

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101309. X

[51] Int. Cl.
C09B 29/00 (2006.01)
C09B 29/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347244C

[22] 申请日 2003. 11. 11

[21] 申请号 200380101309. X

[30] 优先权

[32] 2002. 11. 13 [33] GB [31] 0226448. 9

[32] 2002. 11. 29 [33] EP [31] 02026651. 6

[86] 国际申请 PCT/IB2003/005096 2003. 11. 11

[87] 国际公布 WO2004/044057 英 2004. 5. 27

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 12

[73] 专利权人 克莱里安特财务(BVI)有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72] 发明人 L·哈泽曼

[56] 参考文献

EP0331170A2 1989. 9. 6

GB1413315A 1975. 11. 12

DE3433957A1 1986. 3. 27

CH584747A 1977. 2. 15

FR2387267A1 1978. 11. 10

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 王景朝

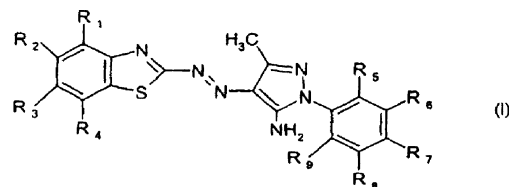
权利要求书 3 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

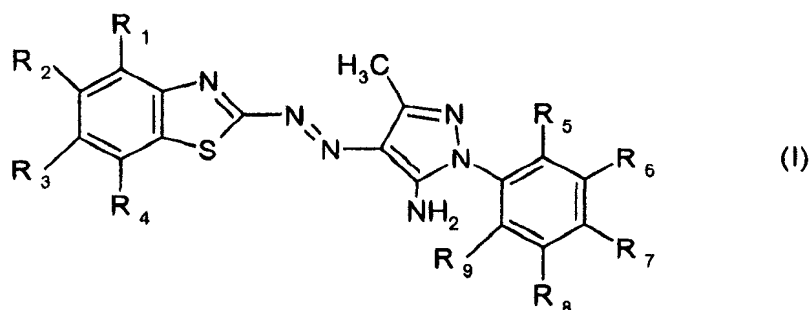
单偶氮染料

[57] 摘要

本发明涉及新的式(I)的偶氮染料, 这些化合物和/或混合物通过喷墨印刷方法印刷记录材料, 尤其是纸或纸状基材、纺织纤维材料、塑料薄膜和塑料透明物的用途, 本发明还涉及由此所印刷的记录材料。



1. 式(I)的染料



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此独立地表示 H、 SO_3H 、 SO_2R 、 $SO_2NR'R''$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、烷基、芳基、烷氧基、 $NCOCH_3$ 或 $NR'R''$ ，或者两个相邻取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 一起形成一个与苯并噻唑部分粘连的环，并且该环是未取代或被 SO_3H 取代，并且取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的至少两个表示 H；

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 彼此独立地表示 H、烷基、芳基、烷氧基、 SO_3H 、 SO_2R 、 $NR'R''$ ，或者两个相邻取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 或 R_9 一起形成一个与苯基部分粘连的环，并且该环是未取代或被 SO_3H 取代，并且其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 或 R_9 中的至少两个表示 H；

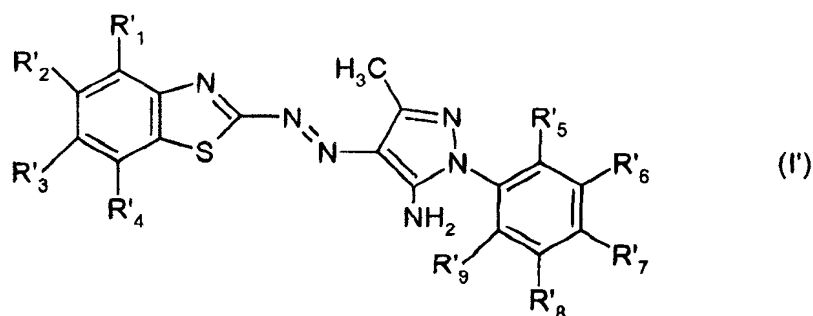
R 是 H、取代或未取代的烷基或芳基，或者 R' 和 R'' 每个独立地是 H、取代或未取代的烷基或烷氧基或芳基；

条件是取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 中的至少一个不是 H，并且式(I)的化合物具有至少一个增溶基，所述增溶基位于偶合组分中；

以及它们的盐和/或其混合物。

2. 权利要求 1 的染料，其特征在于 R_9 表示 H。

3. 权利要求 2 的染料，其特征在于它们具有式(I')的结构



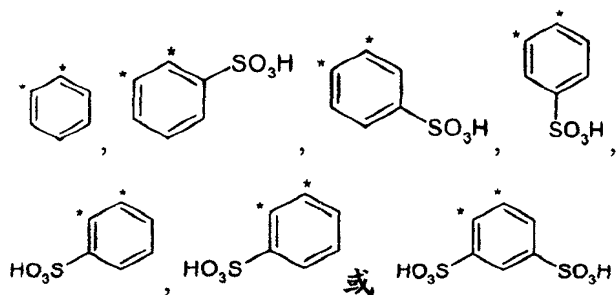
其中

R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 彼此独立地表示 H、 SO_3H 、 $SO_2CH_2CH_2-OH$ 、 SO_2NH_2 、 $SO_2N(CH_3)_2$ 、 $COOH$ 、 $COOCH_3$ 、 $COOCH_2CH_3$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 OCH_2CH_2OH 、 $NCOCH_3$ 、 $N(CH_3)_2$ 或 NH_2 ，或者两个相邻取代基 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 一起形成一个与苯并噻唑部分粘连的六元环，并且该环是未取代或被 SO_3H 取代，并且其中取代基 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 中的至少两个表示 H；

R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 、 R'_9 彼此独立地表示 H、甲基、乙基、芳基、甲氧基或乙氧基、 SO_3H 、 $SO_2CH_2CH_2-OH$ 、 NH_2 ，或者两个相邻取代基 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 一起形成一个与苯基部分粘连的六元环，并且该环是未取代或被 SO_3H 取代；并且其中 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 或 R'_8 中的至少一个表示 H；

条件是取代基 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 中的至少一个不是 H，并且式 (I') 的化合物具有至少一个增溶基，所述增溶基位于偶合组分中。

4. 权利要求 1 或 2 或 3 的染料，其特征在于被粘连至苯基的六元环具有下式的一种结构



其中星号表示苯基的连接点。

5. 一种喷墨印刷油墨或印刷浆或液体染色制品，包含至少一种权

利要求 1 或 2 或 3 或 4 的染料。

6. 至少一种权利要求 1 或 2 或 3 或 4 的染料在染色或印刷或喷墨印刷有机基底中的用途。

7. 权利要求 6 的用途，其特征在于所述的有机基底是纸或纸状基底。

8. 用至少一种权利要求 1 或 2 或 3 或 4 的染料染色或印刷过的有机基底。

9. 权利要求 8 的染色或印刷过的基底，其特征在于所述的有机基底是纸或纸状基底。

单偶氮染料

本发明涉及新的染料及其混合物，这些化合物和/或混合物通过喷墨印刷方法印刷记录材料，尤其是纸或纸状基材、纺织纤维材料、塑料薄膜和塑料透明物的用途，本发明还涉及由此所印刷的记录材料。

在工业应用中，喷墨印刷方法正变得越来越重要。

喷墨印刷方法是已知的。在下文中，仅仅对喷墨印刷的原理进行十分简要地讨论。这种技术的细节例如描述在 R.W.Kenyon 在“Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems”，Peter Gregory（编辑），Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996, pages 113-138 的第喷墨印刷部分，其在此引入作为参考。

在喷墨印刷方法中，个别墨滴以一种受控方式从喷嘴喷射到基材上。为此，主要使用连续喷墨方法和按需滴落(drop-on-demand)方法。在连续喷墨的情况中，连续生成液滴，印刷中不需要的液滴被转入到一个收集容器中并进行再循环。与此相反，在不连续的按需滴落方法中，根据需要生成液滴并进行印刷，即仅仅当需要印刷时才生成液滴。液滴例如可以通过压电喷墨头或通过热能(气泡喷射)生成。

此外，通过将黄色、品红色或青色油墨并排配置在至少一个喷嘴上，可以获得高品质的色彩重现。此方法被称为多色印刷，或者当使用三种色彩组分时，被称为三色印刷。

本发明的组合物可以用所有已知合适的喷墨印刷机对纸或纸状基材、纺织纤维材料、塑料薄膜和塑料透明物进行印刷。这不仅适用单色印刷而且还适合多色印刷，尤其是三色印刷。

用于喷墨印刷的油墨组合物必须具有合适的电导率、储存时无菌、粘度和表面张力以满足喷墨油墨的特殊要求。此外，记录材料上的印刷品必须具有良好的性质和牢固性。当在纸张尤其是微孔纸张上使用时，尤其重要的是抗臭氧的牢固性。

有用的记录材料，如上所述，优选是纸或纸状基材、纺织纤维材料、塑料薄膜和塑料透明物。但是也可以使用玻璃和金属。

有用的纸或纸状基材包括所有已知的这种材料。优选是至少一侧

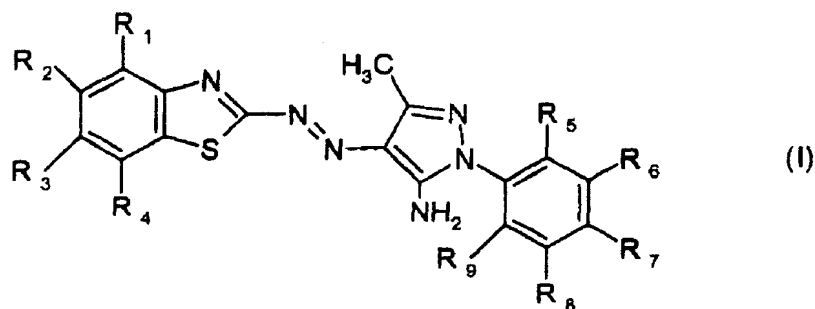
用一种可接受油墨组合物的物质涂布的纸或纸状基材。这样的纸或纸状基材尤其是描述在 DE 3018342、DE4446551、EP164196 和 EP875393 中，

有用的纺织纤维材料特别是含羟基的纺织材料。优选的是纤维素纺织材料，其由纤维素组成或含有纤维素。例子是天然纺织材料例如棉布、亚麻或大麻以及再生纺织材料例如纤维胶和莱塞尔。

有用的塑料薄膜或塑料透明物包括所有已知的这种材料。优选是至少一侧用一种可接受油墨组合物的物质涂布的塑料薄膜或塑料透明物。这样的塑料薄膜或塑料透明物尤其是描述在 EP 755332、US 4935307、US 4956230、US 5134198 和 US 5219928 中。

从 DE 3433957 和 JP 2002309117 中可以已知分散性苯并噻唑偶氮染料，其还教导了用作重氮组分的卤素取代的苯并噻唑衍生物和各种偶合组分。EP 331170 公开了易于升华的染料。但是，仍然需要改善染料的性能，并提供可满足上述要求的具有合适性质的染料。

本发明提供式 (I) 的染料



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此独立地表示 H、Cl、Br、F、 SO_3H 、 SO_2R 、 $SO_2NR'R''$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、OH、烷基、芳基、烷氧基、 $NCOCH_3$ 或 $NR'R''$ ，或者两个相邻基团 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 一起形成一个与苯并噻唑部分粘连的环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代；

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 彼此独立地表示 H、Cl、Br、F、烷基、芳基、烷氧基、 SO_3H 、 SO_2R 、 $NR'R''$ ，或者两个相邻基团 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 或 R_9

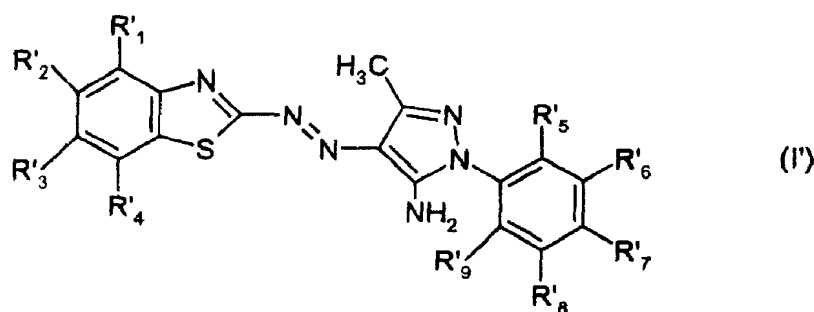
一起形成一个与苯基部分粘连的环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代；

R 是 H、取代或未取代的烷基或芳基，或者 R' 和 R'' 每个独立地是 H、取代或未取代的烷基或烷氧基或芳基；

条件是取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 中的至少一个不是 H；

以及它们的盐和/或其混合物。

本发明的优选染料具有式 (I') 的结构



其中

R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 彼此独立地表示 H、 SO_3H 、 SO_2R 、 $\text{SO}_2\text{NR}'\text{R}''$ 、 COOR 、 COOH 、烷基、烷氧基、 NCOCH_3 或 $\text{NR}'\text{R}''$ ，或者两个相邻基团 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 一起形成一个与苯并噻唑部分粘连的环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代，并且取代基 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 中的至少两个表示 H；

R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 、 R'_9 彼此独立地表示 H、烷基、芳基、甲氧基或乙氧基、 SO_3H 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ 、 $\text{NR}'\text{R}''$ ，或者两个相邻基团 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 一起形成一个与苯基部分粘连的环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代；并且其中 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 中的至少两个表示 H；

R、R' 和 R'' 如上所定义；

条件是取代基 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 中的至少一个不是 H；

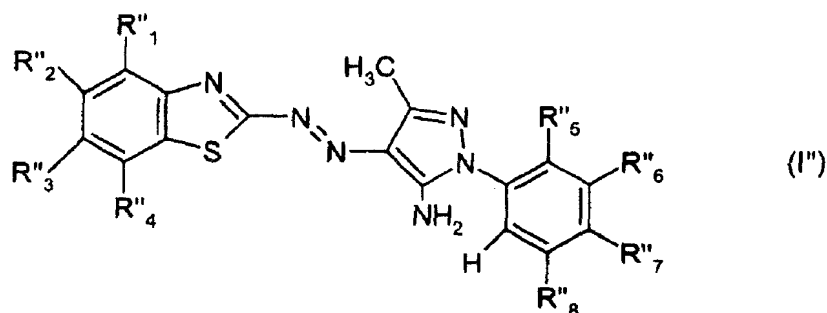
以及它们的盐和/或其混合物。

在式 (I) 或 (I') 的更优选化合物中， R_9 或 R'_9 表示 H。

在更优选的化合物中，不是 H 的取代基 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 或 R'_9 ，

中的至少一个是 SO_3H 。

本发明的优选染料具有式 (I'') 的结构



其中

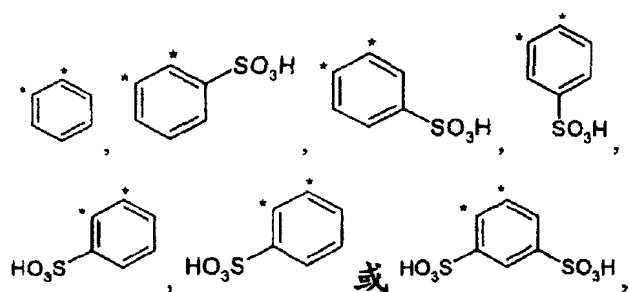
R''_1 、 R''_2 、 R''_3 、 R''_4 彼此独立地表示 H、 SO_3H 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ 、 SO_2NH_2 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 COOH 、 COOCH_3 、 $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NCOCH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 NH_2 ，或者两个相邻基团 R''_1 、 R''_2 、 R''_3 或 R''_4 一起形成一个与苯并噻唑部分粘连的六元环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代，并且取代基 R''_1 、 R''_2 、 R''_3 或 R''_4 中的至少两个表示 H；

R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 、 R''_9 彼此独立地表示 H、甲基、乙基、芳基、甲氧基或乙氧基、 SO_3H 、 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ 、 NH_2 ，或者两个相邻基团 R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 或 R''_9 一起形成一个与苯基部分粘连的环，并且该环可以是未取代或被 SO_3H 取代；并且其中 R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 或 R''_9 中的至少一个表示 H；

条件是取代基 R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 或 R''_9 中的至少一个不是 H；

以及它们的盐和/或其混合物。

被连接至苯基的六元环优选具有下式的结构

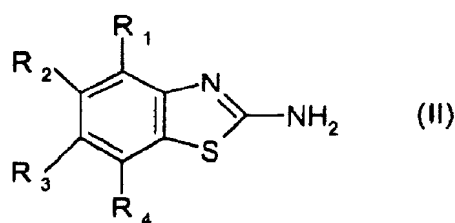


其中星号表示苯基的连接点。

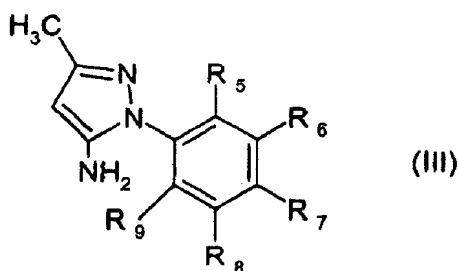
式(I)、(I')或(I'')的更优选化合物具有至少一个增溶基。式(I)、(I')或(I'')的最优选化合物具有至少两个增溶基。优选至少一个增溶基位于偶合组分中，其意味着至少一个取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 、 R'_9 或 R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 、 R''_9 单独表示一个增溶基，或者在两个相邻的取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 或 R_9 一起形成可被连接至苯环部分的环的情况下，该环至少被一个增溶剂取代，所述的增溶剂或者位于初始苯环上或者位于由两个相邻的取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 、 R'_8 、 R'_9 或 R''_5 、 R''_6 、 R''_7 、 R''_8 、 R''_9 所形成的新环上。这样的增溶基优选选自磺基、羧基和羟乙基磺酰基($-SO_2CH_2CH_2OH$)。优选的增溶基是磺基。

上述烷基和烷氧基优选具有高达8个碳原子，更优选高达4个碳原子，例如丁基，并且更优选为1或2两个碳原子。其取代基可以是卤素、羟基、羧基、烷氧基、酰基、酰氧基或酰氨基。具有3个或更多个碳原子的那些烷基或烷氧基可以是直链的、支链的或环状的，例如环己基。

本发明的另一方面是提供一种制备式I染料的方法，其中式II的重氮化胺



与式 III 的化合物偶合:



式 II 和 III 的化合物是已知的初始物质，它们也可以通过已知的合成方法由商业上可获得的普通试剂很容易合成。重氮化和偶合反应在常规方式下有效。胺 II 优选在 0℃-20℃下，pH 为 0-2，更优选 pH 为 0-1 下进行重氮化。偶合反应优选在 0℃-40℃的温度下和 pH 为 0-7，更优选 pH 为 0-6 下进行。

根据已知的方法，例如用碱金属盐盐析，过滤，任选在真空中在稍微高温下干燥，可以从反应介质中分离式 (I) 的染料。

取决于反应条件和/或分离条件，式 (I) 的染料可以以游离酸、盐或复盐形式获得，例如含一种或多种选自碱金属阳离子例如锂离子、钠离子或铵离子，或烷基铵阳离子例如单-、二-或三-甲基或乙基铵阳离子，或羟烷基铵阳离子例如单-、二-或三-羟基乙基铵阳离子。更优选的阳离子是铵 (NH₄⁺) 或三乙醇铵阳离子或锂或钠阳离子。根据常规技术，可以将染料从游离酸形式转化为盐或复盐形式，或者反之亦然。

该化合物还可以以复盐的形式存在。在一种更优选的实施方案中，染料是以一种复盐的形式存在，其中 80-100 重量%的锂离子和

0-20%的钠阳离子;在一种更优选的实施方案中,复盐形式包含85-95%的锂阳离子和5-15%的钠阳离子。

在另一种优选实施方案中,该染料以一种复盐的形式存在,其中80-100 wt%的三乙醇铵阳离子和0-20%的钠阳离子;在一种更优选的实施方案中,该复盐形式包含85-95%的三乙醇铵阳离子和5-15%的钠阳离子。

式(I)的化合物可以转变为染料配制品。可以以一种通常已知的方式,加工成稳定的液体,优选含水,或固体(颗粒状或粉末状)的染料配制品。

本发明的另一种实施方案涉及上述化合物在喷墨印刷方法中的用途。

本发明的另一实施方案涉及一种用于印刷记录材料的墨喷印刷组合物,所述的记录材料优选为纸和纸状基底、纺织纤维材料、塑料薄膜和塑料透明物,包括

- 1)一种如上所定义的染料混合物,和
- 2)水或介质,该介质包括水和有机溶剂的混合物、无水有机溶剂或低熔点固体,该墨喷印刷组合物可以任选包含其它的添加剂。

本发明的另一种实施方案涉及上述组合物在喷墨印刷方法中的用途。

在油墨中使用的式(I)的染料优选应是低盐的,即基于染料的重量,总含盐量小于0.5%重量。可以对高盐含量的染料(由于它们的制备和/或随后加入的膨胀剂)进行脱盐处理,例如通过薄膜分离法,例如超滤法、反向渗透或透渗析。

基于油墨的总重量,油墨包括0.5-35%重量的染料,优选1-35%重量,更优选2-30%重量,最优选2.5-20%重量。

油墨包括99.5-65%重量,优选99-65%重量,更优选98-70%重量,最优选97.5-80%重量的上述介质2),其包括水和有机溶剂的混合物、无水有机溶剂或低熔点固体。

当本发明的油墨组合物用于印刷纸或纸状基底时,油墨优选与下列组合物一起使用。

当介质是水和的混合物时,水与有机溶剂的重量比优选在99:1-1:99的范围内,更优选在99:1-50:50的范围内,特别优选在95:5-

80:20 的范围内,包含于含水混合物中的有机溶剂优选是水溶性溶剂或各种水溶性溶剂的混合物。优选的水溶性有机溶剂是 C_{1-6} -醇, 优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、环戊醇和环己醇; 线性酰胺, 优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺; 酮和酮醇, 优选丙酮、甲基乙基酮、环己酮和双丙酮醇; 与水可混溶的醚, 优选四氢呋喃和二噁烷; 二醇, 优选具有 2-12 个碳原子的二醇, 例如 1,5-戊二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇和硫代二甘醇以及寡-和聚-烷二醇, 优选二甘醇、三甘醇、1,2-丙基乙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇; 三醇, 优选甘油和 1,2,6-己三醇; 二醇的单- C_{1-4} -烷基醚, 优选具有 2-12 个碳原子的二醇的单- C_{1-4} -烷基醚, 特别优选 2-甲基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、二乙二醇-单-正丁醚、乙二醇单烯丙基醚和聚氧乙烯烷基醚(例如 KAO 公司的 Emulgen 66 (Emulgen 是 Kao 公司的商标)); 烷醇胺, 优选 2-二乙胺-1-乙醇、3-二甲胺-1-丙醇、3-二乙胺-1-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-(2-二甲氨基乙氧基)-乙醇、2-(2-二乙氨基乙氧基)乙醇、单-、二-、三-乙醇胺、单乙二醇胺和聚乙二醇胺, 其可以根据 DE2061760A 中所述, 通过氨、烷基-或类似甲胺、乙胺、二甲胺、单-、二-、三-乙醇胺、等羟基烷基胺与烯化氧、1,2-丙烯化氧、1,2-丁烯化氧或 2,3-丁烯化氧等等烯化氧根据合适的比例反应得到。优选是二乙二醇胺、三乙二醇胺、双-二乙二醇胺、聚环氧乙烷-(6)-三乙醇胺、聚环氧乙烷-(9)-三乙醇胺、o-(2-氨基乙基)-聚乙二醇 750、o,o'-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 500、800、1900、2000、o,o'-双-(3-氨基丙基)-聚乙二醇 1500、环酰胺, 优选 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-(2-羟基)乙基-2-吡咯烷酮、己内酰胺和 1,3-二甲基咪唑烷酮; 环酯, 优选己内酯; 亚砷, 优选二甲亚砷和环丁砷。

在一种优选的组合物中, 介质 2) 包括水和至少 2 或更多, 更优选 2-8 的水溶性有机溶剂。

特别优选的水溶性溶剂是环酰胺, 特别是 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 N-乙基-2-吡咯烷酮; N-(2-羟基)乙基-2-吡咯烷酮, C_{1-6} 醇, 优选正丙醇、环己醇, 二醇, 优选 1,5-戊二醇, 乙二醇, 硫代

二甘醇，二甘醇，三甘醇和 1,2-丙二醇，三醇，优选甘油；以及二醇的单-C₁₋₄-烷基和 C₁₋₄-烷基醚，更优选具有 2-12 个碳原子的二醇的单-C₁₋₄-烷基醚，特别优选 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙醇、二乙二醇-单-正丁醚、(例如 KAO 公司的 Emulgen 66 (Emulgen 是 Kao 公司的一种商标))；2-二乙胺-1-乙醇、3-二甲胺-1-丙醇、3-二乙胺-1-丙醇、2-(2-二乙氨基乙氧基)乙醇、三乙醇胺、二乙二醇胺、聚乙二醇胺，聚环氧乙烷-(6)-三乙醇胺、聚环氧乙烷-(9)-三乙醇胺、o-(2-氨基乙基)-聚乙二醇 750、o,o'-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 500、o,o'-双-(3-氨基丙基)-聚乙二醇 1500。

一种优选的介质 2) 包含

(a) 75-95 重量份的水，和

(b) 25-5 重量份的一种或多种水溶性溶剂。

其中份数为重量份，(a) 和 (b) 的所有份数加起来为 100。

包括水和一种或多种有机溶剂的其它有用油墨组合物的例子可以在专利说明书 US 4963189、US 4703113、US 4626284 和 EP 425150A 中找到。

当介质 2) 包括一种无水(即小于 1%重量的水)有机溶剂时，这种溶剂具有 30-200℃的沸点，更优选具有 40-150℃的沸点，特别优选具有 50-125℃的沸点。

所述有机溶剂可以是水不溶性的、水溶性的或这些溶剂的混合物。

优选的水溶性有机溶剂是所有上述水溶性有机溶剂及其混合物。

优选的水不溶性溶剂尤其包括脂肪族烃；酯，优选乙酸乙酯；氯代烃，优选 CH₂Cl₂；醚，优选乙醚；以及它们的混合物。

当液体介质 2) 包括一种水不溶性有机溶剂时，优选加入一种极性溶剂以增加液体介质中染料的溶解度。

这些极性溶剂的例子是 C₁₋₄醇，优选乙醇或丙醇；酮，优选甲基乙基酮。

所述的无水有机溶剂可以由单一溶剂组成或可以由两种或多种不同溶剂的混合物组成。

当它是一种不同溶剂的混合物时，优选是包括 2-5 种不同无水溶剂的混合物。这使得可能提供这样的一种介质 2)，其在储存时可以很

好的控制油墨组合物的干燥性和稳定性。

当需要快速干燥时，尤其是当用于疏水性和不吸收基底例如塑料、金属和玻璃的印刷时，包括一种无水有机溶剂或其混合物的油墨组合物是特别使人感兴趣的。

优选的低熔点介质具有 60-125℃ 的熔点。有用的低熔点固体物质包括长链脂肪酸或醇，优选具有 C₁₆₋₂₄-碳链的那些，以及磺酰胺。

本发明的油墨组合物还可以包括作为助剂的通常在喷墨油墨中使用的辅助组分，例如粘度改进剂、表面张力改进剂、杀生剂、防腐剂、均化剂、干燥剂、保湿剂 (humefactants)、油墨渗透添加剂、光稳定剂、UV 吸收剂、荧光增白剂、抗凝结剂、离子型或非离子型表面活性剂、导电盐和 pH 缓冲剂。

这些助剂的用量优选为 0-5% 重量。

为了防止本发明油墨组合物中出现沉淀，所使用染料必须被纯化清洁。这可以用通常已知的净化方法来实现。

当印刷纺织纤维材料时，有用的添加剂和溶剂包括水溶性非离子型纤维素醚或藻朊酸盐。

优选的材料是纸。所述的纸可以是普通纸或处理过的纸。

油墨组合物最好具有 1-40 mPas 的粘度，尤其是具有 5-40 mPas 的粘度，优选具有 10-40 mPas 的粘度。具有 10-35 mPas 粘度的油墨组合物是特别优选的。

油墨组合物最好具有 15-73 mN/m 的表面张力，尤其是具有 20-65 mN/m 的表面张力，特别优选具有 30-50 mN/m 的表面张力。

油墨组合物最好具有 0.1-100 mS/cm 的电导率，尤其是具有 0.5-70 mS/cm 的电导率，特别优选是具有 1.0-60 mS/cm 的电导率。

所述的油墨还可以包括缓冲物质，例如硼砂、硼酸盐或柠檬酸盐。例子是硼酸钠、四硼酸钠和柠檬酸钠。

基于所述油墨的总重量，它们的用量为 0.1-3% 重量，优选 0.1-1% 重量，以便将 pH 调节至例如 5-9，尤其是将 pH 调节至 6-8。在藻朊酸油墨的情况中，柠檬酸盐缓冲剂是优选的。

所述还可以包括常用的添加剂，例如消泡剂或者尤其是真菌和/或细菌生长抑制剂。基于所述油墨的总重量，这些物质的用量通常为 0.01-1% 重量。

通过本发明方法获得的印刷具有良好的一般牢固性、良好的耐光性和清晰的轮廓和高的色强度。所述油墨提供高光密度的印刷。

所使用的印刷油墨以良好的稳定性和良好的粘度而闻名。本发明的记录液体具有在适合喷墨方法范围内的粘度和表面张力值。事实上，即使在印刷期间出现高剪切力，粘度也不会变化。

本发明的记录液体在储存时不易于形成引起模糊印刷或喷嘴堵塞的沉淀。

本发明的另一方面是所述油墨在三色印刷中的用途。三色印刷非常广泛地应用于所有记录材料。这种形式的印刷通常使用黄色、红色和蓝色油墨组合物。此外，本发明的黄色染料配方或组合物可以与黑色、品红和/或青色记录液体一起用作油墨组。

本发明的染料、染料配方或组合物可以用来调节其它染料、染料配方或组合物的色调。本发明的染料、染料配方或组合物可以与其它相容染料、染料配方或组合物混合，以获得所需的色调。也可以不与染料、染料配方或组合物混合，而是与不同色调的油墨混合，以获得所需的色彩。

例如，所述的色调着色剂可以选自(尤其) C. I. 颜料黄 1、3、12、13、14、16、17、42、53、73、74、81、83、97、102、111、120、126、127、139、147、151、154、155、173、174、175、176、180、181、184、191、192、194、196、213、214，C. I. 颜料橙 5、13、34、36、38、43、62、68、70、71、72、73、74，C. I. 颜料红 2、3、4、5、9、12、14、38、48:2、48:3、48:4、52:2、53:1、57:1、101、112、122、144、146、147、149、168、169、170、175、176、179、181、184、185、187、188、208、209、210、214、219、242、247、253、254、256、257、262、263、266、297、254、255、272，C. I. 颜料紫 19、23、32，C. I. 颜料蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、28、56、61、60、75、80，C. I. 颜料绿 7、8、10、17、36、50。基于干燥染料混合物的总重量，色调着色剂的用量为 0.001-5%重量，优选 0.01-1%重量。

本发明还提高记录材料，其已经被本发明的组合物印刷。

此外，本发明的染料配方或组合物在电子成像调色剂和显影剂中用作着色剂，例如在单或双组分的粉末调色剂、磁性调色剂、液体调

色剂、聚合调色剂以及其它特殊调色剂中用作着色剂。

典型的调色粘合剂是加聚、聚加成和缩聚树脂，例如苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯酸酯、聚酯、酚醛树脂和环氧树脂、聚砜、聚氨酯，它们可以单独使用或者组合使用，以及聚乙烯和聚丙烯，可存在或随后加入其它的组分例如电荷控制剂、石蜡或流动剂。本发明的染料配方或组合物还可以在粉末和粉末涂层材料中用作着色剂，尤其是在摩擦电或静电喷射粉末涂料材料中，所述的涂料材料用来涂布由金属、木材、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、纺织材料、纸或橡胶制成的产品的表面。所使用的粉末涂层树脂典型地是环氧树脂、含羧基和羟基的聚酯树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸树脂连同常用的固化剂。也可以使用树脂的组合物。例如，环氧树脂常常与含羧基和羟基的聚酯树脂组合使用。

本发明的染料配方或组合物还可以用于滤色器、加色和减色产生的着色剂 (P. Gregory " Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants " Plenum Press, New York 1991, page 15-25)，以及在电子报纸的电子油墨中用作着色剂。

使用下面的实施例对本发明进行解释。除非另有说明，温度是摄氏温度；份数和百分比是重量份和重量百分比。

实施例：2-氨基-苯并噻唑-5-磺酸的合成：

在 5℃下，将 218g 2-氨基-硝基苯-5-磺酸加入到 1100 ml 1.0 摩尔的硫酸中，进行重氮化反应。在 0-5℃下，将所得悬浮液缓慢地加入到 180ml 水、152g NH_4SCN 和 5g $\text{Cu}(\text{SCN})$ 的溶液中，在室温下再搅拌 3 小时。将反应混合物倒入到 1000ml 水、500g 铁粉和 17g 37% 盐酸的热 (90-95℃) 悬浮液中，搅拌所得悬浮液，直到完成还原为止。将混合物的 pH 调节至 9 以上，滤出铁浆。通过降低 pH 析出产品，过滤，洗涤并干燥。这样获得滤饼状的 200g 产物 (2-氨基-苯并噻唑-5-磺酸)。

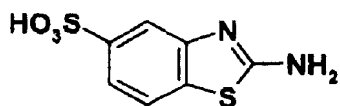
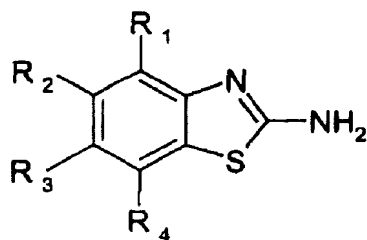
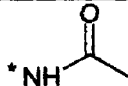
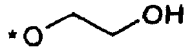
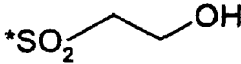
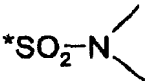
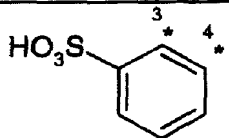


表 1: 取代苯并噻唑-Nr. 1 至 Nr. 22:

下列 2-氨基苯并噻唑根据 US4363913 的方法由芳基硫脲的氧化闭环反应合成, 其包括芳基硫脲与硫酸和催化量的溴化合物接触; 或者根据 US4113732 的方法通过使用氯作为氧化剂以及在催化量的溴存在下, 由 N-芳基取代的硫脲通过氧化闭环反应获得苯并噻唑; 或者根据如上所述的 GB 1594002 方法通过还原 3-硝基-4-氨基苯磺酸合成。



苯并噻唑 Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	SO ₃ H	H	H	H
2	SO ₃ H	H	CH ₃	H
3	SO ₃ H	H	OCH ₃	H
4	COOH	H	H	H
5	OCH ₃	H	H	H
6	H	OCH ₃	H	H
7	H	SO ₃ H	H	H
8	H	SO ₃ H	OCH ₃	H
9	H	SO ₂ NH ₂	H	H

10	H	H	SO ₃ H	H
11	H	H	COOH	H
12	H	H	COOCH ₃	H
13	H	H	COOEt	H
14	H	H	NH ₂	H
15	H	H		H
16	H	H	OCH ₃	SO ₃ H
17	H	H		H
18	H	H		H
19	H	H		H
20	H	H	H	COOH
21	H	H	H	SO ₃ H
22	H	H		

实施例 1-(3'-磺苯基)-3-甲基-5-氨基吡唑的合成

173g 间氨基苯磺酸在 0-5℃ 下进行重氮化反应，在 14-16℃ 下，在 40 碳酸氢钠存在下，由 269g 亚硫酸钠进行还原。然后加入 330 g 硫酸(85%) 在 75℃ 下进行水解。过滤所得脘，并在 pH7 下与 82 g 3-氨基巴豆腈反应。加入 350 g 盐酸析出产物，过滤，洗涤，干燥，得到滤饼形式的 270 g 1-(3'-磺苯基)-3-甲基-5-氨基吡唑。

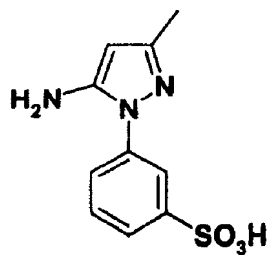
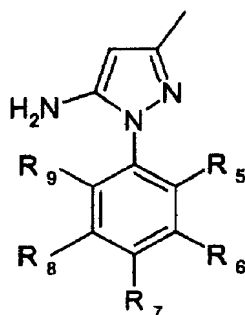
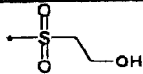
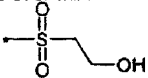


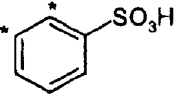
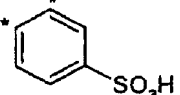
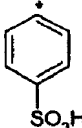
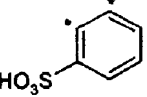
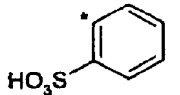
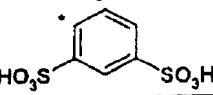


表 2: 取代氨基吡唑 Nr. 1-20

下列氨基吡唑以如上所述的类似方式获得。如果苯基部分被氨基取代，这些衍生物通过相应的硝基衍生物合成。

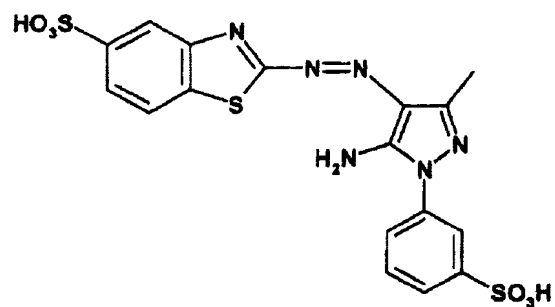


氨基 吡唑 Nr.	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
1	SO ₃ H	H	H	H	H
2	CH ₃	H	SO ₃ H	H	H
3	SO ₃ H	H	H	SO ₃ H	H
4	H	SO ₃ H	H	H	H
5	H	SO ₃ H	NH ₂	H	H
6	H	SO ₃ H	OCH ₃	H	H
7	H	CH ₃	SO ₃ H	H	H
8	H	NH ₂	SO ₃ H	H	H
9	H		H	H	H
10	H	H	SO ₃ H	H	H

11	H	H	COOH	H	H
12	H	H		H	H
13			SO ₃ H	H	H
14	SO ₃ H			H	H
15	H			H	H
16	H			H	H
17	H			H	H
18	H			H	H
19	SO ₃ H			H	H
20	H			H	H

实施例:染料Nr. 1的合成(重氮化的2-氨基苯并噻唑-5-磺酸和1-(3'-磺苯基)-3-甲基-5-氨基吡唑的偶合产物)

向500g硫酸(98%)中加入40g亚硝酸钠,接着冷却至5℃。向冷却后的溶液中加入115g 2-氨基-苯并噻唑-5-磺酸,同时加入625g碎冰以保持低温。2-氨基苯并噻唑-5-磺酸完成重氮化后,将此悬浮液加入到1000ml水和127g 1-(3'-磺苯基)-3-甲基-5-氨基吡唑的溶液中。通过加入约1330g的30%NaOH溶液,将pH从0-1提高至5-6。搅拌混合物,直到偶合完成为止。所得染料进行提纯、脱盐和浓缩。

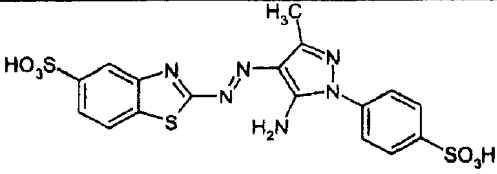
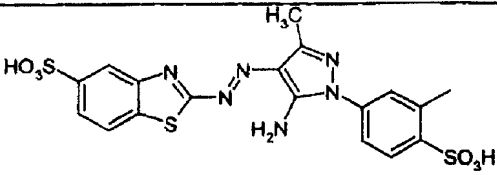
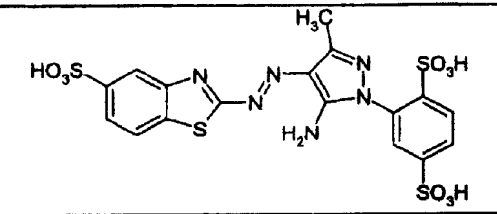
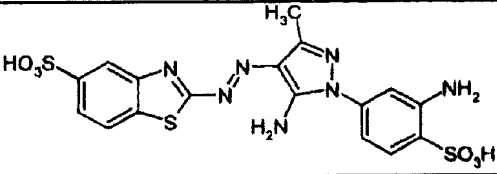
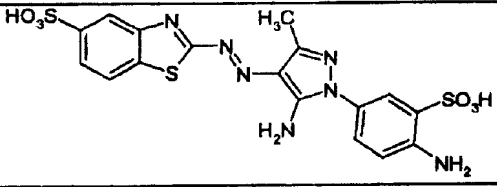
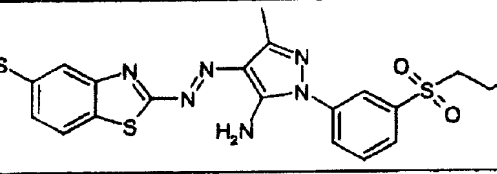
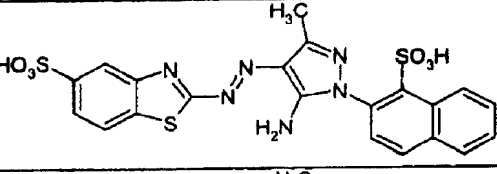
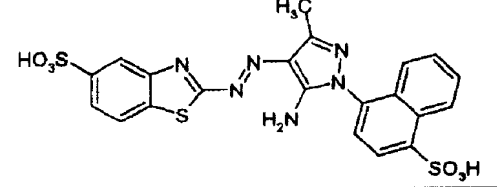
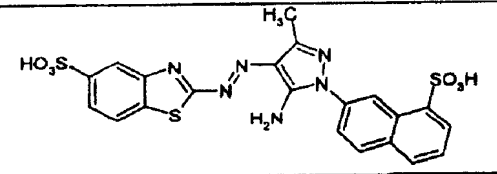


该染料显示出极好的耐光性、良好的耐臭氧牢固性，并且当施用于纸上时表现出非常明亮的黄色。在含醋酸钠(2g 每升)的水中测得的最大吸收是 449.0 nm。

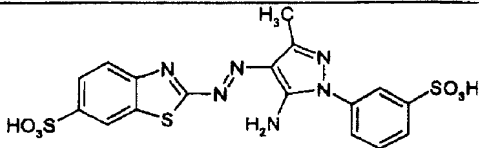
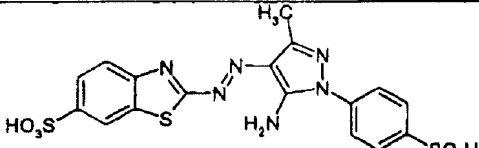
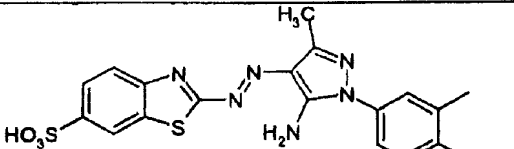
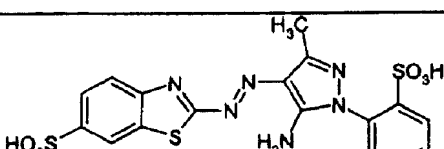
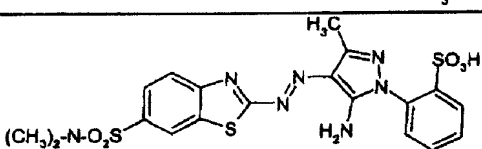
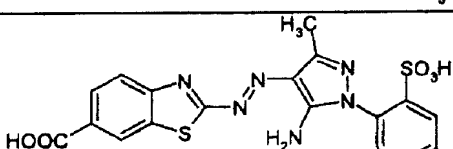
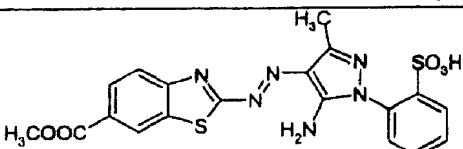
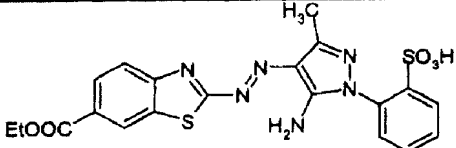
表 3: 染料-Nr. 2 至染料-Nr. 42 (在含醋酸钠(2g 每升)的水中测得的最大吸收)

以与 GB1597959 实施例中公开的类似方式合成下列实施例

染料编号	结构	λ_{\max}
2		408,3
3		404,9
4		427,4
5		435,1
6		439,7
7		453,2
8		443,0

9		449,2
10		448,3
11		452,1
12		452,3
13		454,2
14		452,2
15		462,1
16		462,4
17		461,7

18		463,2
19		460,3
20		461,3
21		465,8
22		468,2
23		443,7
24		454,3
25		459,5

26		453,0
27		452,5
28		451,8
29		455,9
30		459,7
31		454,7
32		453,2
33		453,8

34		472,8
35		459,0
36		458,1
37		457,4
38		389,7
39		371,8
40		458,1
41		442,9
42		470,3

实施例：喷墨油墨的配方

将实施例 1 染料的 20%溶液配制成一种喷墨油墨，包含至少 2, 5 wt%的染料 1，以及将下面组分加入到搅拌溶液中：

实施例 1：

- 12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
- 15.0 wt% N-甲基-2-吡咯烷酮
- 72.5 wt% 水

含染料 1 的实施例的油墨通过微量过滤(具有 0.45 微米孔隙)进行过滤，然后随时可用于墨喷印刷。

使用下列配方印刷上述材料。这些组合物通过如配方实施例 1 中所述的相同方法进行制备。

实施例 2：

- 12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
- 15.0 wt% 二甘醇
- 72.5 wt% 水

实施例 3：

- 12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
- 10.0 wt% N-甲基-2-吡咯烷酮
- 5.0 wt% 二甘醇
- 72.5 wt% 水

实施例 4：

- 12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
- 10.0 wt% 二甘醇
- 3.0 wt% 二甘醇-单-正丁醚
- 74.5 wt% 水

实施例 5：

- 12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
- 10.0 wt% 硫代二甘醇
- 5.0 wt% N-甲基-2-吡咯烷酮
- 72.5 wt% 水

实施例 6：

12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
10.0 wt% 二甘醇
1.0 wt% Emilgen 66
76.5 wt% 水

实施例 7:

12.5 wt% 染料 1 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 1)
5.0 wt% 甘油
5.0 wt% 二甘醇
2.0 wt% 三乙醇胺
75.5 wt% 水

实施例 8:

25.0 wt% 染料 4 的 10%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
20.0 wt% 二甘醇
55.0 wt% 水

实施例 9:

25.0 wt% 染料 4 的 10%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
20.0 wt% 1,2-丙二醇
55.0 wt% 水

实施例 10:

25.0 wt% 染料 4 的 10%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
8.0 wt% 二甘醇
5.0 wt% 甘油
1.0 wt% Emilgen 66
61.0 wt% 水

实施例 11:

12.5 wt% 染料 4 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
10.0 wt% 硫代二甘醇
5.0 wt% 二甘醇
72.5 wt% 水

实施例 12:

12.5 wt% 染料 4 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
10.0 wt% 硫代二甘醇

- 5.0 wt% 1-丙醇
72.5 wt% 水
- 实施例 12:
12.5 wt% 染料 4 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
10.0 wt% 硫代二甘醇
5.0 wt% 1-丙醇
72.5 wt% 水
- 实施例 13:
12.5 wt% 染料 4 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 4)
15.0 wt% 聚环氧乙烷-(9)-三乙醇胺、
72.5 wt% 水
- 实施例 14:
25.0 wt% 染料 7 的 10%溶液 (=2.5 wt%的染料 7)
8.0 wt% 二甘醇
4.0 wt% 二甘醇-单-正丁醚
3.0 wt% 1-丙醇
60.0 wt% 水
- 实施例 15:
25.0 wt% 染料 7 的 10%溶液 (=2.5 wt%的染料 7)
10.0 wt% 二甘醇
5.0 wt% N-甲基-吡咯烷酮
60.0 wt% 水
- 实施例 16:
12.5 wt% 染料 11 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 11)
20.0 wt% 二甘醇
68.5 wt% 水
- 实施例 17:
12.5 wt% 染料 11 的 20%溶液 (=2.5 wt%的染料 11)
10.0 wt% 1,5-戊二醇
5.0 wt% 乙二醇
72.5 wt% 水
- 实施例 18:

25.0 wt% 染料 16 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 16)
15.0 wt% 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙醇
60.0 wt% 水

实施例 19:

25.0 wt% 染料 16 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 16)
15.0 wt% N-(2-羟基)乙基-2-吡咯烷酮
60.0 wt% 水

实施例 20:

25.0 wt% 染料 23 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 23)
10.0 wt% 2-二乙氨基-1-丙醇
5.0 wt% o,o-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 500
60.0 wt% 水

实施例 21:

25.0 wt% 染料 23 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 23)
10.0 wt% o-(2-氨基乙基)-聚乙二醇 750
5.0 wt% 硫代二甘醇
60.0 wt% 水

实施例 22:

25.0 wt% 染料 25 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 25)
10.0 wt% 3-二甲氨基-1-丙醇
5.0 wt% 甘油
60.0 wt% 水

实施例 23:

25.0 wt% 染料 25 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 25)
10.0 wt% 二甘醇
5.0 wt% 环己醇
60.0 wt% 水

实施例 24:

25.0 wt% 染料 30 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 30)
15.0 wt% 二甘醇
60.0 wt% 水

实施例 25:

25.0 wt% 染料 32 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 32)
10.0 wt% 二甘醇
5.0 wt% o, o-双-(2-氨基丙基)-聚乙二醇 1500
60.0 wt% 水

实施例 26:

25.0 wt% 染料 36 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 36)
10.0 wt% 3-二甲氨基-1-丙醇
5.0 wt% 硫代二甘醇
60.0 wt% 水

实施例 27:

25.0 wt% 染料 38 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 38)
10.0 wt% 2-(2-二乙氨基乙氧基)-乙醇
5.0 wt% 甘油
60.0 wt% 水

实施例 28:

25.0 wt% 染料 41 的 10%溶液(=2.5 wt%的染料 41)
10.0 wt% 二甘醇
1.0 wt% Emilgen 66
64.0 wt% 水

应用实施例

将如上所述的每一种油墨引入到一个 HP 880C DeskJet 印刷机中, 并且印刷在一 A4 HP Premium 喷墨纸上(HP 和 DeskJet 是惠普公司, Palo Alto, 加利福尼亚, USA 的注册商标)。测试印刷的不同性质, 具有良好至极好的耐臭氧牢固性和耐光牢固性。该印刷是明亮的并且具有一种良好的黄色色调。