



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102906199 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201180025289. 7 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011. 05. 25 *C09B 3/20* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C09B 69/10* (2006. 01)
10005420. 4 2010. 05. 25 EP *C09D 11/00* (2006. 01)
61/348, 106 2010. 05. 25 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 11. 21
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2011/058519 2011. 05. 25
(87) PCT申请的公布数据
W02011/147857 EN 2011. 12. 01
(71) 申请人 锡克拜控股有限公司
地址 瑞士普里利
(72) 发明人 T·蒂勒 C·巴斯吉耶
A·G·J·科莫瑞克
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 项丹

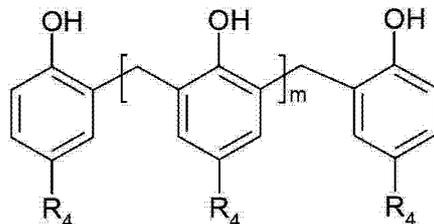
权利要求书 5 页 说明书 21 页

(54) 发明名称
聚合物结合的花染料以及包含它的组合物

(57) 摘要
本发明披露了一种用于增加花染料在液体介质中的溶解性和 / 或可分散性的方法。这种方法包括将该花染料结合到一种在该液体介质中可溶的聚合物上。

1. 一种用于增加花染料在液体介质中的溶解性以及可分散性中的至少一项的方法,其中该方法包括将该花染料结合到在该液体介质中可溶的一种聚合物上。

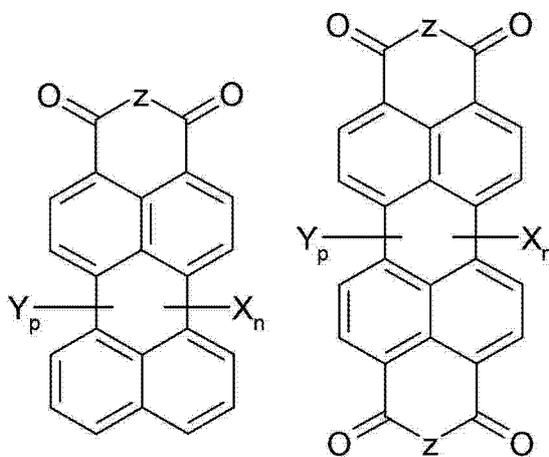
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中该聚合物包括一种具有以下化学式的酚醛树脂:



(IV)

其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中该花染料包括一种具有化学式 (A) 或 (B) 的化合物:



(A)

(B)

其中:

这些基团 Z,彼此相同或不同,代表 O、S 或 N-R,条件是一个 $-CO-Z-CO-$ 单元可以被 $-CS-Z-CO-$ 、 $-CS-Z-CS-$ 、或 $[-COOH HOO C-]$ 替代并且对于 $Z=N-R$ 时,一个 $-CO-Z-CO-$ 单元可以被一个 $-C(=NR')-NR-CO-$ 单元替代;

R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子;并且 R 和 R' 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 $COOH$;

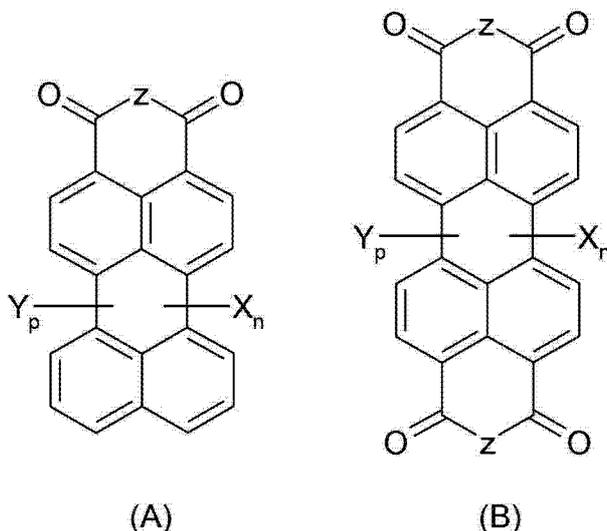
这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH , NO_2 , CN , 具有化学式 R'' 、 OR'' 、 $COOR''$ 、 $OCOR''$ 、 $CONHR''$ 、 $CON(R'')_2$ 、 $OCONHR''$ 、 $OCON(R'')_2$ 、 COR'' 、 SO_3H 、 SO_3R'' 、 SO_2NHR'' 、 $SO_2N(R'')_2$ 、 $NHCOR''$ 、 $NRCOR''$ 、 $NHCOOR''$ 、 $NRCOOR''$ 、 $NHSO_2R''$ 、 $NRSO_2R''$ 、 NHR'' 、和 $N(R'')_2$ 的基团,其中这些基团 R'' 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子并且还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的

和 / 或稠合的 5 到 7 员环；

n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数, 条件是 (n+p) 不大于 8 并且进一步的条件是对于 n=0 时 R、R' 和 R'' 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X。

4. 一种花染料, 该染料已经通过如权利要求 1 所述的方法增加了在一种极性液体介质中的溶解性或可分散性。

5. 一种具有化学式 (A) 或 (B) 的聚合物结合的花染料：



其中：

这些基团 Z, 彼此相同或不同, 代表 O、S 或 N-R, 条件是一个 -CO-Z-CO- 单元可以被 -CS-Z-CO-、-CS-Z-CS-、或 [-COOH HCOO-] 替代并且对于 Z=N-R 时一个 -CO-Z-CO- 单元可以被一个 -C(=NR')-NR-CO- 单元替代；

R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子；并且 R 和 R' 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环；

这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 COOH；

这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH, NO₂, CN, 具有化学式 R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'', 和 N(R'')₂ 的基团, 其中这些基团 R'' 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子并且还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环；

n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数, 条件是 (n+p) 不大于 8 并且进一步的条件是对于 n=0 时 R、R' 和 R'' 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X；

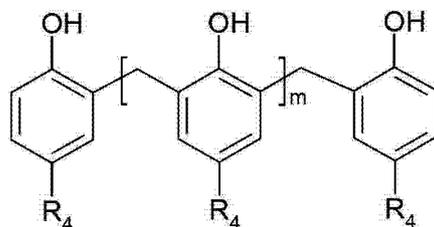
条件是至少一个基团 X 代表具有化学式 -L-P 的一个基团, 其中 L 代表一个共价键或一个桥连基团, 并且 P 代表一个聚合物分子。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料, 其中该花染料是具有化学式 (A) 的一种化合物。

7. 如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料,其中该花染料是具有化学式 (B) 的一种化合物,其中这些基团 Z 可以是相同或不同的并且代表 O 或 N-R。

8. 如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料,其中 L 是选自 O、COO、OCO、CONH、以及 NHC00。

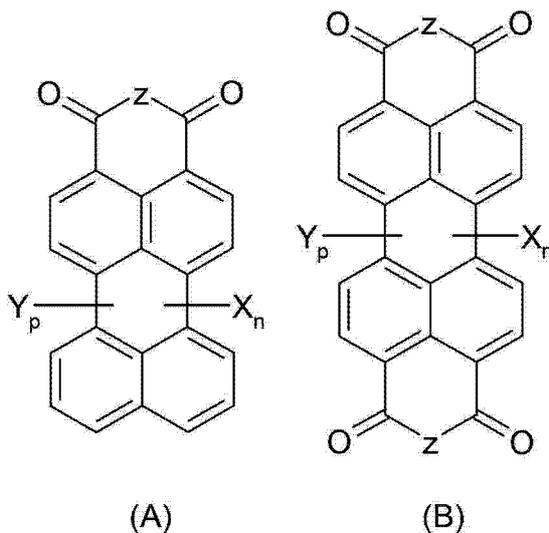
9. 如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料,其中该聚合物 P 包括一种具有以下化学式的酚醛树脂:



(IV)

其中这些基团 R₄ 可以是相同或不同的并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30。

10. 一种用于制造根据权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料的方法,其中该方法包括使具有化学式 (A) 或 (B) 的一种花染料



(A)

(B)

其中:

这些基团 Z,彼此相同或不同,代表 O、S 或 N-R,条件是一个 -CO-Z-CO- 单元可以被 -CS-Z-CO-、-CS-Z-CS-、或 [-COOH H00C-] 替代并且对于 Z=N-R 时一个 -CO-Z-CO- 单元可以被一个 -C(=NR')-NR-CO- 单元替代;

R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子;并且 R 和 R' 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 COOH;

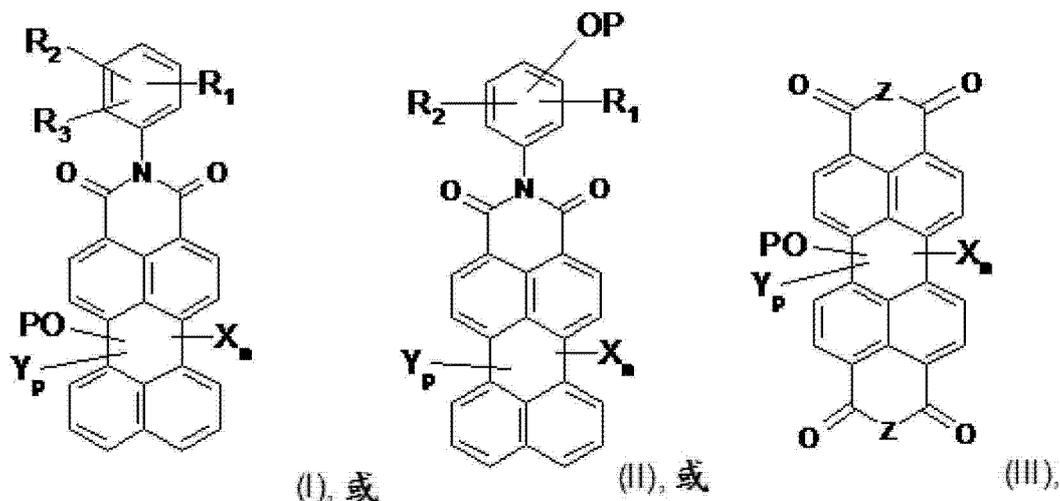
这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH, NO₂, CN, 具有化学式 R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂,

NHCOR”、NRCOR”、NHCOOR”、NRCOOR”、NHSO₂R”、NRSO₂R”、NHR”、和 N(R”)₂ 的基团,其中这些基团 R” 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子并且还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数,条件是(n+p)不大于 8 并且进一步的条件是对于 n=0 时 R、R’ 和 R” 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X;

与一种聚合物 P 在以下条件下相接触,这些条件使得该花染料的一个基团 X 与该聚合物的一个官能团发生反应以便将该聚合物共价地结合到该花染料上。

11. 如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料,其中该花染料包括一种具有化学式 (I) 到 (III) 中之一的染料:



其中:

这些基团 Z,彼此相同或不同,代表 O、S 或 N-R,条件是在化学式 (III) 的情况下一个或两个 -CO-Z-CO- 单元可以被 -CS-Z-CO-、-CS-Z-CS-、或 [-COHHOOC-] 替代并且对于 Z=N-R 时一个 -CO-Z-CO- 单元可以被一个 -C(=NR’) -NR-CO- 单元替代;

R 和 R’ 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子;并且 R 和 R’ 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地是选自:氢、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷基 -COOH、C₁-C₄ 烷基 -SO₃H、C₁-C₄ 烷氧基、单 (C₁-C₄) 烷氨基、二 (C₁-C₄) 烷氨基、C₁-C₄ 氨基烷基、卤素、氰基、硝基、以及 SO₃H,这些烷基是可任选地取代的;

这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 COOH;

这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH, NO₂, CN, 具有化学式 R”、OR”、COOR”、OCOR”、CONHR”、CON(R”)₂、OCONHR”、OCON(R”)₂、COR”、SO₃H、SO₃R”、SO₂NHR”、SO₂N(R”)₂、NHCOR”、NRCOR”、NHCOOR”、NRCOOR”、NHSO₂R”、NRSO₂R”、NHR”、和 N(R”)₂ 的基团,其中这些基团 R” 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子

并且还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环 ;

在化学式 (II) 的情况下, n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数, 条件是 (n+p) 不大于 8 ; 并且在化学式 (I) 和 (III) 的情况下, n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 7 的整数, 条件是 (n+p) 不大于 7 ; 并且

P 代表一个聚合物分子。

12. 一种印刷墨组合物, 其中该组合物包括一种极性液体介质以及溶解或分散在该介质中的至少一种根据权利要求 5 至 9 所述的聚合物结合的花染料。

13. 如权利要求 12 所述的印刷墨组合物, 其中该组合物包括基于该组合物的总重量按重量计从大约 0.01% 到大约 40% 的至少一种聚合物结合的花染料。

14. 一种标记或保安特征, 该标记或保安特征是用权利要求 12 所述的印刷墨组合物制成的。

15. 一种标记或保安特征, 包括至少一种如权利要求 5 所述的聚合物结合的花染料。

16. 如权利要求 15 所述的标记或保安特征, 其中该标记或保安特征可以包括以下的至少一项 : 纸币防伪丝纹、标志、条形码、2D 编码、图案、印迹、以及数据矩阵。

17. 一种包括如权利要求 15 所述的标记或保安特征的物品。

18. 一种证明物品的方法, 其中该方法包括为该物品配备如权利要求 15 所述的标记或保安特征。

19. 一种证明物品的方法, 其中该方法包括在该物品上施用如权利要求 12 所述的印刷墨组合物。

20. 一种染料掺杂的聚合物, 其中至少 0.1% 的该聚合物分子上结合有一种花染料并且其中该聚合物是通过如权利要求 10 所述的方法可获得的。

聚合物结合的花染料以及包含它的组合物

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及聚合物结合的花染料以及包括聚合物结合的花染料作为着色剂的组合物,例如像印刷墨。

[0003] 背景信息的讨论

[0004] 如果产品是在批次的基础上而非在单个物品的基础上处理的则将有利于大量生产的货物的伪造及市场误导(diversion)。在这种情况下很容易将伪造和误导的产品引入到供应链中。生产者和销售者希望处于这样一个位置,以便能在所售出的单个单元的水平上把他们的原有产品与这类伪造或误导的(平行地进口的或走私的)产品区分开。

[0005] 此外,在全世界保安文件(如货币、护照、或身份证)的造假也日益增多。总体上,这种情况对政府和社会是非常重要的问题。例如,犯罪组织可以用假护照或身份证来贩卖人口。随着翻印技术变得越来越高级,清晰地辨别假造文件与原件变得甚至更加困难。因此文件的安全性对各国的经济并且还有对涉及伪造文件的非法贩卖的受害者具有重大影响。

[0006] 在防止伪造的尝试中,目前标记被广泛地用于单个物品的辨识、识别和证明。这种标记可以例如以印迹的形式施用,该印迹是如 1 维的条形码、叠加的 1 维条形码、2 维条形码、3 维条形码、数据矩阵、以及类似物。标记的施用常常是通过使用具有特殊光学特性的一种印刷墨的印刷过程而实行的,这些特性是通过一种或多种在其中所包含的物质例如发光染料和颜料以及胆甾醇型液晶化合物而给予油墨中的。

[0007] 适合用于标记目的(例如印刷墨)的一类化合物是花染料。母体化合物花显示荧光,并且存在着许多已知的并且理论上可以作为着色剂用在标记组合物(如印刷墨以及类似物)中的花衍生物。然而,花染料的一个缺点是它们的在液体介质(如在印刷墨中有用的那些)中的通常无法令人满意的低溶解度或可分散性。总体上,这种低溶解度/可分散性限制了花染料作为液体组合物的着色剂的适用性。因此,将会有利的是能够增加花染料在液体介质中并且特别是用于印刷墨的液体介质中的溶解度和/或可分散性。

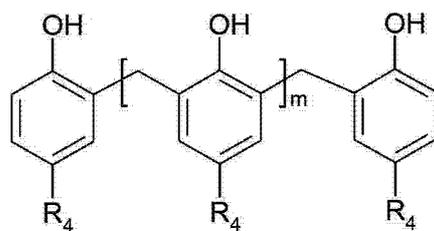
发明内容

[0008] 本发明提供了增加花染料在一种液体介质中(例如像在印刷墨组合物中所包含的液体介质中)的溶解度和/或可分散性的一种方法。这种方法包括将花染料结合到一种在该液体介质中可溶的聚合物上。

[0009] 在该方法的一个方面,这种液体介质可以是一种极性液体介质。

[0010] 在另一个方面,花染料可以是共价地结合到该聚合物上的。例如,该聚合物可以包括至少一个(重复的)单体单元,该单体单元包括至少一个极性基团,该极性基团可以是选自例如羟基、羧基以及氨基的基团。相应地,该聚合物可以例如包括一种酚醛树脂,例如像具有以下化学式的酚醛树脂

[0011]



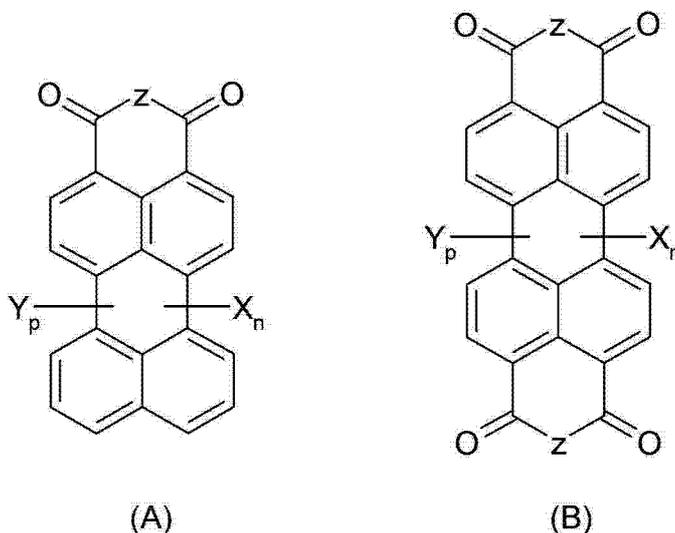
(IV)

[0012] 其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基, 并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30, 例如从大约 1 到大约 25, 从大约 1 到大约 15、从大约 1 到大约 10、从大约 1 到大约 5、从大约 1 到大约 3、从大约 5 到大约 15、从大约 5 到大约 10、从大约 10 到大约 20、或者从大约 20 到大约 30。这些基团 R_4 可以是相同或不同的(优选是相同的)并且可以例如选自叔丁基、叔辛基以及支链的壬基。另外, 一个基团 R_4 可以是处于相对于 OH 基团的间位或对位(化学式 (IV) 中只示出了对位), 并且可以有多于一个基团 R_4 (例如 2 个或 3 个基团 R_4) 存在于一个苯环上。例如, 如果在一个苯环上存在两个基团 R_4 (相同或不同的, 优选是相同的基团 R_4) 它们可以存在于苯环上的任何可用位置上, 例如像间位 / 对位或者对位 / 对位。

[0013] 在本发明的方法的另一个方面, 可以通过使包括在花染料中的一个基团与该聚合物的至少一个(优选地)极性基团进行反应而将花染料结合到该聚合物上。该至少一个极性基团可以是例如一个羟基, 和 / 或包括在该花染料中的基团可以是卤素例如像 Br 或 Cl。

[0014] 在本发明的方法的又另一个方面, 花染料可以是具有化学式 (A) 或化学式 (B) 的一种化合物:

[0015]



(A)

(B)

[0016] 其中:

[0017] 这些基团 Z, 彼此相同或不同, 代表 O、S 或 N-R, 条件是在上述化学式中 $-CO-Z-CO-$ 单元(在化学式 (B) 的情况下是具有化学式 $-CO-Z-CO-$ 的一个或两个单元)可以被一个 $-CS-Z-CO-$ 单元、或一个 $CS-Z-CS-$ 单元、或被 $[-COOH HOO C-]$ (即二羧酸替代环酸酐) 替代并且进一步的条件是针对 $Z=N-R$ 时该单元 $-CO-Z-CO-$ 可以被一个具有化学式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 的单元替代;

[0018] R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子;并且 R 和 R' 还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

[0019] 这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、COOH、以及异氰酸基(NCO);

[0020] 这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH, NO₂, CN, 具有化学式 R", OR", COOR", OCOR", CONHR", CON(R")₂, OCONHR", OCON(R")₂, COR", SO₃H, SO₃R", SO₂NHR", SO₂N(R")₂, NHCOR", NRCOR", NHCOOR", NRCOOR", IHSO₂R", NRSO₂R", NHR", 和 N(R")₂ 的基团,其中这些基团 R" 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团,该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子,存在两个基团 R' 的地方也可以组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

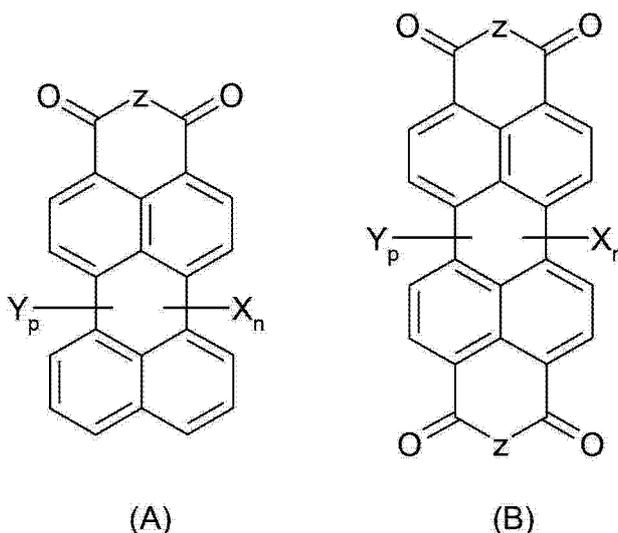
[0021] n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数(即 1、2、3、4、5、6、7 或 8),条件是(n+p)不大于 8 并且进一步的条件是对于 n=0 时 R、R' 和 R" 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X。

[0022] 在具有上述化学式的化合物的一个方面,该(唯一的)基团 Z 或多个基团 Z 中的至少一个代表 N-R,其中 R 可以例如选自:可任选地取代的具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷基,可任选地取代的具有从 7 到大约 12 个碳原子的烷基或芳烷基,可任选地取代的具有从大约 6 到大约 20 个碳原子的芳基,以及可任选地取代的具有从大约 3 到大约 20 个碳原子的杂芳基,例如像选自可任选地取代的具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷基、可任选地取代的苯基、或者可任选地取代的苯甲基。通过非限制性的例子,R 可以代表由从 1 到大约 3 个基团取代的苯基,这些基团选自卤素和具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷基,例如像由至少两个包括仲碳或叔碳原子的烷基(其实例包括异丙基和叔丁基)取代的苯基。

[0023] 在具有上述化学式的化合物的另一个方面,花染料可以是具有化学式 (A) 的一种化合物。作为替代方案,花染料可以是一种具有化学式 (B) 的化合物,例如像一种具有化学式 (B) 的化合物,其中这些基团 Z 可以是相同或不同的并且代表 O 或 N-R (包括两个基团 Z 都是 O 的化合物,两个基团 Z 都是 N-R 的化合物(其中这些基团 R 是相同或不同的),以及一个基团 Z 是 O 而另一个基团 Z 是 N-R 的化合物)。

[0024] 本发明还提供了一种花染料,其在极性液体介质中的溶解度和 / 或可分散性通过将其结合到聚合物上提高了,本发明还提供了一种具有化学式 (A) 或化学式 (B) 的聚合物结合的花染料:

[0025]



[0026] 其中

[0027] 这些基团 Z , 彼此相同或不同, 代表 O 、 S 或 $N-R$, 条件是 $-CO-Z-CO-$ 单元(在化学式 (B) 的情况下是一个或两个单元) 可以被 $-CS-Z-CO-$ 、或一个 $-CS-Z-CS-$ 单元、或可以被 $[-COOH \ HOOH-]$ (即二羧酸替代环酸酐) 替代并且进一步的条件是针对 $Z=N-R$ 该单元 $-CO-Z-CO-$ 可以被一个具有化学式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 的单元替代;

[0028] R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子; 并且 R 和 R' 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

[0029] 这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基和 $COOH$, 其中条件是至少一个基团 X (可以是唯一的基团 X) 代表一个具有化学式 $-L-P$ 的基团, 其中 L 代表一个共价(直接的)键或一个桥连基团, 并且 P 代表一个聚合物分子;

[0030] 这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH , NO_2 , CN , 具有化学式 R'' 、 OR'' 、 $COOR''$ 、 $OCOR''$ 、 $CONHR''$ 、 $CON(R'')_2$ 、 $OCONHR''$ 、 $OCON(R'')_2$ 、 COR'' 、 SO_3H 、 SO_3R'' 、 SO_2NHR'' 、 $SO_2N(R'')_2$ 、 $NHCOR''$ 、 $NRCOR''$ 、 $NHCOOR''$ 、 $NRCOOR''$ 、 $NHSO_2R''$ 、 $NRSO_2R''$ 、 NHR'' 、和 $N(R'')_2$ 的基团, 其中这些基团 R'' 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子, 存在两个基团 R' 的地方也可以组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

[0031] n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数(即 1、2、3、4、5、6、7 或 8), 条件是 $(n+p)$ 不大于 8 并且进一步的条件是针对 $n=0$ 时 R 、 R' 和 R'' 中的至少一个包括至少一个 X 基团作为取代基。

[0032] 在本发明的聚合物结合的花染料的一个方面, (唯一的)基团 Z 或多个基团 Z (在化学式 (B) 的情况下) 中的至少一个代表 $N-R$, 其中 R 可以例如选自: 可任选地取代的具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷基, 可任选地取代的具有从 7 到大约 12 个碳原子的烷芳基或芳烷基, 可任选地取代的具有从大约 6 到大约 20 个碳原子的芳基, 以及可任选地取代的具有从大约 3 到大约 20 个碳原子的杂芳基, 例如像选自可任选地取代的具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷基、可任选地取代的苯基、或者可任选地取代的苯甲基。通过非限制性的例子, R 可

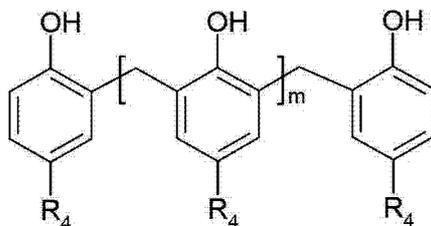
以代表由从 1 到大约 3 个基团取代的苯基,这些基团选自卤素和具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷基,例如像由至少两个包括仲碳或叔碳原子的烷基(其实例包括异丙基和叔丁基)取代的苯基。

[0033] 在本发明的聚合物结合的花染料的另一个方面,花染料可以是具有化学式 (A) 的一种化合物。作为替代方案,聚合物结合的花染料可以是一种具有化学式 (B) 的化合物,例如像一种具有化学式 (B) 的化合物、其中这些基团 Z 可以是相同或不同的并且代表 O 或 N-R (包括两个基团 Z 都是 O 的化合物,两个基团 Z 都是 N-R 的化合物(这些基团 R 是相同或不同的),以及一个基团 Z 是 O 而另一个基团 Z 是 N-R 的化合物)。

[0034] 在本发明的聚合物结合的花染料的又另一个方面,L 可以选自 O、C(=O)O、OC(=O)、C(=O)NH、NHC(=O)O、NHC(=O)NH 以及 C(=O)OC(=O)。例如,L 可以代表 O。

[0035] 在本发明的聚合物结合的花染料的又另一个方面,P 可以代表一个聚合物分子,该聚合物分子包括至少一个(重复的)单体单元,该单体单元包括至少一个极性基团,例如像至少一个选自羟基、羧基以及氨基的极性基团。通过非限制性的例子,该聚合物可以包括一种酚醛树脂,例如像一种具有以下化学式的酚醛树脂:

[0036]



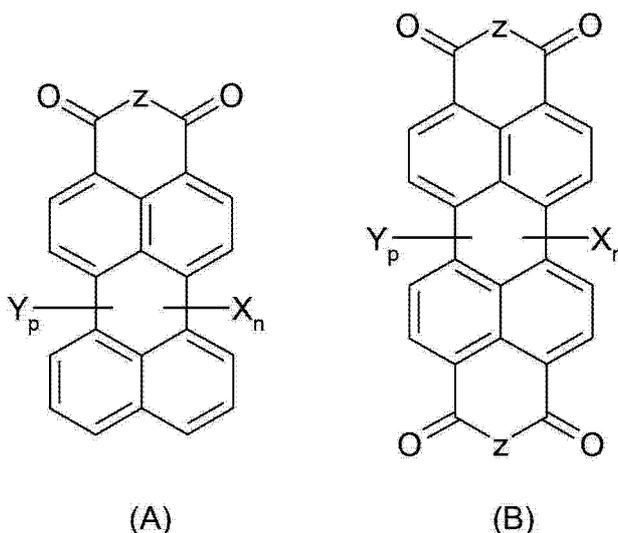
(IV)

[0037] 其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的,并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30,例如从大约 1 到大约 25,从大约 1 到大约 15、从大约 1 到大约 10、从大约 1 到大约 5、从大约 1 到大约 3、从大约 5 到大约 15、从大约 5 到大约 10、从大约 10 到大约 20、或者从大约 20 到大约 30。这些基团 R_4 可以是相同或不同的(优选是相同的)并且可以例如选自叔丁基、叔辛基以及支链的壬基。另外,一个基团 R_4 可以是处于相对于 OH 基团的间位或对位(化学式 (IV) 中只示出了对位),并且可以有多个基团 R_4 (例如 2 个或 3 个基团 R_4) 存在于一个苯环上。例如,如果在一个苯环上存在两个基团 R_4 (相同或不同的,优选是相同的基团 R_4) 它们可以存在于苯环上的任何可用位置上,例如像间位 / 对位或者对位 / 对位。

[0038] 在本发明的聚合物结合的花染料的另一个方面,P 可以具有一个或多个结合到其上的花染料分子。

[0039] 本发明还提供了一种用于制造如上所述的聚合物结合的花染料的方法,(包括其多个不同的方面)。该方法包括使具有化学式 (A) 或化学式 (B) 的一种花染料:

[0040]



(A)

(B)

[0041] 其中这些基团 Z , 彼此相同或不同, 代表 O 、 S 或 $N-R$, 条件是 $-CO-Z-CO-$ 单元(在化学式 (B) 的情况下是一个或两个单元) 可以被 $-CS-Z-CO-$ 、或一个 $-CS-Z-CS-$ 单元、或可以被 $[-COOH \ HOO C-]$ (即二羧酸替代环酸酐) 替代并且进一步的条件是针对 $Z=N-R$ 时该单元 $-CO-Z-CO-$ 可以被一个具有化学式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 的单元替代;

[0042] 在上述化学式 (A) 和 (B) 中, R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子; 并且 R 和 R' 还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

[0043] 这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 $COOH$;

[0044] 这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH , NO_2 , CN , 具有化学式 R'' 、 OR'' 、 $COOR''$ 、 $OCOR''$ 、 $CONHR''$ 、 $CON(R'')_2$ 、 $OCONHR''$ 、 $OCON(R'')_2$ 、 COR'' 、 SO_3H 、 SO_3R'' 、 SO_2NHR'' 、 $SO_2N(R'')_2$ 、 $NHCOR''$ 、 $NRCOR''$ 、 $NHCOOR''$ 、 $NRCOOR''$ 、 $NHSO_2R''$ 、 $NRSO_2R''$ 、 NHR'' 、和 $N(R'')_2$ 的基团, 其中这些基团 R'' 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子并且还可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

[0045] n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数(即 1、2、3、4、5、6、7 或 8), 条件是 $(n+p)$ 不大于 8 并且进一步的条件是针对 $n=0$ 时 R 、 R' 和 R'' 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X ;

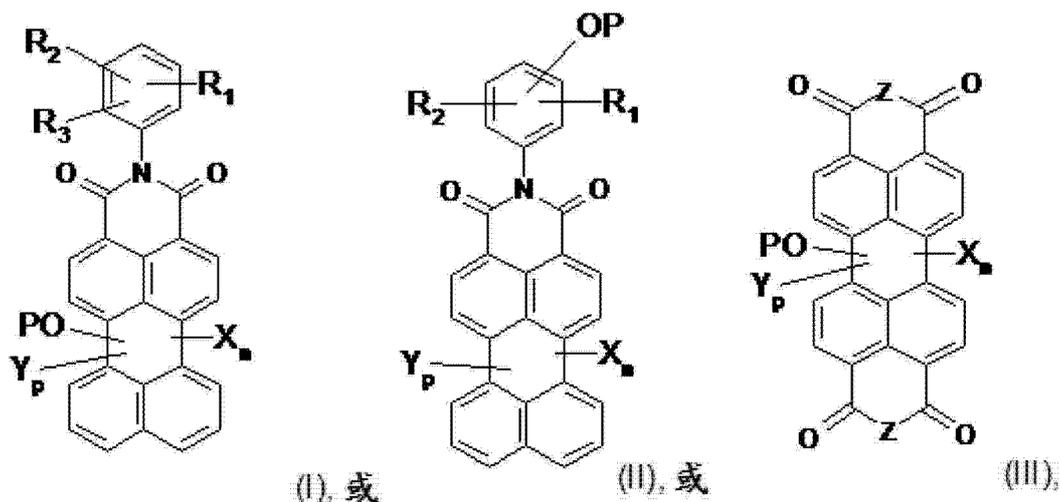
[0046] 与一种聚合物 P 在以下条件下相接触, 这些条件使得该花染料的一个(至少一个)基团 X 与该聚合物的一个官能团发生反应以便将该聚合物共价地结合到该花染料上。

[0047] 在该方法的一个方面, 可以使花染料的一个代表卤素的基团 X 与聚合物 P 的一个 OH 基团反应以使用一个基团 $-O-P$ 替代 X 。例如, 聚合物的 OH 基团可以是一个酚的 OH 基团。

[0048] 在本发明的方法的另一个方面, 该方法可以在一种碱的存在下进行。

[0049] 本发明还提供了一种具有化学式 (I) 到 (III) 之一的聚合物结合的花染料;

[0050]



[0051] 其中

[0052] 这些基团 Z, 彼此相同或不同, 代表 O、S 或 N-R, 条件是在化学式 (III) 的情况下一个或两个 $-CO-Z-CO-$ 单元可以被 $-CS-Z-CO-$ 、或一个 $-CS-Z-CS-$ 单元替代、或可以被 $[-COOH HOO C-]$ (即二羧酸替代环酸酐) 替代并且进一步的条件是针对 Z=N-R 时该单元 $-CO-Z-CO-$ 可以被一个具有化学式 $-C(=NR')-NR-CO-$ 的单元替代;

[0053] R 和 R' 独立地代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子; 并且 R 和 R' 可以相组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环。

[0054] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是选自: 氢、可任选地取代的 C_1-C_4 烷基、可任选地取代的 C_1-C_4 烷基 $-COOH$ 、可任选地取代的 C_1-C_4 烷基 $-SO_3H$ 、可任选地取代的 C_1-C_4 烷氧基、可任选地取代的单 (C_1-C_4) 烷氨基、可任选地取代的二 (C_1-C_4) 烷氨基、可任选地取代的 C_1-C_4 氨基烷基、卤素、氰基、硝基、以及 SO_3H ;

[0055] 这些基团 X 可以是相同或不同的并且代表卤素、异氰酸基以及 $COOH$;

[0056] 这些基团 Y 可以是相同或不同的并且选自 OH 、 NO_2 、 CN 、具有化学式 R'' 、 OR'' 、 $COOR''$ 、 $OCOR''$ 、 $CONHR''$ 、 $CON(R'')_2$ 、 $OCONHR''$ 、 $OCON(R'')_2$ 、 COR'' 、 SO_3H 、 SO_3R'' 、 SO_2NHR'' 、 $SO_2N(R'')_2$ 、 $NHCOR''$ 、 $NRCOR''$ 、 $NHCOOR''$ 、 $NRCOOR''$ 、 $NHSO_2R''$ 、 $NRSO_2R''$ 、 NHR'' 、和 $N(R'')_2$ 的基团, 其中这些基团 R'' 可以是相同或不同的并且代表一个可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的基团, 该基团具有从 1 到大约 20 个碳原子, 存在两个基团 R' 的地方也可以组合以便与它们所附接至其上的多个 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环;

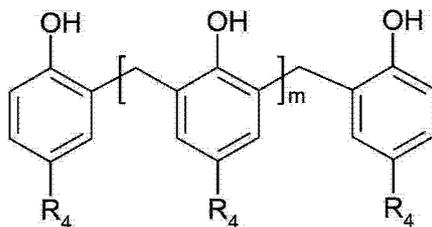
[0057] 在化学式 (II) 的情况下, n 和 p 各自代表 0 或一个从 1 到 8 的整数 (即 1、2、3、4、5、6、7 或 8), 条件是 $(n+p)$ 不大于 8; 并且在化学式 (I) 和 (III) 的情况下, n 和 p 各自代表 0 或从一个 1 到 7 的整数 (即 1、2、3、4、5、6 或 7), 条件是 $(n+p)$ 不大于 7 (并且优选不大于 4); 并且

[0058] P 代表一个聚合物分子。

[0059] 在上述聚合物结合的花染料的一个方面, P 可以代表一个聚合物分子, 该聚合物分子包括至少一个单体单元, 该单体单元包括至少一个极性基团, 例如像选自羟基、羧基以及

氨基的一个基团。通过非限制性的例子,该聚合物可以包括一种酚醛树脂,例如像一种具有以下化学式的树脂:

[0060]



(IV)

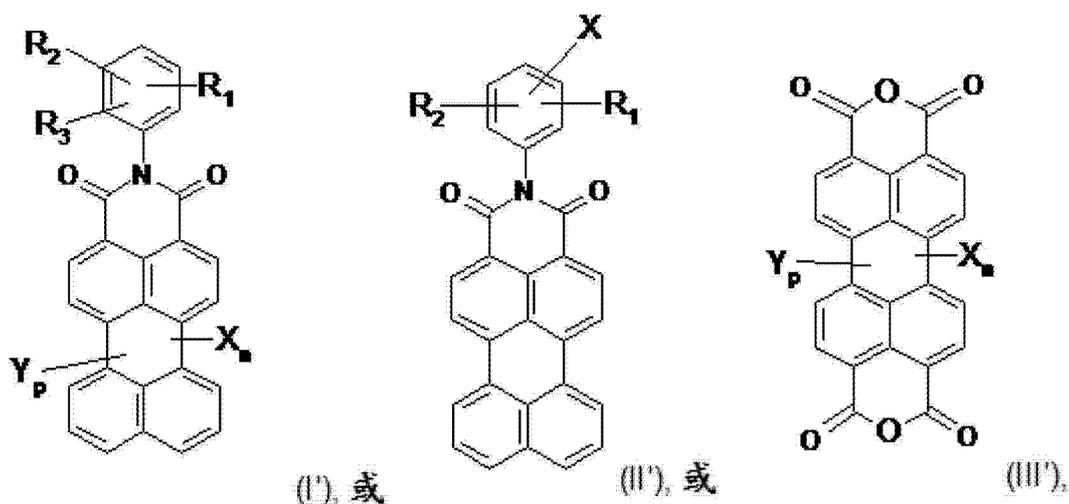
[0061] 其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的,并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30,例如从大约 1 到大约 25,从大约 1 到大约 15、从大约 1 到大约 10、从大约 1 到大约 5、从大约 1 到大约 3、从大约 5 到大约 15、从大约 5 到大约 10、从大约 10 到大约 20、或者从大约 20 到大约 30。这些基团 R_4 可以是相同或不同的(优选是相同的),并且可以例如选自叔丁基、叔辛基以及支链的壬基。另外,一个基团 R_4 可以是处于相对于 OH 基团的间位或对位(化学式 (IV) 中只示出了对位),并且可以有多于一个基团 R_4 (例如 2 个或 3 个基团 R_4) 存在于一个苯环上。例如,如果在一个苯环上存在两个基团 R_4 (相同或不同的,优选是相同的基团 R_4) 它们可以存在于苯环上的任何可用位置上,例如像间位 / 对位或者对位 / 对位。

[0062] 在上述聚合物结合的花染料的另一个方面, P 可以具有一个或多个结合到其上的花染料分子(例如 1、2、3、4、5、6 个或更多个花染料分子)。相反地,一个花染料分子可以具有一个或多个结合到其上的聚合物分子 P (例如 1、2、3、4 个或更多个聚合物分子 P)。更进一步地,一个聚合物分子 P 可以具有结合到其上的至少两个花染料分子,这些花染料分子中的至少一个结合到至少一个另外的聚合物分子 P 上(该聚合物分子进而可以结合或不结合到一个或更多个另外的花染料分子上)。

[0063] 在还另一个方面,在上述聚合物结合的花染料中, R_1 、 R_2 和 R_3 可以独立地选自:氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、以及 SO_3H , 和 / 或该花染料可以是具有化学式 (I) 或 (III) 的一种化合物,其中 $(n+p)$ 为 1、2 或 3 并且 X 代表 Cl 或 Br、或者其中 $(n+p)$ 是 0 和 / 或 R_1 和 R_2 是选自 C_1 - C_4 烷基。更进一步地,该花染料可以是具有化学式 (I) 的一种化合物,其中 R_3 代表氢,或者是具有化学式 (I) 的一种化合物,其中 R_1 代表 SO_3H 并且 R_2 和 R_3 代表氢。

[0064] 本发明还提供了一种用于制造上述具有化学式 (I) 到 (III) 中任意一项的聚合物结合的花染料的方法。该方法包括使具有化学式 (I') 至 (III') 的一种化合物:

[0065]



[0066] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 和 Y 是如以上对化学式 (I) 到 (III) 所定义的, 并且 n 是至少 1, 并且 $(n+p)$ 是 1、2、3 或 4, 与一种聚合物 P (即, 包括了能够与 X 反应以使具有化学式 OP 的基团替代 X 的一个基团的一种聚合物分子) 相接触。

[0067] 在一个方面, 该方法可以在聚合物 P 于其中是可溶的一种极性的疏质子有机溶剂中进行。例如, 该极性溶剂可以包括下列的至少一项: N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、以及二甲亚砜。

[0068] 在另一个方面, 该方法可以在一种无机碱和 / 或一种有机的非亲核的强碱的存在下, 和 / 或在至少一种消泡剂 (如一种聚乙二醇) 和 / 或其一种衍生物的存在下进行。

[0069] 在该方法的还另一个方面, 对每 100g 的聚合物 P 可以使用从大约 0.2g 到大约 10g 的花染料, 例如对每 100g 的聚合物 P 至少大约 0.4g、至少大约 0.5g、至少大约 0.6g、至少大约 0.8g、至少大约 1g、至少大约 2g、至少大约 5g、或者至少大约 8g。

[0070] 本发明还提供了一种印刷墨组合物, 该组合物包括一种极性液体介质, 该介质具有溶解或分散在其中的至少一种上述的本发明的聚合物结合的花染料 (包括其多个不同的方面)。

[0071] 在一个方面, 该印刷墨组合物可以包括基于组合物的总重量按重量计从大约 0.01% 到大约 40% 的至少一种聚合物结合的花染料。在另一个方面, 该印刷墨组合物可以进一步包括至少一种赋予导电性的物质 (例如一种盐)。

[0072] 本发明还提供了由如上所述的本发明的印刷墨组合物 (包括其多个不同的方面) 制造的一种标记或保安特征 (security feature)。

[0073] 在一个方面, 该标记或保安特征可以包括根据本发明的至少一种聚合物结合的花染料, 例如具有如上所述的化学式 (A) 或化学式 (B) 和 / 或化学式 (I) 至 (III) 的任一项目的聚合物结合的花染料 (包括其多个不同的方面)。在另一个方面, 该标记或保安特征可以包括以下的至少一项: 纸币防伪丝纹、标志、条形码、2D 编码、图案、印迹、以及数据矩阵。

[0074] 本发明还提供了包括如上所述的本发明的标记或保安特征 (包括其多个不同的方面) 的一种物品。

[0075] 在该物品的一个方面, 该标记或保安特征可以是以层的形式在该物品上存在。在另一个方面, 该物品可以是以下的至少一项: 标志 (例如像税务标志 (tax label))、包装、罐、金属、铝箔、仓筒、封闭的仓筒 (例如胶囊), 它包含有例如药物、营养保健品、食物或饮料

(例如像咖啡、茶、牛奶、巧克力、等等)、由玻璃制成的物品、由陶瓷制成的物品、钞票、图章、证券文件、身份证、护照、驾照、信用卡、门卡、票据(例如像交通票据或活动票据)、证明、有价值的文件、转印油墨薄膜、反射薄、纸币防伪丝纹、以及商品。

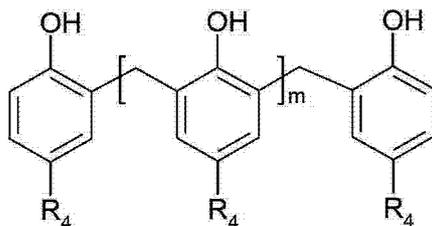
[0076] 本发明进一步提供了一种用于证明物品的方法。该方法包括为该物品提供如上所述的本发明的标记或保安特征,和 / 或将如上所述的本发明的印刷墨组合物施用到该物品上。

[0077] 在该方法的一个方面,该物品可以是以下的至少一项:税务标志、包装、罐、金属、铝箔、仓筒、封闭的仓筒(例如胶囊),它包含有例如药物、营养保健品、食物或饮料(例如像咖啡、茶、牛奶、巧克力、等等)、由玻璃制成的物品、由陶瓷制成的物品、钞票、图章、证券文件、身份证、护照、驾照、信用卡、门卡、票据(例如像交通票据或活动票据)、证明、有价值的文件、转印油墨薄膜、反射膜、纸币防伪丝纹、以及商品。

[0078] 本发明还提供了由如上所述的本发明的方法(包括其多个不同的方面)可获得的一种染料掺杂的聚合物。在这种聚合物中,全部聚合物分子中的至少大约 0.1% 到 10% 都在其上结合了一种花染料。

[0079] 在一个方面,该聚合物可以包括一种酚醛树脂,例如像一种具有以下化学式的酚醛树脂:

[0080]



(IV)

[0081] 其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的,并且是选自具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30,例如从大约 1 到大约 25,从大约 1 到大约 15,从大约 1 到大约 10、从大约 1 到大约 5、从大约 1 到大约 3、从大约 5 到大约 15、从大约 5 到大约 10、从大约 10 到大约 20、或者从大约 20 到大约 30。这些基团 R_4 可以是相同或不同的(优选是相同的),并且可以例如选自叔丁基、叔辛基以及支链的壬基。另外,一个基团 R_4 可以是处于相对于 OH 基团的间位或对位(化学式 (IV) 中只示出了对位),并且可以有多个基团 R_4 (例如 2 个或 3 个基团 R_4) 存在于一个苯环上。例如,如果在一个苯环上存在两个基团 R_4 (相同或不同的,优选是相同的基团 R_4) 它们可以存在于苯环上的任何可用位置上,例如像间位 / 对位或者对位 / 对位。

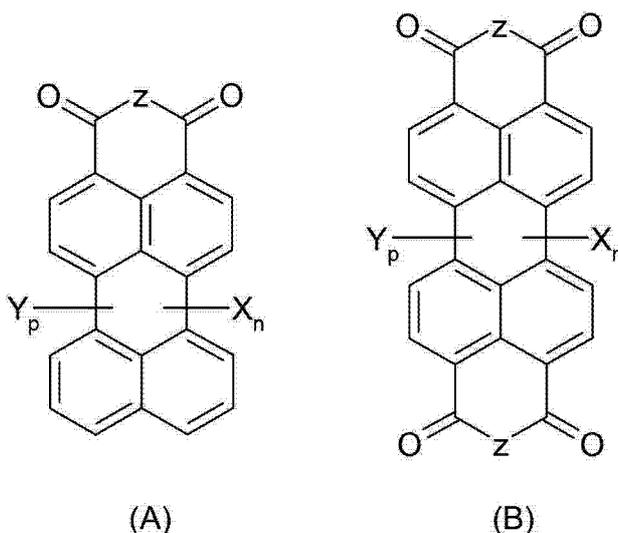
[0082] 发明详细说明

[0083] 细节内容在此仅是以举例的方式示出的并且时用于对本发明的实施方案的说明性讨论的目的并且是为以下原因而提出的,即提供被认为是对本发明的原理和概念性方面最有用和容易理解的说明。在此方面,相比对本发明基础理解所必须的,并未尝试更详细地展示本发明的结构细节,对本领域的技术人员而言,本说明书使得如何在实际中实施本发明的几个形式变得明显。

[0084] 如上所述,根据本发明有待结合到一种聚合物上的花染料可以具有化学式 (A) 或

(B) :

[0085]



[0086] 在上面的化学式 (A) 和 (B) 中, 这些基团 Z 可以代表 O、S 或 N-R。此外, 这个或这些单元 -CO-Z-CO- 可以独立地被一个 -CS-Z-CO- 单元、或一个 -CS-Z-CS- 单元、或被对应的二羧酸替代。此外, 对于 Z=N-R 时, 单元 -CO-Z-CO- 可以进一步被一个具有化学式 -C(=NR')-NR-CO- 的单元替代。在化学式 (B) 的情况下, 两个单元 -CO-Z-CO- 可以是相同或不同的。如果这些单元是不同的, 则这些单元之一可以是例如 -CO-O-CO- 而另一个可以是 -CO-NR-CO-, 或者一个可以是 -CO-NR-CO- 而另一个可以是 -C(=NR')-NR-CO-、或可以是 -CS-O-CS-, 或者一个单元可以是 -CO-NR-CO- 而另一个可以是 -CO-NR*-CO-, 其中 R 和 R* 是彼此不同的, 等等, R* 具有与 R 相同的含义)。

[0087] 在上面的化学式中, 这些基团 R 和 R' 独立地代表了具有从 1 到大约 20 个碳原子的可任选地取代的脂肪族、脂环族、芳香族、杂芳香族、烷芳基、烷基杂芳基、芳烷基或杂芳基烷基的一个基团。此外, R 和 R' 可以相组合以便与它们所衔接至其上的 N 原子一起形成一个可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环。

[0088] 关于在此提及的基团 R、R'、R''、R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 的含义, 以下内容遍及本说明书和所附的权利要求适用 (应理解的是所指明的碳原子数遍及本说明书和所附的权利要求毫无例外地是指相应的未取代基团) :

[0089] 一个“可任选地取代的烷基”基团包括直链和支链的烷基, 该烷基优选具有从 1 到大约 12 个碳原子, 例如从 1 到大约 8 个碳原子、从 1 到大约 6 个碳原子、或者从 1 到大约 4 个碳原子。其具体的非限制性例子包括: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、直链或支链的戊基 (例如 2- 甲基丁基、2- 乙基丙基以及 2, 2- 二甲基丙基)、直链或支链的己基 (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、以及 2, 3- 二甲基丁基)、直链或支链的庚基、直链或支链的辛基 (例如 2- 乙基己基)、以及直链或支链的壬基。这些烷基可以被一个或多个 (例如一个、两个、三个、四个、等等) 取代基所取代。这些取代基的非限制性例子包括: OH, 卤素例如像 F、Cl、Br、和 I (像在例如三氟甲基、三氯甲基、五氟乙基和 2, 2, 2- 三氟乙基中的), 具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷氧基 (例如从 1 到大约 4 个碳原子, 例如像甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基), 具有从 1 到大约 4 个碳原子的酰氧基 (例如像乙酰氧基和丙酰氧基), 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳氧基例

如像(可任选地取代的)苯氧基,具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳酰氧基例如像苯酰氧基, $-COOH$ (包括其部分或完全的盐化的形式),在烷基中具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基羰基例如像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, 其中烷基具有从 1 到大约 6 个碳原子(例如从 1 到大约 4 个碳原子), 例如像甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基。这些烷基还可以被一个或多个可任选地取代的环烷基(优选具有从 3 到大约 8 个环碳原子)所取代,如下面进一步提出的。这些烷基的优选的取代基包括: F 、 Cl 、 Br 、 OH 、甲氧基、乙氧基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基以及二乙基氨基。如果存在多于一个取代基,那么这些取代基可以是相同或不同的。而且,烷基的 C 原子中的一个或多个(例如一个或两个)可以被一个杂原子替代,例如像 O 、 S 和 NR'' (其中 R'' 代表例如 H 或具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷基)。进而,烷基可以具有合并在其中的一个或多个羰基($C=O$),和/或可以包括一个或多个碳碳双键和/或三键(例如像在乙烯基、烯丙基和炔丙基中的)。

[0090] 一个“可任选地取代的环烷基”基团优选地包括从大约 3 到大约 12 个环碳原子,更优选从大约 5 到大约 8 个环碳原子,例如像环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基以及环辛基。这些环烷基可以被一个或多个(例如一个、两个、三个、四个、等等)取代基所取代。这些取代基的非限制性例子包括: OH , 卤素例如像 F 、 Cl 、 Br 、和 I , 具有从 1 到大约 6 个碳原子的烷氧基(例如从 1 到大约 4 个碳原子), 例如像甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基, 具有从 1 到大约 4 个碳原子的酰氧基(例如像乙酰氧基和丙酰氧基), 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳氧基例如像(可任选地取代的)苯氧基, 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳酰氧基例如像苯酰氧基, $-COOH$ (包括其部分或完全的盐化的形式), 在烷基中具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基羰基例如像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, 其中烷基具有从 1 到大约 6 个碳原子(例如从 1 到大约 4 个碳原子), 例如像甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基。这些环烷基还可以被一个或多个可任选地取代的烷基(优选具有从 1 到大约 4 个碳原子)所取代,如上面提出的。这些烷基的优选的取代基包括: F 、 Cl 、 Br 、 OH 、甲氧基、乙氧基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、氨基、甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基以及二乙基氨基。如果存在多于一个取代基,那么这些取代基可以是相同或不同的。此外,环烷基可以具有合并其中的一个或多个羰基($C=O$),和/或可以包括一个或多个碳碳双键(例如像在环戊烯基和环己烯基中的)。

[0091] 一个“可任选地取代的芳基”以及一个“可任选地取代的杂芳基”是指可任选地稠合的芳基和杂芳基基团,它们优选地包括从大约 5 到大约 15 个环成员,例如从大约 6 到大约 10 个环成员。杂芳基通常将包括选自 O 、 S 和 N 的从 1 到大约 3 个环成员并且可以被部分或全部氢化。这些芳基和杂芳基的具体例子包括: 苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 2- 或 3- 咪唑基, 2- 或 3- 噁吩基, 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- 咪唑基,咪唑基,4- 或 5- 异咪唑基,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- 基或者 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,1, 3- 二氧戊烷 -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 -6- 或 -7- 基,2, 3- 二氢苯并呋喃基,2, 3- 二氢 -2- 氧代呋喃基。这些芳基和杂芳基可以被一个或多个(例如一个、两个、三个、四个、等等)取代基所取代,这些取代基优先选自:卤素例如像 F、Cl、Br、和 I, OH, -COOH (包括其部分或完全的盐化的形式), -SO₃H, 硝基, 氰基, 具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基(例如像甲氧基、乙氧基), 具有从 1 到大约 4 个碳原子的酰氧基(例如像乙酰氧基和丙酰氧基), 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳氧基例如像苯氧基, 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳酰氧基例如像苯酰氧基, 氨基, 单烷基氨基和二烷基氨基、其中该烷基具有从 1 到大约 6 个碳原子(例如从 1 到大约 4 个碳原子, 例如像甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基), 具有从 1 到大约 8 个碳原子的酰氨基(例如像乙酰氨基和丙酰氨基), 氨羰基, 单烷基氨羰基, 二氨羰基以及在烷基中具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基羰基例如像甲氧基羰基和乙氧基羰基, 具有从 2 到大约 8 个碳原子的可任选地取代的酰基如乙酰基和丙酰基, 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, 那么这些取代基可以是相同或不同的。而且, 芳基和杂芳基可以被多个芳基和 / 或烷芳基取代。取代的芳基的具体的并且非限制性的例子包括: 氯苯基、二氯苯基、氟苯基、溴苯基、苯氧基苯基、羟苯基、二羟苯基、甲氧苯基、氨苯基、二甲基氨苯基以及联苯基。

[0092] 一个“可任选地取代的烷芳基”以及一个“可任选地取代的烷基杂芳基”是指如上所述的“可任选地取代的芳基”以及“可任选地取代的杂芳基”, 这些基团被如上所述的至少一种“可任选地取代的烷基”(优选包括从 1 到大约 6 个碳原子, 例如从 1 到大约 4 个碳原子)(进一步)取代。其具体例子包括: 甲苯基, 二甲苯基, 三甲苯基, 乙基苯基, 枯基, 三氟甲基苯基, 羟基甲苯基, 氯代甲苯基, 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,以及甲基亚萘基。

[0093] 一个“可任选地取代的芳烷基”以及一个“可任选地取代的杂芳基烷基”是指如上所述的任选地取代的烷基(优选包括从 1 到大约 6 个碳原子,例如从 1 到大约 4 个碳原子),该烷基被如上所述的至少一种可任选地取代的芳基和 / 或可任选地取代的杂芳基(进一步)取代。其具体例子包括:苄基,甲苯甲基,氯苄基,二氯苄基,羟苄基,1- 苄乙基,2- 苄乙基,吡啶基甲基,噻吩基甲基,呋喃基甲基,以及萘基甲基。

[0094] 一个“可任选地取代的和 / 或稠合的 5 到 7 员环”是指一个饱和的、部分不饱和的或芳香族的 N 杂环,除了已经存在于其中的一个或两个 N 原子以外,这个环还可以包括选自 O、N 和 S 的一个或两个另外的杂原子。这种环通常具有五个或六个环成员。而且,这个环通常不包括另外的杂原子。此外,这种环可以具有稠合到其上的一个或两个芳香族的和 / 或杂芳香族的环(例如苯环),和 / 或可以被一个或多个(例如一个、两个、三个、四个、等等)取代基所取代,这些取代基优先选自: F, Cl, Br, 和 I, OH, -COOH (包括其部分或完全的盐化的形式), -SO₃H, 氰基, 硝基, 具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基(例如像甲氧基、乙氧基), 具有从 1 到大约 4 个碳原子的酰氧基(例如像乙酰氧基和丙酰氧基), 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳氧基例如像苯氧基, 具有从大约 6 到大约 10 个碳原子的芳酰氧基例如像苯酰氧基, 氨基, 单烷基氨基和二烷基氨基, 其中该烷基具有从 1 到大约 6 个碳原子(例如从 1 到大约 4 个碳原子), 例如像甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基和二丙基氨基, 具有从 1 到大约 8 个碳原子的酰氨基(例如像乙酰氨基和丙酰氨基), 氨羰基, 单烷基氨羰基, 二氨羰基以及在烷基中具有从 1 到大约 4 个碳原子的烷氧基羰基例如像甲氧基羰基和乙氧基羰基, 具有从 2 到大约 8 个碳原子的可任选地取代的酰基如乙酰基和丙酰基, 烷基磺酰基, 芳基磺酰基和烷基磺酰基氨基, 具有从 1 到大约 6 个碳原子的可任选地取代的烷基(例如甲基、乙基、羟甲基和羟乙基), 可任选地取代的(杂)芳基(例如像苯基、甲苯基、二甲苯基、羟苯基、吡啶基和吡咯基), 以及可任选地取代的烷芳基例如像苄基。如果存在多于一个取代基,那么这些取代基可以是相同或不同的。未取代的、含 N 的 5 到 7 员环的非限制性例子包括: 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。

[0095] 作为上述化学式 (A) 和 (B) 中的 X 的含义, 优选的卤素是 Cl 和 Br, 虽然 F 和 I 也是适合的。

[0096] 关于在上述化学式 (A) 和 (B) 中 n 和 p 的值, 要注意的是 (n+p) 通常是不大于 5, 例如不大于 4、不大于 3、或者不大于 2, 其中 n 和 p 优选地分别具有值 0、1、2、3 或 4。进而, p 的值通常将是 0。此外, 如果 n 等于 0, 那么 R、R' 和 R'' 中的至少一个包括作为取代基的至少一个基团 X。在后者情况下, 在 R、R' 或 R'' 中通常仅存在一个基团 X, 虽然完全有可能在 R 和 / 或 R' 和 / 或 R'' 中存在两个、三个或更多个基团 X。

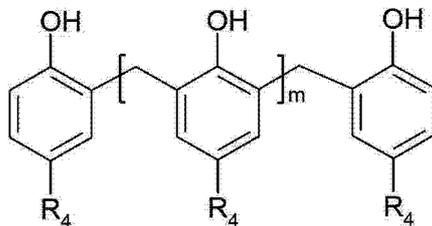
[0097] 如果在具有化学式 (A) 和 (B) 的化合物中存在两个或更多个基团 X, 那么它们可以是相同或不同的(并且优选是相同的)并且可能作为茛骨架上的取代基和 / 或 R、R' 和 R'' 中一个或多个的一部分而存在。然而, 如果存在两个或更多个基团 X, 它们优选地或者作为茛骨架上的取代基或者作为 R 和 / 或 R' 的一部分而存在。

[0098] 通过非限制性的例子并且还作为一个优选的实施方案, 具有上述的通式 (I) 的化合物包括以下的化合物, 其中 n=p=0, R₁=H, R₂=R₃=C₁₋₄ 烷基(例如 C₃ 烷基, 如异丙基), 并且 P

代表由具有一通式 (IV) 的酚醛树脂衍生的一个基团,其中 $m=1$ 到 4 并且这些基团 R_4 优选地是相同的并且代表 C_{1-10} 烷基(例如 C_4 烷基,如叔丁基);具有上述的通式 (II) 的化合物包括以下的化合物,其中 $n=p=0$, $R_1=R_2=C_{1-4}$ 烷基(例如 C_3 烷基像异丙基,或 C_4 烷基像叔丁基),并且 P 代表由具有通式 (IV) 的酚醛树脂衍生的一个基团,其中 $m=1$ 并且这些基团 R_4 优选地是相同的并且代表 C_{1-10} 烷基(例如 C_4 烷基,如叔丁基);并且具有上述的通式 (III) 的化合物包括以下的化合物,其中 $n=0$ 或 3, $p=0$,对于 $n=3$ 时 $X=$ 卤素(例如 Cl 或 Br),这些基团 Z 是相同的且代表 N-R,其中 R 是一个烷芳基例如二烷基苯基,其中两个烷基优选地是相同的且代表 C_{1-4} 烷基(例如 C_3 烷基,如异丙基),并且 P 代表由具有通式 (IV) 的一种酚醛树脂衍生的一个基团,其中 $m=1$ 并且这些基团 R_4 优选地是相同的且代表 C_{1-10} 烷基(例如 C_4 烷基,如叔丁基)。

[0099] 根据本发明的方法,花染料在一种液体介质中的溶解度和 / 或可分散性通过(优选地是共价的)将该花染料结合到一种(至少一种)在该液体介质中可溶的聚合物上增加了。术语“在液体介质中可溶的”意思是该聚合物在液体介质中展现出一种超出了可忽略水平的溶解度,例如对每 100g 的液体介质至少大约 0.2g 的聚合物的溶解度、例如对每 100g 的液体介质至少大约 0.4g、至少大约 0.5g、至少大约 0.6g、至少大约 0.8g、至少大约 1g、至少大约 2g、至少大约 5g、至少大约 8g、或者至少大约 10g 的聚合物。如果该液体介质是一种极性的液体介质(如在印刷墨中常常遇到的),该聚合物可以包括至少一个(重复的)单体单元,该单体单元包括至少一个极性基团,该极性基团可以选自例如羟基、羧基和氨基。因此,该聚合物可以例如包括一种酚醛树脂,例如像线性酚醛树脂或任何其他种类的酚醛缩合产物。例如,这种酚醛树脂可以是或包括具有以下化学式的酚醛树脂:

[0100]



(IV)

[0101] 其中这些基团 R_4 可以是相同或不同的,并且是选自(可任选地取代的)具有从 1 到大约 10 个碳原子的烷基,并且 m 的平均数是从大约 1 到大约 30,例如从大约 1 到大约 25,从大约 1 到大约 15、从大约 1 到大约 10、从大约 1 到大约 5、从大约 1 到大约 3、从大约 5 到大约 15、从大约 5 到大约 10、从大约 10 到大约 20、或者从大约 20 到大约 30。这些基团 R_4 可以是相同或不同的(优选是相同的),并且可以例如选自叔丁基、叔辛基以及支链的壬基。此外,一个基团 R_4 可以是处于相对于 OH 基团的间位或对位(化学式 (IV) 中只示出了对位),并且可以有多于一个基团 R_4 (例如 2 个或 3 个基团 R_4)存在于一个苯环上。例如,如果在一个苯环上存在两个基团 R_4 (相同或不同的,优选是相同的基团 R_4)它们可以存在于苯环上的任何可用位置上,例如像相对于 OH 基团处于间位 / 对位或者对位 / 对位。

[0102] 关于化学式 (IV),应理解的是包括在其中的苯环各自均可以包括 1 或 2 个另外的取代基。这些取代基可以例如是另外的可任选地取代的烷基(优选具有从 1 到大约 10 个碳原子)、卤素(例如像 F、Cl 和 Br)、OH、COOH、以及氨基。如果存在另外的取代基,它们可以是

相同或不同的。

[0103] 上述化学式 (IV) 中的 m 的平均值通常是至少大约 1、至少大约 2、例如至少大约 3、或者至少大约 4, 并且通常还是不高于大约 20 的, 例如不高于大约 15、或者不高于大约 10。

[0104] 在本发明的方法中使用的花染料与一种或多种聚合物的重量比取决于几个因素, 例如像花染料以及一种或多种聚合物的分子量、结合到一个单个的聚合物分子上的花染料分子的平均数或者结合到一个单个的花染料分子上的聚合物分子的平均数。具体地, 在本发明的聚合物结合的花染料中, 一个单个的聚合物分子 P 可以具有结合到其上的一个或多个的花染料分子(例如平均 1、2、3、4、5、6 个或更多个花染料分子)。相反地, 一个花染料分子可以具有结合到其上的一个或多个的聚合物分子 P (例如平均 1、2、3、4 个或更多个聚合物分子 P)。更进一步地, 一个聚合物分子 P 可以具有结合到其上的至少两个花染料分子, 这些花染料分子中的至少一个结合到至少一个另外的聚合物分子 P 上(该聚合物分子进而可以结合或不结合到一个或多个另外的花染料分子上)。

[0105] 另外有可能使用相对于花染料相对大的化学计量过量的一种或多种聚合物。这将产生一种聚合物, 其中仅一小部分(例如不多于大约 0.1%、不多于大约 0.5%、不多于大约 1%、或者不多于大约 2%、不多于大约 4%、不多于大约 6%、不多于大约 8%、不多于大约 10%) 聚合物分子具有结合到其上的至少一个花染料分子, 由此提供了一种本发明的花染料掺杂的聚合物。花染料掺杂的聚合物可以被用于相同目的, 为了这些目的, 本发明的聚合物结合的花染料可以用作例如像印刷墨组合物的一种组分。

[0106] 通过非限制性的例子, 在用于制造上述具有化学式 (I') 至 (III') 的聚合物结合的花染料的方法中, 优选在每 100g 的聚合物(例如像酚醛树脂) 中使用大约 0.2g 到大约 10g 的花染料。具体地, 通常有利的是对每 100g 的聚合物使用至少大约 0.5g (例如至少大约 0.8g、或者至少大约 1g) 但是不大于大约 5g (例如不大于大约 3g、或者不大于大约 2g) 的花染料。

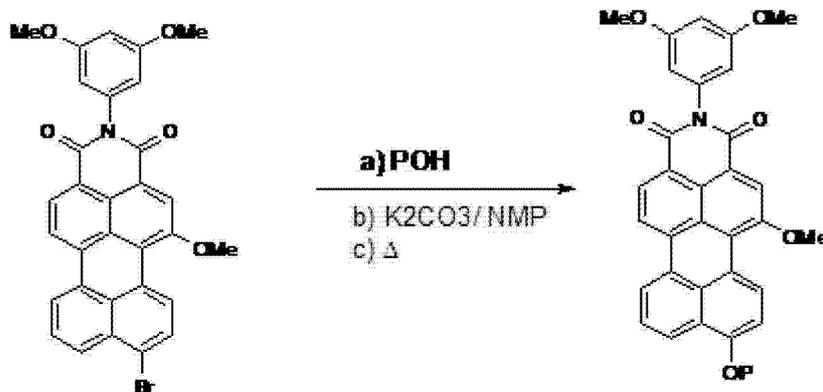
[0107] 当然, 有可能使一种花染料与多于一种或多种类型的聚合物进行反应。通过非限制性的例子, 可以使具有上述化学式 (A) 或 (B) 的一种花染料与具有上述化学式 (IV) 的多种聚合物的一种混合物进行反应。相反地, 可以使两种或更多种不同的花染料与一种单一(类型) 的聚合物发生反应(结合到其上)。最后, 可以使两种或更多种不同的花染料与两种或更多种的不同(不同类型) 的聚合物进行反应, 虽然这通常将导致难以控制反应的混合物。

[0108] 相应地对于在花染料与前者有待结合到其上的聚合物之间的反应所要求的或有利的反应条件取决于许多因素, 例如像有待参与反应的基团以及在花染料和 / 或聚合物中可能存在的任何其他(反应性的) 基团。对于本领域的技术人员而言, 适合于在花染料中的和在聚合物中的一对特定的反应性基团的反应条件是众所周知的。例如, 尤其是在涉及到亲核取代的情况下, 在一种疏质子的极性有机溶剂中并且在一种无机碱或非亲核性的强有机碱的存在下进行反应通常是有益的, 该有机溶剂是例如像 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、以及二甲亚砜或者其中两种或更多种的混合物。对于本领域的技术人员而言, 适合于催化亲核取代反应的无机和有机碱的例子是众所周知的。合适的无机碱的一个例子是 K_2CO_3 。反应温度通常在从大约 $50^\circ C$ 到大约 $140^\circ C$ 的范围内, 还取决于所用溶剂的沸点。此外通常所希望的是使用一种消泡剂, 例如像乙二醇或者其衍生物。反

应产物(聚合物结合的染料)通常可以从获得的反应混合物中分离,并且可任选地通过常规方法(例如像过滤、离心作用、萃取、色谱方法、等等)进行纯化。

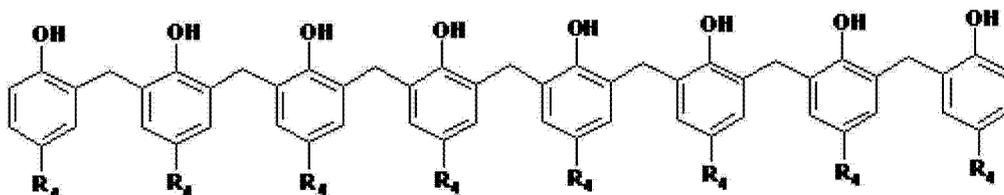
[0109] 根据本发明的方法,染料与聚合物(酚醛树脂)之间的典型(非限制性)反应如下展示:

[0110]



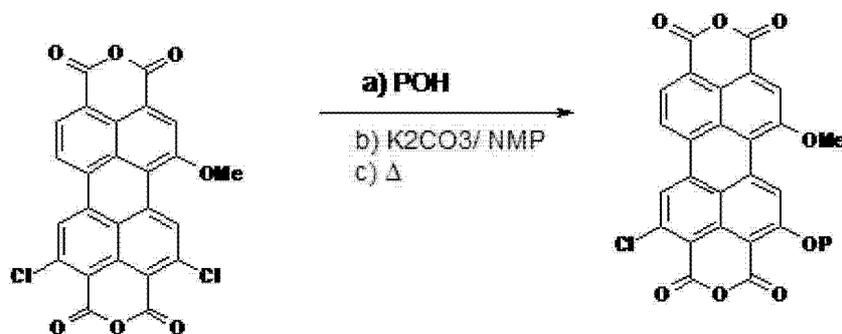
[0111] 其中 P 是

[0112]



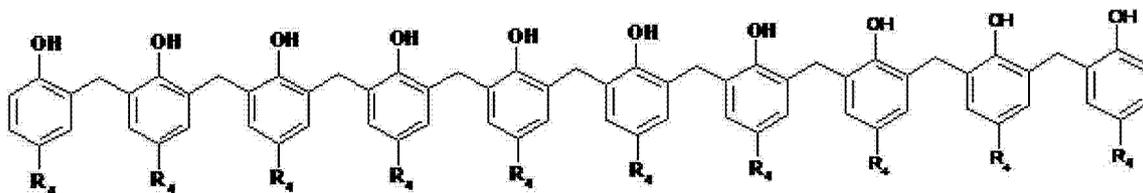
[0113] R₄ 如在权利要求书以及说明书中所定义

[0114]



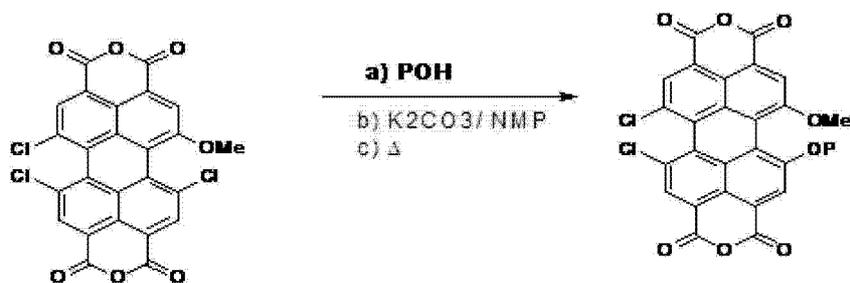
[0115] 其中 P 是

[0116]



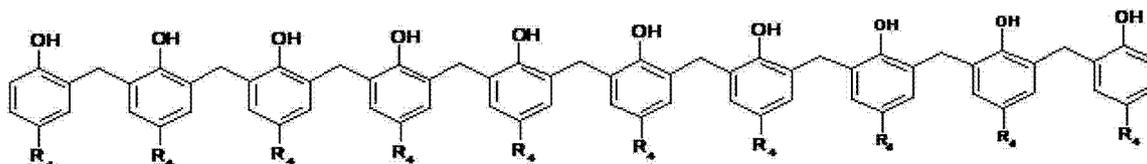
[0117] R₄ 如在权利要求书以及说明书中所定义

[0118]



[0119] 其中 P 是

[0120]



[0121] R_4 如在权利要求书以及说明书中所定义

[0122] 在此方面,应当理解的是在本说明书中以及所附的权利要求书中,字母“P”用于指两个不同的实体;在一种情况下是一种未反应的聚合物并且在另一种情况下是这样一种聚合物,在该聚合物中其一个或多个基团已经与一种或多种花染料分子的一个或多个对应的基团反应从而在该聚合物的剩余部分与花染料的剩余部分之间形成了一种(优选为共价的)连接。

[0123] 根据本发明的印刷墨组合物包括一种(优选为极性的)液体介质以及溶解或分散在该介质中的一种或多种(类型)如上所述的聚合物结合的花染料(例如,两种或三种不同的花染料的混合物,这些染料均结合到相同类型的聚合物上,或结合到多于一种类型的聚合物上)。在介质中该聚合物结合的花染料的浓度取决于几个因素,例如像一种或多种花染料结合到其上的一种或多种聚合物、所希望的色彩强度、液体介质、组合物的其余(可任选的)组分、印刷墨组合物的所打算的目的、以及有待将印刷墨组合物施用在其上的基质。在印刷墨组合物中这一种或多种聚合物结合的花染料的(总)浓度通常将是按重量计至少大约 0.01%、至少大约 0.02%、或者至少大约 0.05%,并且通常将是按重量计不高于大约 40%、例如按重量计不高于大约 20%、不高于大约 10%、或者不高于大约 5%,基于组合物的总重量。

[0124] 印刷墨组合物的所打算目的是确定以下几个因素之一:对于该一种或多种聚合物结合的花染料的适合的并且所希望的浓度范围以及该组合物的适合或所希望的可任选组分的类型和浓度的范围。存在许多不同的类型印刷过程。其非限制性的例子包括:喷墨印刷(热、压电的、连续的、等等)、苯胺印刷、凹版印刷(例如照相凹版印刷)、丝网印刷、活版印刷(letterpress printing)、胶版印刷、移印、凸版印刷、平版印刷以及轮转凹版印刷。在一个优选的实施方案中,根据本发明的印刷墨组合物适合用于(至少)喷墨印刷。通常用于在调节线和印刷机上施加编号、编码和标记的工业喷墨打印机是特别适合的。优选的喷墨打印机包括单喷嘴连续喷墨打印机(还被称为光栅或多级偏转打印机)以及按需出墨的喷墨打印机,特别是阀门喷墨打印机。因此,下面对印刷墨组合物的讨论主要涉及用于喷墨打印的组合物。然而,应当记住的是,本发明并不限于用于喷墨打印的印刷墨组合物,而是包含了在其中可以使用花染料的所有印刷墨组合物。因此,下面的考虑和陈述适用于所有印刷墨组合物的变体,其中根据本发明传授的聚合物结合的花染料是有用的。

[0125] 印刷墨总体上包括着色剂以及液体运载体,液体运载体包括树脂类的粘合剂在溶剂中的溶液。粘合剂和溶剂的具体选择取决于若干因素,例如像一种或多种聚合物结合的花染料、有待存在的剩余组分、以及有待打印的基质的性质。适合用在喷墨打印的油墨组合物中的粘合剂的非限制性例子包括常规地用在喷墨打印中的油墨,这些油墨包括树脂,如硝化纤维、丙烯酸酯树脂和聚酯树脂(例如像来自赢创公司(Evonik)的DYNAPOL® L 1203、L 205、L 206、L 208、L 210、L 411、L 651、L658、L 850、L 912、L 952、LH 530、LH 538、LH727、LH 744、LH 773、LH 775、LH 818、LH 820、LH 822、LH 912、LH 952、LH 530、LH 538、LH 727、LH 744、LH 773、LH 775、LH 818、LH 820、LH 822、LH 823、LH 826、LH 828、LH 830、LH 831、LH 832、LH 833、LH 838、LH898、LH 908、LS436、LS615、P1500、S1218、S1227、S1247、S1249、S1252、S1272、S1401、S1402、S1426、S1450、S1510、S1606、S1611、S243、S320、S341、S361、S394、以及 S EP1408)。当然,也可以使用对本领域的技术人员已知的其他适合的树脂。在印刷墨组合物中的一种或多种粘合剂的典型(总)浓度是按重量计从大约 0.5% 到大约 10%,基于组合物的总重量。在此方面,要进一步考虑的是用于喷墨打印的油墨的典型粘度值是在 25° C 下在从大约 4 到大约 30mPa. s 的范围内。

[0126] 进一步应当理解的是具有一个或多个结合到其上的花染料分子的聚合物(并且在如上所述的本发明的花染料掺杂的聚合物的情况下,还有没有结合到任何花染料分子上但是与具有结合到其上的花染料分子的聚合物处于混合中的聚合物)也可以用作该组合物的一种粘合剂。无论如何,油墨组合物的(主要)粘合剂必须是与花染料结合到其上的聚合物相容的,例如当与后者组合时一定不得导致任何不可溶物质的形成。

[0127] 适合的用于喷墨印刷墨的溶剂对本领域的技术人员是已知的。其非限制性的例子包括低粘度、略微极性、并且疏质子的有机溶剂,例如像甲基乙基酮(MEK)、丙酮、乙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲苯以及以上两种或更多种的混合物。

[0128] 具体而言,如果本发明的印刷墨组合物有待通过连续喷墨打印而施用,那么该组合物通常还将包括至少一种赋予导电性的试剂(例如一种盐)。赋予导电性的试剂在组合物中将具有不可忽略的溶解度。适合的赋予导电性的试剂的非限制性例子包括:盐类例如像四烷基铵盐(例如四丁基硝酸铵、四丁基高氯酸铵以及四丁基六氟磷酸铵),碱金属的硫氰盐如硫氰酸钾,碱性钾盐如 KPF6 以及碱金属的高氯酸盐如高氯酸锂。赋予导电性的试剂将以足够提供所要求或希望电导率的浓度存在。当然,可以使用两种或更多种不同的赋予导电性试剂(盐)的混合物。通常,一种或多种赋予导电性的试剂将以基于组合物的总重量按重量计从大约 0.1% 到大约 2% 的总浓度存在。

[0129] 根据本发明的印刷墨组合物可以按常规的添加剂用量另外包括一种或多种常规的添加剂,例如像杀真菌剂、杀生物剂、表面活性剂、多价螯合剂、pH 调节剂、等等。此外,印刷墨组合物可以包括一种或多种另外的着色剂和 / 或赋予特殊光学特性的组分(即与本发明的聚合物结合的花染料不同的那些组分)。这些另外的组分可以选自例如常规的颜料和染料类、发光(例如荧光)颜料和染料类、以及胆甾醇类和 / 或丝状液晶。发光颜料的例子包括某种类别的无机化合物类,如非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、等等,其中掺杂有至少一种发光过渡金属或一种稀土金属阳离子。为了增强油墨的安全性,该组合物可以进一步包括在电磁波谱的可见光区或不可见光区进行吸收的一种或多种颜料和 / 或染料,和 / 或可以进一步包括一种或多种发光的颜料和 / 或染料。在

电磁波谱的可见光区和不可见光区进行吸收的适合的颜料和 / 或染料的非限制性例子包括酞菁衍生物类。适合的发光颜料和 / 或染料的非限制性例子包括镧系衍生物。一种或多种颜料和 / 或一种或多种染料的存在将增强这种标记对抗伪造的安全性。

[0130] 有待提供有根据本发明的标记和 / 或保安特征的基质或物品并不受到具体的局限并且可以属于不同的种类。这种基质或物品可以例如(实质上)由以下各项中的一项或多项组成或者包括其中一项或多项:金属(例如处于容器的形式,如用于保存不同物品的罐头,这些物品是例如像饮料或食物)、光纤、织物、涂层、以及其等效物、塑料材料、陶瓷材料、玻璃(例如处于胶囊或容器的形式,如用于保存不同物品的瓶子,这些物品是例如像饮料或食物)、纸板、包装、纸、以及聚合物材料。应指出的是,这些基质材料是出于示例的目的专门给出的,并不限制本发明的范围。

[0131] 另外这种基质可以带有包括一种基质的至少一种标记或保安元件,该基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、有法律效力的标记、以及它们的组合。该标记或保安元件能够以基质表面上的印迹或数据矩阵的形式存在,或者可以被合并(嵌入)入基质自身中。该标记还能够以一片点状物或一种特殊图案的形式存在,该形式是对肉眼可见和 / 或不可见的随机地或者不随机地分布在其旨在保护和 / 或证明的项目或物品或货物或保安文件或在段落 [0035] 或 [0037] 中描述的物质上。

[0132] 实例

[0133] 下面的实例展示了用于制造根据本发明的聚合物结合的花染料的概括程序。

[0134] 在惰性气体氛围下将 1.4g 的 K_2CO_3 加入到 10g 的酚醛树脂和 0.68g 的 PEG500 在 62.5ml 的 NMP 中的溶液中。将获得的混合物在 120° C 加热大约 1 小时。然后将 0.12g 具有上述化学式 (A) 或 (B) 的溴 - 花染料或氯 - 花染料加入到该混合物中,随后在 120° C 继续加热大约 2 到大约 5 小时。反应完成之后,将 NMP 体积的大约一半蒸馏掉。允许反应混合物冷却到室温并且之后将其倾倒入 33g 的冰水中,向其中加入 2ml 的浓 HCl。将产生的沉淀过滤掉并且用水清洗 3 次并且然后干燥。这样提供了大约 10g 的包括聚合物结合的花染料的粗粉末。

[0135] 将未进行进一步纯化的粗粉末用在下面的喷墨印刷墨配方中。

[0136] 油墨配方 1

组分	功能	重量%
硝化纤维	粘合剂树脂	1.5
高氯酸盐锂	导电性的盐	0.5
聚合物结合的花染料	染料	0.8
黑色 Microlith®	颜料	1.0
丙酮	溶剂	96.2

[0137] 油墨配方 2

	组分	功能	重量%
[0139]	Dynapol L411 (聚酯树脂)	粘合剂树脂	1.5
	高氯酸盐锂	导电性的盐	0.3
	聚合物结合的荖染料	染料	1.0
	黑色 Microlith®	颜料	1.2
	甲基乙基酮	溶剂	96

[0140] 油墨配方 3

	组分	功能	重量%
[0141]	Dynapol L411 (聚酯树脂)	粘合剂树脂	1.5
	高氯酸盐锂	导电性的盐	0.3
	聚合物结合的荖染料	染色	2.2
	甲基乙基酮	溶剂	96

[0142] 应指出的是,提供上述实例仅是出于解释的目的并且不得解释为是对本发明的限制。虽然已经参考一个示例性实施方案对本发明进行了说明,但应理解的是在此使用的词汇是描述性和说明性的词汇而非限制性的词汇。如当前所陈述并且所修改的,在所附的权利要求的知识范围内,可以进行改变而不会在各个方面上背离本发明的范围和精神。虽然已经参考多种具体的手段、材料和实施方案对本发明进行了说明,但本发明并非旨在限制于在此披露的细节;相反,本发明延伸到所有与所附的权利要求的范围内的结构、方法和用途在功能上等效之物。