

[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 200510137591.8

[51] Int. Cl.

C07D 401/12 (2006.01)

C09B 29/42 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月1日

[11] 授权公告号 CN 100506816C

[22] 申请日 2005.12.30

[21] 申请号 200510137591.8

[73] 专利权人 明德国际仓储贸易(上海)有限公司
地址 200131 上海市外高桥保税区美盛路
168号北楼5层A座

[72] 发明人 林文琴 孙自揆 林仁方

[56] 参考文献

JP10-58842A 1998.3.3

CN1443219A 2003.9.17

审查员 曲在丹

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 周长兴

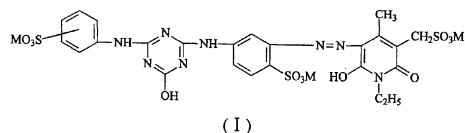
权利要求书5页 说明书12页

[54] 发明名称

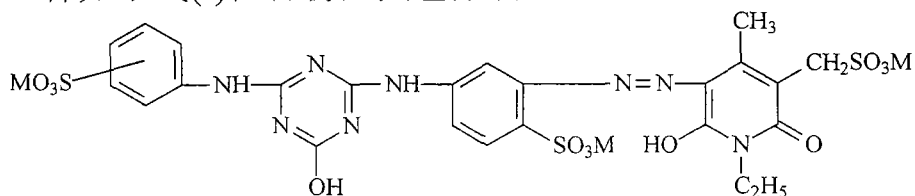
黄色染料化合物及其墨水组成物

[57] 摘要

本发明系有关于一种黄色染料化合物，结构如下式(I)：其中，M为H、Li、NH₄或Na。此染料化合物特别适用于纸用喷墨印刷墨水的黄色染料化合物，并可配制成可以获得黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广、及溶解度好的黄色喷墨墨水。



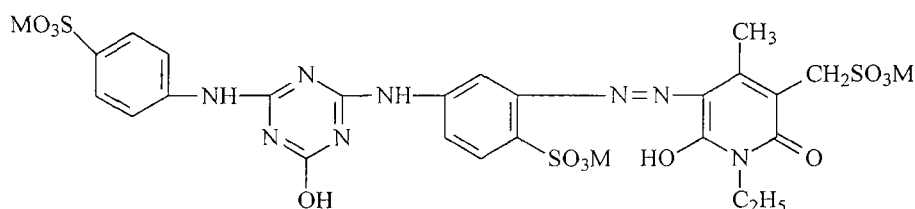
1. 一种如下式(I)化合物的黄色染料:



(I)

其中, M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

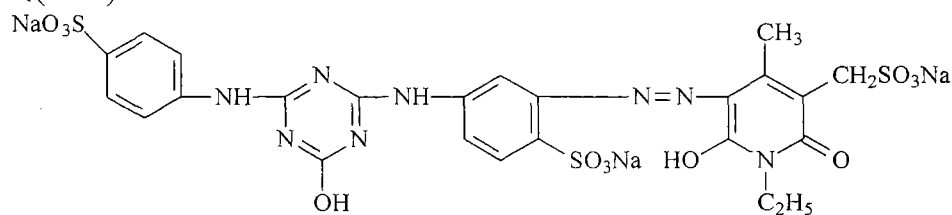
2. 如权利要求 1 所述的黄色染料, 其特征在于, 其中该式(I)化合物是如下式(I-1)化合物



(I-1)

其中, M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

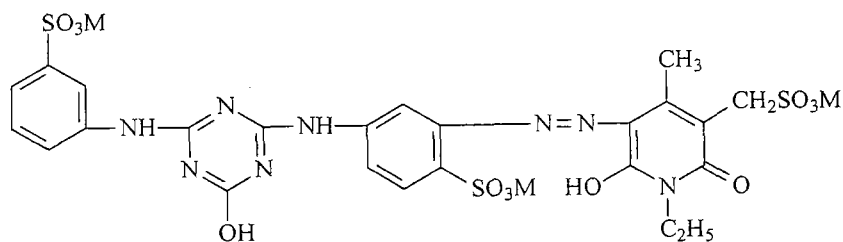
3. 如权利要求 2 所述的黄色染料, 其特征在于, 其中该式(I-1)化合物是如下式(I-1a)



(I-1a)

化合物。

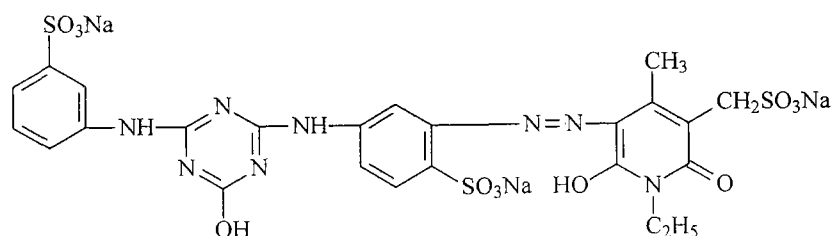
4. 如权利要求 1 所述的黄色染料, 其特征在于, 其中该式(I)化合物是如下式(I-2)化合物



(I-2)

其中，M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

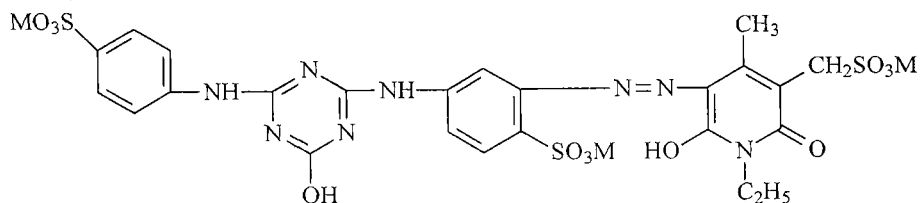
5. 如权利要求 4 所述的黄色染料，其特征在于，其中该式(I-2)化合物是如下式(I-2a)



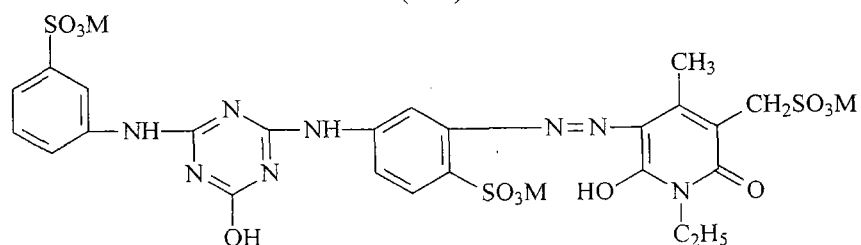
(I-2a)

化合物。

6. 一种黄色染料组成物，其包括：如下式(I-1)化合物及(I-2)化合物：



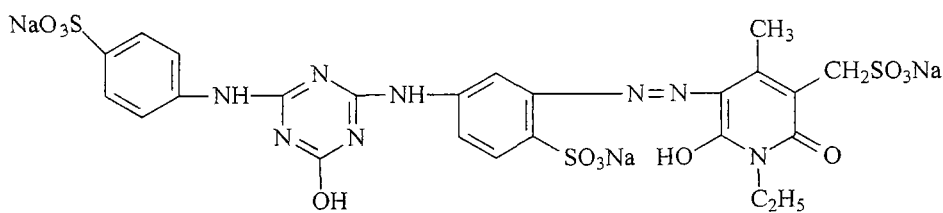
(I-1)



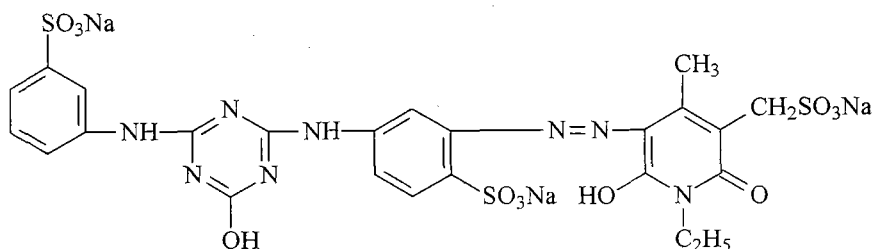
(I-2)

其中 M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

7. 如权利要求 6 所述的黄色染料组成物，其特征在于，其中该式(I-1)化合物是如下式(I-1a)化合物，且该式(I-2)化合物是如下式(I-2a)



(I-1a)



(I-2a)

化合物。

8. 如权利要求 6 所述的黄色染料组成物，其特征在于，其中式(I-1)化合物的组成比例为 1%至 99%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 99%至 1%重量比。

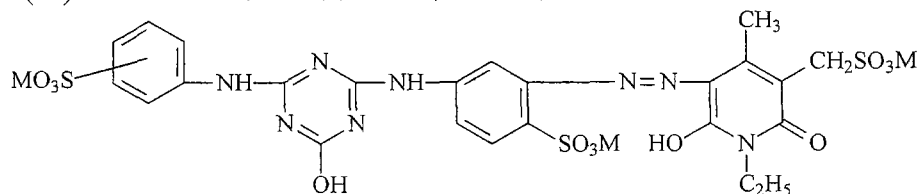
9. 如权利要求 6 所述的黄色染料组成物，其特征在于，其中式(I-1)化合物的组成比例为 10%至 90%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 90%至 10%重量比。

10. 如权利要求 6 所述的黄色染料组成物，其特征在于，其中式(I-1)化合物的组成比例为 30%至 70%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 70%至 30%重量比。

11. 如权利要求 6 所述的黄色染料组成物，其特征在于，其中式(I-1)化合物及式(I-2)化合物的组成比例分别为 50%重量比。

12. 一种黄色墨水组成物，其包括：

(A) 1 至 40 重量百分比的如下式 (I) 黄色染料化合物



(I)

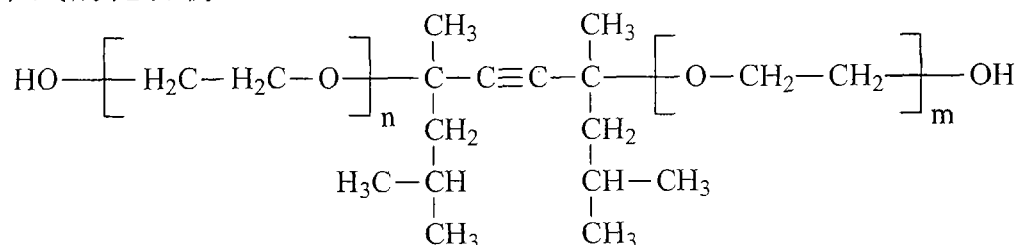
其中, M 为 H、Li、NH₄ 或 Na;

(B) 20 至 30 重量百分比的有机溶剂; 以及

(C) 55 至 70 重量百分比的水。

13. 如权利要求 12 所述的黄色墨水组成物, 其特征在于, 其中有机溶剂组成份选自: 由乙二醇、二乙二醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及三乙醇胺所组成的群组。

14. 如权利要求 12 所述的黄色墨水组成物, 其特征在于, 其中还包括一组成份(D): 含量为 0.001 至 5 重量百分比的界面活性剂, 该界面活性剂为如下式的化合物:



其中 n 和 m 的总和为介于 0 至 50 的整数。

15. 一种黄色墨水组成物, 其包括:

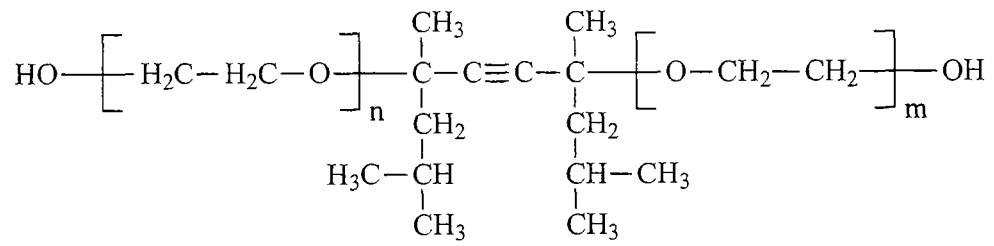
(A) 1 至 40 重量百分比的如权利要求 6 所述的黄色染料组成物;

(B) 20 至 30 重量百分比的有机溶剂; 以及

(C) 55 至 70 重量百分比的水。

16. 如权利要求 15 所述的黄色墨水组成物, 其特征在于, 其中有机溶剂组成份选自: 由乙二醇、二乙二醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及三乙醇胺所组成的群组。

17. 如权利要求 15 所述的黄色墨水组成物, 其特征在于, 其中还包括一组成份(D): 含量为 0.001 至 5 重量百分比的界面活性剂, 该界面活性剂系为如下式的化合物:



其中 n 和 m 的总和为介于 0 至 50 的整数。

黄色染料化合物及其墨水组成物

技术领域

本发明是关于一种黄色染料化合物，特别是一种适用于纸用喷墨印刷墨水的黄色染料化合物，并可配制成可以获得黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广、及溶解度好的黄色喷墨墨水。

背景技术

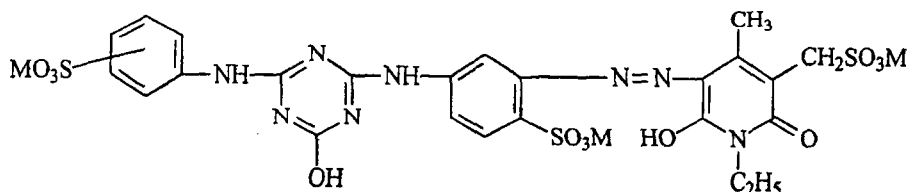
公知 C.I.反应性黄色 95 应用于纤维素纤维染色，本发明将 C.I.反应性黄色 95 结构改质(modify)后，应用于纸用喷墨印刷墨水的黄色染料化合物，并且提升染料化合物的溶解度。另外，过去常用的黄色墨水染料化合物例如黄色偏红光的 C.I.直接黄色 86 及偏绿光的 C.I.酸性黄色 23 其颜色不够明亮鲜艳。

因此，在喷墨印刷墨水的染料组成物中，如何提供一种染料配方组成份，配制成可以获得黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广、溶解度好及储存安定性佳的黄色喷墨墨水，是持续努力的方向。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新颖黄色染料化合物，其适用于纸用喷墨印刷墨水的黄色染料化合物。本发明的黄色染料化合物可配制成一黄色染料组成物。并可以进一步配制成可以获得黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广、及溶解度佳的黄色喷墨墨水。

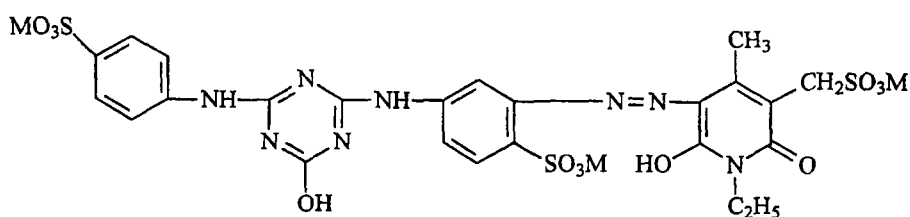
为实现上述目的，本发明提供的黄色染料，其结构如下式(I)化合物：



(I)

其中，M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

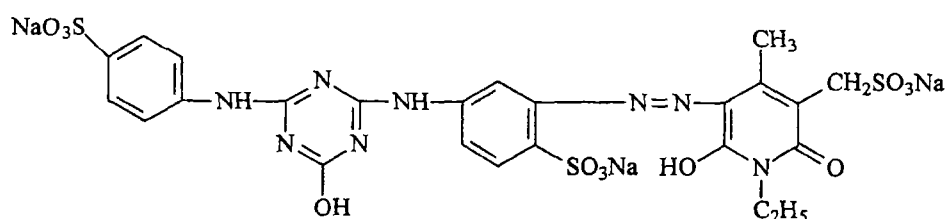
所述的黄色染料，其中该式(I)化合物是如下式(I-1)化合物



(I-1)

其中，M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

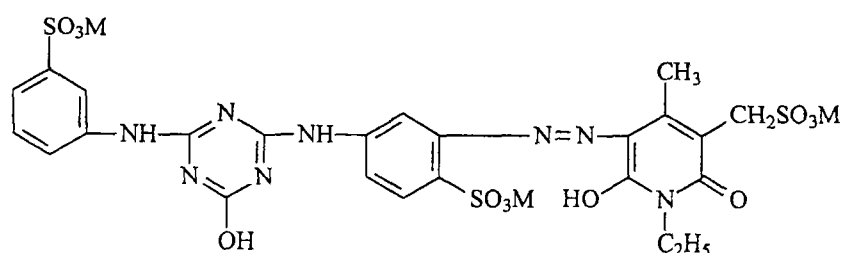
所述的黄色染料，其中该式(I-1)化合物是如下式(I-1a)



(I-1a)

化合物。

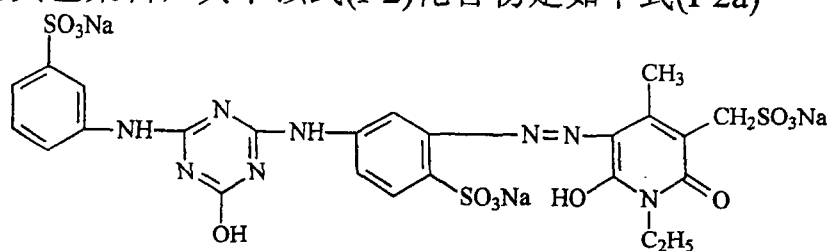
所述的黄色染料，其中该式(I)化合物是如下式(I-2)化合物



(I-2)

其中，M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

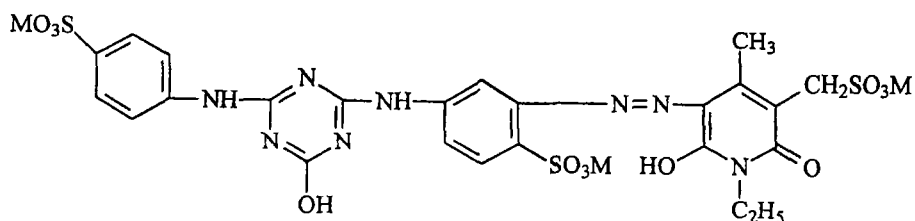
所述的黄色染料，其中该式(I-2)化合物是如下式(I-2a)



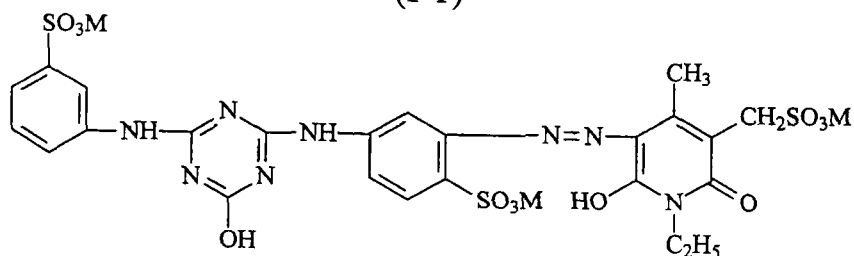
(I-2a)

化合物。

本发明提供的黄色染料组成物，其包括：如下式(I-1)化合物及(I-2)化合物：



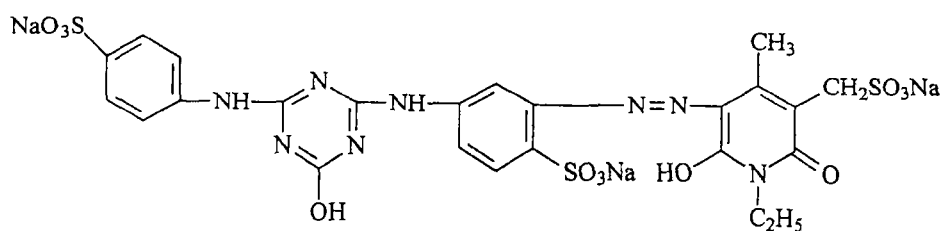
(I-1)



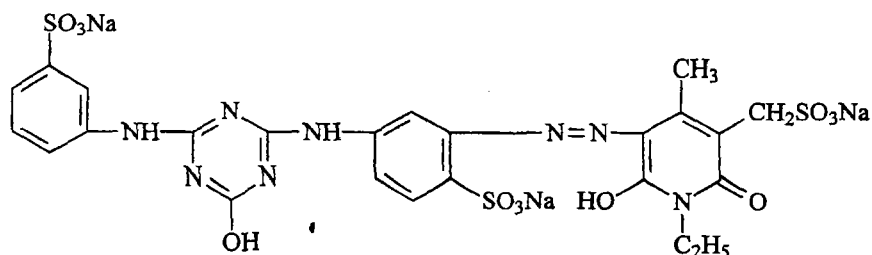
(I-2)

其中 M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

所述的黄色染料组成物，其中该式(I-1)化合物是如下式(I-1a)化合物，且该式(I-2)化合物是如下式(I-2a)



(I-1a)



(I-2a)

化合物。

所述的黄色染料组成物，其中式(I-1)化合物的组成比例为 1%至 99%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 99%至 1%重量比。

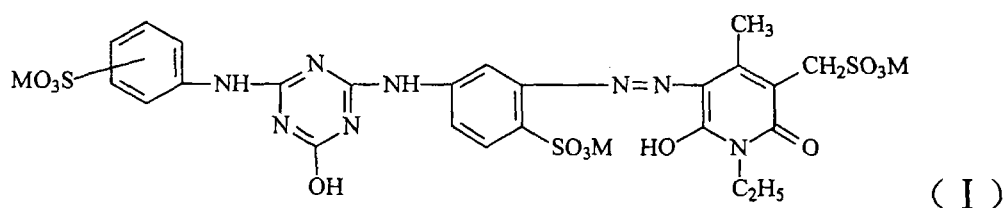
所述的黄色染料组成物，其中式(I-1)化合物的组成比例为 10%至 90%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 90%至 10%重量比。

所述的黄色染料组成物，其中式(I-1)化合物的组成比例为 30%至 70%重量比，式(I-2)化合物的组成比例为 70%至 30%重量比。

所述的黄色染料组成物，其中式(I-1)化合物及式(I-2)化合物的组成比例分别为 50%重量比。

本发明提供的黄色墨水组成物，其包括：

(A) 1 至 40 重量百分比的如下式 (I) 黄色染料化合物



(I)

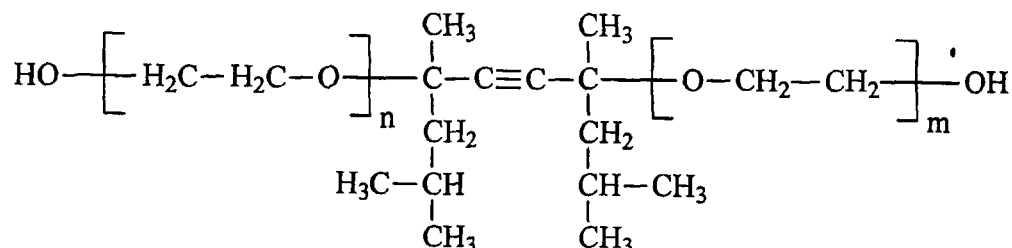
其中，M 为 H、Li、NH₄ 或 Na；

(B) 20 至 30 重量百分比的有机溶剂；以及

(C) 55 至 70 重量百分比的水。

所述的黄色墨水组成物，其中有机溶剂组成份选自：由乙二醇、二乙二醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及三乙醇胺所组成之群。

所述的黄色墨水组成物，其中还包括一组成份(D)：含量为 0.001 至 5 重量百分比的界面活性剂，该界面活性剂为如下式的化合物：



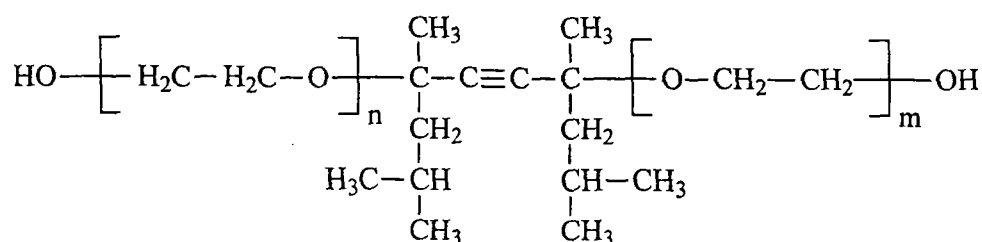
其中 n 和 m 的总和为介于 0 至 50 的整数。

本发明提供的黄色墨水组成物，还包括：

- (A) 1 至 40 重量百分比的如权利要求 6 项所述的黄色染料组成物；
- (B) 20 至 30 重量百分比的有机溶剂；以及
- (C) 55 至 70 重量百分比的水。

所述的黄色墨水组成物，其中有机溶剂组成份选自：由乙二醇、二乙二醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及三乙醇胺所组成之群。

所述的黄色墨水组成物，其中还包括一组成份(D)：含量为 0.001 至 5 重量百分比的界面活性剂，该界面活性剂系为如下式的化合物：

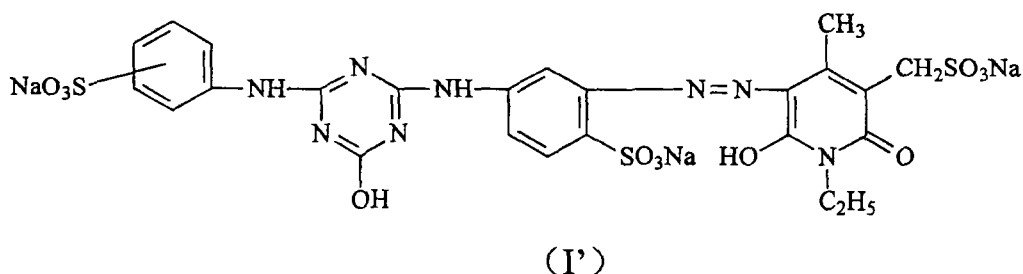


其中 n 和 m 的总和为介于 0 至 50 的整数。

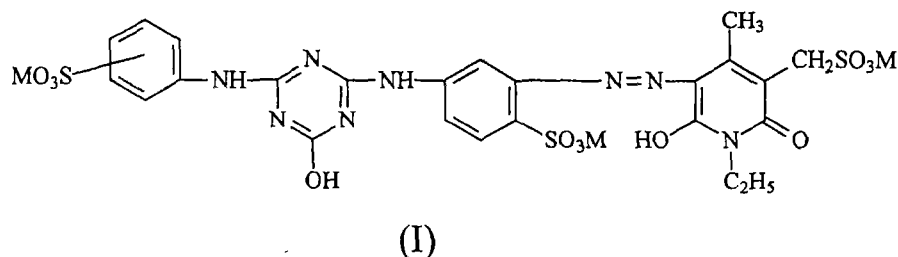
具体实施方式

本发明的式(I)黄色染料化合物的制备，先将三聚氯氰(cyanuric chloride)化合物进行分散，然后加入溶解 4-氨基苯磺酸(4-aminobenzenesulfonic acid)

或 3-氨基苯磺酸(3-aminobenzenesulfonic acid), 进行一次缩合反应。再加入溶解 2,4-二氨基苯磺酸(2,4-diaminobenzenesulfonic acid)或其盐类的溶液, 进行二次缩合反应。反应完的缩合物, 加入亚硝酸钠及盐酸水溶液进行重氮化反应, 产生重氮盐溶液。将重氮盐溶液与 1-乙基-3-磺酸甲基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮(1-ethyl-3-sulphomethyl-4-methyl-6-hydroxy-pyridone-2)或其盐类进行偶合反应, 产生二次偶合物, 再将二次偶合物以氢氧化钠水溶液调高 pH, 而后加热升温进行水解反应, 以盐酸溶液调整 pH 值至中性, 水解反应完后, 进行逆渗透脱盐浓缩过滤, 过滤完后再将滤液喷干, 所得黄色染料化合物的结构如下式 (I')



式 (I') 黄色染料化合物可以以各种公知的反应将的转换成本发明的如下式(I)黄色染料化合物:

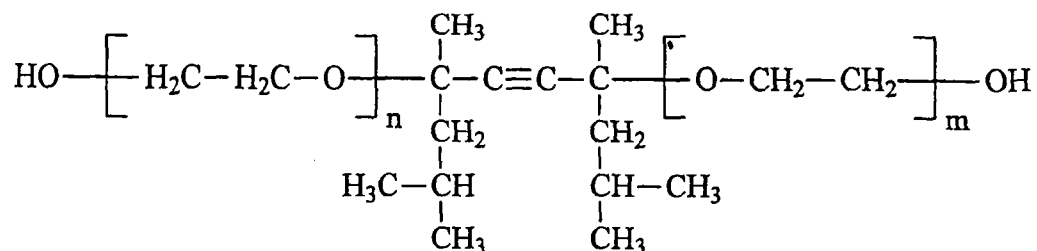


其中, M 为 H、Li、NH₄ 或 Na。

本发明的黄色墨水组成物的制备, 本发明的黄色墨水组成物, 其包括: (A) 1 至 40 重量百分比的如前述式(I)所示的黄色染料化合物; (B) 20 至 30 重量百分比的有机溶剂; 以及(C) 55 至 70 重量百分比的去离子水。关于本发明黄色墨水组成物的成分与比例已详述如前, 于此不在一一赘述。

本发明的黄色墨水组成物可以还包括一组成份(D): 界面活性剂。该界面活性剂例如选自: 由乙炔二醇(acetylene glycol)衍生物-Surfynol 465、

Surfynol 485、Surfynol 420 及 Surfynol 104 所组成的族群，(Air Products & Chemicals, Inc.所贩卖)，其化学结构通式如下式的化合物：



其中 n 和 m 的总和介于 0 至 50 的整数。

本发明所提供的式(I)黄色染料化合物、黄色墨水组成物的具体实施例，为方便更进一步说明起见，将列举以下实施例作更具体的说明，但不会因此而限定本发明的范围，其中化合物是以游离酸的形式表示，但其实际形式有可能是金属盐，更可能是碱金属盐，尤其是钠盐，除非有特别说明，否则实施例中所使用的份数或百分比皆以重量为单位，温度以摄氏温度 $^{\circ}\text{C}$ 为单位。

实施例 1

式(I-1a)黄色染料化合物的制备

将 9.5kg 三聚氯氰(cyanuric chloride)化合物加入 30 公升的水和 9kg 冰块一起搅拌进行分散，均匀分散后，加入以 30 公升的水和 3 公升 45%液碱溶解 8.5kg 4-氨基苯磺酸(4-aminobenzenesulfonic acid)，进行一次缩合反应，保持温度 5~10 $^{\circ}\text{C}$ ，pH=2~2.5。至反应完全后，再加入粉末 9kg 2,4-二氨基苯磺酸(2,4-diaminobenzenesulfonic acid)，进行二次缩合反应，保持温度为 20~40 $^{\circ}\text{C}$ ，pH=5~7 至反应完全。反应完的缩合物，加入 3.6Kg 的亚硝酸钠及 20 公升 32%盐酸水溶液，加冰降温到 5~15 $^{\circ}\text{C}$ 进行重氮化反应，至重氮化反应完全。将所得到的重氮盐溶液与以 30 公升的水和 2 公升 45%液碱溶解 11kg 1-乙基-3-磺酸甲基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮(1-ethyl-3-sulphomethyl-4-methyl-6-hydroxy-pyridone-2)的水溶液进行偶合反应，保持温度 5~15 $^{\circ}\text{C}$ ，pH=7~8，至偶合反应完全。再将 45%氢氧化钠水溶液调整 pH 值至 10~12，后加热升温至 85 $^{\circ}\text{C}$ ，持温反应 90 分钟，以

32%盐酸溶液调整 pH 值至 7~7.5, 进行逆渗透脱盐浓缩过滤, 过滤完后再将滤液喷干, 喷干后可得结构如上式(I-1a)的黄色染料化合物 15kg 粉末, $abs./\lambda_{max}=370/420nm$, 10ppm。

实施例 2

式 (I-2a) 黄色染料化合物的制备

将 9.5kg 三聚氯氰(cyanuric chloride)化合物加入 30 公升的水和 9kg 冰块一起搅拌进行分散, 均匀分散后, 加入以 30 公升的水和 3 公升 45%液碱溶解 8.5kg 3-氨基苯磺酸(3-aminobenzenesulfonic acid), 进行一次缩合反应, 保持温度 5~10°C, pH=2~2.5。至反应完全后, 再加入粉末 9kg 2,4-二氨基苯磺酸(2,4-diaminobenzenesulfonic acid), 进行二次缩合反应, 保持温度为 20~40°C, pH=5~7 至反应完全。反应完的缩合物, 加入 3.6Kg 的亚硝酸钠及 20 公升 32%盐酸水溶液, 加冰降温到 5~15°C 进行重氮化反应, 至重氮化反应完全。将所得到的重氮盐溶液与以 30 公升的水和 2 公升 45%液碱溶解 11kg 1-乙基-3-磺酸甲基-4-甲基-6-羟基-吡啶酮(1-ethyl-3-sulphomethyl-4-methyl-6-hydroxy-pyridone-2)的水溶液进行偶合反应, 保持温度 5~15°C, pH=7~8, 至偶合反应完全。再将 45%氢氧化钠水溶液调整 pH 值至 10~12, 后加热升温至 85°C, 持温反应 90 分钟, 以 32%盐酸溶液调整 pH 值至 7~7.5, 进行逆渗透脱盐浓缩过滤, 过滤完后再将滤液喷干, 喷干后可得结构如上式 (I-2a) 的黄色染料化合物 15kg 粉末, $abs./\lambda_{max}=371/422nm$, 10ppm。

实施例 3

黄色墨水组成物的制备

将实施例 1 制备的式 (I-1a) 黄色染料化合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

实施例 4

黄色墨水组成物的制备

将式(I-2a)黄色染料化合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

实施例 5

将式 (I-1a) 黄色染料化合物与式 (I-2a) 黄色染料化合物以 1:1 混合的黄色染料混合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

公知黄色墨水组成物的制备:

比较例 1

取 C.I. Direct Yellow 132 染料化合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

比较例 2

取 C.I. Acid Yellow 23 染料化合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

比较例 3

取 C.I. Direct Yellow 86 染料化合物 2g, 加去离子水 69.7g, 依续加入 diethylene glycol 10g, diethylene glycol mono-butyl ether 10g, 甘油 7g, 界面活性剂 1g 与杀菌剂 0.3g, 混合均匀后, 调整 pH 值至 7~7.5, 过滤后成为黄色墨水组成物。

如前述的界面活剂为 Air Products & Chemicals, Inc. 所贩卖的产品 S-465; 杀菌剂为 Bayer 公司所贩卖的 PROXEL-XL2。

墨水组成物的物性测试:

一、色相测试:

将上述墨水配方打印至纸张, 再将打印后的纸张, 以AATCC Test Method 173-1989测试方法(American Association of Textile Chemists and Colorists为美国纺织化学及色彩学会;简称AATCC), 及使用CIE L*a*b*测色公式, CIE表色系统(Commission International del' Eclairage国际照明委员会;简称CIE), 利用增益信息公司所提供的ICS GAIN分光仪, 用D65标准光源, 测定其反射率, 并以比较例1为标准样, 分别测量DL、Da、Db、Dc、Dh等。

当Dh为正值时, 表该物质偏绿光, 正值愈大绿光愈强;Dh为负值时, 表该物质偏红光, 正值愈大红光愈强;DL为正值时, 表该物质为明亮的, 正值愈大明亮度愈高;DL为负值时, 表该物质为暗浊的, 负值愈大愈暗浊;Dc值愈大, 彩度愈高。

CIE L*a*b*的测试结果如下表:

表1, 测色公式: CIE L*a*b*, Dye: 2%

墨水配方	DL	Da	Db	Dc	Dh
比较例 1	standard	standard	standard	standard	standard
比较例 2	-1.41D	5.4	14.8	15.0	-3.5R
比较例 3	-2.82D	7.4	9.2	9.4	-6.0R
实施例 3	0.68C	-3.0	15.8	15.9	1.5G
实施例 4	0.73C	-3.2	16.3	16.4	1.7G
实施例 5	0.71C	-3.1	16.2	16.3	1.6G

注1:standard表L*(85.5);a*(-4.3);b*(56.0);c*(56.2);h(94.4)

注2:数据中的D表Dark; C表Clear; R表Red; G表Green

一般以 L*a*b*值表示色彩的三维空间

L*: Lightness 明亮度(+L*方向较亮, -L*方向较暗)

a*: 绿色/红色坐标轴, +a*方向偏红色, -a*方向偏绿色。

b*: 蓝色/黄色坐标轴, +b*方向偏黄色, -b*方向偏蓝色。

DL: 明亮度差异值(difference Lightness)

Da: 比较样的 a*值-标准样(standard)的 a*值

Db: 比较样的 b*值-标准样(standard)的 b*值

c: 彩度(chroma)

h: 色相(hue)

Dc: 彩度差异值(difference chroma)

Dh: 色相差异值(difference hue)

综合上述及上表得知, 本发明Da为负值且Db为正值, 所以可获得黄色偏绿光(greenish yellow)的喷墨墨水, 而DL和Dh均为正值时, 表示本发明不仅只是黄色偏绿光且为彩度明亮的喷墨墨水, 因此配色的色域最广, 应用范围最大, 所以本发明的墨水组成物可以获得黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广的黄色喷墨墨水。

二、室温溶解度测试:

1.称取干燥后X g的定量染料(X表各种染料所需要溶解的浓度g/L), 例如测试 100 g/L 溶解度, 则称取染料 100g, 加入1公升蒸馏水于烧杯内, 以玻棒搅拌均匀。

2.在磁石搅拌机上均匀搅拌, 于室温下操作, 搅拌15min。

3.将TOYO No.1滤纸及磁漏斗预湿后, 抽气滤干, 迅速倒入染料测试液, 抽气滤干。

4.取出滤纸自然风干, 判定结果。

溶解度测试结果如下表:

表2, 室温溶解度:

墨水组成物中染料	溶解度
比较例 1	120 g/L
比较例 2	200 g/L
比较例 3	150 g/L
实施例 3	140g/L
实施例 4	140g/L
实施例 5	300 g/L

由上表得知, 本发明实施例 5 墨水组成物中染料是由式 (I-1a) 黄色染料化合物与式 (I-2a) 黄色染料化合物所混合, 所得到的溶解度最大。

小结:

测试结果	比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 5
色域广	○	△	▼	◎
溶解度	▼	△	▼	◎

注: ◎很好; ○好; △尚可; ▼差

由上表可以看出, 本发明墨水实施例的墨水组成物同时具有黄色偏绿光(greenish yellow)、色域广、及溶解度好的特性。

综上所述, 本发明无论就目的、手法及功效, 或就其技术层面与研发设计上, 均显示其迥异于公知技术的特征。应注意的是, 上述诸多实施例仅是为了便于说明故举例阐述的, 而本发明所主张的权利范围自应以申请专利范围所述为准, 而非仅限于上述实施例。