

# (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  
2012年7月19日 (19.07.2012)



(10) 国际公布号  
WO 2012/094820 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C09B 5/14 (2006.01) C09B 62/04 (2006.01)  
C07D 221/18 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/070263
- (22) 国际申请日: 2011年1月14日 (14.01.2011)
- (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)。 珠海纳思达企业管理有限公司 (NINESTAR MANAGEMENT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区明珠北路63号3栋七楼, Guangdong 519075 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 彭孝军 (PENG, Xiaojun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。 刘涛 (LIU, Tao) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。 吴金河 (WU, Jinhe) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。 张蓉 (ZHANG, Rong) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。 王静月 (WANG, Jingyue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。 王风 (WANG, Feng) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区明珠北路63号3栋七楼, Guangdong 519075 (CN)。 李少磊 (LI, Shaolei) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区明珠北路63号3栋七楼, Guangdong 519075 (CN)。 张剑洲

(ZHANG, Jianzhou) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区明珠北路63号3栋七楼, Guangdong 519075 (CN)。 杨正如 (YANG, Zhengru) [CN/CN]; 中国广东省珠海市香洲区明珠北路63号3栋七楼, Guangdong 519075 (CN)。

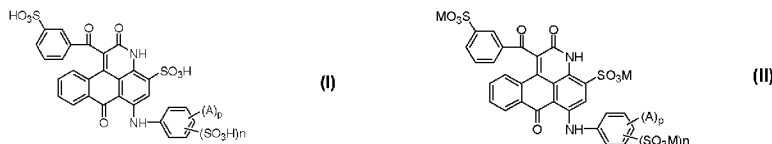
- (74) 代理人: 深圳市百瑞专利商标事务所 (普通合伙) (SHENZHEN BAIRUI PATENT & TRADE-MARK OFFICE); 中国广东省深圳市福田区竹子林益华综合楼A栋205, Guangdong 518040 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, 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, RO, RS, RU, 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, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

### 本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: ANTHRAPHYRIDONE SULPHONIC ACID COMPOUNDS, PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 蒽吡啶酮磺酸化化合物及其制备方法和用途



(57) Abstract: Disclosed are compounds having the structure (I) or their salts having the structure (II). In the structures (I)-(II), the substituted groups (A)<sub>p</sub> and (SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub> on the phenyl may be attached at ortho, meta or para positions of the phenyl ring, n is 0-2, p is 0-3; M is selected from Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> or organic ammonium salt N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, in which R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are the same or different and selected from H, C<sub>1-18</sub>alkyl, cyclohexyl, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH or benzyl; when p>0, A is the same or different and selected from the following groups: H, CN, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, F, Cl, Br, C<sub>1-18</sub>alkyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, phenoxy, C<sub>1-18</sub>alkoxy, C<sub>1-18</sub>alkylthio, SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>, NR<sub>6</sub>COR<sub>5</sub> or NR<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>. The compounds of structures (I)-(II) having excellent light-fastness, ozone resistance and at the same time excellent solubility and stability in aqueous system or aqueous organic solvent system can be used as Fuchsin.

[见续页]

WO 2012/094820 A1

**(57) 摘要:**

公开了一类通式(I)的化合物或其通式(II)的盐: 在式

(I)-(II)中, 苯环上的取代基(A)<sub>p</sub>和(SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub>位于苯环的邻、间或对位, n为0-2, p为0-3; M选自: Li<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>或有机铵盐NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>为相同或不不同的H、C<sub>1-18</sub>烷基、环己基、Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH或苄基; 当p>0时, A为相同或不不同的、选自以下的基团: H、CN、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、F、Cl、Br、C<sub>1-18</sub>烷基、环己基、苯基、苄基、苯氧基、C<sub>1-18</sub>烷氧基、C<sub>1-18</sub>烷硫基、SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>、NR<sub>2</sub>COR<sub>3</sub>或NR<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>。该通式(I)-(II)化合物可用作品红染料, 具有优异的耐光性、耐臭氧性, 同时在水性体系或水性有机溶剂体系中具有优异的溶解性和稳定性。

## 葱吡啶酮磺酸化合物及其制备方法和用途

### 技术领域

本发明涉及一类新颖的葱吡啶酮磺酸化合物、及其制备方法和用途。尤其涉  
5 及引入了磺酸取代基的葱吡啶酮磺酸化合物、及其品红喷墨打印油墨。

### 背景技术

在各种彩色记录方法中，喷墨打印方法是其典型的方法之一。至今已研究开  
10 发了多种墨水喷出方法，形成墨水的小滴液，吸附在各种记录材料(如纸、薄膜、  
织物等)上而实现记录。由于喷墨打印的喷头不与记录材料相接触，因此具有无  
声而安静的特点，还有易实现小型化、高速化、彩色化的特点。由此，近年来得  
到迅速发展。

传统的墨水这样制备：将水溶性染料溶解于水性介质中，添加可防止笔尖被  
15 墨水阻塞的水溶性有机溶剂，制成钢笔、毛笔墨水。但与这些传统墨水不同，喷  
墨墨水要求具有高密度的打印图像、不阻塞喷头的喷嘴、在记录材料上的干燥性  
良好、渗透少、具有保存稳定性等性能。另外，喷墨墨水所形成的图像须有耐水  
性、耐光性、耐湿性、耐臭氧性、溶解性以及这些性能的坚牢度。

当喷墨打印机的用途由小型打印机扩展至产业用的大型打印机之后，对耐水  
20 性、耐湿性、耐光性及耐气体性等的坚牢度要求有更高的标准。对耐水性而言：  
通常基质表面可以吸附多孔质氧化硅、阳离子聚合物、氧化铝溶胶或特殊陶瓷，  
将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，便可大幅度  
地改善耐水性。对耐光性而言：黄、品红、青、黑色的四原色中品红色耐光性最  
弱，严重影响图像质量，由此，对品红染料的耐光性的改善便成为重要课题。对  
25 耐湿性而言，当打印影像保存在高湿度的环境下时，就要求记录材料中染料具有  
抗渗透的坚牢性。如果有染料的渗透现象，特别是在照片调色要求高的情况下，  
就会明显地降低图像品质。但是，相对于耐水性的改善，改善喷墨图像的耐光性、  
耐湿性、耐臭氧性、溶解性而言，比较难于实现。

另外，近年来，随着数码照相机广泛普及，在家庭中打印照片的机会增多，  
30 在保存所得的打印物时，因室内空气中存在氧化性气体而导致图像的变色也成为  
问题之一。氧化性气体是通过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。

喷墨墨水中使用的品红染料的代表性例子有：氧杂葱型罗丹明染料和由 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



在式 (I) - (II) 中, 苯环上的取代基(A)<sub>p</sub> 和(SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub> 位于苯环的邻、间、或对位, n 为 0-2, p 为 0-3;

M 选自: Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、或有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, 其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、  
5 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 为相同或不不同的 H、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH  
或苄基;

当 p>0 时, A 为相同或不同的、选自以下的基团: H、CN、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、F、  
Cl、Br、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、苯基、苄基、苯氧基、C<sub>1-18</sub> 烷氧基、C<sub>1-18</sub> 烷硫基、  
SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>、NR<sub>6</sub>COR<sub>5</sub>、或 NR<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>;

10 其中 A<sub>1</sub> 为含 O、S、和/或 N 的基团;

R<sub>5</sub> 为 C<sub>1-18</sub> 烷基、苯基、甲苯基、苄基、CF<sub>3</sub>、或(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>, 其中 m  
为 0-3, (C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 CO<sub>2</sub>M 取代基的苯环, 取代基 CO<sub>2</sub>M 可以  
位于苯环上的任何位置;

R<sub>6</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

15 式 L 中的 A<sub>2</sub> 的定义与 A<sub>1</sub> 相同, 而且式 L 中 A<sub>2</sub> 与 A<sub>1</sub> 相同或不同。

在一个优选的实施方式中, 所述的有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 选自: 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。

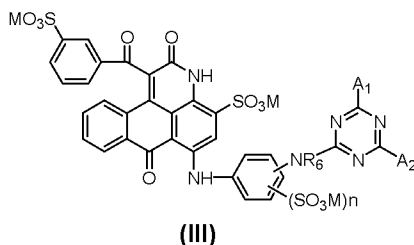
在一个优选的实施方式中, 所述的 M 选自 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

在另一个优选的实施方式中, 所述的 A<sub>1</sub> 为 OH、OR<sub>7</sub>、OSO<sub>3</sub>M、  
20 O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、  
NH<sub>2</sub>、N(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>、NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、  
N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、SH、SR<sub>7</sub>、S(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、  
S(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、S(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、或 S(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>;

其中 R<sub>7</sub> 为 H、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH、苄基、  
25 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M;

其中 (C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 SO<sub>3</sub>M 取代基的苯环, 取代基 SO<sub>3</sub>M 可  
以位于苯环上的任何位置; (C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 CO<sub>2</sub>M 取代基的萘环,  
(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 SO<sub>3</sub>M 取代基的萘环, 取代基 CO<sub>2</sub>M 或 SO<sub>3</sub>M 可  
30 以位于萘环上的任何位置。

本发明的第二方面涉及一种通式 (III) 的化合物, 其中 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、R<sub>6</sub>、M  
和 n 的定义与通式 (I) - (II) 中的定义相同:



本发明的第三方面涉及一种制备通式(I)化合物或其通式(II)的盐的方法，包括以下步骤：

(1) 环化步骤：以通式(IV)化合物为原料，在有机溶剂中，在 100°C-250°C 温度下，使该通式(IV)化合物与苯甲酰基乙酸乙酯发生成环反应 2-10 小时，形成通式化合物(V)（反应终点判断：采用液相色谱或薄层色谱，当原料的特征蓝色峰消失，表明反应结束），其中所述的有机溶剂是沸点为 100°C-300°C 的、可溶解或部分溶解反应原料(IV)的有机溶剂；

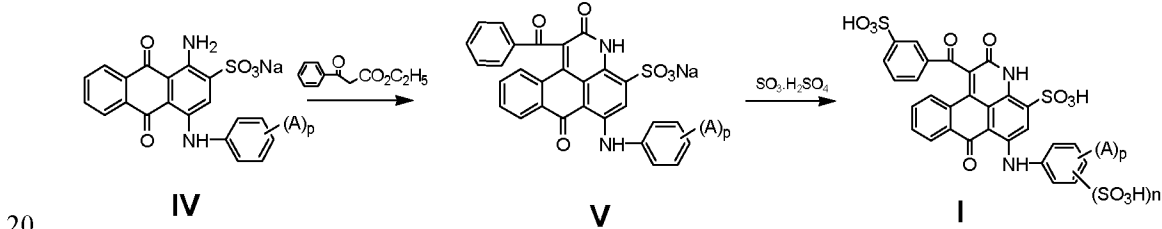
在反应进行的同时，在加热回流或加热蒸发的条件下，副产物水和乙醇从反应体系中排出；

成环反应结束后，将反应体系冷却至 0-50°C，呈固态的通式(V)化合物从液态反应体系中析出，过滤得到固体中间产物(V)；

(2) 磺化步骤：采用含 5-30% SO<sub>3</sub> 的发烟硫酸 SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或氯磺酸，在 10°C-100°C 温度条件下，对步骤(1)中得到的通式(V)化合物进行磺化反应 1-4 小时，形成通式(I)化合物。

反应终点判断：仍采用液相色谱控制，采用反相离子对方法，根据原料和磺化产物的峰的保留时间，判断反应是否结束。

(3) 盐析或盐转换步骤：对步骤(2)中得到的通式(I)化合物进行盐析或盐的转换，形成通式(II)的盐：



在上述方法的一个优选实施方式中，步骤(1)中所述的有机溶剂选自：二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯、DMSO、DMF、或它们的混合物。

在另一个优选实施方式中，在步骤(1)中，在反应体系冷却至 0-50°C 后，还包括这样的步骤：向反应体系中加入对中间产物(V)溶解性低的、沸点为 30°C-150°C 的低沸点有机溶剂，促进中间产物(V)的析出。

在再一个优选实施方式中，所述的低沸点有机溶剂选自：甲醇、乙醇、丙

醇、异丙醇、丙酮、乙腈、石油醚、环己烷、或它们的混合物。

在再一个优选实施方式中，所述的步骤（3）中，采用选自氯化铵、氯化钠、或氯化锂的无机盐，进行盐析，形成通式化合物(II)。

本发明的第四方面涉及一种制备通式化合物（III）的方法，包括如下步骤：

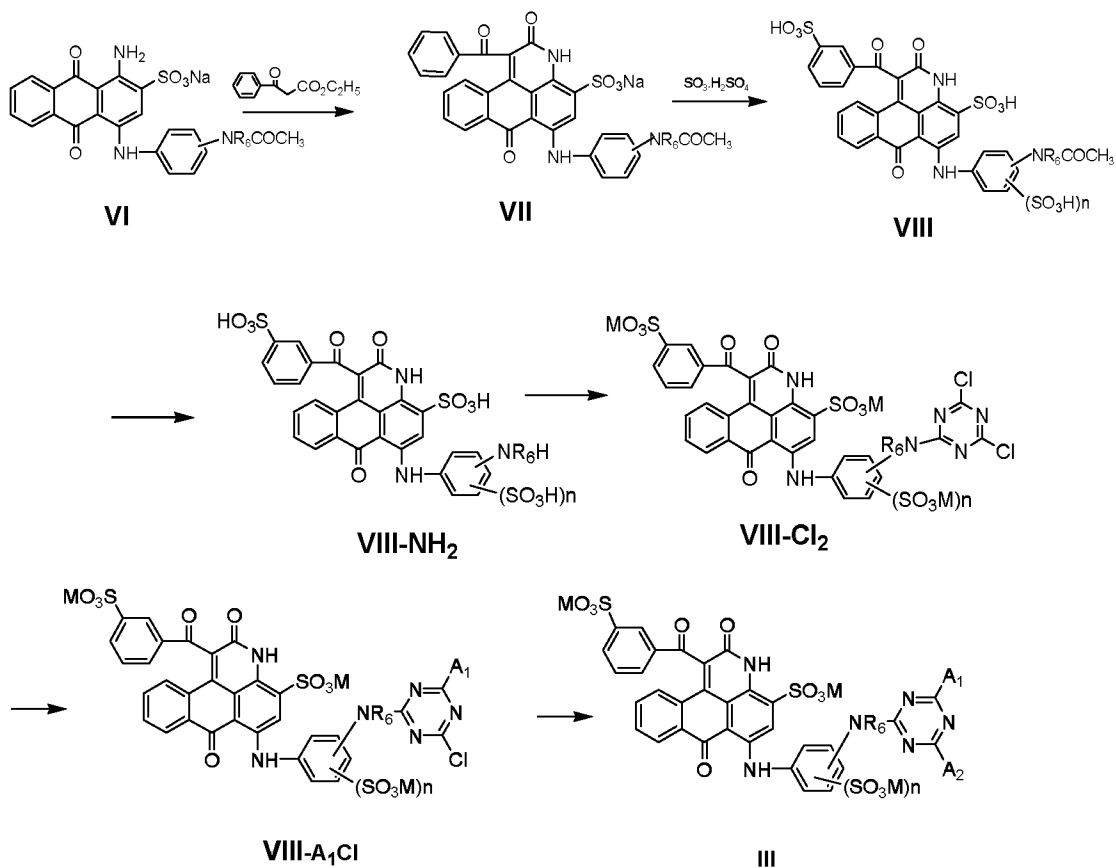
5       （1）以通式（VI）的蓝色蒽醌磺酸化化合物为原料，按照权利要求 6 中的步骤（1）-（2），依次得到通式（VII）-（VIII）化合物；

      （2）在 pH<4 的酸性条件下，加热获得的通式（VIII）化合物至 30℃-100℃ 温度，使之发生水解，得到通式（VIII-NH<sub>2</sub>）化合物，并用含 M 阳离子的盐进行盐析，得到该化合物的 M 盐形式；

10       （3）使获得的通式（VIII-NH<sub>2</sub>）化合物的 M 盐形式与三聚氯氰，在 0-30℃、pH 2-8 条件下进行反应，得到结构通式（VIII-Cl<sub>2</sub>）化合物；

      （4）在 pH 4-10 和 5℃-50℃ 的条件下，使通式（VIII-Cl<sub>2</sub>）化合物与 HA<sub>1</sub> 反应得到通式（VIII-A<sub>1</sub>Cl）化合物；

15       （5）在 pH 3-10 及 30℃-100℃ 条件下，使通式（VIII-A<sub>1</sub>Cl）化合物与 HA<sub>2</sub> 反应，得到通式(III)化合物；



20

本发明的第五方面涉及已知一种油墨，它包含：本发明所述的通式（I）化

合物或其盐或通式 (III) 化合物 (所述的油墨优选是印刷油墨、涂敷油墨、或喷墨油墨, 所述的喷墨油墨优选是水基或溶剂基或水性溶剂基的喷墨油墨)。

5 本发明的第六方面涉及一种喷墨水性油墨组合物, 包含: 1-20 重量%本发明上述的化合物或其盐、5-50 重量%可与水混溶的有机溶剂、和 30-94 重量%水, 以组合物的总重量为基准;

所述的可与水混溶的有机溶剂选自以下的一种或多种: 乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、二甘油、2-吡咯烷酮、和 N-甲基-2-吡咯烷酮。

10 本发明的第七方面涉及一种涂料 (优选室外用涂料), 它包含本发明的上述通式 (I)、(II) 或 (III) 化合物。

本发明的第八方面涉及一种漆 (优选室外用漆), 它包含本发明的上述通式 (I)、(II)、或 (III) 化合物。

15 本发明的第九方面涉及一种用于激光打印的色粉, 它包含: 本发明的上述通式 (I)、(II)、或 (III) 化合物。

本发明的第十方面涉及一种标识物, 它包含: 本发明上述通式 (I)、(II)、或 (III) 化合物。

本发明的第十一方面涉及本发明上述通式 (I)、(II) 或 (III) 化合物的用途, 它用作以下材料中的着色剂: 油墨、涂料、漆、激光打印的色粉、或标识物。

20 本发明的第十二方面涉及一种本发明上述通式 (I)、(II) 或 (III) 化合物的用途, 它用作以下材料的着色剂: 纸、织物 (优选选自: 机织物、针织物或非织造织物)、玻璃、陶瓷、或聚合物 (优选选自: 橡胶、塑料或纤维)。

本发明具有以下特点:

25 1) 通式 (I) - (III) 化合物具有这样的结构特征: 在取代的 4-氨基蒽吡啉酮的核上引入磺酸基, 增大水溶性;

2) 磺酸基团的引入, 减少了染料母体分子上的电子云密度, 进一步提高耐光氧化性和耐臭氧性能;

30 3) 本发明的制备方法以现有商业化溴氨酸的蓝色染料衍生物为合成基本原料, 合成方便, 成本低廉。而现有专利技术则以价格较高的无磺酸基化合物为起始原料, 需要更多的反应步骤。

由于磺酸基团是吸电性水溶性基团, 它的引入, 不仅可以降低分子的电子云密度, 提高化合物的抗光氧化和臭氧氧化的能力, 而且可以同时改善染料的溶解度, 并增强染料在墨水中的长期稳定性。

本发明的制备方法使用工业上大量生产的以溴氨酸为母体的染料, 可以缩短

工艺，减少成本。

本发明的染料化合物对水的溶解性高，具有适于喷墨打印的色彩、鲜艳度，由该染料化合物配成的喷墨墨水打印出的图像耐光、耐湿、耐臭氧的坚牢性优异，还可以在喷墨记录材料上得到高鲜艳度的色调。

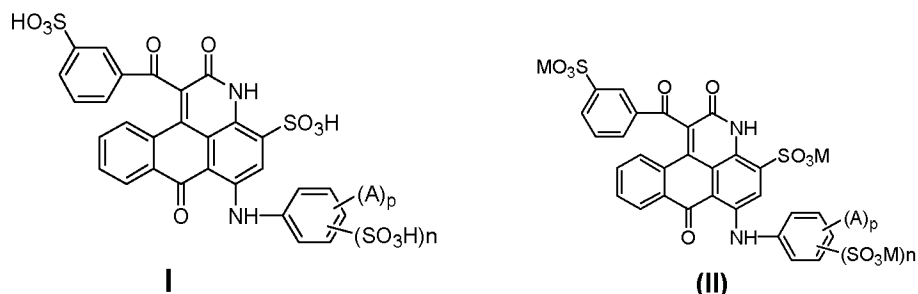
5

### 具体实施方式

本发明的式(I)所示的葱吡啶酮磺酸化合物，特征是在喷墨记录纸上呈现鲜明性、明度极高的色调，而且水溶性优异，在墨水组合物的制造过程中，对滤膜器的过滤性良好。另外，使用该化合物的墨水组合物于长期保存后并无析出结晶、无物理性变化、无颜色变化等，储藏稳定性良好，由此可将相片色调的彩色图像色调忠实地长期呈现，即使打印在如相片画质用的专用纸(薄膜)的表面(经无机微粒涂布)上时，其耐光性、耐臭氧性、耐湿性等的坚牢性也非常好，具有长期稳定的图像保存性。

本发明涉及一类呈游离酸形态的结构如通式(I)所示的葱吡啶酮磺酸化合物，其中在取代的 4-氨基葱吡啶酮的核上引入了磺酸基：

15



在通式(I)中，(A)<sub>p</sub> 和 (SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub> 可以在苯环的不同位置上。n 为 0-2，p 为 0-3。n 优选 1-2，更优选 n 为 2，p 优选 0-2。

20

在实际使用中，通式(I)化合物的游离磺酸基通常为磺酸的阳离子(M)盐形式，具有结构通式(II)。

通式(II)中，M 优选为 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、或有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>。其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 为相同或不不同的 H、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH、或苄基。

25

其中，有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 优选单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐、三异丙醇胺盐；

M 优选为 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等，更优选 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

通式(I)和(II)中，A 为相同或不不同的处于苯环各位置上(邻、间、对位)的选自以下的基团：H、CN、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、F、Cl、Br、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、苯

30

基、苄基。苯氧基、C<sub>1-18</sub> 烷氧基、C<sub>1-18</sub> 烷硫基、SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>、NRCOR<sub>5</sub>、或 NRSO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>。

A 基团优选：H、SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>、NRCOR<sub>5</sub>、或 NRSO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>。

A<sub>1</sub> 为含 O、S、N 的基团，优选 A<sub>1</sub> 含有酚、巯基，更优选含有巯基。其具体例子包括而不局限于：OH、OR<sub>7</sub>、OSO<sub>3</sub>M、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、NH<sub>2</sub>、N(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>、NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、SH、SR<sub>7</sub>、S(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、S(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、S(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、或 S(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>；其中 m 为 0-3，优选 0-2。

A<sub>1</sub> 更优选 OH、NH<sub>2</sub>、NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、SH、SR<sub>7</sub>。更优选 OH、SR<sub>7</sub>。

其中(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 CO<sub>2</sub>M 取代基的苯环，(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 SO<sub>3</sub>M 取代基的苯环，取代基 CO<sub>2</sub>M 或 SO<sub>3</sub>M 可以位于苯环上的任何位置，例如邻、间或对位。

同样，(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 CO<sub>2</sub>M 取代基的萘环，(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 SO<sub>3</sub>M 取代基的萘环，取代基 CO<sub>2</sub>M 或 SO<sub>3</sub>M 可以位于萘环上的任何位置。

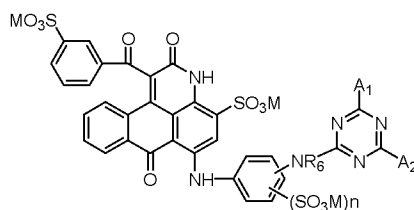
其中 R<sub>5</sub> 为 C<sub>1-18</sub> 烷基、苯基、甲苯基（邻、间、或对位的甲苯基）、苄基、CF<sub>3</sub>、或 (C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>；优选 C<sub>1-12</sub> 烷基、苯基、CF<sub>3</sub>。

R<sub>6</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH；优选 H、甲基。

R<sub>7</sub> 为 H、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH、苄基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M。

R<sub>7</sub> 优选 H、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M，更优选 H、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M。

当通式(I)或(II)中的 A 为 NR<sub>6</sub>-L 时，此时构成通式为(III)的染料化合物，结构通式 L 中的 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 可以相同、也可以不相同，A<sub>2</sub> 的定义与上述 A<sub>1</sub> 相同：



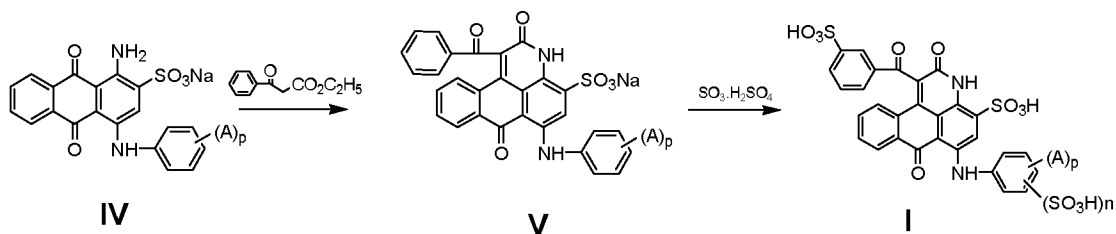
(III)

30

通式 (I) - (II) 化合物的合成

在制备本发明的化合物时,与现有技术使用无磺酸基的化合物为起始原料不同,本申请中通式(I)或(II)中的化合物的合成方法,以成本低的带磺酸基的通式化合物(IV)为基本原料,在有机溶剂中成环,形成通式化合物(V),然后经磺化反应形成通式化合物(I),最后经盐析或经过盐的转换形成通式化合物

5 (II)。



通式化合物(IV)的成环步骤,是在沸点为 100°C-300°C的有机溶剂中,在 100°C-250°C温度条件下,与苯甲酰基乙酸乙酯反应,副产物乙醇和水由加热回流或加热蒸发的方法脱去,以便加快反应,反应 2-10 小时后,形成通式(V)化合物。

10 使用分水器将生成的副产物水和乙醇从回流冷凝器中分出,以促使反应完成。

成环反应的终点判断可以采用本行业内的常规方法进行,例如液相色谱或薄层色谱。在采用液相色谱判断的情形下,当原料(IV)的特征蓝色峰消失,表明反应结束。

15 成环反应中,(IV)化合物与苯甲酰基乙酸乙酯的用量摩尔比没有特别限制。可以为 1: 1-100,优选 1: 1-50,更优选 1: 1-25,再优选 1: 2-15,再优选 1: 2-10,再优选 1: 2-5。

反应原料之一苯甲酰基乙酸乙酯还可以直接用作反应溶剂。在该情形下,苯甲酰基乙酸乙酯的用量较大。

20 成环反应中的有机溶剂,需要可溶解或部分溶解原料(IV),以加快反应。副产物水和乙醇在反应过程中可蒸发排出反应体系。

所述有机溶剂的沸点为 100-300°C,优选为 140-250°C,再优选 140-200°C。

所述有机溶剂包括而不局限于:甲苯、各种异构的二甲苯及其异构混合体,各种异构的三甲苯及其异构混合体,各种异构的二乙苯及其异构混合体、各种异构的三乙苯及其异构混合体、石油醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、1,2-丙二醇二甲醚、1,2-丙二醇二乙醚、1,2-丙二醇二丙醚、1,2-丙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、氯苯、各种异构的二氯苯、混合二氯苯、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜、以及上述溶剂的混合物。

30 所述有机溶剂更优选:二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、

硝基苯、DMSO、DMF、2-吡咯烷酮、NMP、环丁砜、或它们的混合溶剂。

所述有机溶剂最优选：二甲苯异构体的混合物、邻二氯苯、二甲苯与 DMSO 的混合溶剂、邻二氯苯与 DMSO 的混合溶剂。

成环反应温度为 100-250°C，优选 100-200°C，更优选 130-190°C。

5 也可在加压或真空的条件下提升或调控反应温度，可以采用 0.5-5 大气压的压力。

成环反应时间优选：2-8 小时，更优选 2-5 小时，再优选 2-4 小时。

在成环反应结束后，将反应体系冷却至 0-50°C，优选冷却至 0-30°C，使呈固态的中间产物 (V) 从液态反应体系中析出，过滤得到固体中间产物 (V)。

10 反应体系冷却的同时或之后，优选加入对中间产物 (V) 溶解性低的、沸点为 30°C-150°C 的低沸点有机溶剂，促进中间产物(V)的完全析出。

所述低沸点有机溶剂包括而不局限于：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、  
15 甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸仲丁酯、或它们的混合物。

所述低沸点有机溶剂优选甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮、乙腈、石油醚、环己烷、或它们的混合溶剂。更优选：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、或它们的混合物。

在成环步骤中，还可以加入碱，促进反应的进行。所述碱包括而不局限于：  
20 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、氢氧化锂。

所述碱优选碳酸钠、碳酸氢钠。

25 碱的加入量为：式 (IV) 化合物与碱的摩尔分子比为 1: 0.1-20，优选 1: 0.5-10，更优选 1: 0.5-5，更优选 1: 0.5-2.5。

中间产物(V)的磺化步骤包括：用含 5-30% SO<sub>3</sub> 的发烟硫酸 (SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 或氯磺酸，在 10°C-100°C 条件下对化合物 (V) 进行磺化 1-4 小时，形成通式化合物(I)。

30 中间体 (V) 的磺化，使用发烟硫酸或氯磺酸在搅拌下进行反应。

当使用发烟硫酸磺化时，发烟硫酸中三氧化硫的含量为 5-30%，优选 5-15%，更优选 6-13%，最优选 7-12%。

本发明对干燥的中间体 (V) 与发烟硫酸的重量比为 1: 5-50，优选 1: 20，更优选 1: 15，再优选 1: 10。

用发烟硫酸磺化的温度优选 10-100°C, 更优选 40-90°C。

当使用氯磺酸磺化时, 对中间体 (V) 与氯磺酸的用量比没有特别限制, 但是优选: 使干燥后的中间体 (V) 与氯磺酸的摩尔分子比为 1: 3-50, 优选 1: 5-30。

- 5 使用氯磺酸的磺化反应温度优选 20-100°C, 更优选 10-80°C, 再优选 20-60°C。反应时间优选 2-4 小时, 更优选 3-4 小时, 即可结束。

也可以采用各行业内的常规方法判断磺化反应的终点, 例如液相色谱或薄层色谱方法控制终点。在采用液相色谱方法控制的情形下, 采用反相离子对方法, 根据原料和磺化产物的峰的保留时间, 判断反应的结束。

- 10 磺化反应结束后, 冷却磺化产物。然后进行盐析或盐转换。

在一个优选实施方式中, 在磺化反应结束后, 在搅拌下将磺化产物倒入冰水中, 控制温度低于 40°C。然后进行盐析或盐转换。

通式 (I) 化合物的盐析或盐转换可以采用本行业内的常规方式进行。

- 15 在一个优选实施方式中, 可以采用无机盐, 对获得的通式 (I) 化合物进行盐析, 形成通式 (II) 的盐。所述无机盐优选而不局限于: 氯化铵、氯化钠、氯化锂等、或它们的混合物。

在一个具体的优选实施方式中, 向被倒入冰水中冷却的磺化产物中, 加入氯化钠或氯化铵进行多次盐析, 得到含通式 (II) 的盐。

- 20 具体操作步骤如下所述。例如, 使用食盐氯化钠, 盐析、过滤, 即可得到钠盐的湿饼。再将该湿饼溶于水之后, 添加盐酸使 pH 值调整为 1 至 2, 过滤获得结晶体, 即可得到呈游离酸 (或部分直接为钠盐) 形态的通式 I 或 II 的化合物。然后, 将该游离酸的湿饼与水搅拌, 分别添加例如氢氧化钾、氢氧化锂、氨水、有机胺等中和, 再加入相应的盐盐析, 即可得到相应的钾盐、锂盐、铵盐、有机铵盐。这些盐中特别优选锂、钠及铵盐。

- 25 通式化合物 (III) 的合成

该化合物的合成方法依次包括以下步骤:

-以蓝色葱醌磺酸化合物(VI)为原料, 根据上述制备通式 (I) 化合物的成环和磺化步骤依次得到通式 (VII) 和(VIII)化合物。

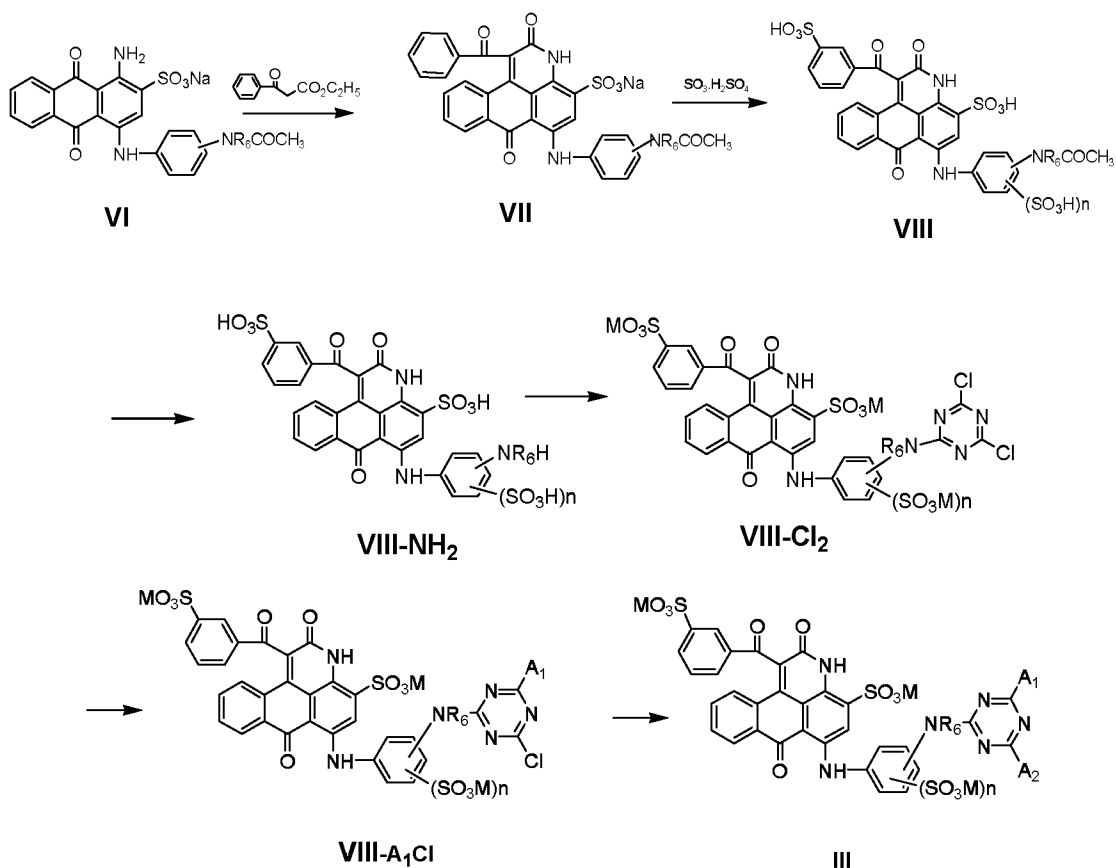
- 30 -然后, 在 pH<4 的酸性条件下, 加热化合物 (VIII) 至 30°C-100°C, 使之水解, 得到通式 VIII-NH<sub>2</sub>; 用包含 M 阳离子的盐对该化合物 VIII-NH<sub>2</sub> 进行盐析, 形成其 M 盐形式;

-将通式 (VIII-NH<sub>2</sub>) 化合物的 M 盐形式与三聚氯氰, 在 pH 2-8、0-30°C 条件下, 进行反应, 得到通式 (VIII-Cl<sub>2</sub>) 化合物;

-在 pH 4-10、5°C-50°C 的条件下, 使通式 (VIII-Cl<sub>2</sub>) 化合物与 HA<sub>1</sub> 反应得

到通式 (VIII-A<sub>1</sub>Cl) 化合物;

-在 pH 3-10 及 30°C-100°C 条件下, 将通式 (VIII-A<sub>1</sub>Cl) 化合物与 HA<sub>2</sub> 反应, 得到通式结构(III)。



5

10 如上所述, 对于结构通式 III 的染料化合物, 其制备从蓝色染料化合物 (VI) 开始, 经过上述环化、磺化步骤, 依次得到中间体化合物 VII 和 VIII。再以品红染料化合物 VIII 为起始原料, 通过水解、与三聚氯氰的反应、与 HA<sub>1</sub> 和 HA<sub>2</sub> 的反应, 得到化合物 III。

15 在水解步骤中, 化合物(VIII)优选在 pH<4 的酸中进行水解, 酸包括而不局限于: 硫酸、盐酸、磺酸、磷酸、醋酸等等。优选硫酸、磺酸、盐酸。更优选硫酸、稀硫酸、或磺酸。

水解温度为 30°C-100°C, 优选 40-90°C, 更优选 50-80°C, 更优选 60-70°C, 最优选 60°C-65°C。

20 水解之后, 对产物进行盐析, 得到氨基化合物 VIII-NH<sub>2</sub> 的 M 盐形式。盐析可以采用本行业内已知的常规方法、包含 M 阳离子的常规盐进行, 例如采用氯化钠进行盐析。M 的定义如上所述。

然后, 化合物 VIII-NH<sub>2</sub> 的 M 盐形式与三聚氯氰反应, 得到二氯化物(VIII-Cl<sub>2</sub>)。在该反应中, 对两种反应原料的用量比例没有特别限制, 优选以接近 1: 1 的摩

尔分子比的比例进行反应。

三聚氯氰的一个具体例子是 2,4,6-三氯-S-三嗪。

在该与三聚氯氰的反应中, pH 优选为 3-8, 温度优选 0-20°C, 更优选 0-10°C。

反应时间优选 2-8 小时。更优选 3-7 小时。

- 5 随后, 得到的中间体产物二氯化物(VIII-Cl<sub>2</sub>), 再与 HA<sub>1</sub> 反应, 得到化合物(VIII-A<sub>1</sub>Cl)。

其中反应原料 HA<sub>1</sub> 优选含有酚、巯基, 更优选含有巯基。

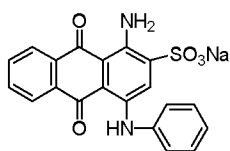
其中含有酚的 HA<sub>1</sub> 优选含羧基取代基的酚, 例如: 羟基苯甲酸、羟基间二甲酸、羟基苯磺酸等, 其中苯环上的取代基可以位于邻、间、或对位上。

- 10 其中含有巯基的 HA<sub>1</sub> 的具体例子包括而不局限于: 巯基乙醇、3-巯基丙磺酸等。

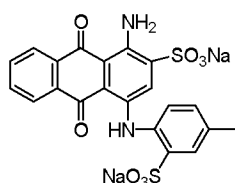
在该与 HA<sub>1</sub> 的反应中, pH 值优选为 4-9, 反应温度优选 10°C-50°C, 更优选 20°C-50°C, 更优选 30-50°C。反应时间一般为 10 分钟至 5 小时, 优选 30 分钟至 3 小时。

- 15 接着, 这样得到的化合物(VIII-A<sub>1</sub>Cl) 再与 HA<sub>2</sub> (与 HA<sub>1</sub> 相同或不相同) 反应, 优选反应条件为: pH 值 4-10、更优选 5-9, 反应温度优选 50°C-100°C, 更优选 60°C-90°C 的条件下。反应时间一般为 10 分钟至 5 小时, 优选 30 分钟至 3 小时, 得到结构通式III的染料。

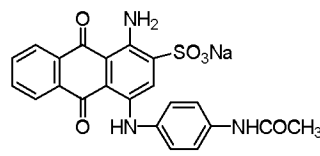
- 20 在本发明的上述合成方法中, 用作原料的通式(IV)和通式(VI)的蓝色化合物通常由溴氨酸(即 1-氨基-4-溴-9,10-蒽醌-2-磺酸)与相应芳胺在铜盐的催化下, 在碳酸钠的存在下, 在水或有机溶剂中加热而制备。许多属于通式(IV) 和通式(VI) 的化合物已工业化生产、并可商购, 如下列蓝色的酸性染料或蓝色的活性染料, 它们可以直接作为原料:



C.I. 酸性蓝25

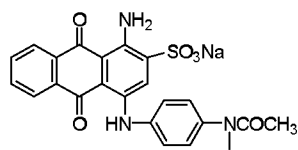


C.I. 酸性蓝27

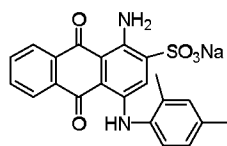


C.I. 酸性蓝40

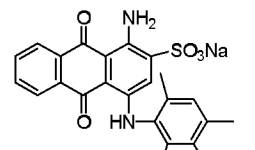
25



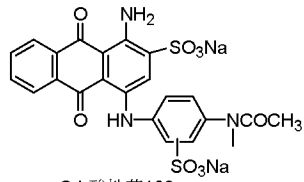
C.I. 酸性蓝41



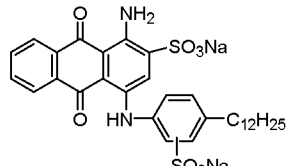
C.I. 酸性蓝129



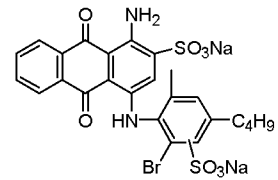
C.I. 酸性蓝129:1



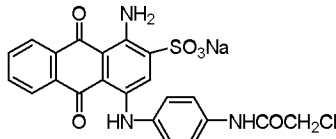
C.I.酸性蓝182



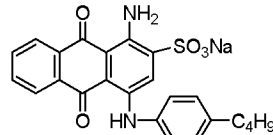
C.I.酸性蓝138



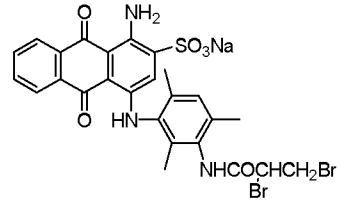
C.I.酸性蓝140



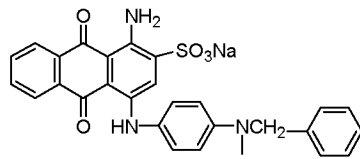
C.I.酸性蓝183



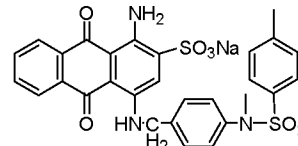
C.I.酸性蓝230



C.I.酸性蓝225

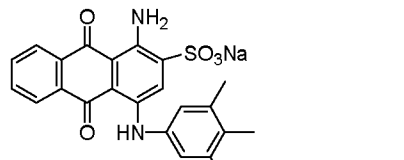


C.I.酸性蓝264

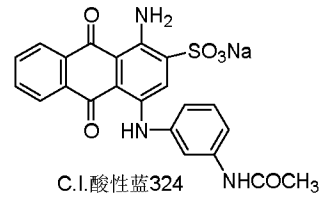


C.I.酸性蓝264

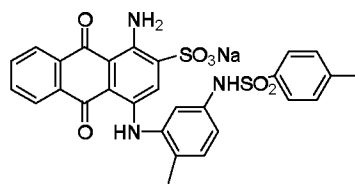
5



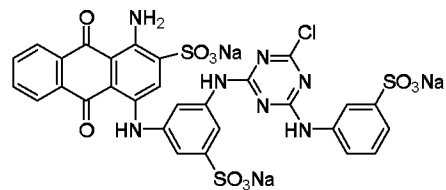
C.I.酸性蓝277



C.I.酸性蓝324

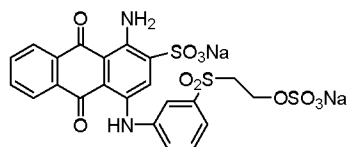


C.I.酸性蓝350

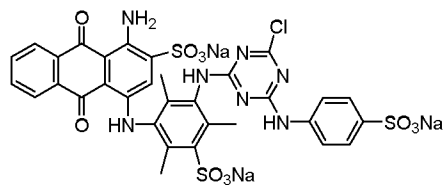


C.I.活性蓝5

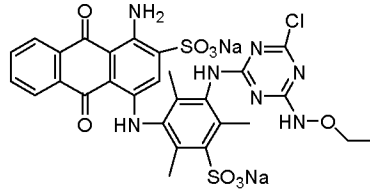
10



C.I.活性蓝19



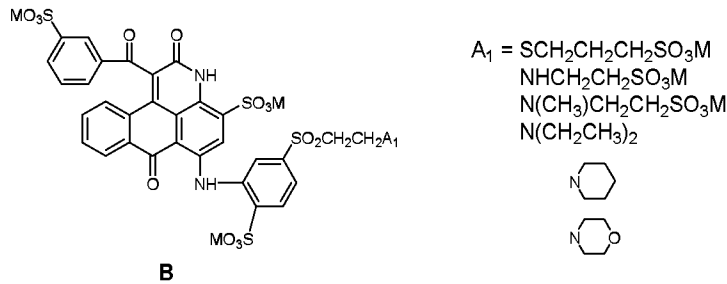
C.I.活性蓝49



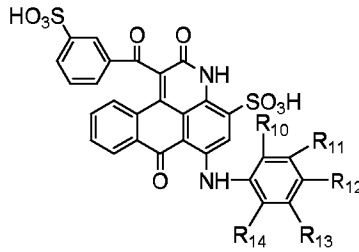
C.I.活性蓝74

由上述方法制备得到的通式 (I) - (II) 化合物的具体例子可以列举如下 (但本发明不限于这些结构的化合物):

5



B



C

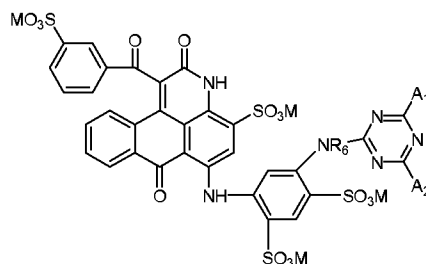
10

表1 C类染料结构举例(磺酸基及其盐、羧基及其盐以游离酸表示)

染料	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>
1	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
2	CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
3	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
4	H	SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H
5	H	NHCOCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H
6	H	SO <sub>3</sub> H	NHCOCH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
7	H	SO <sub>3</sub> H	NCH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H

以表 1 中的染料 5 为中间体 VIII, 由上述制备方法得到的通式 III 的染料化合物的具体举例见表 2, 但不限于这些化合物(通式 D)。

15



## D

表 2 D 类染料化合物的具体举例

- 1:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 2:  $R_6 = H, A_1 = NHCH_2CH_2OH, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 3:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 4:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 5:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 6:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = p\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$
- 7:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$
- 8:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = \text{NHC}_6\text{H}_3\text{-2,5}-(\text{SO}_3M)_2$
- 9:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 10:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = p\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$
- 11:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$
- 12:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = \text{NHC}_6\text{H}_3\text{-2,5}-(\text{SO}_3M)_2$
- 13:  $R_6 = H, A_1 = \text{OC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CO}_2M)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 14:  $R_6 = H, A_1 = \text{OC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CO}_2M)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 15:  $R_6 = H, A_1 = \text{OC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CO}_2M)_2, A_2 = \text{OC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CO}_2M)_2$
- 16:  $R_6 = H, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 17:  $R_6 = H, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 18:  $R_6 = H, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$
- 19:  $R_6 = \text{CH}_3, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 20:  $R_6 = \text{CH}_3, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 21:  $R_6 = \text{CH}_3, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 22:  $R_6 = \text{CH}_3, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 23:  $R_6 = \text{CH}_3, A_1 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M, A_2 = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3M$

以表 1 中染料 7 化合物为中间体 VIII，按本发明上述制备过程得到通式 III 的染料化合物的具体举例见表 3，但不限于这些化合物（通式 E）。

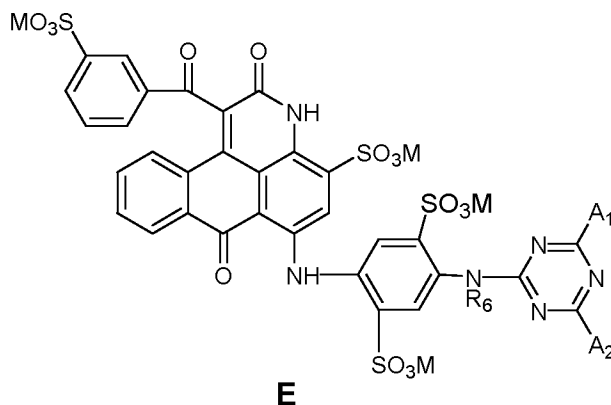


表3 E类染料结构举例

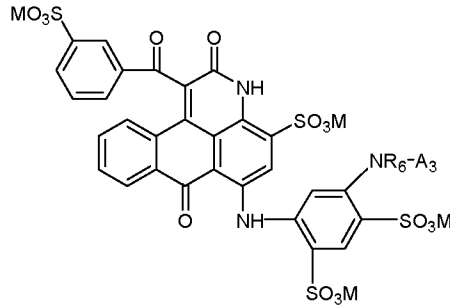
- 1:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 2:  $R_6 = H, A_1 = NHCH_2CH_2OH, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 3:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 4:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 5:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 6:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = p-NHC_6H_4SO_3M$
- 7:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = m-NHC_6H_4SO_3M$
- 8:  $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = NHC_6H_3-2,5-(SO_3M)_2$
- 9:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 10:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = p-NHC_6H_4SO_3M$
- 11:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = m-NHC_6H_4SO_3M$
- 12:  $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = NHC_6H_3-2,5-(SO_3M)_2$
- 13:  $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 14:  $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 15:  $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2$
- 16:  $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 17:  $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 18:  $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = p-OC_6H_4SO_3M$
- 19:  $R_6 = CH_3, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 20:  $R_6 = CH_3, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 21:  $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 22:  $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 23:  $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = p-OC_6H_4SO_3M$

在制备通式(III)化合物的方法中,在水解步骤之后,得到的通式(VIII-NH<sub>2</sub>)化合物还可以不与三聚氯氰反应,而与酰氯或酸酐在0-80℃下发生酰化反应。通过这样的反应也可得到:即通式(I)化合物中A基团为NR<sub>6</sub>COR<sub>5</sub>或NR<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>的化合物。

所述酰氯或酸酐用作酰化剂,包括而不局限于:C<sub>1-18</sub>烷基酰氯、C<sub>1-18</sub>烷基磺酰氯、苯甲酰氯、苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯、氯乙酰氯、二氯乙酰氯、三氯乙酰

氯、C<sub>2-6</sub> 酸酐、丁二酸酐、顺丁稀二酸酐、戊二酸酐、三氟乙酸酐、邻苯二甲酸酐等。

由该酰化反应可得到结构通式为 F、G 的各类染料，具体举例如表 4、表 5 所示，但不限于这些具体染料化合物：

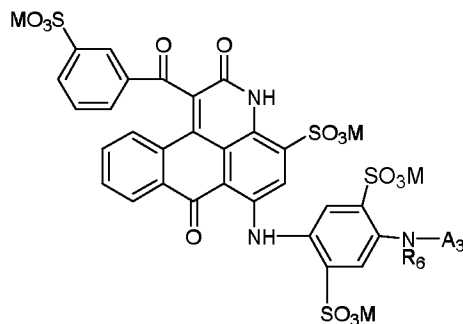


5

F

表 4 F 类染料化合物举例

- 1: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- 2: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- 10 3: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = *p*-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>
- 4: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
- 5: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-CF<sub>3</sub>
- 6: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-CH<sub>2</sub>Cl
- 7: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-CHCl<sub>2</sub>
- 15 8: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-CCl<sub>3</sub>
- 9: R<sub>6</sub> = H, A<sub>3</sub> = CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M
- 10: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- 11: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- 12: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = *p*-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>
- 20 13: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
- 14: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-CF<sub>3</sub>
- 15: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-CH<sub>2</sub>Cl
- 16: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-CHCl<sub>2</sub>
- 17: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-CCl<sub>3</sub>
- 25 18: R<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>, A<sub>3</sub> = CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M



G

表5 G类染料化合物举例

	1: $R_6 = H, A_3 = CO-C_6H_5$
	2: $R_6 = H, A_3 = SO_2-C_6H_5$
5	3: $R_6 = H, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
	4: $R_6 = H, A_3 = SO_2-CH_3$
	5: $R_6 = H, A_3 = CO-CF_3$
	6: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2Cl$
	7: $R_6 = H, A_3 = CO-CHCl_2$
10	8: $R_6 = H, A_3 = CO-CCl_3$
	9: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$
	10: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-C_6H_5$
	11: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-C_6H_5$
	12: $R_6 = CH_3, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
15	13: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-CH_3$
	14: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CF_3$
	15: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2Cl$
	16: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CHCl_2$
	17: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CCl_3$
20	18: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$

上述制备的通式(I)、(II)的染料化合物中优选所含无机盐的量低于 1 重量% 以下。可以使用高压反渗透膜等一般方法对染料进行脱盐处理。

本发明的墨水组合物为通式(I)、(II)所示的化合物溶解于水或水性溶剂（含有下述水溶性有机溶剂的水），来制造油墨组合物。本发明的染料在油墨中的使用量一般为 0.1-20 重量%，优选 1-20 重量%为佳，更优选 1-15 重量%，更优选 2-10 重量%为更佳。

本发明的油墨组合物中还含有重量 0-50%的水溶性或可与水混溶的有机溶剂，优选 5-50%；和 0-5 重量%的墨水控制剂。其余部分为水。以油墨组合物中的上述各组分的总重量为基准。

本发明中所使用的水溶性或可与水混溶的有机溶剂的具体例子如：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等 C1 至 C4 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；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（C2 至 C6）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 C1 至 C4 烷基醚； $\gamma$ -丁内酯或二甲亚砜等。这些水溶性有机溶剂可单独或混合使用。

这些中优选 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。

5 墨水控制剂的具体例子如：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。

防腐防霉剂可列举如：有机硫磺类、有机氮硫磺类、有机卤素类、卤烯丙基砜类、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、10 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。有机卤素类化合物可列举如：五氯酚钠；吡啶氧化物类化合物可列举如：2-吡啶硫醇-1-氧化钠；无机盐类化合物可列举如：无水醋酸钠；异噻唑啉类化合物可列举如：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15 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。其它的防腐防霉剂可列举如：山梨酸钠安息香酸钠等。

pH 调整剂是将墨水 pH 控制 7.0 至 11.0 的范围的任意物质。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20 氨水为佳。

螯合试剂的例子可列举如：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。

防锈剂的例子可列举如：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。

25 水溶性紫外线吸收剂的例子可列举如：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子可列举如：聚乙烯醇、纤维素衍生物、多胺、多亚胺等。

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

30 表面活性剂的例子可列举如：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子可列举如：烷基磺基羧酸盐、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐、聚氧乙稀基烷基醚乙酸盐、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子可列举如：2-乙烯基吡啶衍生物、聚 4-乙烯基吡啶衍生物等。两性型表面活性剂的例子可列举如：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、椰子油脂肪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子可列举如：聚氧乙烯基壬基苯基醚、聚氧乙烯基辛基苯基醚、聚氧乙烯基月桂基苯基醚、聚氧乙烯基辛基苯基醚、聚氧乙烯基油基醚、聚氧乙烯基月桂基醚、聚氧乙烯基烷基醚等醚类；聚氧乙烯基油酸、聚氧乙烯基油酸酯、聚氧乙烯基二硬脂酸酯、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、聚氧乙烯基单油酸酯、聚氧乙烯基硬脂酸酯等酯类；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)、(II)所示的染料化合物溶于水或上述水性溶剂（含有水溶性有机溶剂的水）或可与水混溶的有机溶剂中，可依需要使之与上述墨水控制剂一起溶解而制造。

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（含有水溶性有机溶剂的水）中，添加墨水控制剂使其溶解，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 0.01 微米，优选 0.8 微米至 0.2 微米。

本发明的水溶性葱吡啶酮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。

上述的通式(I)、(II)所示的染料化合物可以用作着色剂，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（media）的例子可列举如：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。例如墨水吸收层是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。涂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），例如专业用光面纸、顶级用光面纸、垫光面纸（佳能制造）、照片用5 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。

10 多孔性白色无机物的例子如：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）墨水组合物以及品红色墨水组合物。本15 发明的染料化合物可以配制成品红墨水组合物。必要时，这些不同颜色的组合物还可并用，或配成黑色墨水组合物等。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。

20 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，在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。

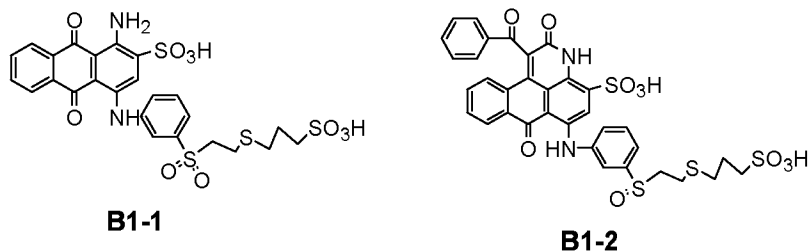
25 以下是实施例，来具体说明本发明。另外，本文中的“份”以及“%”如无特别说明，分别指重量基准。

## 实施例

### 实施例 1

30 (1) 在300份邻二氯苯中，加入100份二甲基亚砷，一边搅拌一边依序加入128份（C.I.活性蓝19）的衍生物（钠盐，式B1-1是其游离磺酸形式）、7.5份碳酸钠、180份苯甲酰基乙酸乙酯并升温。在170至175℃进行反应6小时，其间反应中生成的副产物乙醇和水由共沸蒸馏排出反应系统外，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℃下，添加400份异丙醇并搅拌30分钟后，过滤分离析出物，并将所得的析出物以500份异丙醇清洗后干燥，

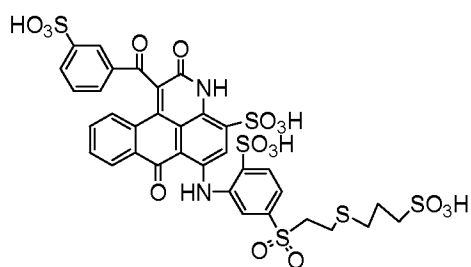
得到145份淡红紫色结晶。其是式B1-2的钠盐，式B1-2是其游离磺酸形式。在水中最大吸收552nm，质谱m/z(-): 375.1 ( $[M-2H]^{2-}/2$ ), 751.1 ( $[M-H]^{-1}$ ), 773.1 ( $[M-2H+Na]^{-}$ )。中间染料产物B1-2（游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为 752.1。



5

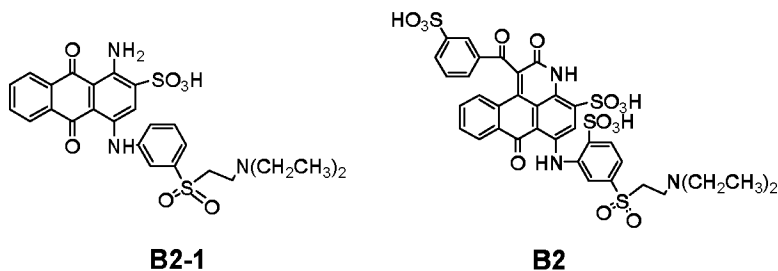
(2) 在450份95.0%硫酸中，在冷却和搅拌下，加入380.0份50%发烟硫酸，调制成830份10%发烟硫酸。冷却，在不高于20℃温度下，加入136份上述式(B1-2)化合物的钠盐并升温。于40至45℃中进行4小时的磺化反应。然后冷却，在搅拌下将反应液缓慢倒入1200份冰水中，温度控制在40℃以下，缓慢加入750份氢氧化钙，用冰块维持温度在40℃以下，过滤生成的硫酸钙，并用少量水洗。在所得滤液中加入260份氯化钡并搅拌30分钟，过滤生成的硫酸钡，并用少量水洗。滤液于冰水浴下，用30%氢氧化钠调节pH值为9-10，除盐后约得2600份含染料145份（钠盐，式B1是其游离磺酸形式）的溶液。染料B1在水中的最大吸收波长为

15 533nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 231.1 ( $[M-4H]^{4-}/4 = 253$ ), 308.4 ( $[M-3H]^{3-}/3$ ), 926.9 ( $[M-H]^{-1}$ )。染料B1（以游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为928.0。

**B1**

按照上述同样的技术，而将原料B1-1替换为B2-1，得到B2的钠盐染料（B2是其游离磺酸形式）。该染料在水中的最大吸收波长为533nm。质谱(EI-MS)m/z(-):

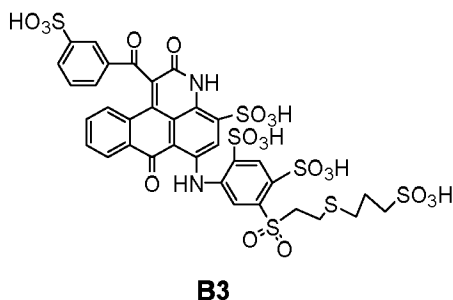
20 284.0 ( $[M-3H]^{3-}/3$ ), 421.5 ( $[M-2H]^{2-}/2$ ), 844.1 ( $[M-H]^{-1}$ )。染料B2（游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为845.1。



### 实施例 2

按实施例1步骤1相同的方法制得中间体B1-2的钠盐。然后在第2步磺化反应中将10%SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>替换为12% SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，反应温度提高到85-90℃，按实施例1

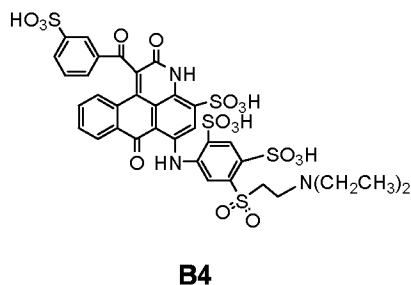
5 步骤2相同的方法，除盐得2600份含染料150份（钠盐，B3是其游离磺酸形式）的溶液。该染料B3在水中的最大吸收波长为527nm。质谱(EI-MS)m/z(-)：251.1 ([M-4H]<sup>4+</sup>/5), 335.2 ([M-3H]<sup>3-</sup>/3), 1006.9 ([M-H]<sup>-1</sup>)。染料B3（游离磺酸形式计）精确分子质量数M为1007.9。



10

按照同样的过程，将原料B1-1换为B2-1，得到B4的钠盐染料（B4是其游离磺酸形式）。该染料在水中的最大吸收波长为528 nm。质谱(EI-MS)m/z(-)：230.2 ([M-4H]<sup>4+</sup>/4), 307.3 ([M-3H]<sup>3-</sup>/3), 923.9 ([M-H]<sup>-1</sup>)。染料B4（以游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为925.0。

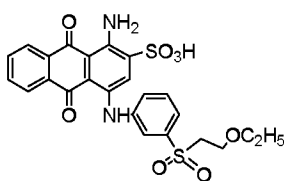
15



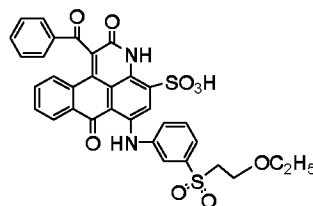
按照同样的过程，将原料B1-1换为B5-1，经成环得到中间体式B5-2的钠盐，经磺化得到式B5和B6的钠盐染料（B5和B6是其游离磺酸形式）的混合物（重量

20 比为2：1）。染料B5在水中的最大吸收波长为536 nm。质谱(EI-MS)m/z(-)：262.4 ([M-3H]<sup>3-</sup>/3), 394.1 ([M-2H]<sup>2-</sup>/2), 789.0 ([M-H]<sup>-1</sup>)。染料B5（游离磺酸形式计）最

丰精确分子质量数 $M$ 为790.0。染料B6在水中的最大吸收波长为528 nm。质谱(EI-MS) $m/z(-)$ : 289.0 ( $[M-3H]^{3-}/4$ ), 434.0 ( $[M-2H]^{2-}/2$ ), 869.0 ( $[M-H]^{-1}$ )。染料B6(游离磺酸形式计)最丰精确分子质量数 $M$ 为870.0。

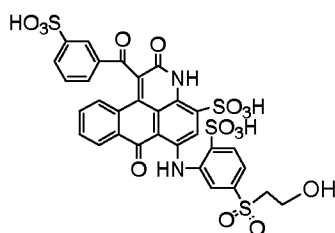


B5-1

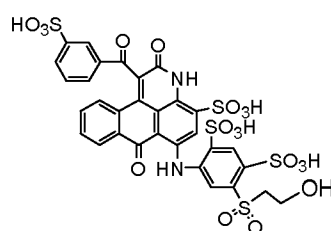


B5-2

5



B5

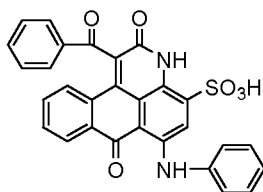


B6

### 10 实施例 3

(1) 在210份邻二氯苯中, 加入60份二甲基亚砜, 一边搅拌一边依序加入122.5份C.I.酸性蓝25(钠离子盐形式)、3.0份碳酸钠、144.0份苯甲酰基乙酸乙酯, 并升温。在170至172°C的温度进行4小时的反应, 其间反应中所生成的副产物乙醇及水由共沸蒸馏排出反应系统外, 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4小时)。冷却, 在<30°C下添加300份甲醇并搅拌30分钟后, 过滤分离析出物, 并将所得的析出物以200份甲醇清洗后干燥, 得到130份淡红紫色结晶体染料(钠盐, 式C1-1是其游离磺酸形式)。中间体产物C1-1的染料在水中最大吸收546 nm, 质谱(EI-MS) $m/z(-)$ : 521.1 ( $[M-H]^{-1}$ )。染料中间产物C1-1(游离磺酸形式计)最丰精确分子质量数 $M$ 为522.1。

20

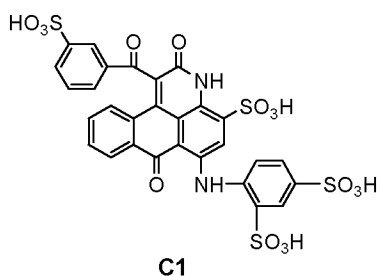


C1-1

(2) 冷却搅拌下, 在500份95.0%硫酸中加入450份50.0%发烟硫酸, 得950份12%发烟硫酸。在不高于40°C加入165份上述染料中间体C1-1的钠盐到配制好的发烟硫酸中并升温, 在85-90°C磺化反应3小时。冷却, 在搅拌下将反应液缓慢

倒入1200份冰水中，加冰使液温维持在40℃以下。添加水，使液体量成为1500份，过滤除去不溶解物。再在母液中添加热水使液体量成为2000份，使温度维持在40至45℃，加200份氯化钠并搅拌1小时，产物晶体析出，过滤分离。将所得的结晶以600份20%氯化钠水溶液清洗并充分压干，得到含230份初产物C1湿饼。

- 5 湿滤饼溶于1500份水中，加热至40-45℃，加入氯化钠300份，然后搅拌1小时，过滤得到红色染料C1的晶体，干燥得C1染料150份（钠盐，式C1是其游离磺酸形式）。该染料在水中的最大吸收波长为541 nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 253.1 ( $[M-3H]^{3-}/3$ ), 380.1 ( $[M-2H]^{2-}/2$ ), 760.9 ( $[M-H]^{-1}$ )。染料C1（游离磺酸计）最丰精确分子质量数M为762.0。



10

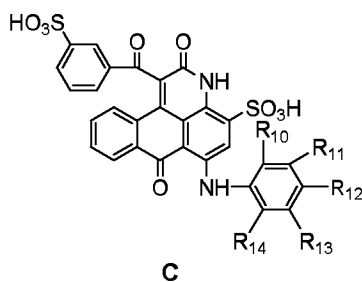
#### 实施例4

在实施例3第（1）步反应中，将210份邻二氯苯替换为二甲苯，成环缩合反应在140至145℃的温度进行8小时，其他条件与实施例3相同，得到130份淡红紫色晶体C1-1的染料(钠盐，C1-1是其游离磺酸形式)。该染料在水中最大吸收546 nm,质谱(EI-MS)m/z(-): 521.1 ( $[M-H]^{-1}$ )。该染料（以游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为522.1。

15

#### 实施例5

20 按照实施例3的相似过程，从相应的不同原料出发，可以得到式C2、C3、C4等的钠盐染料，其通式结构以游离磺酸形式如下式c所示，具体结构如表6所示。



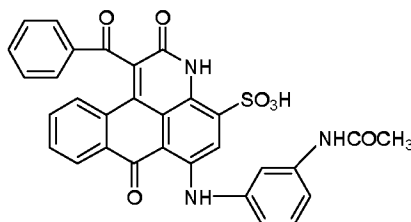
25

表 6

染料	原料	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>
C1	C.I.酸性蓝 25	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	H	H
C2	C.I.酸性蓝 27	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
C3	C.I.酸性蓝 129	CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
C4	C.I.酸性蓝 230	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H

### 实施例 6

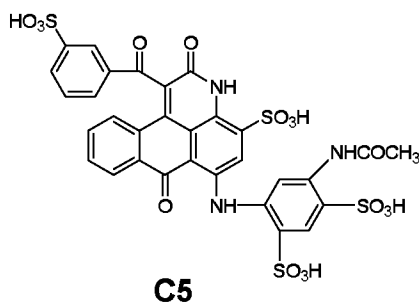
(1) 在210份邻二氯苯中，加入60份二甲基亚砜，搅拌下依次加入142.2份  
 5 C.I.酸性蓝324（钠盐）、3.6份碳酸钠、135.0份苯甲酰基乙酸乙酯并升温。在175  
 至180℃的温度反应6小时，反应中所生成的乙醇及水经共沸蒸馏被蒸出反应系统  
 外，颜色逐步由蓝色变为紫色，液相色谱仪检测反应完成（约需要6小时）。冷  
 却，在<30℃下添加300份异丙醇并搅拌30分钟后，过滤分离出固体，并将所得的  
 10 滤饼以400份异丙醇清洗、干燥，得到155份淡紫色结晶C5-1的染料（钠盐，式  
 C5-1是其游离磺酸形式）。该染料在水中最大吸收535和560 nm, 质谱  
 (EI-MS)m/z(-): 578.1([M-H]<sup>-</sup>)。中间体染料C5-1（以游离磺酸形式计）最丰精确  
 分子质量数M为579.1。



C5-1

15

(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C5-1的钠盐并升温。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<40℃以下。添加水使液体量  
 20 成为960份，过滤除去不溶物。再加入冰使液体总量为1200份，温度维持在<40℃  
 以下，再加120份氯化钠并搅拌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C5的钠盐染料93份。该C5的染料在水中的最大吸收波长为528nm。质谱  
 25 (EI-MS)m/z(-): 272.1([M-3H]<sup>3-</sup>/3), 407.9([M-2H]<sup>2-</sup>/2), 419.5([M-3H+Na]<sup>2-</sup>/2),  
 420.5([M-4H+2Na]<sup>2-</sup>/2)。该染料（以游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M  
 为819.0。



### 实施例7

- 5 按照实施例6的相似过程，从相应的不同原料出发，可以得到式C6、C7、C8等的钠盐染料，其通式结构以游离磺酸形式如下式c表示，具体结构如表7所示。

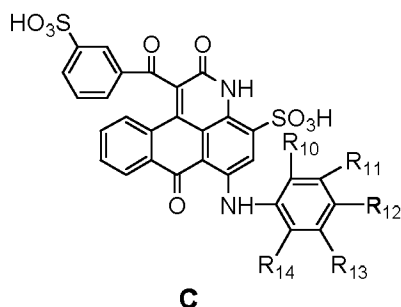


表 7

染料	原料	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>
<b>C5</b>	C.I.酸性蓝 324	H	NHCOCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H
<b>C6</b>	C.I.酸性蓝 182	H	N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H
<b>C7</b>	C.I.酸性蓝 40	H	SO <sub>3</sub> H	NHCOCH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
<b>C8</b>	C.I.酸性蓝 41	H	SO <sub>3</sub> H	N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	H	SO <sub>3</sub> H

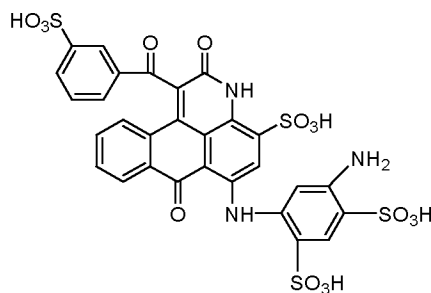
10

### 实施例 8

(1) 由实施例 6 步骤 1 得到式 C5-1 的钠盐。

- (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  
 15 间产物式C5-1的钠盐并升温。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℃，在该保温过程中，发生水解。然后，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，  
 20 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C5-NH<sub>2</sub>的染料（钠盐，

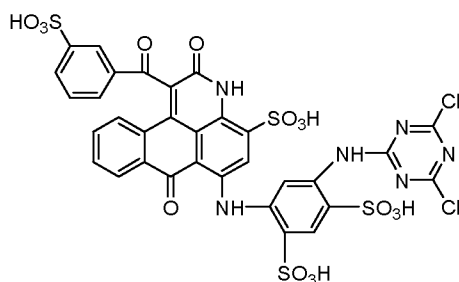
式C5-NH<sub>2</sub>是其游离磺酸形式) 93份。该染料在水中最大吸收波长545nm。质谱(EI-MS)m/z(-): 258.1([M-3H]<sup>3-</sup>/3)、387.5([M-2H]<sup>2-</sup>/2)、776.0([M-H]<sup>1-</sup>)。该染料(以游离磺酸形式计)最丰精确分子质量数M为777.0。

C5-NH<sub>2</sub>

5

(3) 在 60 份水中, 添加 67.7 份上述式 C5-NH<sub>2</sub> 的化合物的钠盐的湿饼, 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 C5-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, 得到一次缩合反应的含中间体产物 C5-Cl<sub>2</sub> 的钠盐 (式 C5-Cl<sub>2</sub> 是其游离酸性形式) 的反应液。该染料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。该染料 (以游离磺酸形式计) 最丰精确分子质量数 M 为 923.9 和 925.9。

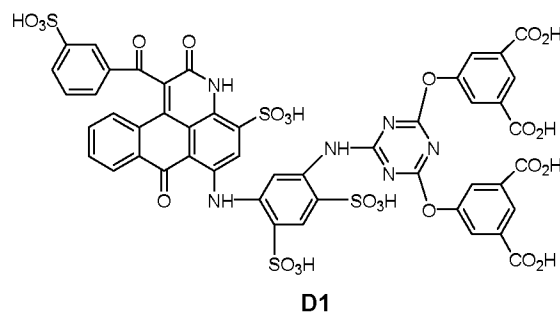
15

C5-Cl<sub>2</sub>

(4) 在含有上述C5-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9。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, 再升温到87-93℃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

25

在 $65\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，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，得到结构为D1染料(钠盐，式D1是其游离磺酸形式)的染料。该D1染料的最大吸收波长为529nm  
 5 (水溶液中)。质谱(EI-MS) m/z(-): 242.2([M-5H]<sup>5-</sup>/5)、303.0([M-4H]<sup>4-</sup>/4)、404.3([M-3H]<sup>3-</sup>/3)、607.0([M-2H]<sup>2-</sup>/2)。染料D1(以游离磺酸形式计)最丰精确分子质量数M为1216.0。

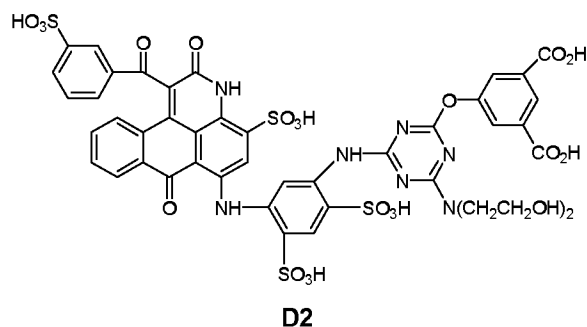


10

### 实施例 9

(1) 由实施例 8 步骤 1-3 得到含式 C5-Cl<sub>2</sub> 的反应液。

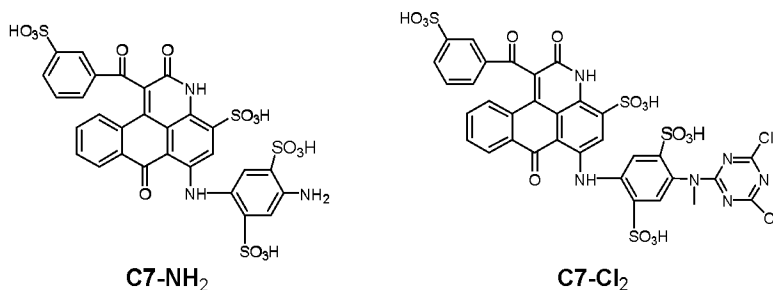
(2) 在所述含有C5-Cl<sub>2</sub>的反应液中，加冰使温度调整至5℃。滴入25%氢氧化钠水溶液调整pH为9。另外，在40份的水中加入5-羟基间苯二甲酸钠化合物(通式III中的A<sub>1</sub>) 7.7份、以及25%氢氧化钠水溶液，调节pH为9，形成水溶液。在上述5℃的反应液中，于30分钟内滴入该5-羟基间苯二甲酸钠水溶液。不断加入冰和氢氧化钠水溶液，维持温度在5-10℃、pH值维持在9.0±0.3。然后升温到27-30℃反应1小时；升温到40-45℃反应1小时，维持pH9.0±0.3。再加入二乙醇胺1.2份(通式III中的A<sub>2</sub>)，用25%氢氧化钠水溶液将pH值维持在8.7至9.3，并在87-93℃的温度下反应1小时。反应结束后，加水使液量调整至约350份之后，过滤去除不溶物。然后加入部分水使液量调整至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%食盐水溶液洗涤，得到红色湿饼。将上述湿饼加入1000mL水中，用高压反渗透膜脱除无机盐，得到式D2的钠盐染料(式D2是其游离磺酸形式)，  
 15 最大吸收波长：529nm(水溶液中)。质谱(EI-MS) m/z(-): 283.8([M-4H]<sup>4-</sup>/4)、378.7([M-3H]<sup>3-</sup>/3)、563.5([M-2H]<sup>2-</sup>/2)。该染料D2(以游离磺酸形式计)最丰精确分子质量数M为1139.1。  
 20



### 实施例 10

(1) 按照实施例 8 步骤 2 的方法和步骤, 用染料 C8 (参见实施例 7 中的表 7) 替代 C5, 得到式 C7-NH<sub>2</sub> 的钠盐染料 (式 C7-NH<sub>2</sub> 是其游离酸性形式), 其是红色染料湿滤饼。

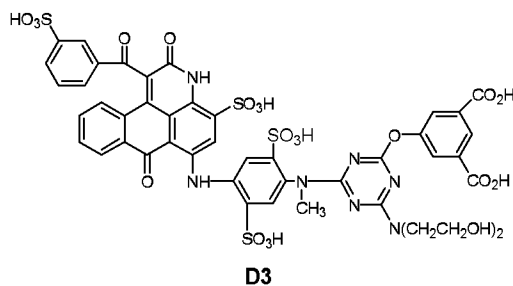
(2) 按照实施例 8 步骤 3 的方法和步骤, 得到一次缩合反应的含中间产物 C7-Cl<sub>2</sub> 的钠盐 (式 C7-Cl<sub>2</sub> 是其游离酸性形式) 的反应液。



10

(3) 按实施例 9 的步骤 2 和条件, 将 C5-Cl<sub>2</sub> 替换为 C7-Cl<sub>2</sub>, 得到如下 D3 结构式的钠盐染料 (D3 是其游离磺酸形式)。该 D3 染料的最大吸收波长为 545 nm (水溶液中)。质谱 (EI-MS) m/z(-): 287.3([M-4H]<sup>4+</sup>/4)、383.3([M-3H]<sup>3+</sup>/3)、570.5([M-2H]<sup>2+</sup>/2)。该染料 D3 (以游离磺酸形式计) 最丰精确分子质量数 M 为 1153.1。

15

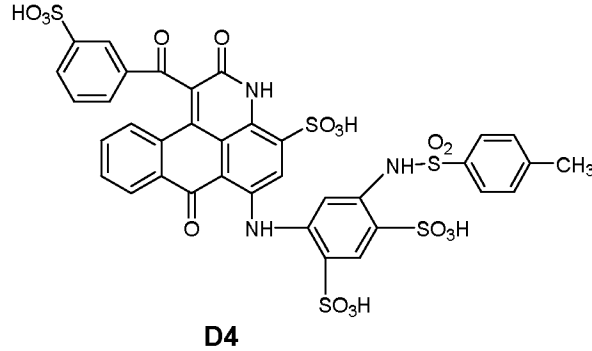


### 实施例 11

将 7.8 份染料 C5-NH<sub>2</sub> 的钠盐溶于 80 份水中, 加入 2.1 份对甲苯磺酰氯, 在 40℃ 下快速搅拌反应, 用 20% NaOH 溶液调节 pH < 8, 待 pH 恒定后, 在高压反渗透膜系

20

统内脱盐，得含D4的钠盐染料的溶液，式D4是该染料的游离磺酸形式。该染料最大吸收波长528nm（水溶液中）。质谱（EI-MS）m/z(-): 231.8([M-4H]<sup>4+</sup>/4)、309.3([M-3H]<sup>3+</sup>/3)、464.5([M-2H]<sup>2+</sup>/2)。染料D4（以游离磺酸形式计）最丰精确分子质量数M为931.0。



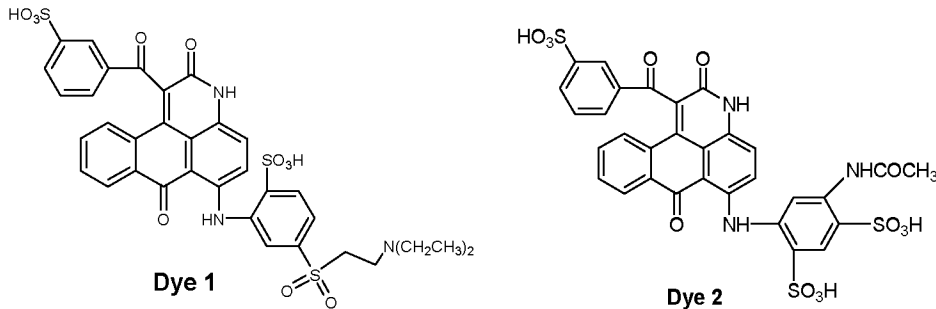
5

**实施例 12**

**(A) 墨水的调制**

使用上述实施例 1-11 所得的产物为品红着色剂，制备下表 8 所示的墨水组合物，经 0.45μm 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 至 10、总量达到 100 重量份。同时，以同样的方式，将无磺酸基的蒽酮对照染料 Dye1 和 Dye2、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。

10



15

表 8 墨水实验组成

组分	重量份
染料	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
去离子水	补满至 100 重量份

(B) 喷墨打印:

使用喷墨打印机 (Epson 公司制造 Epson 270 型打印机), 高光相纸 (Epson 公司制造), 用上述配制的墨水组合物进行喷墨打印。

5

(C) 喷墨打印图像的评价:

(1) 打印图像的氙气灯耐光性试验

10 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图片, 使用氙气灯耐候仪 ZG-P(中国苏瑞公司制造), 在湿度 60%RH、温度 24°C 的条件下, 以 0.36W/平方米照度照射 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) 进行测定试验前后的各  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的值、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:

- 15
- |                 |   |
|-----------------|---|
| $\Delta E < 10$ | ○ |
| $\Delta E < 20$ | △ |
| $\Delta E > 20$ | × |

(2) 打印图像的耐臭氧气体性试验

20 将经打印的图片, 使用臭氧耐候仪 (苏瑞公司制造) 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 (1) 相同的做法, 测得试验前后的色差 ( $\Delta E$ ), 依照以下的基准分 3 个级别进行评价:

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

25 (3) 打印图像的耐湿性试验

将经打印的试验图片在恒温恒湿器 (苏瑞公司制造) 中, 在 50°C、90%RH 的条件下放置 168 小时, 以肉眼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。

- 30
- |      |   |
|------|---|
| 毫无渗出 | ○ |
| 少许渗出 | △ |
| 渗出许多 | × |

(D) 溶液溶解性和溶液稳定性评价:

将染料 20 份、水 70 份与 10 份乙二醇组成的系统加热溶解，冷却后，在 50°C 恒温的封闭环境中存贮 7 天后，冷却至 0° C，在 0° C 放置 7 天，过滤，按以下的基准分三个级别进行评价：

- 5 毫无沉淀 ○
- 少许沉淀 △
- 许多沉淀 ×

所有测试结果示于表 9。

表 9 测试性能比较

所用的染料	打印图像的耐紫外性	打印图像的耐臭氧性	打印图像的耐水性	染料在水性溶剂体系中的溶解性和稳定性
<b>B1</b>	○	○	○	○
<b>B2</b>	○	○	○	○
<b>B1+B2</b> (1:4 重量比)	○	○	○	○
<b>B3</b>	○	○	○	○
<b>B4</b>	○	○	○	○
<b>B5+B6</b> (2:1 重量比)	○	○	○	○
<b>C1</b>	○	○	○	○
<b>C2</b>	○	○	○	○
<b>C3</b>	○	△	○	○
<b>C4</b>	○	△	○	△
<b>C5</b>	○	○	○	○
<b>C6</b>	△	△	○	○
<b>C7</b>	○	○	○	○
<b>C8</b>	△	△	○	○
<b>D1</b>	○	○	○	○
<b>D2</b>	○	○	○	○
<b>D3</b>	○	△	○	○
<b>D4</b>	○	△	○	△
<b>Dye1</b>	△	△	○	△
<b>Dye2</b>	△	△	○	△
<b>C.I.活性红 180</b>	×	×	△	△
<b>C.I.直接红 227</b>	×	×	△	△

10

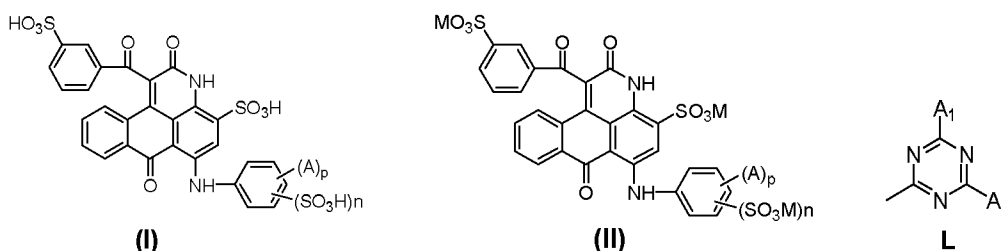
比较可见，本发明的蒽吡啶酮磺酸染料作为喷墨油墨中的染料具有极为优异的溶解性和稳定性，用其喷墨墨水组合物打印的图像具有优异的耐光性、耐臭氧性和耐湿性。

### 工业实用性

- 5 本发明的式 (1) 所示葱吡啶酮磺酸化合物在水中的溶解性高, 在水中稳定, 具有适于喷墨打印的色泽与鲜明性, 由于含该类化合物的品红墨水组合物的保存稳定性优异, 且使用该墨水的打印图像的耐光、耐湿、耐臭氧坚牢性优异, 因此该类化合物是适于喷墨打印用的品红染料。

## 权 利 要 求

1. 一类通式(I)的化合物或其盐, 所述的盐具有通式 (II),



在式 (I) - (II) 中, 苯环上的取代基(A)<sub>p</sub> 和(SO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub> 位于苯环的邻、间、或对位, n 为 0-2, p 为 0-3;

M 选自: Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、或有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, 其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 为相同或不不同的 H、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH 或苄基;

当 p>0 时, A 为相同或不同的、选自以下的基团: H、CN、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、F、Cl、Br、C<sub>1-18</sub> 烷基、环己基、苯基、苄基、苯氧基、C<sub>1-18</sub> 烷氧基、C<sub>1-18</sub> 烷硫基、SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>A<sub>1</sub>、NR<sub>6</sub>COR<sub>5</sub>、或 NR<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>;

其中 A<sub>1</sub> 为含 O、S、和/或 N 的基团;

R<sub>5</sub> 为 C<sub>1-18</sub> 烷基、苯基、甲苯基、苄基、CF<sub>3</sub>、或(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>, 其中 m 为 0-3, (C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub> 为具有 m 个 CO<sub>2</sub>M 取代基的苯环, 取代基 CO<sub>2</sub>M 可以位于苯环上的任何位置;

R<sub>6</sub> 为 H、C<sub>1-4</sub> 烷基、或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

式 L 中的 A<sub>2</sub> 的定义与 A<sub>1</sub> 相同, 而且式 L 中 A<sub>2</sub> 与 A<sub>1</sub> 相同或不同。

2. 如权利要求 1 所述的化合物或其盐, 其中所述的有机铵盐 N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 选自: 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。

3. 如权利要求 1 所述的化合物或其盐, 其中所述的 M 选自 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

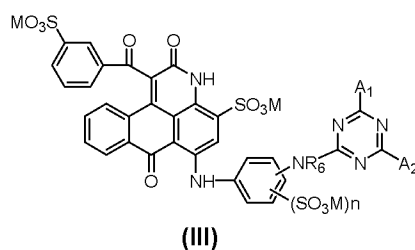
4. 如权利要求 1 所述的化合物或其盐, 其中所述的 A<sub>1</sub> 为 OH、OR<sub>7</sub>、OSO<sub>3</sub>M、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、O(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、NH<sub>2</sub>、N(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>、NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、N(R<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>9-m</sub>)(SO<sub>3</sub>M)<sub>m</sub>、SH、SR<sub>7</sub>、S(C<sub>6</sub>H<sub>5-m</sub>)(CO<sub>2</sub>M)<sub>m</sub>、

$S(C_6H_{5-m})(SO_3M)_m$ 、 $S(C_{10}H_{9-m})(CO_2M)_m$ 、或  $S(C_{10}H_{9-m})(SO_3M)_m$ ;

其中  $R_7$  为 H、 $C_{1-18}$  烷基、环己基、 $CH_2CH_2OH$ 、 $CH(CH_3)CH_2OH$ 、苄基、 $CH_2CH_2SO_3M$ 、 $CH_2CH_2CH_2SO_3M$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3M$ 、 $CH_2CH_2CO_2M$ 、 $CH_2CH_2CH_2CO_2M$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2M$ 、或  $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2M$ ;

其中  $(C_6H_{5-m})(SO_3M)_m$  为具有  $m$  个  $SO_3M$  取代基的苯环，取代基  $SO_3M$  可以位于苯环上的任何位置； $(C_{10}H_{9-m})(CO_2M)_m$  为具有  $m$  个  $CO_2M$  取代基的萘环， $(C_{10}H_{9-m})(SO_3M)_m$  为具有  $m$  个  $SO_3M$  取代基的萘环，取代基  $CO_2M$  或  $SO_3M$  可以位于萘环上的任何位置。

5. 一种通式 (III) 的化合物，其中  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $R_6$ 、 $M$  和  $n$  与权利要求 1 中的定义相同：



6. 一种制备通式(I)化合物或其通式(II)的盐的方法，包括以下步骤：

(1) 环化步骤：以通式 (IV) 化合物为原料，在有机溶剂中，在  $100^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$  温度下，使该通式 (IV) 化合物与苯甲酰基乙酸乙酯发生成环反应 2-10 小时，形成通式化合物 (V) (反应终点判断：采用液相色谱或薄层色谱，当原料的特征蓝色峰消失，表明反应结束)，其中所述的有机溶剂是沸点为  $100^{\circ}C$ - $300^{\circ}C$  的、可溶解或部分溶解反应原料 (IV) 的有机溶剂；

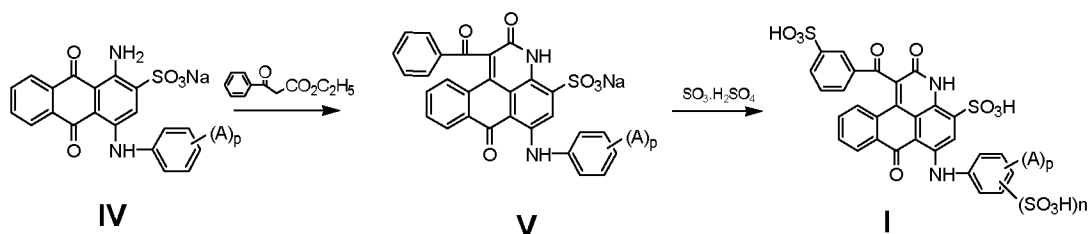
在反应进行的同时，在加热回流或加热蒸发的条件下，副产物水和乙醇从反应体系中排出；

成环反应结束后，将反应体系冷却至  $0$ - $50^{\circ}C$ ，呈固态的通式 (V) 化合物从液态反应体系中析出，过滤得到固体中间产物 (V)；

(2) 磺化步骤：采用含 5-30%  $SO_3$  的发烟硫酸  $SO_3 \cdot H_2SO_4$  或氯磺酸，在  $10^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$  温度条件下，对步骤 (1) 中得到的通式 (V) 化合物进行磺化反应 1-4 小时，形成通式(I)化合物。

反应终点判断：仍采用液相色谱控制，采用反相离子对方法，根据原料和磺化产物的峰的保留时间，判断反应是否结束。

(3) 盐析或盐转换步骤：对步骤 (2) 中得到的通式 (I) 化合物进行盐析或盐的转换，形成通式 (II) 的盐：



7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中步骤 (1) 中所述的有机溶剂选自: 二甲苯、二乙苯、三甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯、DMSO、DMF、或它们的混合物。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其中在步骤 (1) 中, 在反应体系冷却至 0-50 °C 后, 还包括这样的步骤: 向反应体系中加入对中间产物 (V) 溶解性低的、沸点为 30°C-150°C 的低沸点有机溶剂, 促进中间产物 (V) 的析出。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中所述的低沸点有机溶剂选自: 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮、乙腈、石油醚、环己烷、或它们的混合物。

10. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述的步骤 (3) 中, 采用选自氯化铵、氯化钠、或氯化锂的无机盐, 进行盐析, 形成通式化合物(II)。

11. 一种制备通式化合物 (III) 的方法, 包括如下步骤:

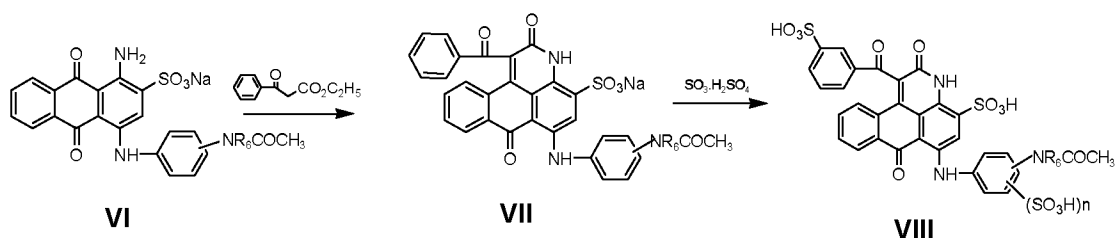
(1) 以通式 (VI) 的蓝色蒽醌磺酸化合物为原料, 按照权利要求 6 中的步骤 (1) - (2), 依次得到通式 (VII) - (VIII) 化合物;

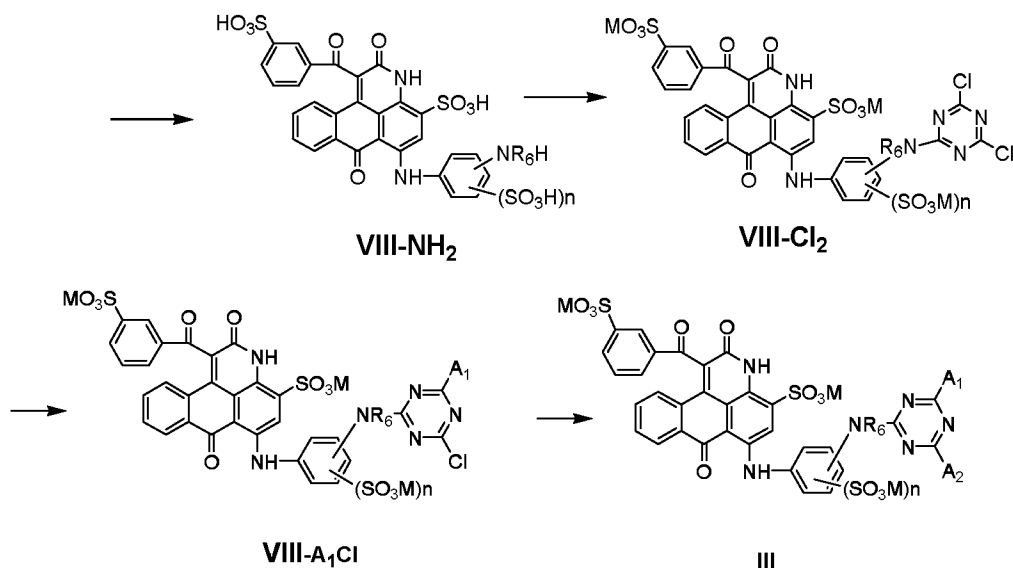
(2) 在 pH<4 的酸性条件下, 加热获得的通式 (VIII) 化合物至 30°C-100°C 温度, 使之发生水解, 得到通式 (VIII-NH<sub>2</sub>) 化合物, 并用含 M 阳离子的盐进行盐析, 得到该化合物的 M 盐形式;

(3) 使获得的通式 (VIII-NH<sub>2</sub>) 化合物的 M 盐形式与三聚氯氰, 在 0-30°C、pH 2-8 条件下进行反应, 得到结构通式 (VIII-Cl<sub>2</sub>) 化合物;

(4) 在 pH 4-10 和 5°C-50°C 的条件下, 使通式 (VIII-Cl<sub>2</sub>) 化合物与 HA<sub>1</sub> 反应得到通式 (VIII-A<sub>1</sub>Cl) 化合物;

(5) 在 pH 3-10 及 30°C-100°C 条件下, 使通式 (VIII-A<sub>1</sub>Cl) 化合物与 HA<sub>2</sub> 反应, 得到通式(III)化合物:





12. 一种油墨，它包含：权利要求 1 或 5 所述的化合物（所述的油墨优选是印刷油墨、涂敷油墨、或喷墨油墨，所述的喷墨油墨优选是水基或溶剂基或水性溶剂基的喷墨油墨）。

13. 一种喷墨水性油墨组合物，包含：1-20 重量%权利要求 1 或 5 所述的化合物、5-50 重量%可与水混溶的有机溶剂、和 30-94 重量%水，以组合物的总重量为基准；

所述的可与水混溶的有机溶剂优选选自以下的一种或多种：乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、二甘油、2-吡咯烷酮、和 N-甲基-2-吡咯烷酮。

14. 一种涂料（优选室外用涂料），它包含权利要求 1 或 5 所述的化合物。

15. 一种漆（优选室外用漆），它包含权利要求 1 或 5 所述的化合物。

16. 一种用于激光打印的色粉，它包含：权利要求 1 或 5 所述的化合物。

17. 一种标识物，它包含：权利要求 1 或 5 所述的化合物。

18. 一种权利要求 1 或 5 所述化合物的用途，它用作以下材料中的着色剂：油墨、涂料、漆、激光打印的色粉、或标识物。

19. 一种权利要求 1 或 5 所述化合物的用途，它用作以下材料的着色剂：纸、织物（优选选自：机织物、针织物或非织造织物）、玻璃、陶瓷、或聚合物（优选选自：橡胶、塑料或纤维）。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/CN2011/070263

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See 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: C09B/-, C07D/-, 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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CASLINK, CNKI: anthrapyridone, sulphon+, sulfon+, anthra+, sulfonic acid, sulphonic acid

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101684201A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH), 31 Mar. 2010 (31.03.2010) Claims 1-10, example 1	1-19
A	JP2007-224119A (FUJI FILM CO LTD), 06 Sept. 2007 (06.09.2007) Claims 1-8, paragraphs [0033], [0050] in the description	1-19
A	US2002/0036681A1 (CANON KK), 28 Mar. 2002 (28.03.2002) Claims 1-14, paragraphs [0011]-[0016] in the description	1-19
A	CN1791643A (NIPPON KAYAKU KK), 21 Jun. 2006 (21.06.2006) the whole document	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 Sept. 2011 (14.09.2011)	Date of mailing of the international search report <b>27 Oct. 2011 (27.10.2011)</b>
---	--

Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

**LI, Zhe**

Telephone No. (86-10)82245331

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

International application No.  
PCT/CN2011/070263

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101684201A	31.03.2010	US2010075047A1	25.03.2010
		EP2169009A1	31.03.2010
		JP2010077433A	08.04.2010
		US7828886B2	09.11.2010
		EP2169009B1	25.05.2011
JP2007-224119A	06.09.2007	None	
US2002/0036681A1	28.03.2002	JP2002069349A	08.03.2002
		US6460988B1	08.10.2002
CN1791643A	21.06.2006	WO2004104108A1	02.12.2004
		EP1626070A1	15.02.2006
		JP2005506394T2	20.07.2006
		KR20060003374A	10.01.2006
		US2007062413A1	22.03.2007
		US7297196B2	20.11.2007
		TW200504161A	01.02.2005
		CN100551975C	21.10.2009
		EP1626070B1	07.07.2010
		JP4500260B2	14.07.2010
		DE602004028009E	19.08.2010

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/070263

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B5/14 (2006.01) i

C07D221/18 (2006.01) i

C09B62/04 (2006.01) i

C09D11/00 (2006.01) i

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p style="text-align: center;">参见附加页</p> <p>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</p>																					
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p style="text-align: center;">IPC: C09B/-, C07D/-, C09D/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, WPI, EPODOC, CASLINK, 中国期刊网全文数据库: 彭孝军, 刘涛, 吴金河, 张蓉, 王静月, 王风, 李少磊, 张剑洲, 杨正如, 大连理工大学, 珠海纳思达企业管理有限公司, 蒽吡啶酮, 恩吡啶酮, 蒽并吡啶酮, 恩并吡啶酮, 磺酸, 蒽, anthrapyridone, sulphon+, sulfon+, anthra+</p>																					
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN101684201A (依福德成像瑞士有限公司), 31.3 月 2010 (31.03.2010) 权利要求 1-10、实施例 1</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP2007-224119A (富士胶片有限公司), 06.9 月 2007 (06.09.2007) 权利要求 1-8、说明书第[0033], [0050]段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US2002/0036681A1 (CANON KK), 28.3 月 2002 (28.03.2002) 权利要求 1-14、说明书第[0011]-[0016]段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN1791643A (日本化药株式会社), 21.6 月 2006 (21.06.2006) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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。</p> <p>* 引用文件的具体类型:                      “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          “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件                      “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          “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利                      “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          “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)                      “&amp;” 同族专利的文件          “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</p> <table border="1"> <tr> <td>国际检索实际完成的日期 14.9 月 2011 (14.09.2011)</td> <td>国际检索报告邮寄日期 27.10 月 2011 (27.10.2011)</td> </tr> <tr> <td>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</td> <td>受权官员  李哲 电话号码: (86-10) 82245331</td> </tr> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN101684201A (依福德成像瑞士有限公司), 31.3 月 2010 (31.03.2010) 权利要求 1-10、实施例 1	1-19	A	JP2007-224119A (富士胶片有限公司), 06.9 月 2007 (06.09.2007) 权利要求 1-8、说明书第[0033], [0050]段	1-19	A	US2002/0036681A1 (CANON KK), 28.3 月 2002 (28.03.2002) 权利要求 1-14、说明书第[0011]-[0016]段	1-19	A	CN1791643A (日本化药株式会社), 21.6 月 2006 (21.06.2006) 全文	1-19	国际检索实际完成的日期 14.9 月 2011 (14.09.2011)	国际检索报告邮寄日期 27.10 月 2011 (27.10.2011)	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  李哲 电话号码: (86-10) 82245331
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																			
A	CN101684201A (依福德成像瑞士有限公司), 31.3 月 2010 (31.03.2010) 权利要求 1-10、实施例 1	1-19																			
A	JP2007-224119A (富士胶片有限公司), 06.9 月 2007 (06.09.2007) 权利要求 1-8、说明书第[0033], [0050]段	1-19																			
A	US2002/0036681A1 (CANON KK), 28.3 月 2002 (28.03.2002) 权利要求 1-14、说明书第[0011]-[0016]段	1-19																			
A	CN1791643A (日本化药株式会社), 21.6 月 2006 (21.06.2006) 全文	1-19																			
国际检索实际完成的日期 14.9 月 2011 (14.09.2011)	国际检索报告邮寄日期 27.10 月 2011 (27.10.2011)																				
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  李哲 电话号码: (86-10) 82245331																				

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2011/070263**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101684201A	31.03.2010	US2010075047A1	25.03.2010
		EP2169009A1	31.03.2010
		JP2010077433A	08.04.2010
		US7828886B2	09.11.2010
		EP2169009B1	25.05.2011
JP2007-224119A	06.09.2007	无	
US2002/0036681A1	28.03.2002	JP2002069349A	08.03.2002
		US6460988B1	08.10.2002
CN1791643A	21.06.2006	WO2004104108A1	02.12.2004
		EP1626070A1	15.02.2006
		JP2005506394T2	20.07.2006
		KR20060003374A	10.01.2006
		US2007062413A1	22.03.2007
		US7297196B2	20.11.2007
		TW200504161A	01.02.2005
		CN100551975C	21.10.2009
		EP1626070B1	07.07.2010
		JP4500260B2	14.07.2010
		DE602004028009E	19.08.2010

续 A. 主题的分类

C09B5/14 (2006.01) i

C07D221/18 (2006.01) i

C09B62/04 (2006.01) i

C09D11/00 (2006.01) i