 / 或鉴定的那些中。

实施例

[0131] 以下实施例阐述制备本发明键合聚合物的二萘嵌苯染料的一般程序。

[0132] 实施例 1

[0133] A/ 通过杂环烷基衍生物取代:

[0134] 在惰性气体气氛下向 1 当量的式 (F) 三溴 - 二萘嵌苯(其中 Q 具有根据式 (A) 的基础骨架)在 NMP 中的 10% 溶液中加入 2.2 当量 K_2CO_3 和 2.2 当量吗啉。将反应混合物在 120℃ 下加热 6 小时。溶剂在降低的压力下蒸馏掉,并将残余物吸收到 CH_2Cl_2 中。将有机相用 1N HCl、 K_2CO_3 和饱和 NaCl 溶液洗涤并经 $MgSO_4$ 干燥。然后在降低的压力下蒸发至干燥以得到 70% 收率的粗产物。将粗产物通过在硅胶上层析而提纯以得到 40% 收率的根据式 (G1) 的溴 - 二吗啉基 - 二萘嵌苯,其中 Q 具有根据式 (A) 的基础骨架。

[0135] B/ 在聚合物上接枝:

[0136] 在惰性气体气氛下将 1.2g K_2CO_3 加入 10g 酚醛树脂和 0.68g PEG500 在 65ml NMP 中的溶液中。将所得混合物在 120℃ 下加热约 1 小时。然后将 0.2g 的根据式 (G1) 的溴 - 二吗啉基 - 二萘嵌苯加入混合物中,其后继续在 120℃ 下加热约 2 至约 5 小时。在反应完成以后,蒸馏掉约一半体积的 NMP。使反应混合物冷却至室温,其后倒入已加入 2ml 浓 HCl 的 33g 冰水中。滤出所得沉淀物并用水洗涤 3 次,然后干燥。这提供约 10g 的包含式 (1) 键合聚合物的二吗啉基 - 二萘嵌苯的粗粉末。

[0137] 实施例 2

[0138] A/ 通过杂环烷基衍生物取代：

[0139] 将根据式 (F) 的聚氯化二萘嵌苯（其中 Q 为根据式 (A) 的基础骨架，其中每二萘嵌苯结构部分的 CL 取代基平均数为 5）在 10ml 3,5-二甲基哌啶中的溶液在 120℃ 下加热 6 小时。溶剂在降低的压力下蒸馏掉，并将粗产物通过在硅胶上层析而提纯以得到 32% 收率的式 (G1) 聚氯-二(3,5-二甲基哌啶)-二萘嵌苯混合物，其中 Q 为根据式 (A) 的基础骨架。

[0140] B/ 在聚合物上接枝：

[0141] 在惰性气体气氛下将 1.4g K_2CO_3 加入 10g 酚醛树脂和 0.68g PEG500 在 65ml NMP 中的溶液中。将所得混合物在 120℃ 下加热约 1 小时。然后将 0.15g 的根据式 (G1) 的聚氯-二(3,5-二甲基哌啶)-二萘嵌苯加入混合物中，其后继续在 120℃ 下加热约 2 至约 5 小时。在反应完成以后，蒸馏掉约一半体积的 NMP。使反应混合物冷却至室温，其后倒入已加入 2ml 浓 HCl 的 33g 冰水中。滤出所得沉淀物并用水洗涤 3 次，然后干燥。这提供约 10g 的包含式 (1) 键合聚合物的聚氯-二(3,5-二甲基哌啶)-二萘嵌苯的粗粉末。

[0142] 实施例 3

[0143] A/ 通过杂环烷基衍生物取代：

[0144] 将 0.3g 根据式 (F) 的四氯-二萘嵌苯（其中 Q 具有根据式 (B) 的基础骨架）在 8ml 吗啉中的溶液在 120℃ 下加热 12 小时。溶剂在降低的压力下蒸馏掉，并将粗产物通过在硅胶上层析而提纯以得到 25% 收率的根据式 (G1) 的吗啉基-三氯-二萘嵌苯，其中 Q 具有根据式 (B) 的基础骨架。

[0145] B/ 在聚合物上接枝：

[0146] 在惰性气体气氛下将 1.4g K_2CO_3 加入 10g 酚醛树脂和 0.68g PEG500 在 65ml NMP 中的溶液中。将所得混合物在 120℃ 下加热约 1 小时。然后将 0.25g 的根据式 (G1) 的吗啉基-三氯-二萘嵌苯（其中 Q 具有根据式 (B) 的基础骨架）加入混合物中，其后继续在 120℃ 下加热约 2 至约 5 小时。在反应完成以后，蒸馏掉约一半体积的 NMP。使反应混合物冷却至室温，其后倒入已加入 2ml 浓 HCl 的 33g 冰水中。滤出所得沉淀物并用水洗涤 3 次，然后干燥。这提供约 10g 的包含式 (1) 键合聚合物的吗啉基-二氯-二萘嵌苯（其中 Q 具有根据式 (B) 的基础骨架）的粗粉末。

[0147] 本发明油墨包含至少一种本发明式 (1) 键合聚合物的化合物。可使用的这类油墨的实例可具有以下配制剂并适于与喷墨印刷机一起使用。

[0148] 油墨配制剂 1

[0149]

组分	功能	% b. w.
硝基纤维素	粘合剂树脂	1.5
高氯酸锂	用于导电性的盐	0.5
式 (1) 键合聚合物的二吗啉基-二萘嵌苯	染料	1.0

丙酮	溶剂	97.0
----	----	------

[0150] 油墨配制剂 2

[0151]

组分	功能	% b. w.
Dynapol L411 (聚酯树脂)	粘合剂树脂	1.5
六氟磷酸钾	用于导电性的盐	0.3
式 (1) 键合聚合物的二吗啉基 - 二萘嵌苯	染料	0.8
甲乙酮	溶剂	97.4

[0152] 油墨配制剂 3

[0153]

组分	功能	% b. w.
Dynapol L411 (聚酯树脂)	粘合剂树脂	1.5
六氟磷酸钾	用于导电性的盐	0.3
式 (1) 键合聚合物的聚氯 - 二 (3,5- 二甲基哌啶) - 二萘嵌苯	染料	0.8
甲乙酮	溶剂	97.4

[0154] 油墨配制剂 4

[0155]

组分	功能	% b. w.
硝基纤维素	粘合剂树脂	1.5
六氟磷酸钾	用于导电性的盐	0.5
式 (1) 键合聚合物的吗啉基 - 二氯 - 二萘嵌苯	染料	1.0
丙酮	溶剂	97.0

[0156] 油墨配制剂 5

[0157]

组分	功能	%b.w.
Dynapol L411(聚酯树脂)	粘合剂树脂	1.5
高氯酸锂	用于导电性的盐	0.3
式(1)键合聚合物的二吗啉基-二萘嵌苯	染料	2.2
Black Microlith [®]	颜料	1.0
甲乙酮	溶剂	95

[0158] 应当指出提供前述实施例仅用于解释,且决不理解为对本发明的限制。尽管已参考典型实施方案描述了本发明,但应当理解如本文所用措辞为描述和说明性措辞,而不是限制性措辞。在如本文所述和所修改的所附权利要求书的权限内,可不偏离本发明范围和精神地作出其方面中的改变。尽管在本文中参考特定方式、材料和实施方案描述了本发明,但本发明意欲不限于本文公开的细节;而是,本发明延伸至所有功能上相同的结构、方法和用途,例如所附权利要求书范围内的。