

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 311/78 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410062052.8

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100460403C

[22] 申请日 2004.6.25

[21] 申请号 200410062052.8

[30] 优先权

[32] 2003.6.26 [33] US [31] 10/607373

[73] 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·H·班宁 吴 波

J·M·杜夫 W·G·韦勒

J·W·小托马斯

R·R·布里奇曼

[56] 参考文献

US5410053 A 1995.4.25

EP0573762A2 1993.12.15

US5084099 A 1992.1.28

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 孟凡宏

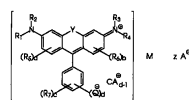
权利要求书 22 页 说明书 125 页

[54] 发明名称

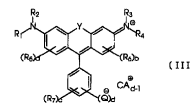
着色剂化合物

[57] 摘要

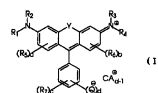
一种以下通式(I)的化合物其中, M 是(1)带有正电荷 + y 的金属离子, 其中 y 是至少为 2 的整数, 所述金属离子可形成带有至少两个下面式(II)色原体部分的化合物, 或(2)可形成带有至少两个下面式(III)色原体部分的化合物的含金属部分, z 是整数, 代表与金属结合的式(IV)所示色原体部分的数目, 至少为 2, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、a、b、c、d、Y、Q⁻、A 和 CA 如此处所定义。



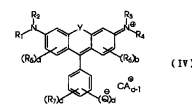
(I)



(II)

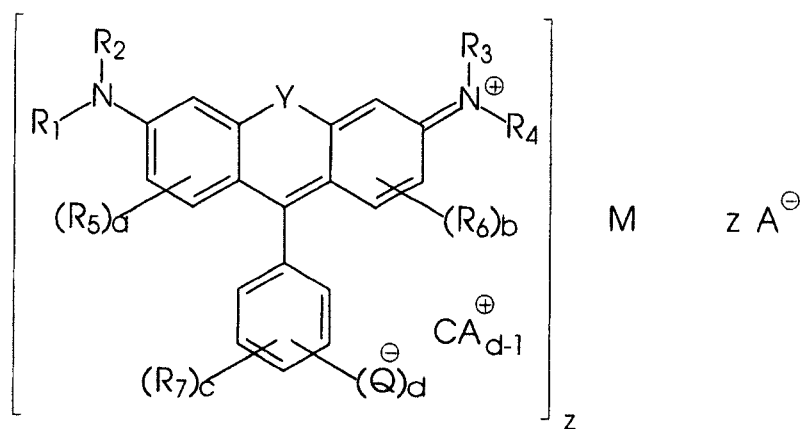


(III)

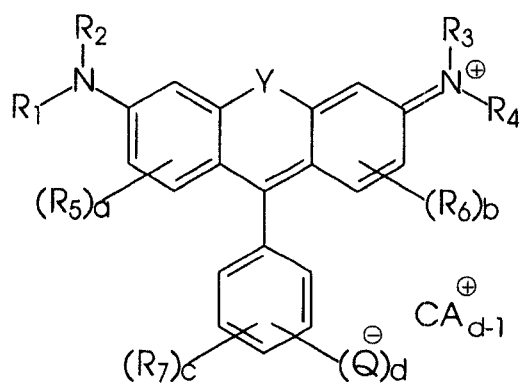


(IV)

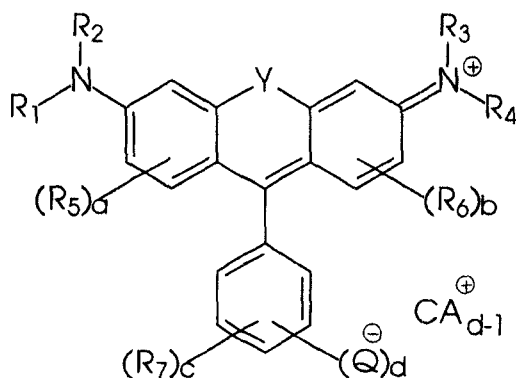
1. 一种具有以下通式的化合物



其中 M 是 (1) 带有正电荷 +y 的金属离子，其中 y 是 2-4 的整数，所述金属离子能形成带有至少两个下面色原体部分的化合物，

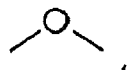


z 是整数，代表与金属结合的下式色原体部分的数目，至少为 2，



R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的是 (i) 氢原子, (ii) 烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, (iii) 芳基, 其中具有不超过 26 个碳原子, (iv) 芳烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, 或 (v) 烷基芳基, 其中具有不超过 55 个碳原子, a 和 b 各自独立的是 0, c 是 0,

—Y— 是

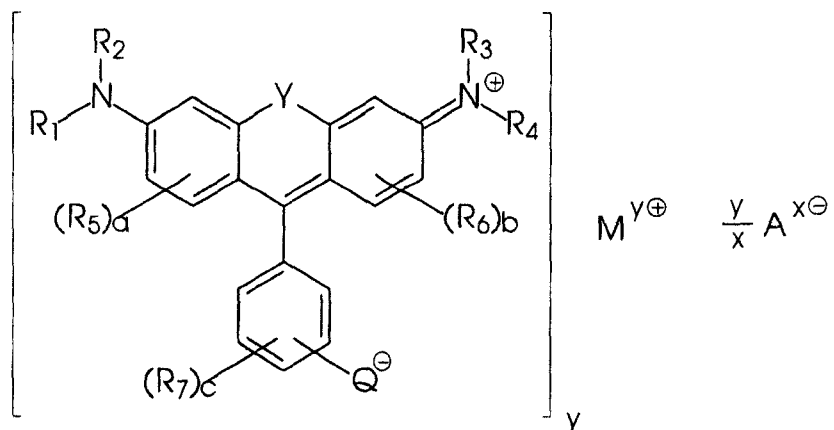


$Q^\ominus$ 是 COO^- 基, d 是整数 1, A 是阴离子, CA 是氢原子。

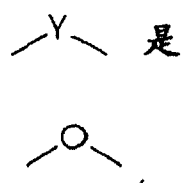
2. 权利要求 1 的化合物, 其中 M 是选自金属锌、钙、铋、锡、铁、铜、铝、镍、钛、铬或其混合物的金属离子。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 M 是锌金属离子。

4. 一种具有以下通式的化合物

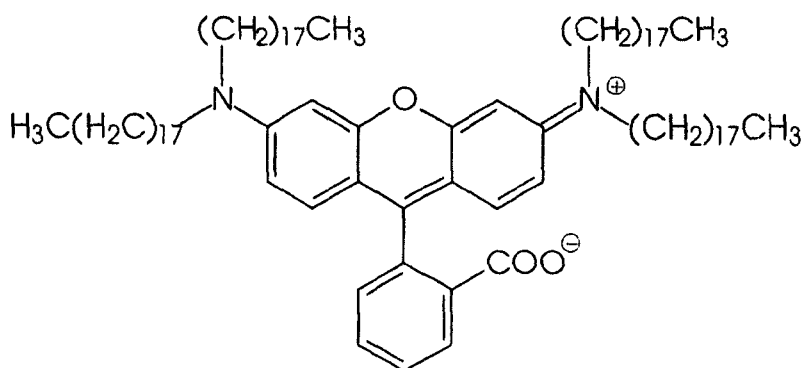


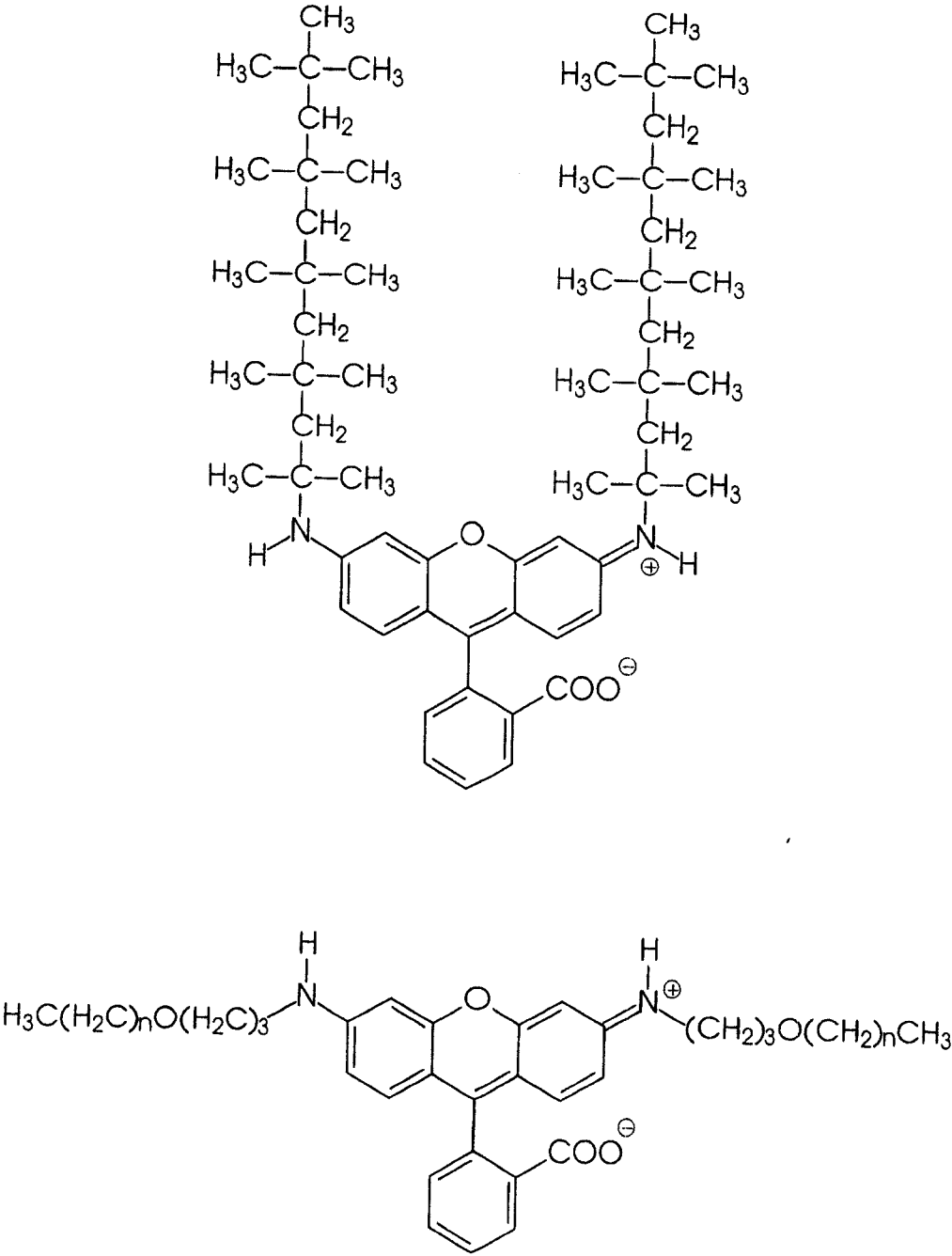
其中 M 是金属阳离子, y 是整数, 代表金属阳离子的电荷, 为 2 - 4, A 是阴离子, x 是整数, 代表阴离子的电荷, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的是 (i) 氢原子, (ii) 烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, (iii) 芳基, 其中具有不超过 26 个碳原子, (iv) 芳烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, 或 (v) 烷基芳基, 其中具有不超过 55 个碳原子, a 和 b 各自独立的是 0, c 是 0,



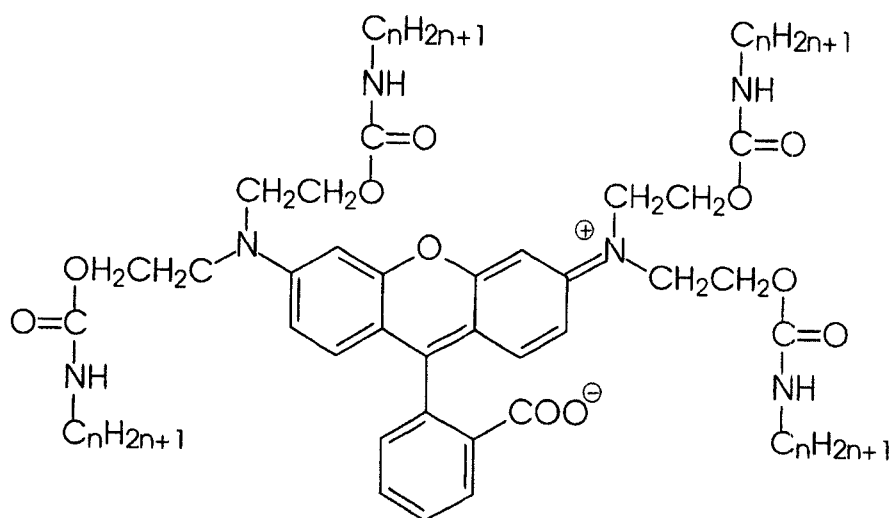
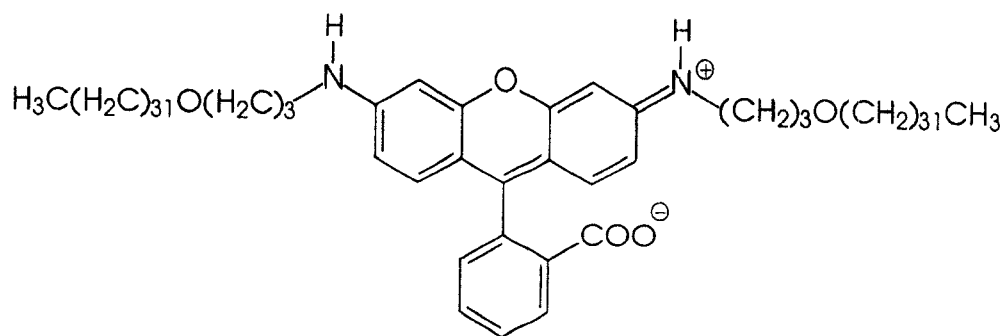
$Q^{\ominus}$ 是 COO^- 基。

5. 权利要求 1 的化合物, 其中, 色原体具有以下通式

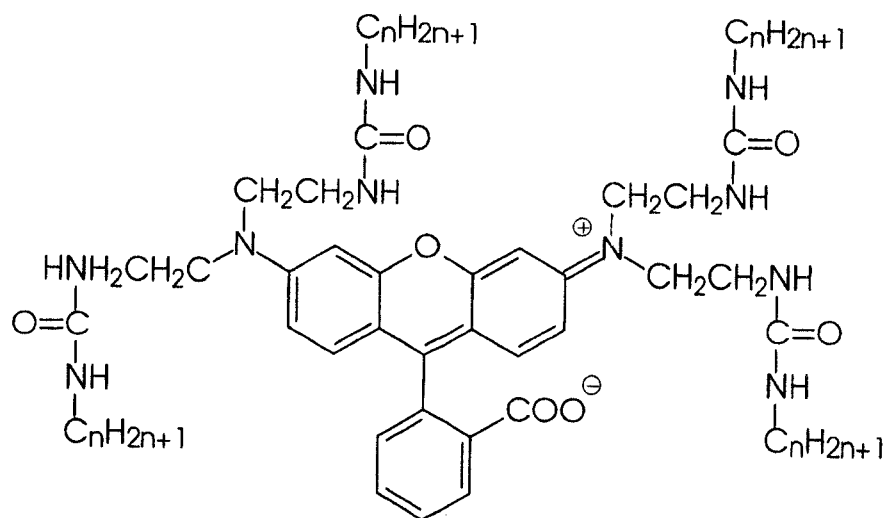




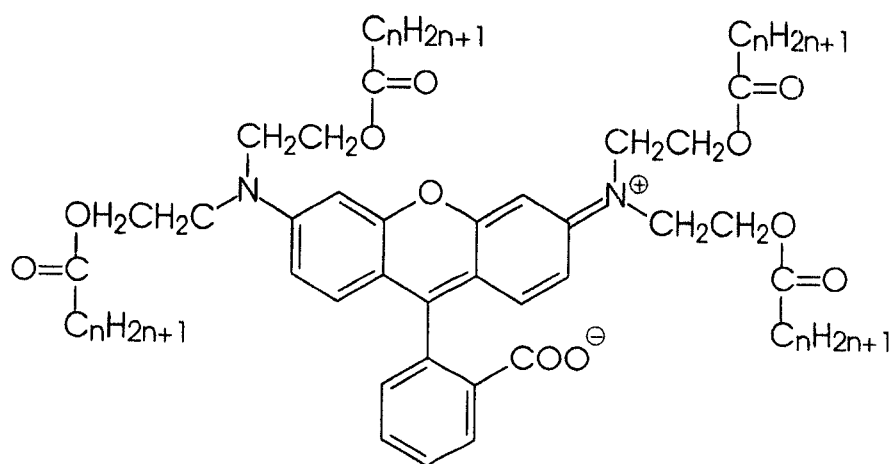
其中 n 为 11,



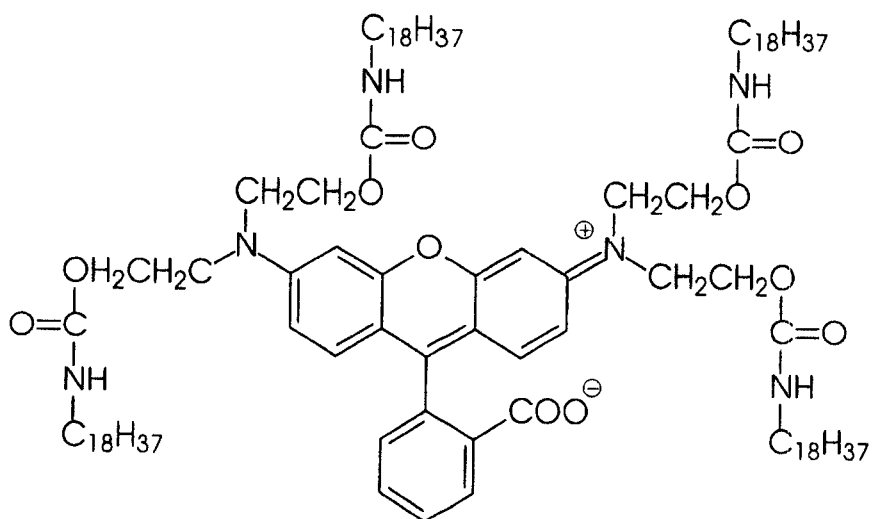
其中 n 为 12,

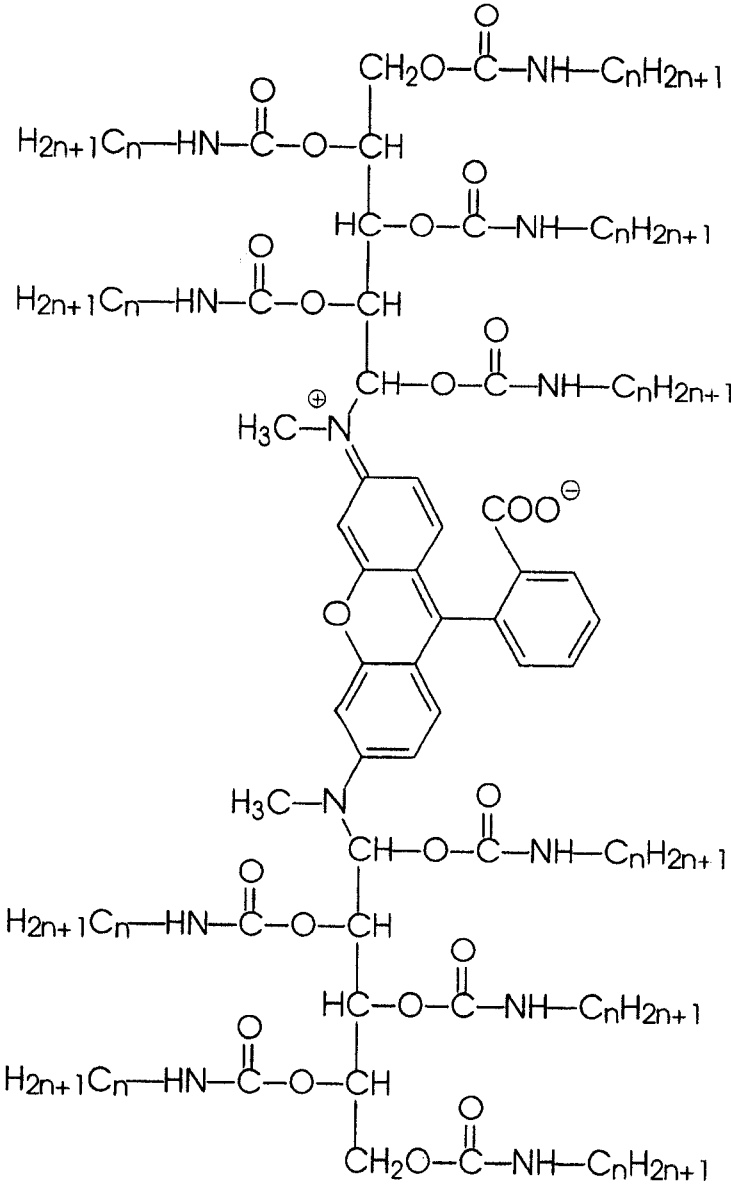


其中 n 为 12,

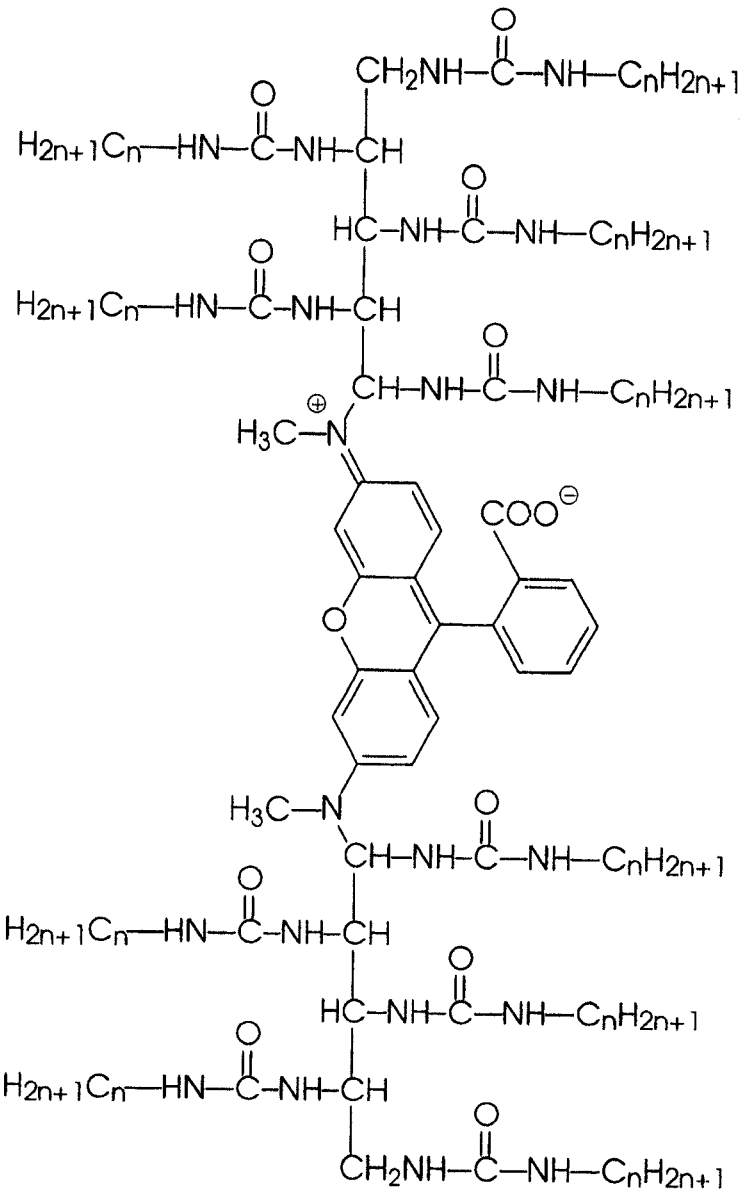


其中 n 为 12,

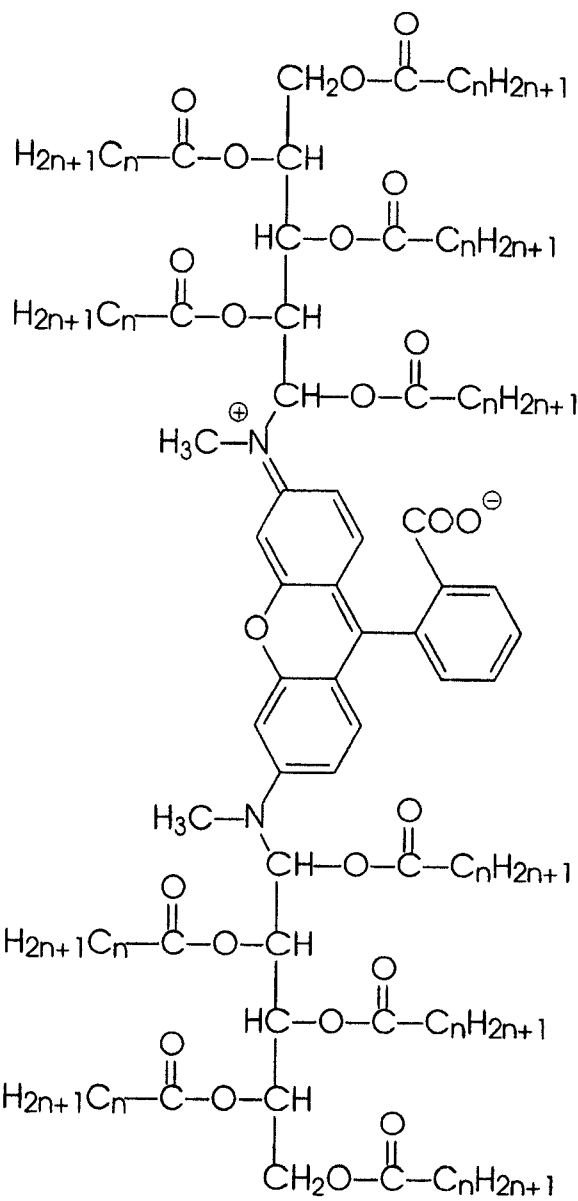




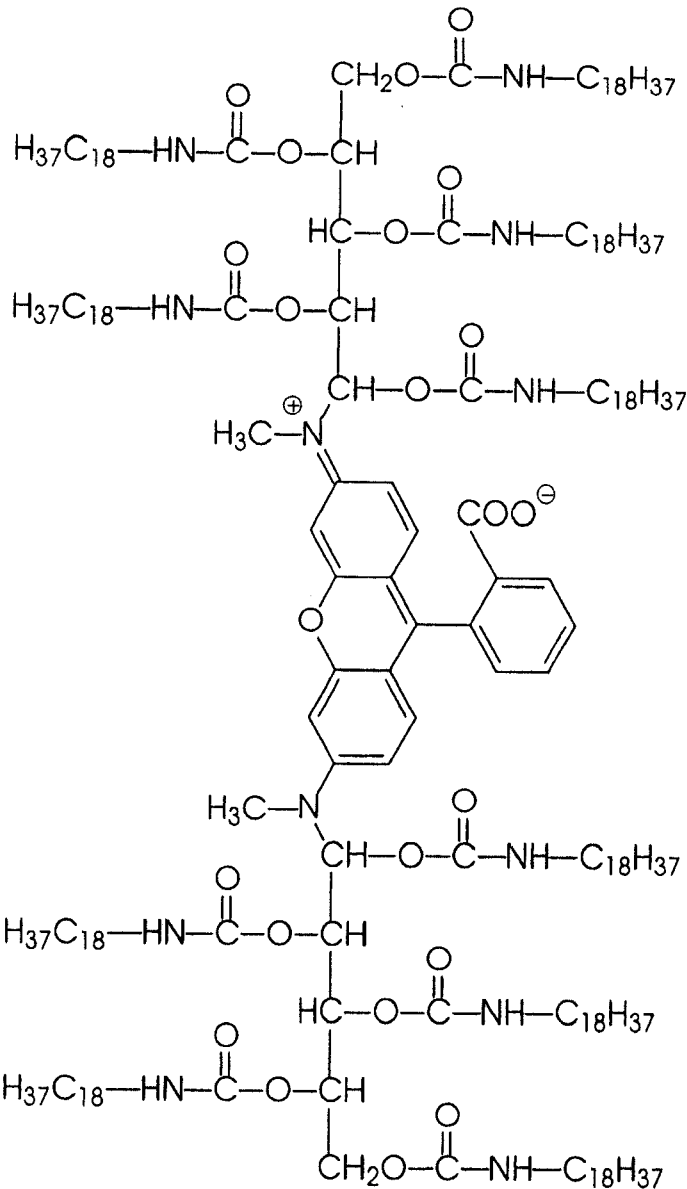
其中 n 为 12,

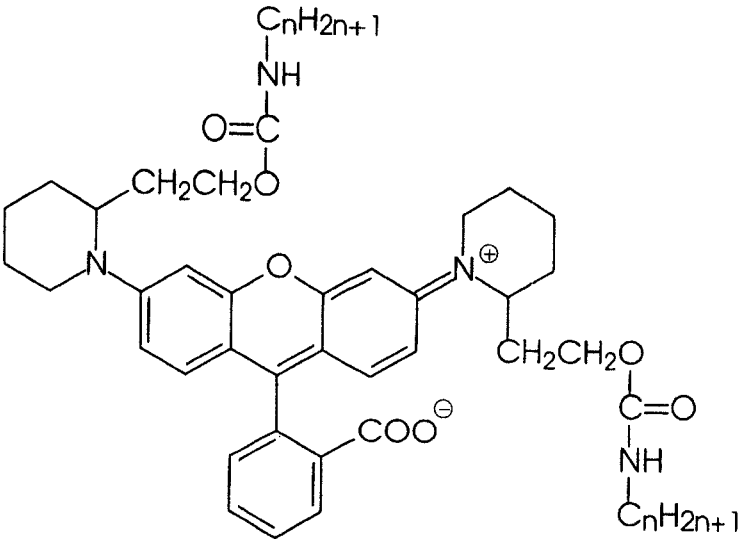


其中 n 为 12,

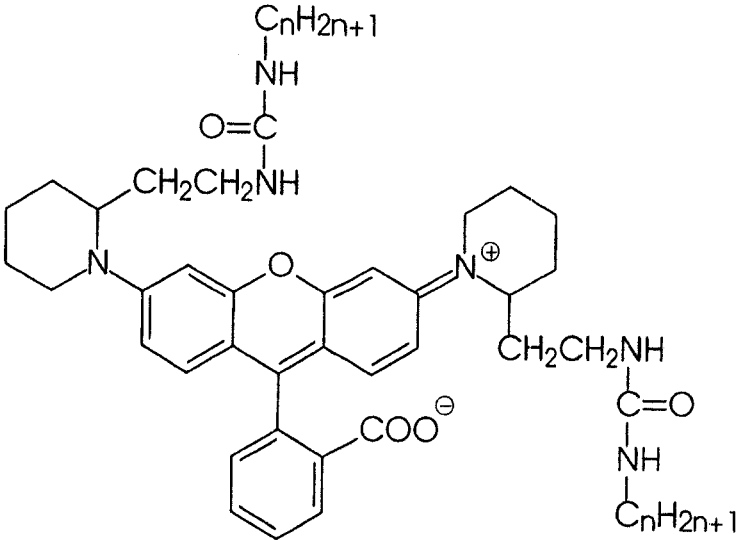


其中 n 为 12,

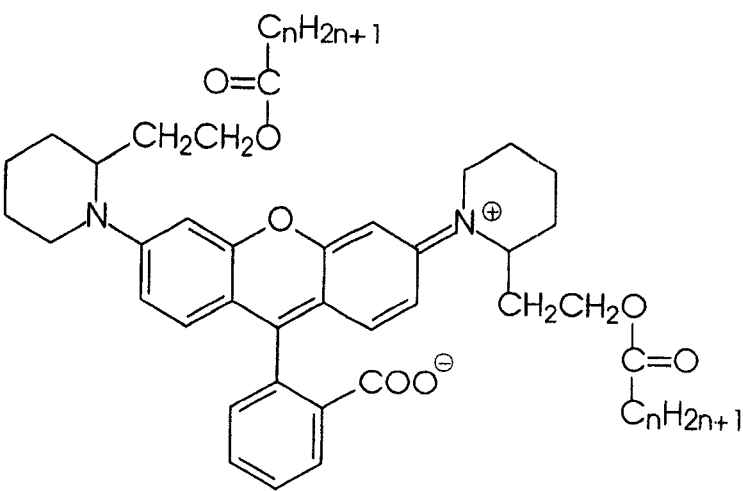




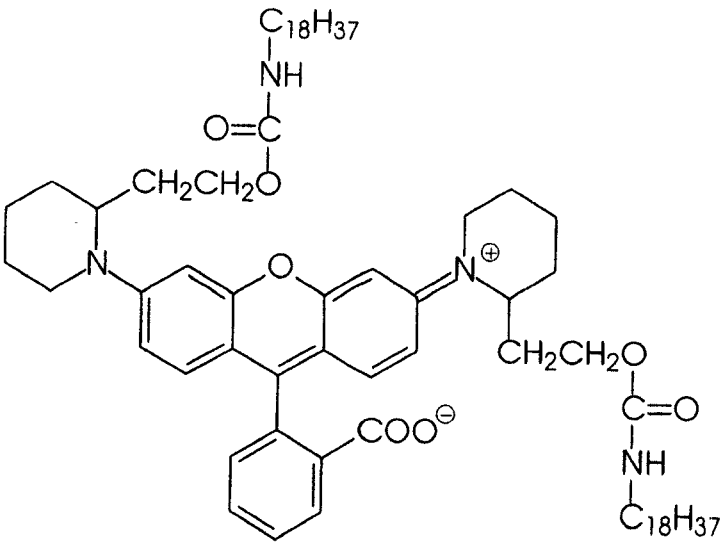
其中 n 为 12,

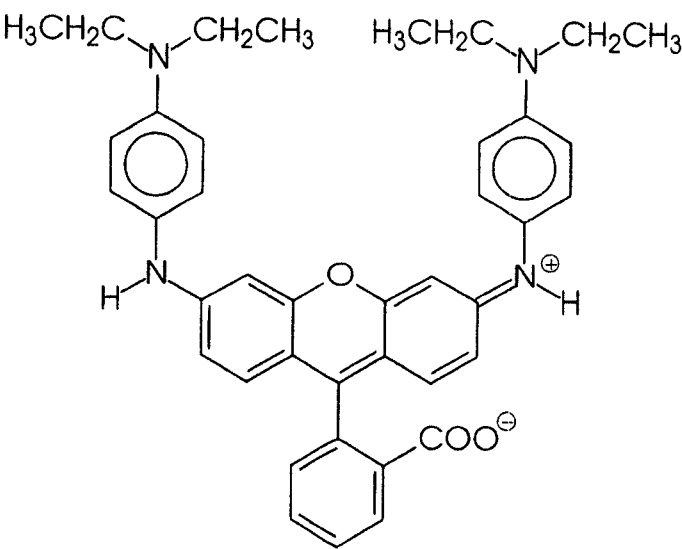
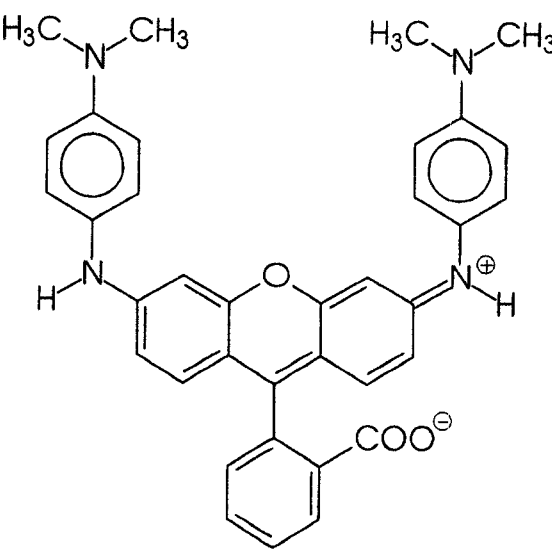


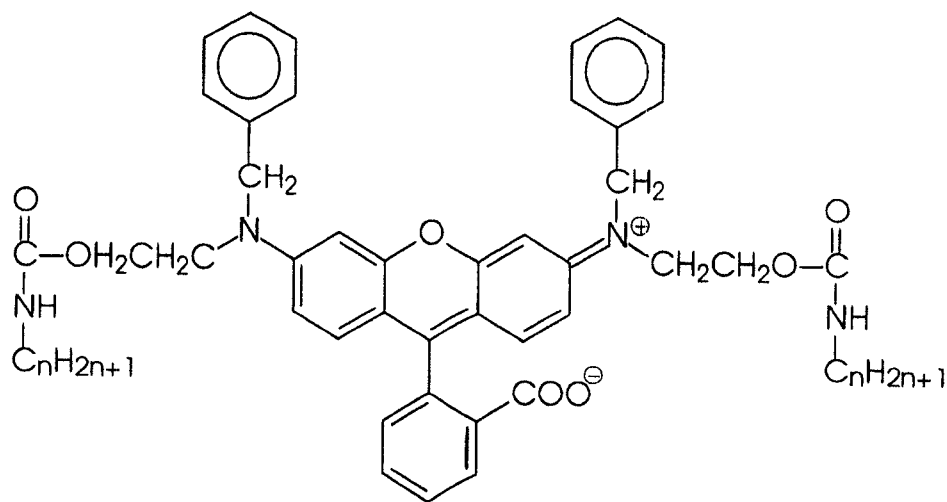
其中 n 为 12,



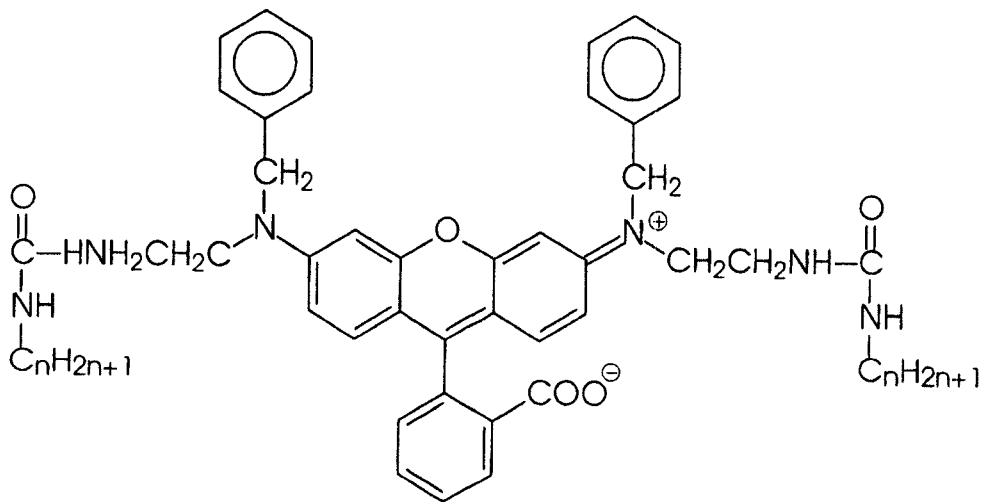
其中 n 为 12,



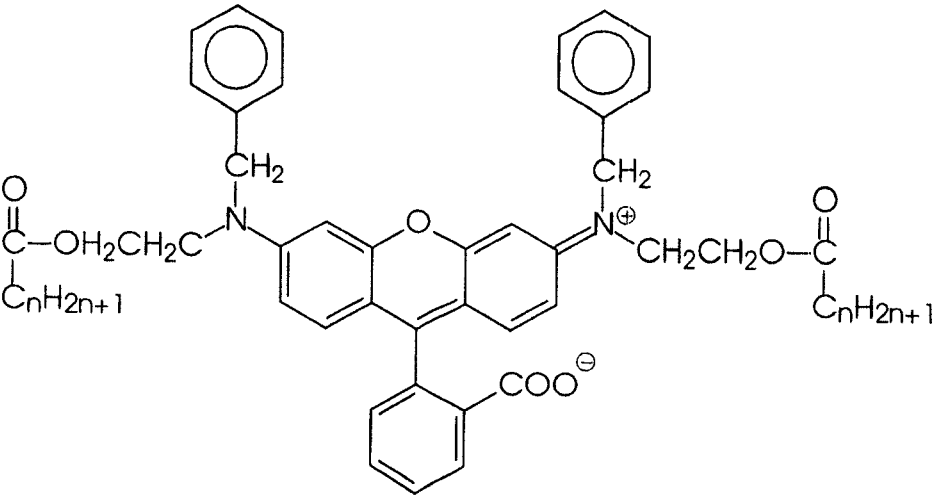




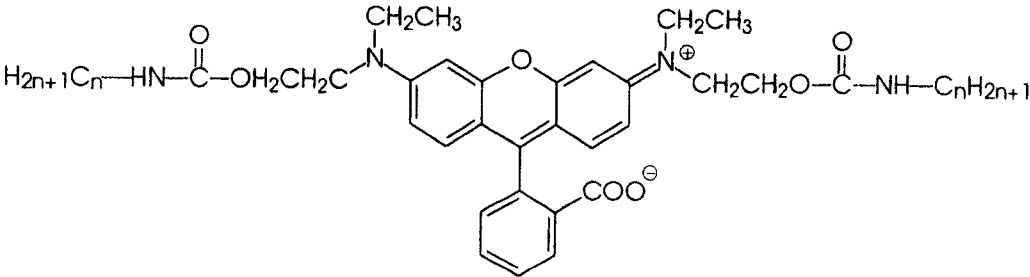
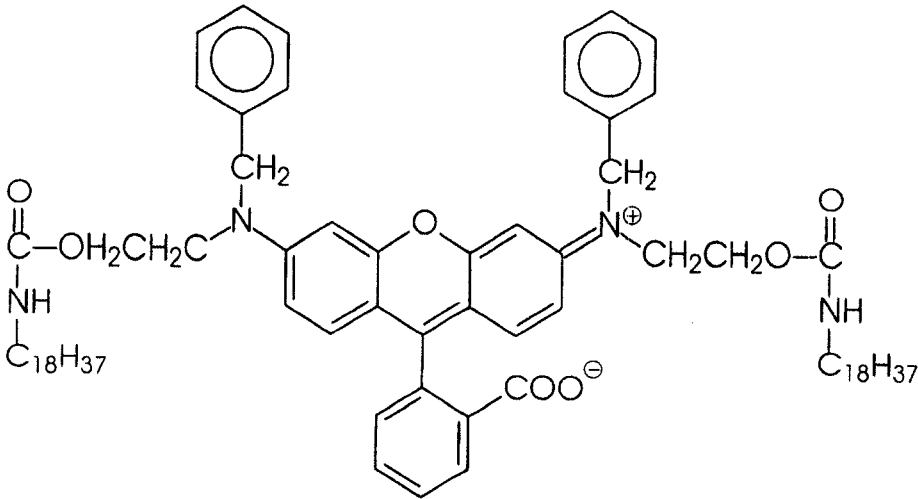
其中 n 为 12,



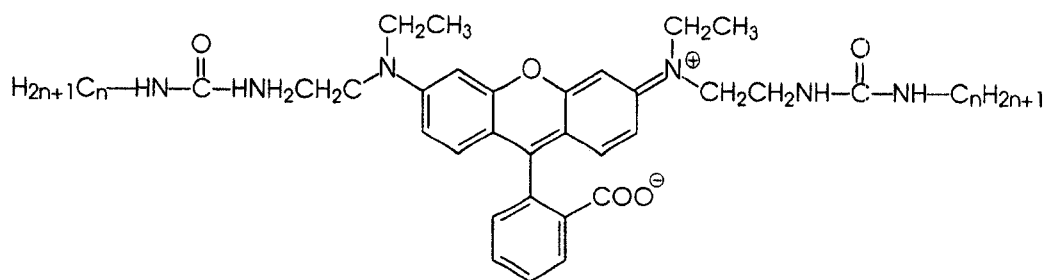
其中 n 为 12,



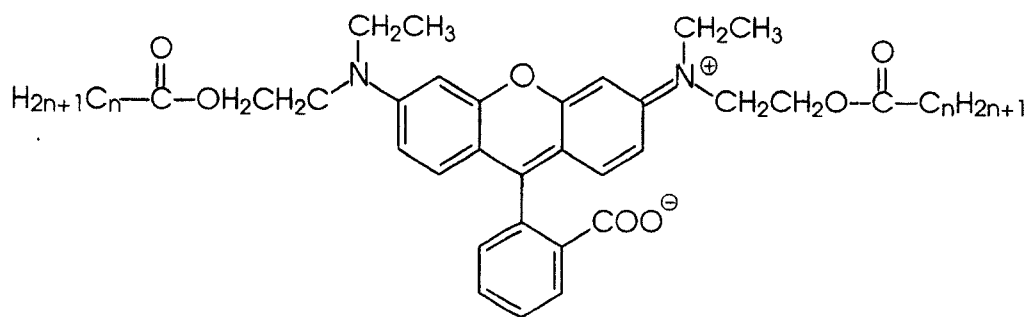
其中 n 为 12,



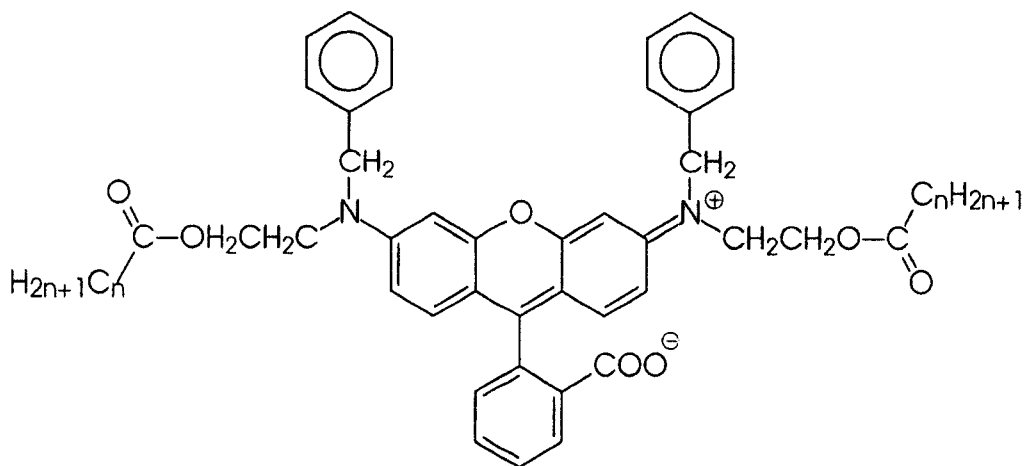
其中 n 为 12,



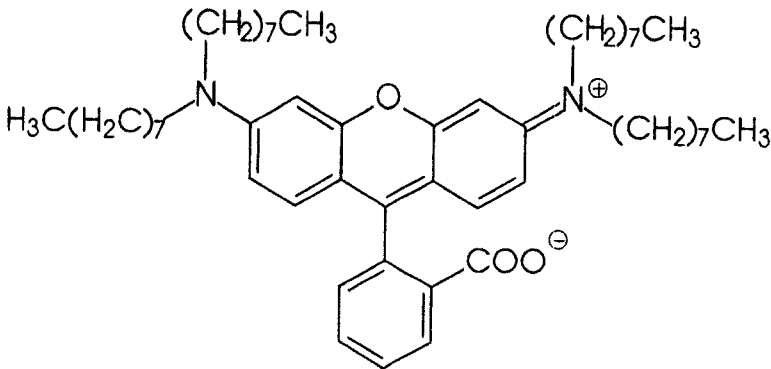
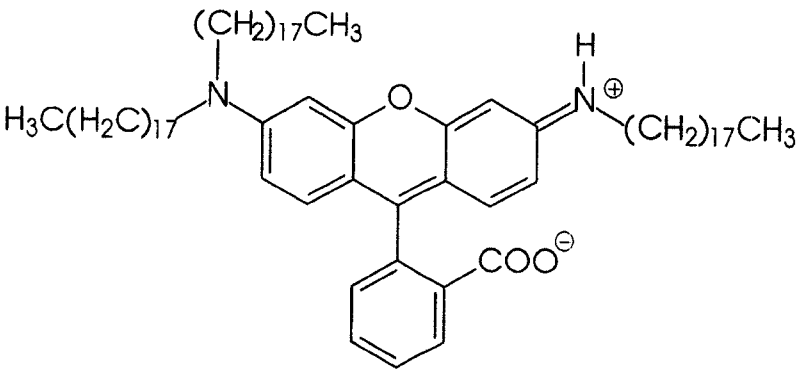
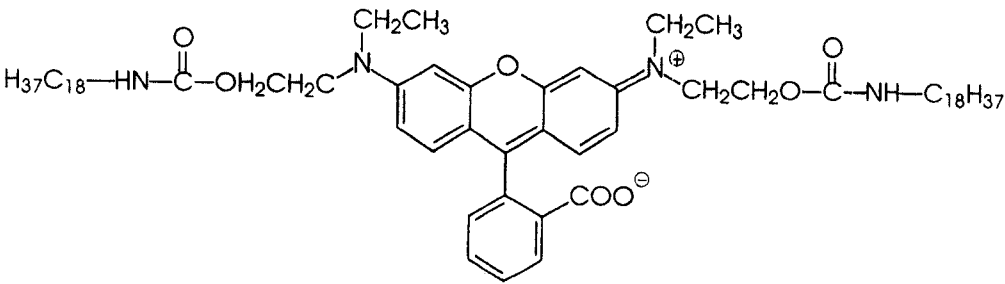
其中 n 为 12,

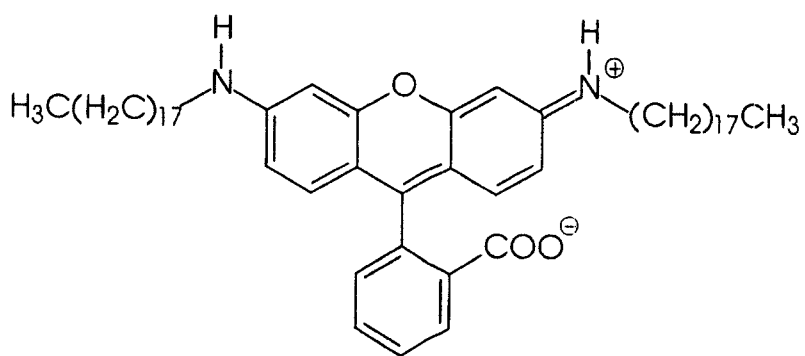


其中 n 为 12,

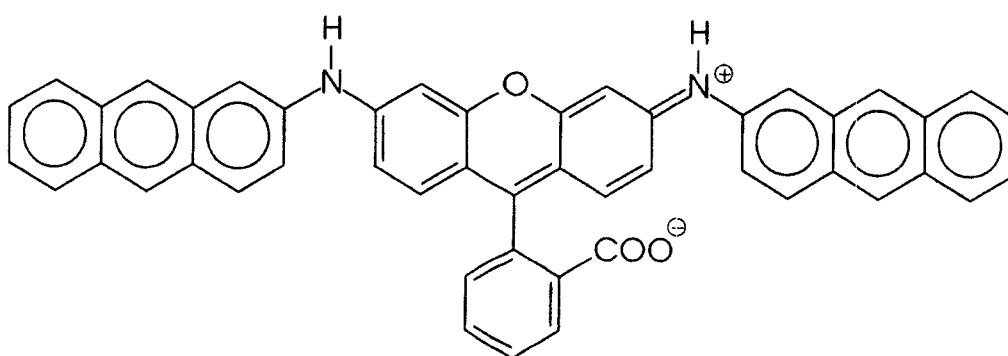


其中 n 的平均值为 50,

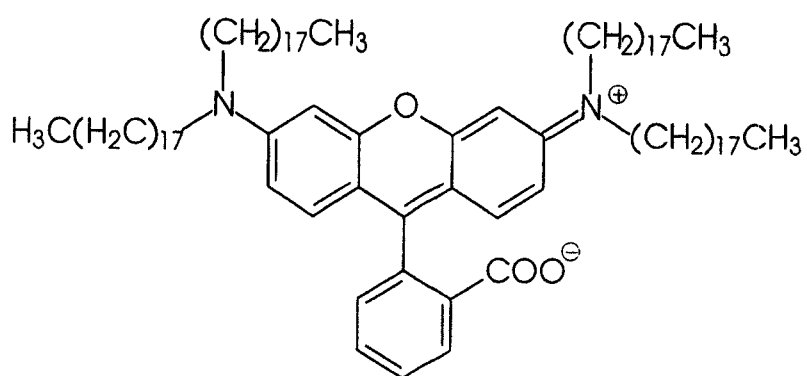




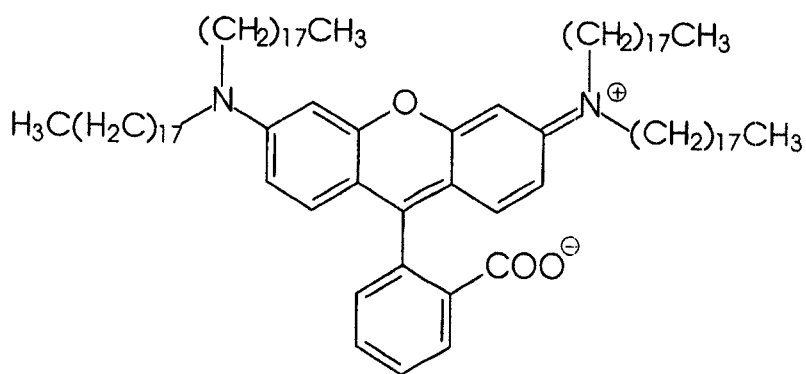
或



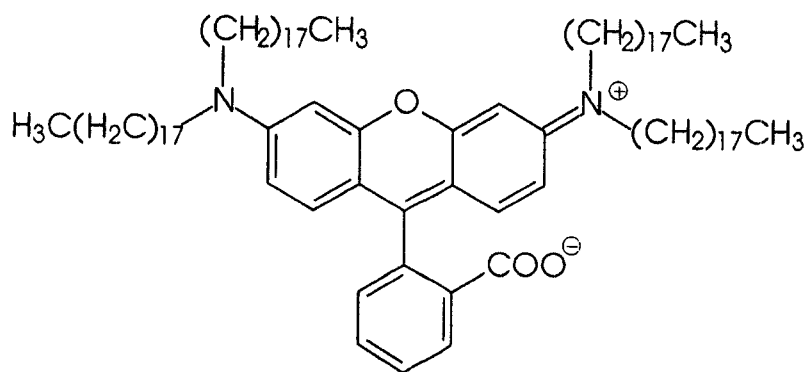
6. 权利要求 1 的化合物, 其中 (a) M 是锌阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



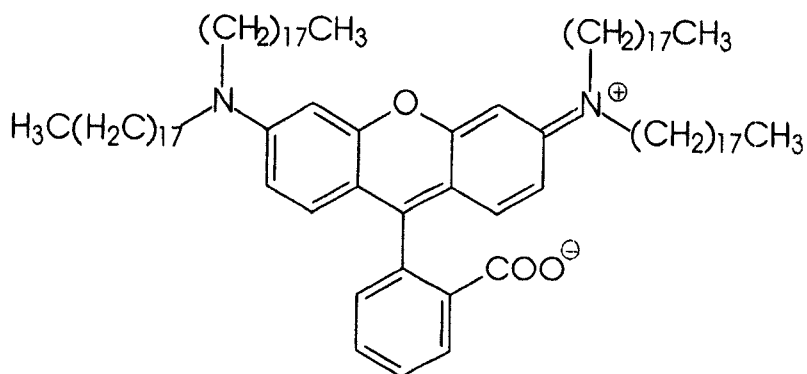
(b) M 是钙阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



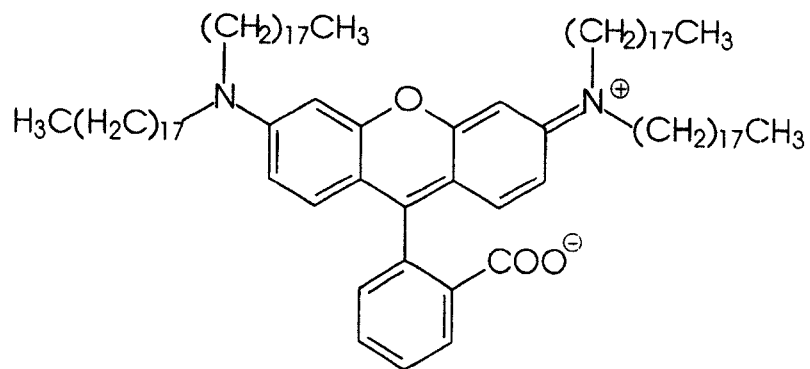
(c) M 是铋阳离子, y 是 3, 色原体具有下面通式



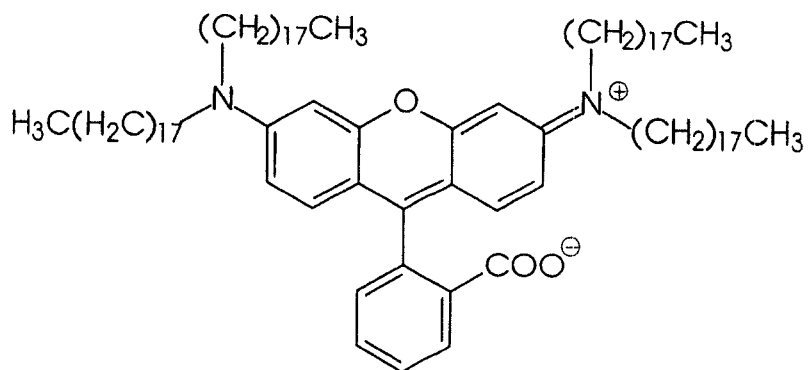
(d) M 是锡阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



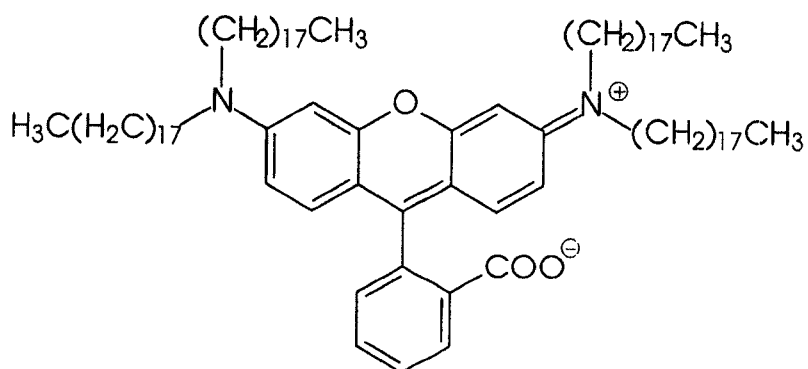
(e) M 是铁阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



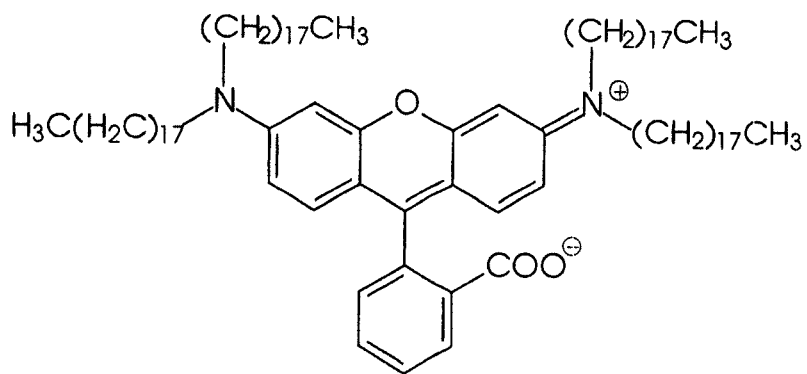
(f) M 是铜阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



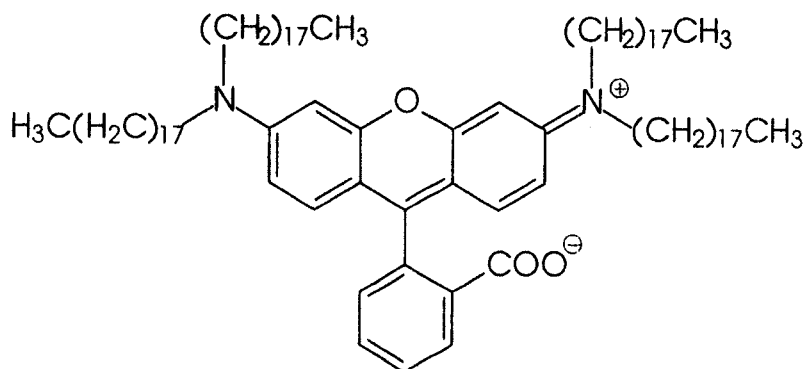
(g) M 是铝阳离子, y 是 3, 色原体具有下面通式



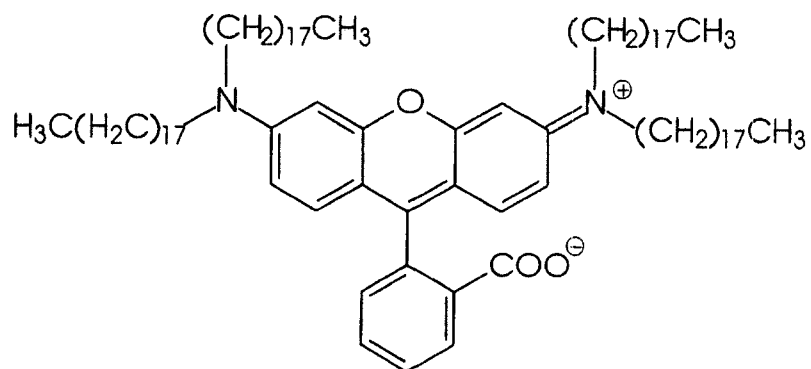
(h) M 是镍阳离子, y 是 2, 色原体具有下面通式



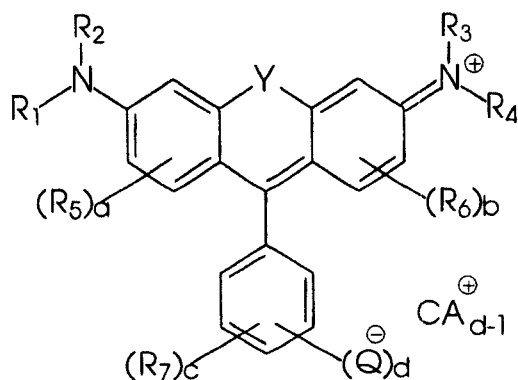
(i) M 是钛阳离子, y 是 4, 色原体具有下面通式



或 (j) M 是铬阳离子, y 是 3, 色原体具有下面通式

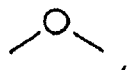


7. 一种制备包括 (a) 下式色原体和 (b) 金属盐反应产物的化合物的方法,

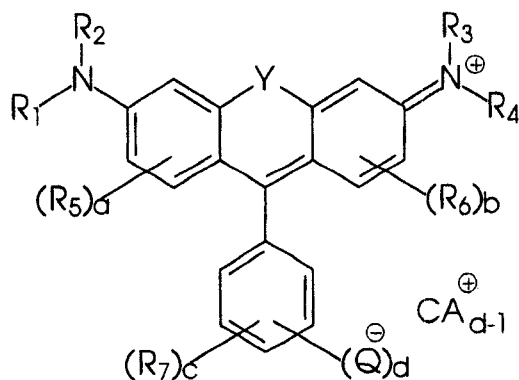


其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的是 (i) 氢原子, (ii) 烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, (iii) 芳基, 其中具有不超过 26 个碳原子, (iv) 芳烷基, 其中具有不超过 55 个碳原子, 或 (v) 烷基芳基, 其中具有不超过 55 个碳原子, a 和 b 各自独立的是 0, c 是 0,

—Y— 是



$Q^\ominus$ 是 COO^- 基, d 是整数 1, A 是阴离子, CA 是氢原子或, 金属盐的金属部分是 (1) 带有正电荷 $+y$ 的金属离子, 其中 y 是为 2-4 的整数, 所述金属离子能形成带有至少两个下面色原体部分的化合物,



着色剂化合物

技术领域

本发明涉及着色剂化合物。更具体而言，本发明涉及尤其适用于热熔或相变油墨的化合物。

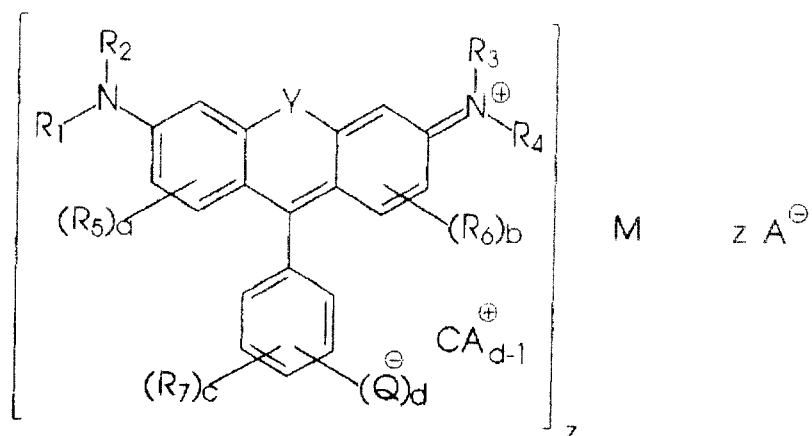
背景技术

尽管已知的组合物和工艺适合其预期目的，但需要新的品红着色剂组合物，特别是适用于相变油墨的品红着色剂组合物，具有理想的热稳定性的品红着色剂，当暴露于升高的温度时呈现最小非所需变色的品红着色剂，具有理想的亮度的品红着色剂，具有理想的色调的品红着色剂，具有理想的色度的品红着色剂，具有理想地高耐晒牢度特性的品红着色剂，具有理想地令人愉快的颜色的品红着色剂，在相变油墨载体组合物中具有理想的溶解度特性的品红着色剂，能使得相变油墨在超过 135 摄氏度的温度下喷射同时保持热稳定性的品红着色剂，能使相变油墨产生具有低堆积高度的图像的品红着色剂，能使相变油墨产生接近平版印刷薄图像质量的图像的品红着色剂，具有氧化稳定性的品红着色剂，不从相变油墨载体中沉淀的品红着色剂，当被包括在相变油墨中时不扩散到不同颜色的相邻印刷油墨的品红着色剂，不从介质如相变油墨载体浸析至胶带粘合剂，纸，或类似物的品红着色剂，当被引入相变油墨中时不导致相变喷墨印刷头堵塞的品红着色剂，能使相变油墨所产生的图像具有随着时间保持清晰的清晰边缘的品红着色剂，使相变油墨产生在温暖气候时保持其高图像质量的图像的品红着色剂，能使相变油墨产生具有理想地高光学密度的图像的品红着色剂，由于其在相变油墨载体中的良好溶解度而产生具有低堆积高度但不会损失理想地高光学密度的图像的品红着色剂，和能使油墨成本有效的品红着色剂。

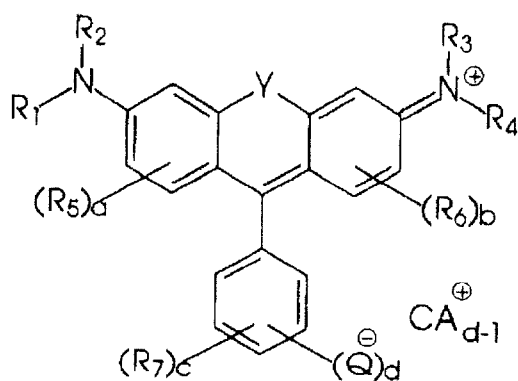
另外，品红着色剂需要是具有与色原体结合的金属化合物的化合物，其中，金属化合物着色剂的热稳定性超过了未结合金属的色原体的热稳定性。

发明内容

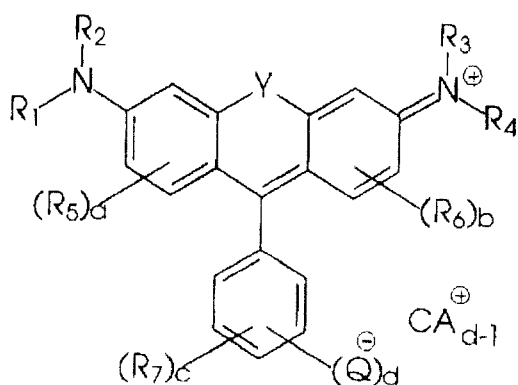
本发明涉及下式的化合物

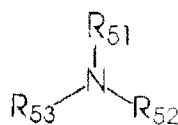


其中 M 是 (1) 带有正电荷 +y 的金属离子，其中 y 是至少为 2 的整数，
所述金属离子可形成带有至少两个下面色原体部分的化合物，



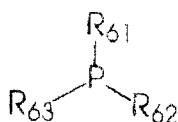
或 (2) 可形成带有至少两个下面色原体部分的化合物的含金属部分，





其中, R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 各自独立的是 (i) 氢原子, (ii) 卤原子如氟、氯、溴、碘等, (iii) 烷基 (包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的和未取代的烷基, 其中, 在烷基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, (iv) 芳基 (包括未取代的和取代的芳基, 其中在芳基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中至少有 6 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 26、22 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, (v) 芳烷基 (包括未取代的和取代的芳烷基, 其中芳烷基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在芳烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如苄基等, 或 (vi) 烷基芳基 (包括未取代的和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如甲基苯基等, 其中 R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 中的一个或多个可结合在一起形成环, 其中取代烷基、芳基、芳烷基和烷基芳基上的取代基可以是 (但不限制于) 羟基、卤原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫酸盐基、磷酸盐基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷鎓基、磷酸盐基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酰基、异氰酸基、硫氰酸基、异硫氰酸基、羧酸盐基、羧酸基、尿烷基、脲基, 它们的

混合物等，其中两个或多个取代基可结合在一起形成环，适合的胺配体的具体实例包括氨、三甲基胺、乙二胺、联吡啶等，下式的磷配体



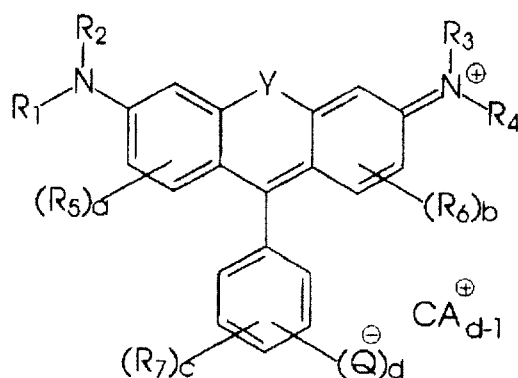
其中， R_{61} 、 R_{62} 和 R_{63} 各自独立的是 (i) 氢原子，(ii) 卤原子如氟、氯、溴、碘等，(iii) 烷基（包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的和未取代的烷基，其中，在烷基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子，在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子，但是碳原子的数目可以在该范围之外，(iv) 芳基（包括未取代的和取代的芳基，其中在芳基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中至少有 6 个碳原子，在多个实施方案中不超过 26、22 或 18 个碳原子，但是碳原子的数目可以在该范围之外，(v) 芳烷基（包括未取代的和取代的芳烷基，其中芳烷基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，其中在芳烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中有至少 7 个碳原子，在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子，但是碳原子的数目可以在该范围之外，例如苄基等，(vi) 烷基芳基（包括未取代的和取代的烷基芳基，其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，其中在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中有至少 7 个碳原子，在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子，但是碳原子的数目可以在该范围之外，例如甲苯基等，(vii) 烷氧基（包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的和未取代的烷氧基，其中，在烷氧基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子，在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子，但是碳原子的数目可以在该范围之外，(viii) 芳氧基（包括未取代的和取代的芳氧基，其中，在芳

氧基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 6 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 26、22 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, (ix) 芳基烷氧基 (包括未取代的和取代的芳基烷氧基, 其中芳基烷氧基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在芳基烷氧基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如苄氧基等, 或 (x) 烷基芳氧基 (包括未取代的和取代的烷基芳氧基, 其中烷基芳氧基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在烷基芳氧基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 20 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如甲苯氧基等, 其中 R_{61} 、 R_{62} 和 R_{63} 中的一个或多个可结合在一起形成环, 其中取代烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、芳烷基、芳基烷氧基、烷基芳基、和烷基芳氧基上的取代基可以是 (但不限制于) 羟基、卤原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫酸盐基、磺酸盐基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷鎓基、磷酸盐基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酰基、异氰酸基、硫氰酸基、异硫氰酸基、羧酸盐基、羧酸基、尿烷基、脲基, 它们的混合物等, 其中两个或多个取代基可结合在一起形成环, 适合的膦配体的具体实例包括膦、三氟膦、三氯膦、三甲基膦、三苯基膦、三乙氧基膦等, 水配体、氰基配体、异氰基配体、氢氧根阴离子、硝基配体、亚硝基配体、硫氰酸基配体、一氧化氮配体等, 包括单齿配体、二齿配体、三齿配体、四齿配体、五齿配体、六齿配体 (如四乙酸乙二胺)、在配位化合物中结合两个或多个金属原子的桥连配体、冠醚配体等; 许多种配体和金属配合物公开在例如 *Advanced inorganic Chemistry, Fourth Edition*, F. A. Cotton and G. Wilkinson, John Wiley & Sons (1980) 中;

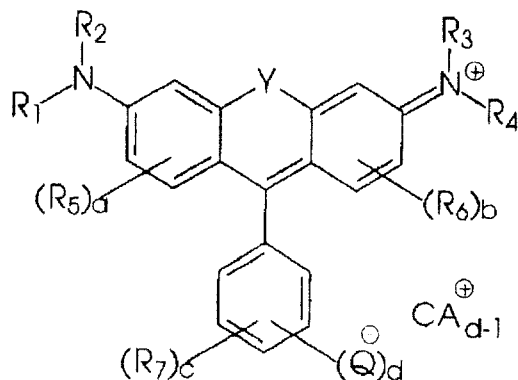
杂多酸, 又称多金属氧酸盐, 是含有无机金属-氧原子团

(cluster)的酸;上述物质描述在例如“Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines,” M. T. Pope 等人, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 30, 34 页 (1991) 中; 杂多酸的实例包括: 磷钨酸, 包括 (但不限于) 通式 $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ 的酸 (其中 x 是变量, 常见的值包括 (但不限于) 12、24 等), 硅钨酸, 包括 (但不限于) 通式 $H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ 的酸 (其中 x 是变量, 常见的值包括 (但不限于) 12、24、26 等), 磷钼酸, 包括 (但不限于) 通式 $12MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot xH_2O$ 的酸 (其中 x 是变量, 常见的值包括 (但不限于) 12、24、26 等) 等等, 都是市售的, 以及它们的混合物;

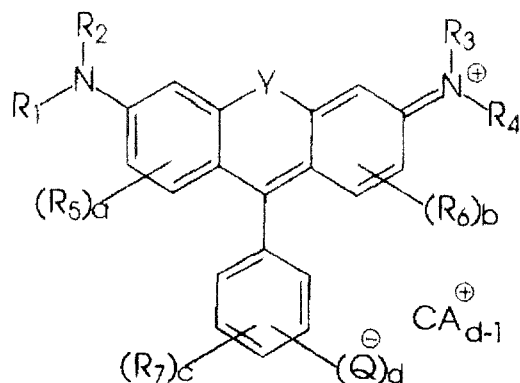
和任一其它的能够形成带有至少两个下式部分的化合物的含金属部分。



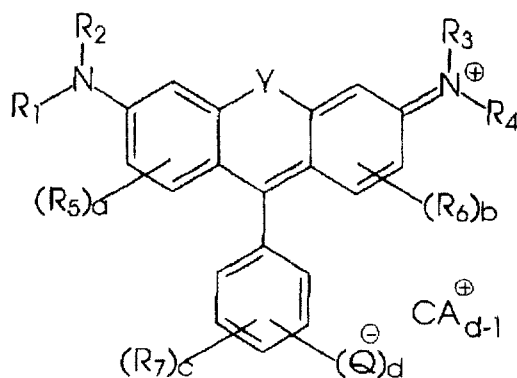
“能够形成带有至少两个下式所示色原体的化合物”



意思是指金属阳离子或含金属的部分能够与两个或多个下式的色原体部分反应形成化合物。



下式的色原体部分

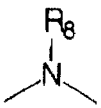
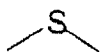
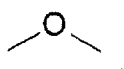
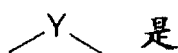


和金属阳离子或含金属部分间任一种结合形成化合物都是适合的，包括离子化合物、共价化合物、配位化合物等。

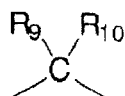
其中 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 分别相互独立地是 (i) 氢原子, (ii) 在一些实施方案中具有至少 1 个碳原子, 2 个碳原子, 6 个碳原子, 8 个碳原子或 18 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子, 30 个碳原子或 20 个碳原子的烷基基团 (包括直链, 支链, 饱和, 不饱和, 环状, 取代的, 和未取代的烷基基团, 和其中烷基基团中可或不可存在杂原子, 如氧, 氮, 硫, 硅, 磷等), 但碳原子的数目可在这些范围之外, (iii) 在一些实施方案中具有至少 6 个碳原子, 10 个碳原子或 14 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 26 个碳原子, 22 个碳原子或 18 个碳原子的芳基

基团(包括未取代的和取代的芳基基团,和其中在芳基基团中可有或可无杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷等),但碳原子的数目可在这些范围之外,(iv)在一些实施方案中具有至少7个碳原子,12个碳原子或18个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或20个碳原子的芳基烷基基团(包括未取代的和取代的芳基烷基基团,其中烷基部分芳基烷基基团可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于芳基烷基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如苄基等,或(v)在一些实施方案中具有至少7个碳原子,12个碳原子或18个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或20个碳原子的烷基芳基基团(包括未取代的和取代的烷基芳基基团,其中烷基芳基基团的烷基部分可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于烷基芳基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如甲苯基等,其中 R_1 和 R_2 可结合在一起形成环,其中 R_3 和 R_4 可结合在一起形成环,和其中 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 可分别连接到中心结构中的苯基环上, a 和 b 分别相互独立地是整数0,1,2,或3, c 是整数0,1,2,3,或4,每个 R_5 , R_6 和 R_7 相互独立地是(i)在一个实施方案中具有至少1个碳原子,和在一些实施方案中具有在超过50个碳原子,30个碳原子或18个碳原子的烷基基团(包括直链,支链,饱和,不饱和,环状,取代的,和未取代的烷基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷等原子可或可不存在于烷基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(ii)在一个实施方案中具有至少6个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或18个碳原子的芳基基团(包括未取代的和取代的芳基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷等原子可或可不存在于芳基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(iii)在一个实施方案中具有至少7个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或18个碳原子的芳基烷基基团(包括未取代的和取代的芳基烷基基团,其中芳基烷基基团的烷基部分可以是直链,支链饱和和不饱和的,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于芳基烷基基团的烷基和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这

些范围之外,如苄基或类似物,(iv)在一个实施方案中具有至少 7 个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子,30 个碳原子或 18 个碳原子的烷基芳基基团(包括未取代的和取代的烷基芳基基团,其中烷基芳基基团的烷基部分可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于烷基芳基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如甲苯基或类似物,(v)卤素原子,如氟,氯,溴,碘,或类似物,(vi)酯基团,(vii)酰胺基团,(viii)砜基团,(ix)胺基团或铵基团,(x)腈基团,(xi)硝基基团,(xii)羟基基团,(xiii)氰基基团,(xiv)吡啶或吡啶鎓基团,(xv)醚基团,(xvi)醛基团,(xvii)酮基团,(xviii)羰基基团,(xix)硫代羰基基团,(xx)硫酸盐基团,(xxi)亚硝基基团,(xxvii)酰基基团,(xxviii)酸酐基团,(xxix)叠氮化物基团,(xxx)偶氮基团,(xxxii)氰酸根合基团,(xxxiii)异氰酸根合基团,(xxxiv)硫氰酸根合基团,(xxxv)氨基甲酸乙酯基团,或(xxxvi)脲基团,其中 R_5 , R_6 , 和 R_7 可分别连接到中心结构中的苯基环上,

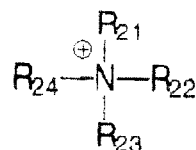


或



R_8 , R_9 , 和 R_{10} 分别相互独立地是 (i) 氢原子, (ii) 在一些实施方案中具有至少 1 个碳原子, 2 个碳原子, 6 个碳原子, 8 个碳原子或 18 个碳原

子,和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子,30 个碳原子或 20 个碳原子的烷基基团(包括直链,支链,饱和,不饱和,环状,取代的,和未取代的烷基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于烷基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(iii)在一些实施方案中具有至少 6 个碳原子,10 个碳原子或 14 个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过 26 个碳原子,22 个碳原子或 18 个碳原子的芳基基团(包括未取代的和取代的芳基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于芳基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(iv)在一些实施方案中具有至少 7 个碳原子,12 个碳原子或 18 个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子,30 个碳原子或 20 个碳原子的芳基烷基基团(包括未取代的和取代的芳基烷基基团,其中芳基烷基基团的烷基部分可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不可或可不存在于芳基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如苄基或类似物,或(v)在一些实施方案中具有至少 7 个碳原子,12 个碳原子或 18 个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子,30 个碳原子或 20 个碳原子的烷基芳基基团(包括未取代的和取代的烷基芳基基团,其中烷基芳基基团的烷基部分可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于烷基芳基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如甲苯基或类似物,前提是在一些实施方案中 $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ 中的碳原子的数目是至少 16,18,20,22,24,26,28,30,32,34,36,38,40,42,44,46,48,50,52,54,56,58,60,62,64,66,68,70 或 72,每个 Q 相互独立地是 COOH 基团或 SO₃H 基团,每个 Q 相互独立地是 COO⁻基团或 SO₃⁻基团,d 是整数 1,2,3,4,或 5,A 是阴离子,其中合适的阴离子的例子包括(但不限于)Cl⁻,Br⁻,I⁻,HSO₄⁻,HSO₃⁻,SO₄²⁻,SO₃²⁻,CH₃SO₃⁻,CH₃C₆H₄SO₃⁻,NO₃⁻,HCOO⁻,CH₃COO⁻,H₂PO₄⁻,HPO₄²⁻,SCN⁻,BF₄⁻,ClO₄⁻,SSO₃⁻,PF₆⁻,SbCl₆⁻,或类似物,作为其混合物,和 CA 是氢原子或与除一个之外的所有 Q⁻基团结合的阳离子,其中合适的阳离子的例子包括(但不限于)碱金属阳离子,如 Li⁺,Na⁺,K⁺,Rb⁺,和 Cs⁺,非聚合物或单体铵和季胺阳离子,包括具有以下通式的那些

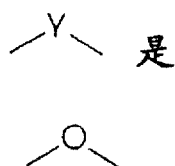


其中每个 R_{21} , R_{22} , R_{23} , 和 R_{24} 相互独立地是 (i) 氢原子, (ii) 在一些实施方案中具有至少 1 个碳原子, 2 个碳原子, 6 个碳原子, 8 个碳原子或 18 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子, 30 个碳原子或 20 个碳原子的烷基基团 (包括直链, 支链, 饱和, 不饱和, 环状, 取代的, 和未取代的烷基基团, 和其中杂原子, 如氧, 氮, 硫, 硅, 磷, 和类似原子可或可不存在于烷基基团中), 但碳原子的数目可在这些范围之外, (iii) 在一些实施方案中具有至少 6 个碳原子, 10 个碳原子或 14 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 26 个碳原子, 22 个碳原子或 18 个碳原子的芳基基团 (包括未取代的和取代的芳基基团, 和其中杂原子, 如氧, 氮, 硫, 硅, 磷, 和类似原子可或可不存在于芳基基团中), 但碳原子的数目可在这些范围之外, (iv) 在一些实施方案中具有至少 7 个碳原子, 12 个碳原子或 18 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子, 30 个碳原子或 20 个碳原子的芳基烷基基团 (包括未取代的和取代的芳基烷基基团, 其中芳基烷基基团的烷基部分可以是直链, 支链, 饱和, 不饱和, 和/或环状的, 和其中杂原子, 如氧, 氮, 硫, 硅, 磷, 和类似原子可或可不存在于芳基烷基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中), 但碳原子的数目可在这些范围之外, 如苄基或类似物, 或 (v) 在一些实施方案中具有至少 7 个碳原子, 12 个碳原子或 18 个碳原子, 和在一些实施方案中具有不超过 55 个碳原子, 30 个碳原子或 20 个碳原子的烷基芳基基团 (包括未取代的和取代的烷基芳基基团, 其中烷基芳基基团的烷基部分可以是直链, 支链, 饱和, 不饱和, 和/或环状的, 和其中杂原子, 如氧, 氮, 硫, 硅, 磷, 和类似原子可或可不存在于烷基芳基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中), 但碳原子的数目可在这些范围之外, 如甲苯基或类似物, 其中一个或多个 R_{21} , R_{22} , R_{23} , 和 R_{24} 可结合在一起形成环, 和其中取代的烷基, 芳基, 芳基烷基, 和烷基芳基基团上的取代基可以是 (但不限于) 羟基基团, 卤素原子, 胺基团, 亚胺基团, 铵基团, 氰基基团, 吡啶基团, 吡啶鎓基团, 醚基团, 醛基团, 酮基团, 酯基团,

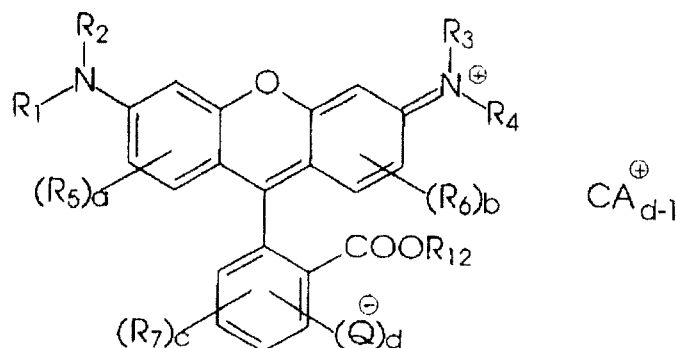
酰胺基团, 羰基基团, 硫代羰基基团, 硫酸盐基团, 磺酸盐基团, 磺酸基团, 硫化物基团, 亚砷基团, 膦基团, 磷鎓基团, 磷酸盐基团, 腈基团, 硫基基团, 硝基基团, 亚硝基基团, 砷基团, 酰基基团, 酸酐基团, 叠氮化物基团, 偶氮基团, 氰酸根合基团, 异氰酸根合基团, 硫氰酸根合基团, 异硫氰酸根合基团, 羧酸盐基团, 羧酸基团, 氨基甲酸乙酯基团, 脲基团, 其混合物, 和类似物, 其中两个或多个取代基可结合在一起形成环, 低聚物和聚合物阳离子, 如阳离子聚合物或低聚物, 和类似物, 以及其混合物。

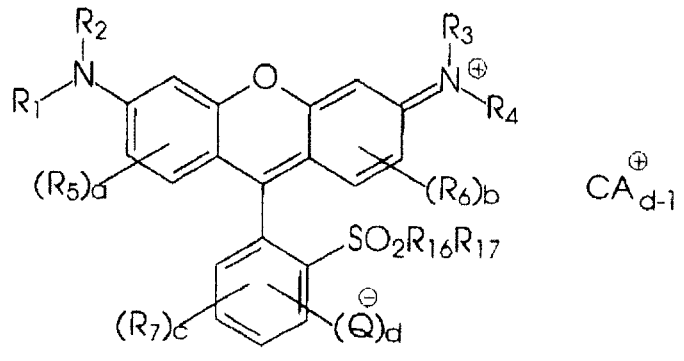
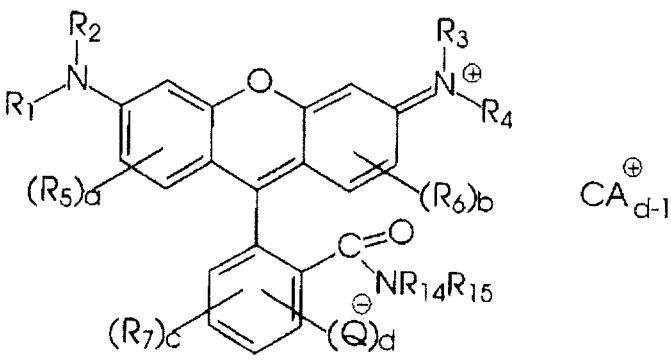
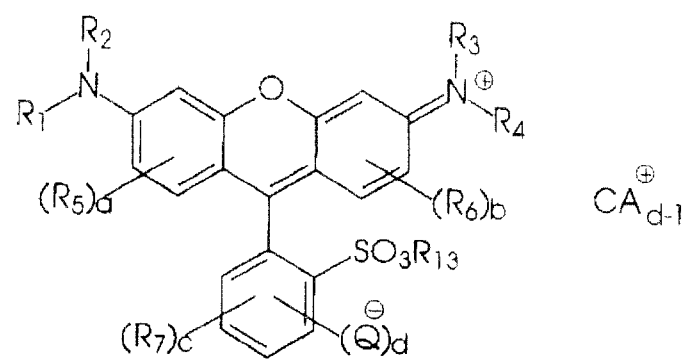
在一些实施方案中, $R_1+R_2+R_3+R_4$ 中的碳原子的数目是至少 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70 或 72。

在以下情况下, 其中

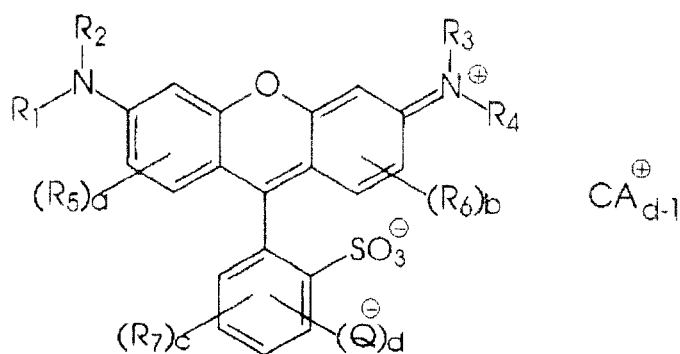


和 (i) R_7 基团之一在邻位上, 是基于羧酸的酯、基于磺酸的酯、基于羧酸的酰胺、或基于磺酸的酰胺, 或 (ii) Q^- 基团之一是磺酸盐, 即: 当色原体具有下面通式





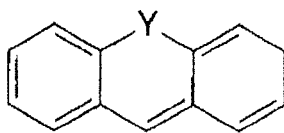
或



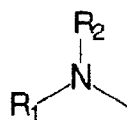
其中 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立的是 (i) 烷基 (包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的和未取代的烷基, 其中, 在烷基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 50、30 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, (ii) 芳基 (包括未取代的和取代的芳基, 其中在芳基中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中至少有 6 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, (iii) 芳烷基 (包括未取代的和取代的芳烷基, 其中芳烷基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在芳烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如苄基等, 或 (iv) 烷基芳基 (包括未取代的和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 其中在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可存在或不存在杂原子如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中有至少 7 个碳原子, 在多个实施方案中不超过 55、30 或 18 个碳原子, 但是碳原子的数目可以在该范围之外, 例如甲基苯基等, 其中取代烷基、芳基、芳烷基和烷基芳基上的取代基可以是 (但不限于) 羟基、卤原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、

羰基、硫代羰基、硫酸盐基、磺酸盐基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、磷基、磷鎓基、磷酸盐基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酰基、异氰酸基、硫氰酸基、异硫氰酸基、羧酸盐基、羧酸基、尿烷基、脲基，它们的混合物等，其中两个或多个取代基可结合在一起形成环，在一个具体实施方案中，(I)(a) c 是整数 0、1、2 或 3，或 (b) d 是整数 1、2、3、或 4，和 (II)(a) R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的三个是氢原子；(b) R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中只有一个为氢原子；(c) R_1 和 R_2 都是氢原子；(d) R_3 和 R_4 都是氢原子；或 (e) R_1 和 R_3 都是氢原子，和 R_2 和 R_4 各自独立的是烷基或芳烷基。

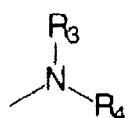
因为杂原子可包括在烷基，芳基，芳基烷基，和烷基芳基基团中，和因为这些基团可以是取代的，可以理解， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 ，和 R_{10} 也可是烷氧基，聚亚烷基氧基，芳基氧基，聚亚芳基氧基，芳基烷基氧基，聚芳基亚烷基氧基，烷基芳基氧基，或聚烷基亚芳基氧基基团之类的基团，前提是这种基团中的氧原子不直接键接到以下的中心结构中的氮，氧，或硫原子上，



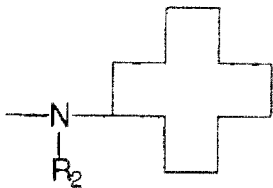
其中 R_{1-4} 基团之一是环烷基的情形例子是



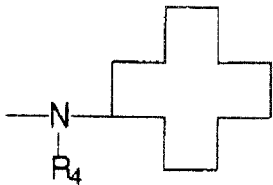
或



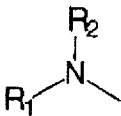
是



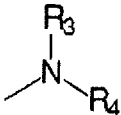
和



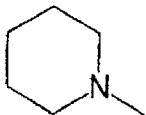
其中 R₁₋₄ 基团结合成环的情形例子是



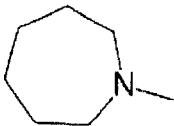
或



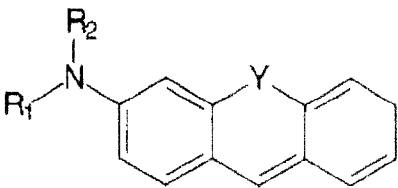
是



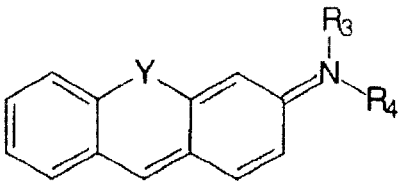
和



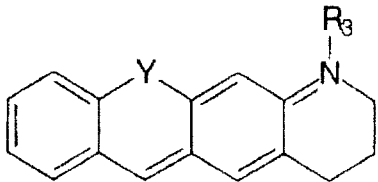
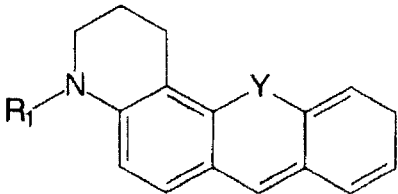
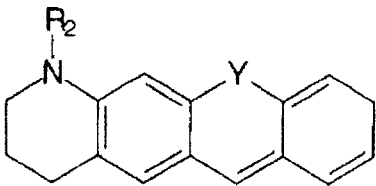
其中 R₁₋₄ 基团之一结合到中心结构中的苯环上的情形例子是



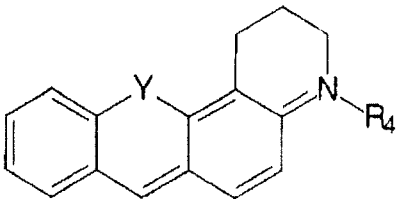
或



是



和

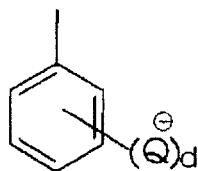


在一个特定实施方案中,阴离子A可以是具有结构式 $A_1-R_{11}-A_2$ 的有机二阴离子,其中 A_1 和 A_2 分别相互独立地是阴离子基团,如羧酸盐,磺酸盐,或类似物,和其中 R_{11} 是(i)在一些实施方案中具有至少1个碳原子,2个碳原子,6个碳原子,8个碳原子或18个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或20个碳原子的亚烷基基团(包括直链,支链,饱和,不饱和,环状,取代的,和未取代的亚烷基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于亚烷基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(ii)在一些实施方案中具有至少6个碳原子,10个碳原子或14个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过26个碳原子,22个碳原子或18个碳原子的亚芳基基团(包括未取代的和取代的亚芳基基团,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于亚芳基基团中),但碳原子的数目可在这些范围之外,(iii)在一些实施方案中具有至少7个碳原子,12个碳原子或18个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过55个碳原子,30个碳原子或20个碳原子的芳基亚烷基基团(包括未取代的和取代的芳基亚烷基基团,其中烷基部分芳基亚烷基基团可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于芳基亚烷基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如苄基或类似物,或(iv)在一些实施方案中具有至少7个碳原子,12个碳原子或18个碳原子,和在一些实施方案中具有不超过约55个碳原子,30个碳原子或20个碳原子的烷基亚芳基基团(包括未取代的和取代的烷基亚芳基基团,其中烷基亚芳基基团的烷基部分可以是直链,支链,饱和,不饱和,和/或环状的,和其中杂原子,如氧,氮,硫,硅,磷,和类似原子可或可不存在于烷基亚芳基基团的烷基部分和芳基部分之一或两者中),但碳原子的数目可在这些范围之外,如甲基或类似物,和其中取代的亚烷基,亚芳基,芳基亚烷基,和烷基亚芳基基团上的取代基可以是(但不限于)羟基基团,卤素原子,胺基团,亚胺基团,铵基团,氰基基团,吡啶基团,吡啶鎓基团,醚基团,醛基团,酮基团,酯基团,酰胺基团,羧基基团,硫代羧基基团,硫酸盐基团,磺酸盐基团,磺酸基团,硫化物基团,亚砷基团,磷基团,磷酸盐基团,膦基团,硫基基团,硝基基团,亚硝基基团,砷基团,酰基基团,酸酐基团,叠氮化物基团,偶氮基团,氰酸根合基团,异氰酸根合基团,

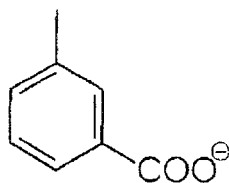
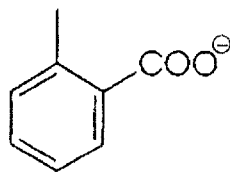
硫氰酸根合基团, 硫氰酸根合基团, 羧酸盐基团, 羧酸基团, 氨基甲酸乙酯基团, 脲基团, 其混合物, 和类似物, 其中两个或多个取代基可结合在一起形成环。合适的有机二阴离子的例子包括未取代的和取代的萘二磺酸盐, 未取代的和取代的苯二磺酸盐, 和类似物, 以及其混合物。

在另一特定实施方案中, 阴离子 A 可以是有机三阴离子, 四阴离子, 和更高, 低聚物和聚合物阴离子, 如多磺酸盐或多羧酸盐, 或类似物。

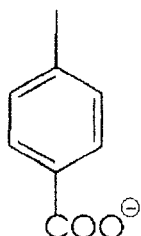
本发明的化合物包括下列化合物, 其中的色原体是单羧酸或单羧酸盐, 其中



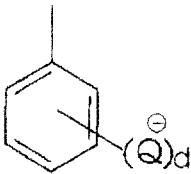
可以是



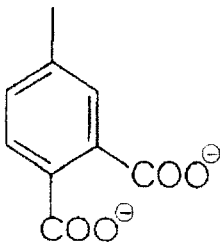
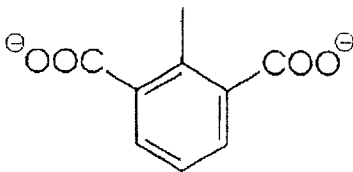
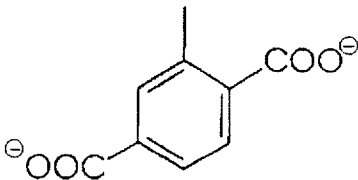
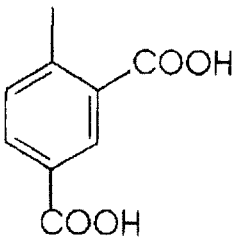
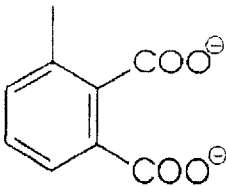
和



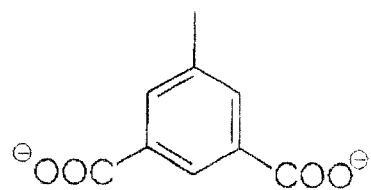
二羧酸或二羧酸盐, 其中



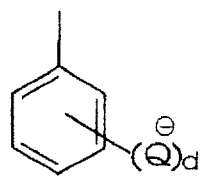
可以是



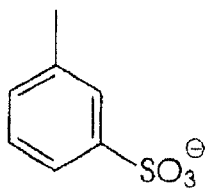
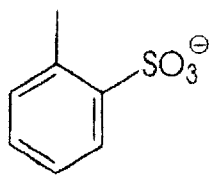
和



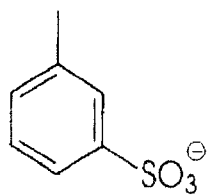
三羧酸和三羧酸盐，四羧酸和四羧酸盐，五羧酸和五羧酸盐，单磺酸和单磺酸盐，其中



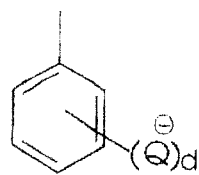
可以是



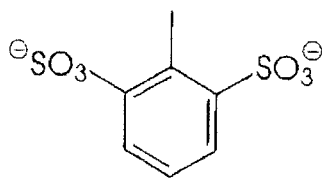
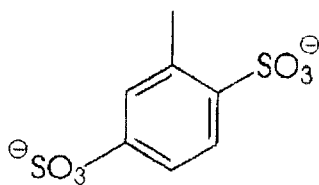
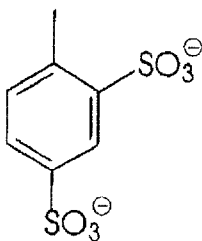
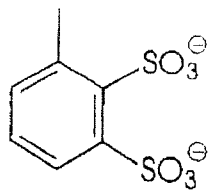
和

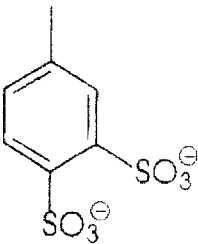


二磺酸和二磺酸盐，其中

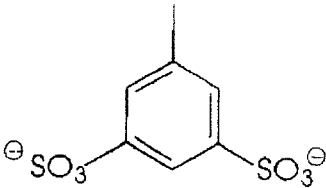


可以是

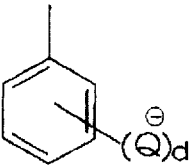




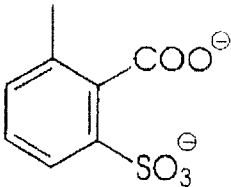
和

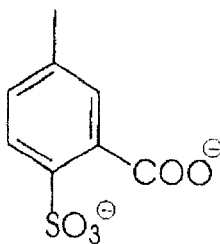
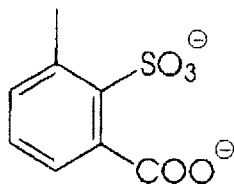
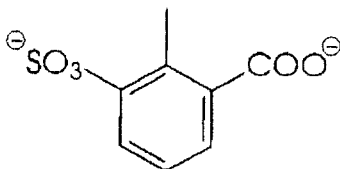
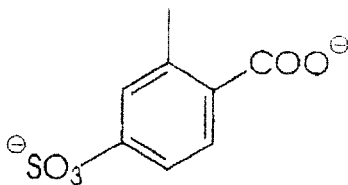
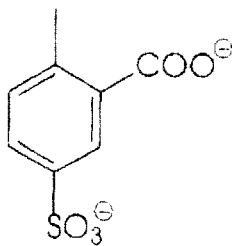


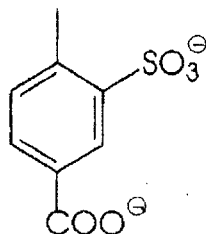
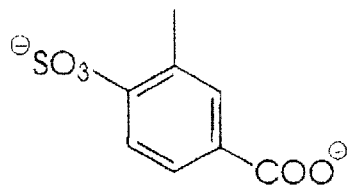
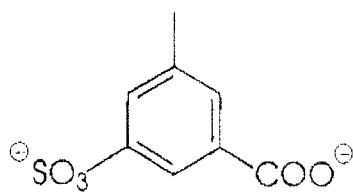
三磺酸和三磺酸盐，四磺酸和四磺酸盐，五磺酸和五磺酸盐，单羧酸单磺酸和单羧酸盐单磺酸盐，其中



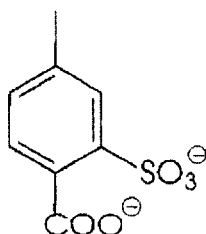
可以是





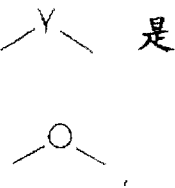


和

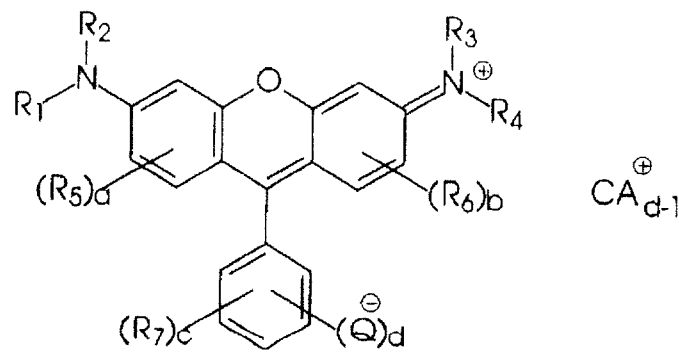


单羧酸二磺酸和单羧酸盐二磺酸盐，单羧酸三磺酸和单羧酸盐三磺酸盐，单羧酸四磺酸和单羧酸盐四磺酸盐，二羧酸单磺酸和二羧酸盐单磺酸盐，二羧酸二磺酸和二羧酸盐二磺酸盐，二羧酸三磺酸和二羧酸盐三磺酸盐，三羧酸单磺酸和三羧酸盐单磺酸盐，三羧酸二磺酸和三羧酸盐二磺酸盐，四羧酸单磺酸和四羧酸盐单磺酸盐等。另外，本发明的化合物在分子式中可能存在一个或多个酸基（即， COOH 或 SO_3H ）和一个或多个阴离子盐基（即， COO^- 或 SO_3^- ）。

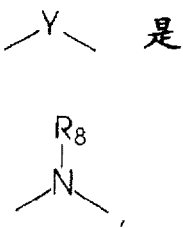
本发明的着色剂化合物包括若丹明，其中



其中色原体具有下面通式

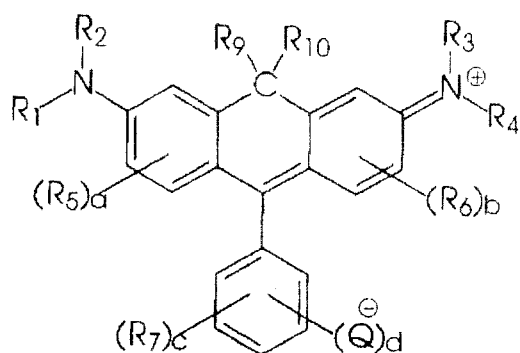


吡啶，其中



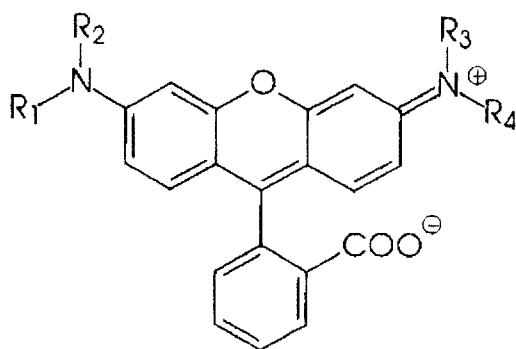
其中色原体具有通式

其中色原体具有通式

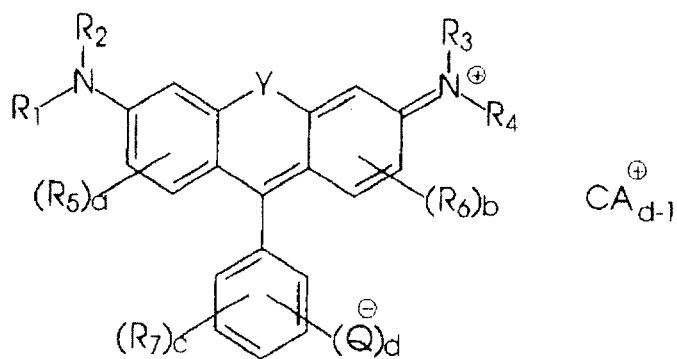


等等。

在一个具体的实施方案中，本发明化合物的色原体具有下面通式

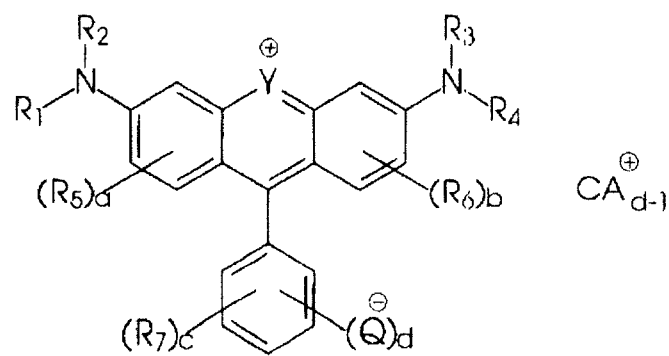
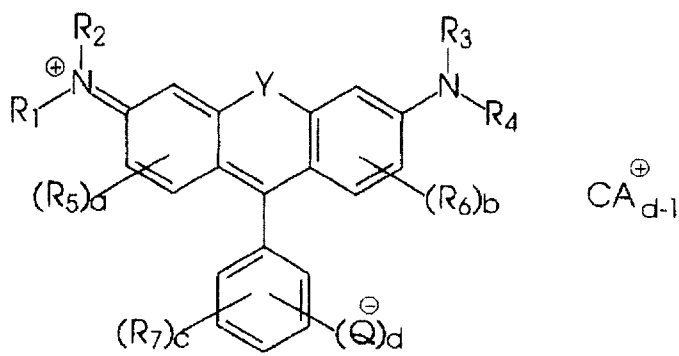
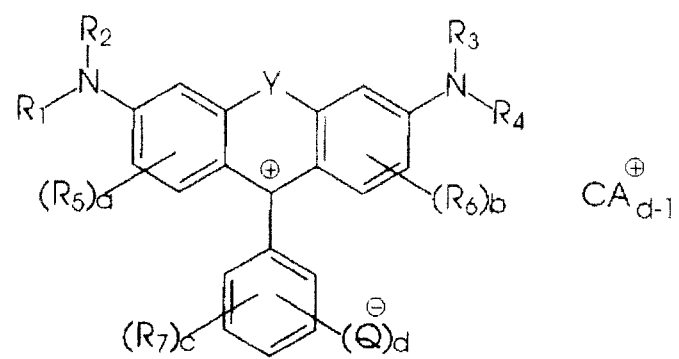


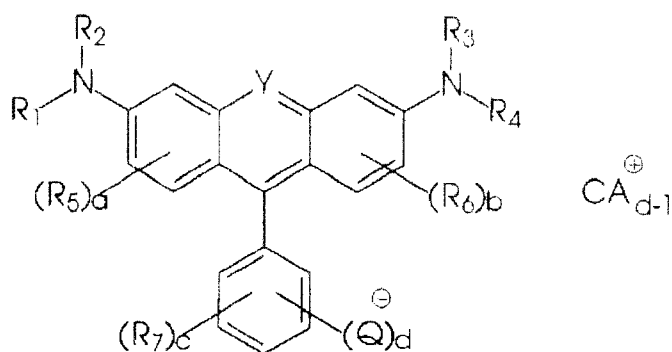
可以理解，在下式的色原体中



正电荷被离域化，并且可以画出其它互变异构体的结构，包括（但不

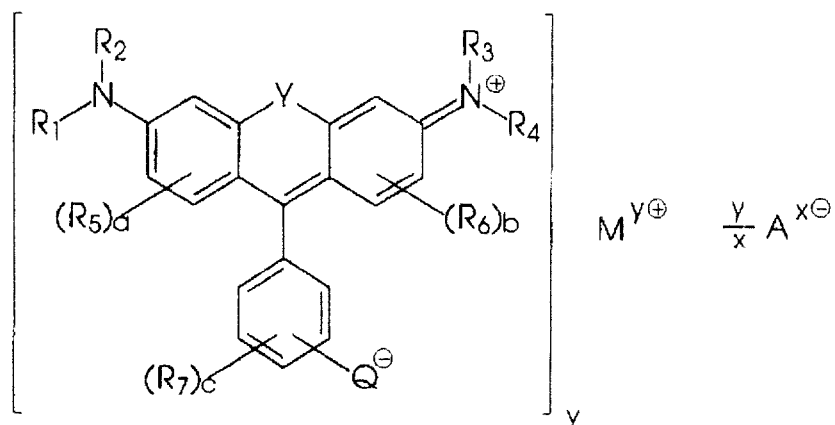
限制于)





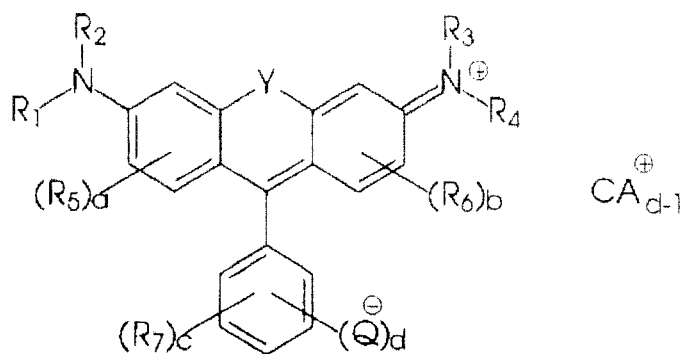
等等。可以理解，上述着色剂所有可能的互变异构体的形式都包括在上述通式中。

在一个具体的实施方案中，本发明的化合物具有下面通式



其中 M 是金属阳离子，y 是表示金属阳离子电荷的整数，至少为 2，A 是阴离子，x 是表示阴离子电荷的整数。

本发明的着色剂化合物可通过任一想用的或有效的方法来制备。先讨论色原体的制备。“色原体”是金属化合物的下式所示的组成部分



随后与金属阳离子或含金属的部分反应形成本发明的着色剂。

例如,二卤荧光素,如二氯荧光素或类似物可与一种或多种以上具有所需 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 基团的胺,可有可无的卤化锌,如氯化锌或类似物,和可有可无的非亲核碱,如氧化钙,氧化锌,或类似物,纯净地或,视需要在溶剂的存在下混合。

胺和二卤荧光素以任何所需或有效的相对量存在,在一些实施方案中是至少 0.9 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素,0.95 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素或 1 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素,和在一些实施方案中不超过 20 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素,10 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素或 2 摩尔碱/每 1 摩尔二卤荧光素,但该相对量可在这些范围之外。

二氯荧光素可例如购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI. 二卤荧光素也可通过荧光素与 PX_3 (其中 X 是氟,氯,溴,或碘),或与甲苯磺酰卤,如甲苯磺酰氯或类似物的反应而制备。

当使用可有可无的卤化锌时,二卤荧光素和卤化锌以任何所需或有效的相对量存在,在一些实施方案中是至少 2 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素,2.5 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素,或 3 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素,和在一些实施方案中不超过 5 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素,4.5 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素或 4 摩尔卤化锌/每 1 摩尔二卤荧光素,但该相对量可在这些范围之外。

当使用可有可无的碱时,该碱以任何所需或有效量存在,在一些实施方案中是至少 2 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素,2.5 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素或 3 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素,和在一些实施方案中不超过 10 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素,5 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素或

3.2 当量碱/每 1 摩尔二卤荧光素, 但该相对量可在这些范围之外。

如果需要, 反应可纯净地在不存在溶剂的情况下进行。另外, 如果需要, 反应可在可有可无的溶剂的存在下进行。合适的溶剂的例子包括四亚甲基砜(环丁砜), N-甲基甲酰胺, 二甲基亚砜, 辛醇, 或类似物, 以及其混合物。可有可无的溶剂可以任何所需或有效量存在, 在一些实施方案中是至少 1 升/每 0.1 摩尔二卤荧光素, 1 升/每 0.3 摩尔二卤荧光素或 1 升/每 0.35 摩尔二卤荧光素, 和在一些实施方案中不超过约 1 升/每 2 摩尔二卤荧光素, 1 升/每 1.5 摩尔二卤荧光素或 1 升/每 1 摩尔二卤荧光素, 但该相对量可在这些范围之外。

二卤荧光素, 胺, 可有可无的卤化锌, 可有可无的碱, 和可有可无的溶剂的混合物随后被加热至任何有效的温度, 在一些实施方案中至少 62℃, 150℃或 190℃, 和在一些实施方案中不超过 280℃, 220℃或 200℃, 但温度可在这些范围之外。

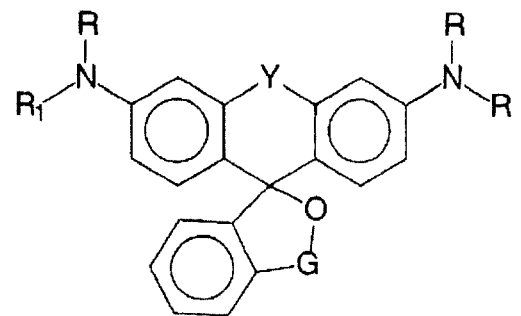
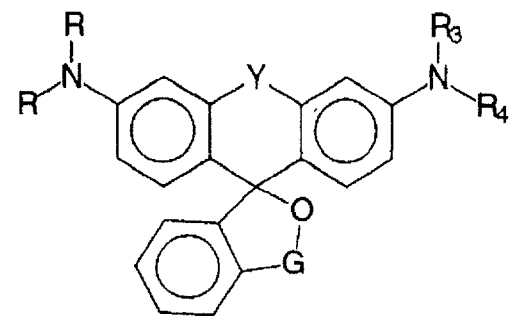
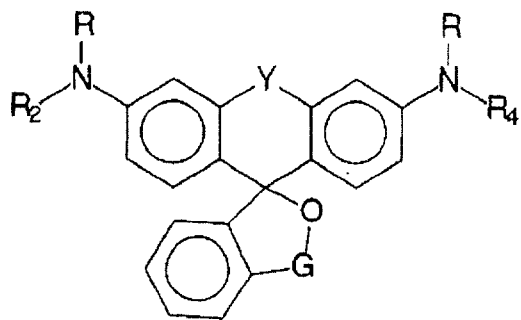
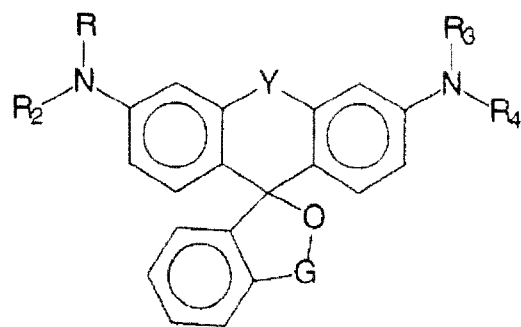
二卤荧光素, 胺, 可有可无的卤化锌, 可有可无的碱, 和可有可无的溶剂的混合物被加热任何有效的时间, 在一些实施方案中至少 5 分钟, 2 小时或 3 小时, 和在一些实施方案中不超过 4 天, 60 小时或 40 小时, 尽管时间可在这些范围之外。

如果需要, 所得产物可通过将反应混合物倒入其中产物是可溶或混溶性的和其中非所需盐副产物是不可溶的有机非水溶性和非水混溶性溶剂, 如甲基异丁基酮, 甲苯, 己烷, 庚烷, 或类似物中, 随后将包含产物的溶剂与水在分离漏斗中混合并分离水相和有机相而纯化。

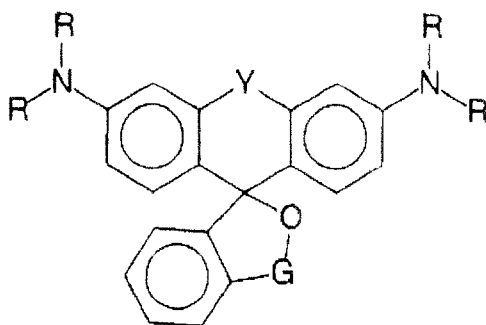
如果需要, 粗品可随后通过用含水 EDTA 洗涤去除金属盐, 随后用水洗涤而进一步纯化。如果需要, 滴定或其它仪器技术, 如 AA(原子吸收)或 ICP(诱导耦合等离子体)可用于确定是否金属盐已被完全去除。纯化产物可通过蒸馏掉所有溶剂而分离。

各种取代基可通过任何所需或有效的方法, 例如, 公开于 U.S. 专利 5,847,162 和 U.S 专利 1,991,482 中的方法而被置于本发明着色剂的环上。

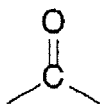
附加数目的碳原子可通过, 例如, 选择长链胺作为反应物而被置于中心结构上。这些化合物的例子包括(但不限于)下式的那些



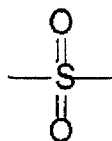
和



其中 Y, R₁, R₂, R₃, 和 R₄ 具有以上给出的相同定义, G 是

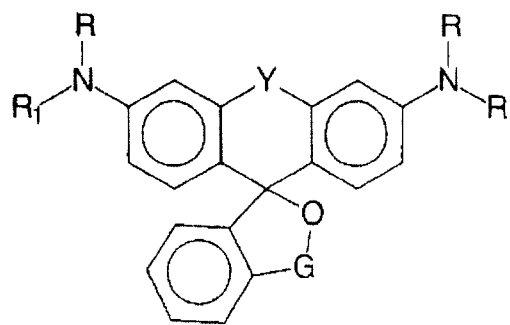
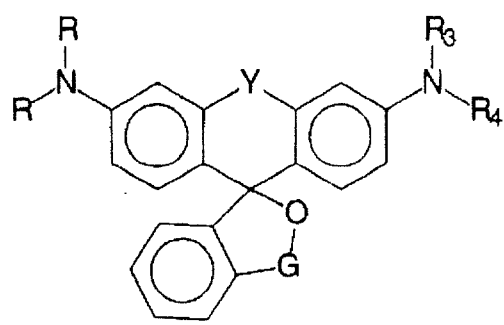
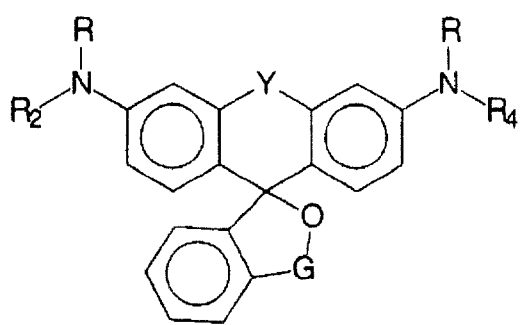
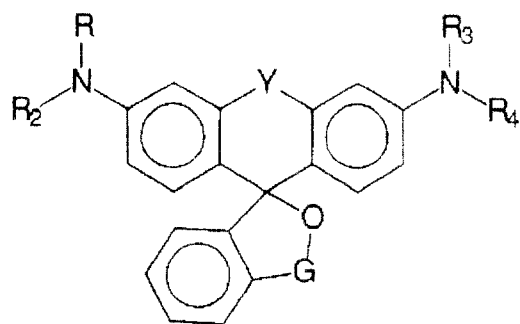


或

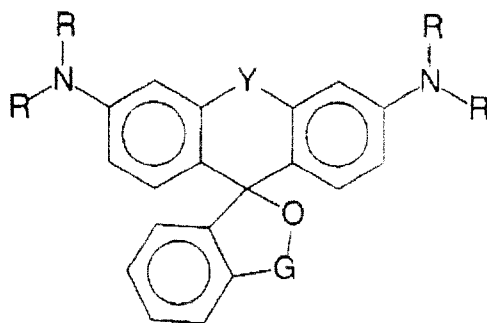


和 (1) R 是具有结构式 $-C_nH_{2n+1}$ 的直链烷基基团, 其中 n 是至少 12, (2) R 是具有结构式 $-C_nH_{2n+1}$ 的支化烷基基团, 其中 n 是至少 12, (3) R 是具有结构式 $-(CH_2)_3-O-C_nH_{2n+1}$ 的醚基团, 其中 n 是至少 11, 和类似物, 以及其开环, 或质子化, 或游离碱形式和其两性离子形式。

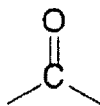
附加数目的碳原子也可通过, 例如, 首先制备相应的醇并随后将这些醇与, 例如, 高碳数酸反应制成酯, 高碳数异氰酸酯反应制成氨基甲酸乙酯, 或类似物, 或通过首先制备相应的胺并随后将这些胺与, 例如, 高碳数异氰酸酯反应制成脲而被置于中心结构上。这样的化合物包括(但不限于)下式的那些



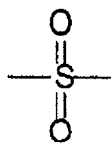
和



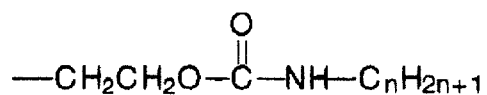
其中 Y, R₁, R₂, R₃, 和 R₄ 具有以上给出的相同的定义, G 是



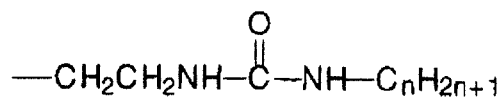
或



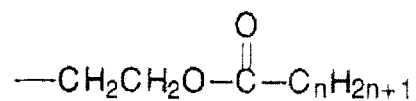
和 (1) R 是下式基团



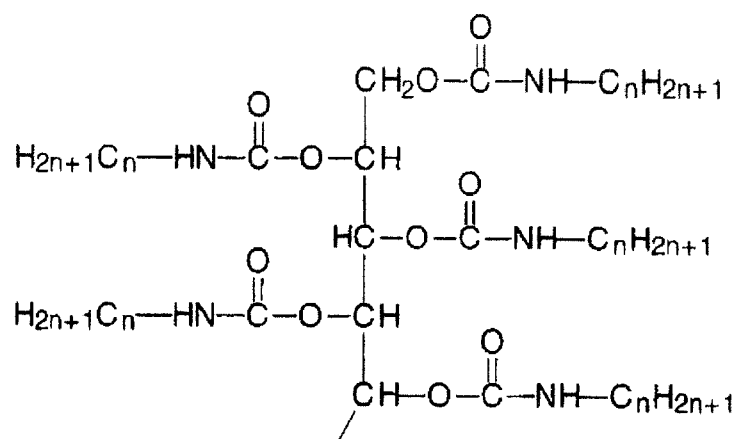
其中 n 是至少 12, (2) R 是下式基团



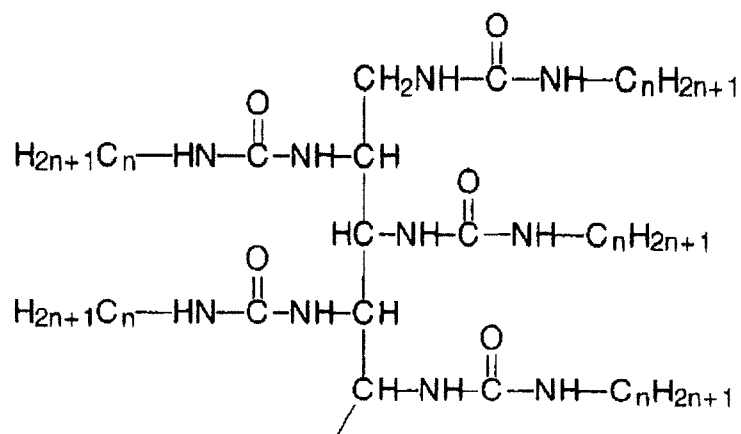
其中 n 是至少 12, (3) R 是下式基团



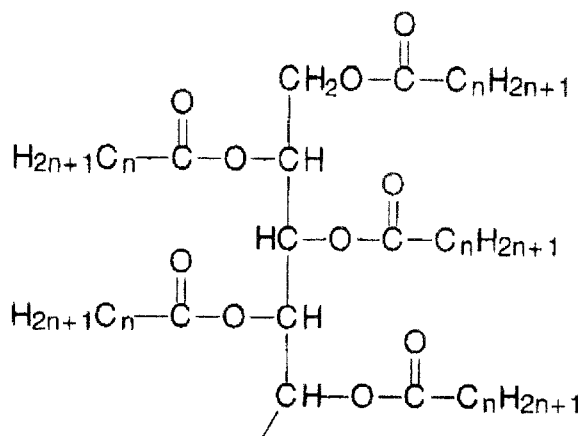
其中 n 是至少 12, (4) R 是下式基团



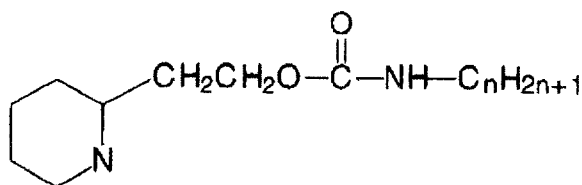
其中 n 是至少 12, (5) R 是下式基团



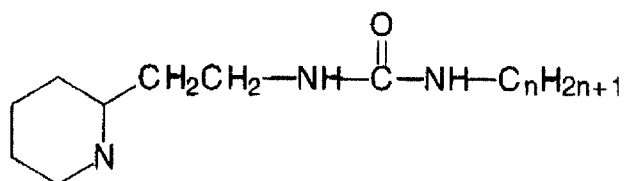
其中 n 是至少 12, (6) R 是下式基团



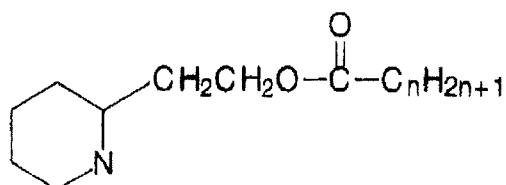
其中 n 是至少 12, (7) 同一氮原子上的两个 R 基团与氮原子一起形成一个具有下式的基团



其中 n 是至少 12, (8) 同一氮原子上的两个 R 基团与氮原子一起形成一个具有下式的基团

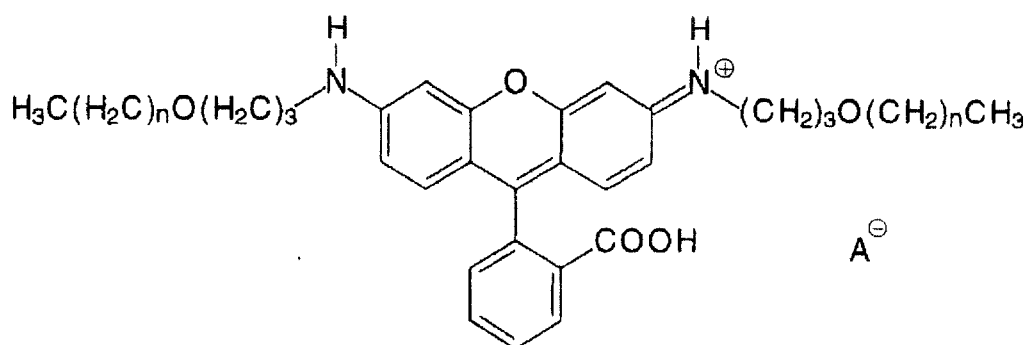
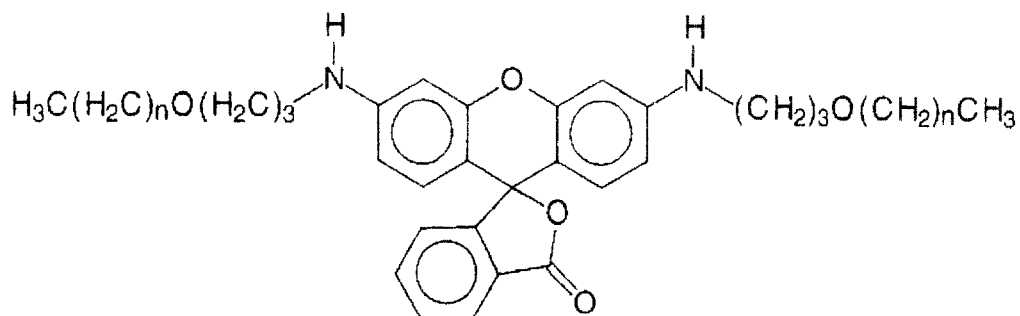


其中 n 是至少 12, (9) 同一氮原子上的两个 R 基团与氮原子一起形成一个具有下式的基团

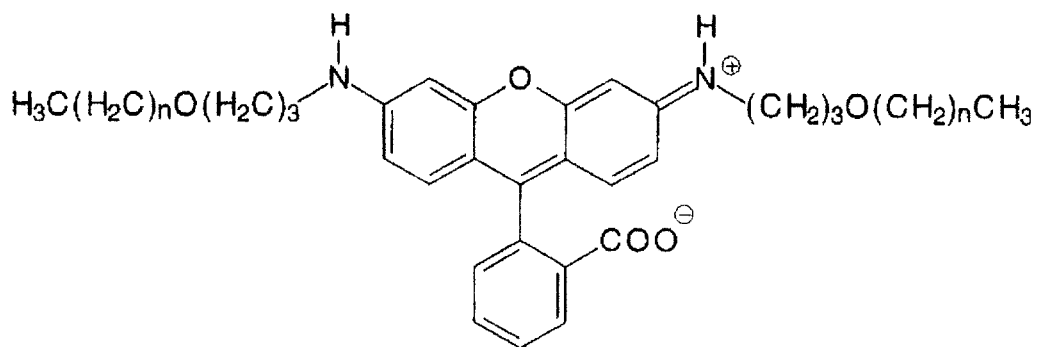


其中 n 是至少 12, 和类似物, 以及其开环, 或质子化, 或游离碱形式和其两性离子形式。

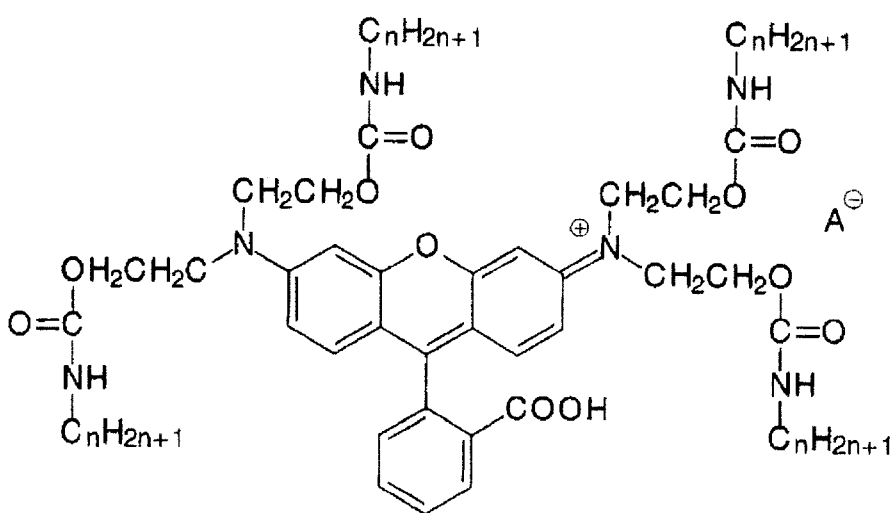
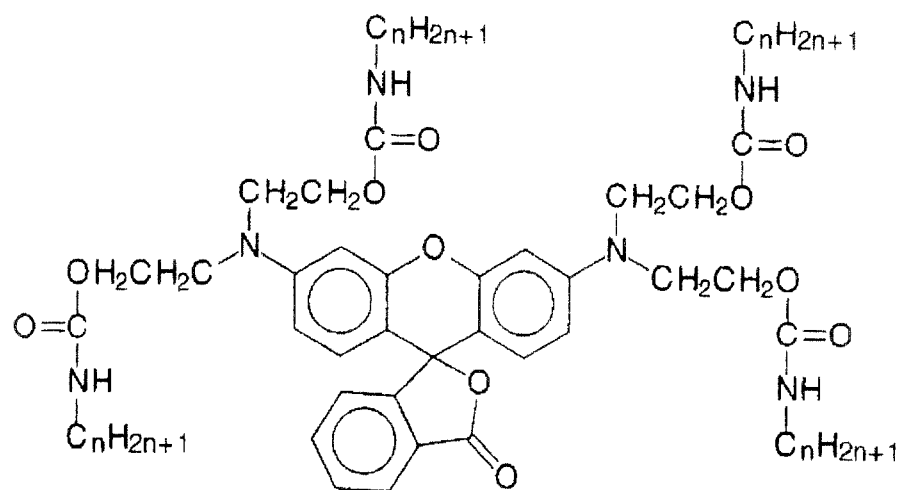
这些化合物的一些具体例子包括 (a) 下式的那些



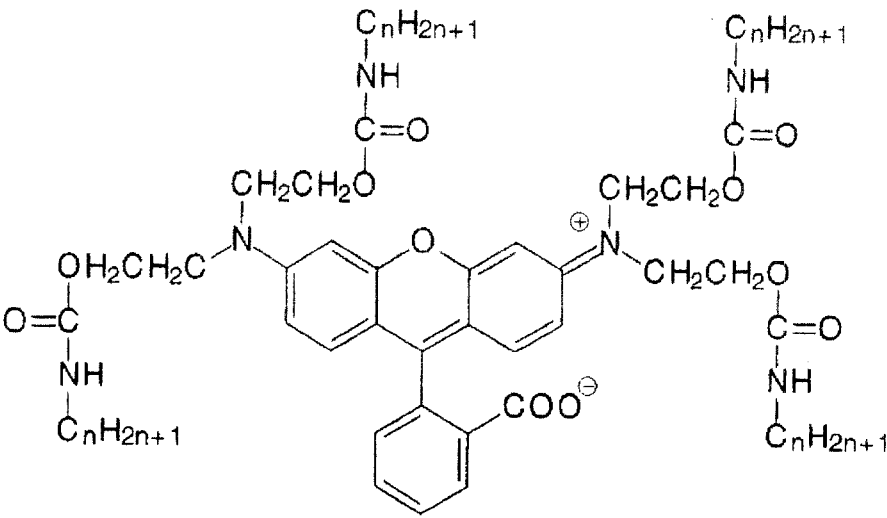
和



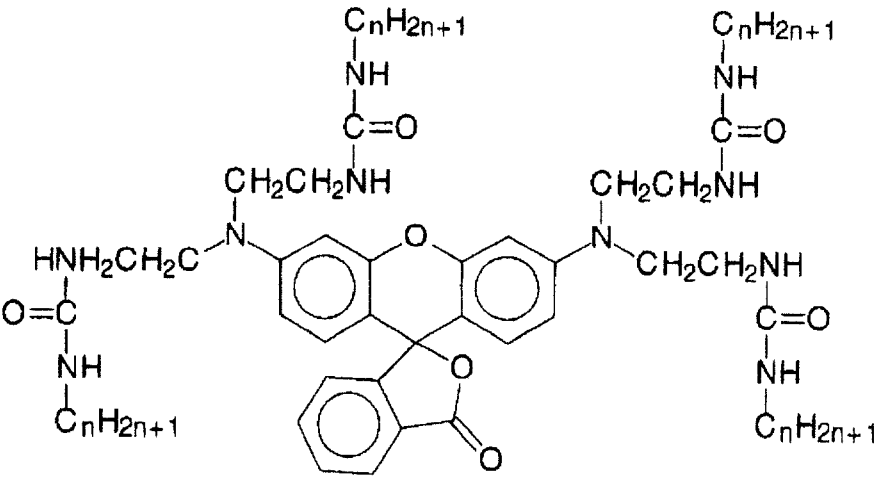
其中 n 是至少 11, (b) 下式的那些

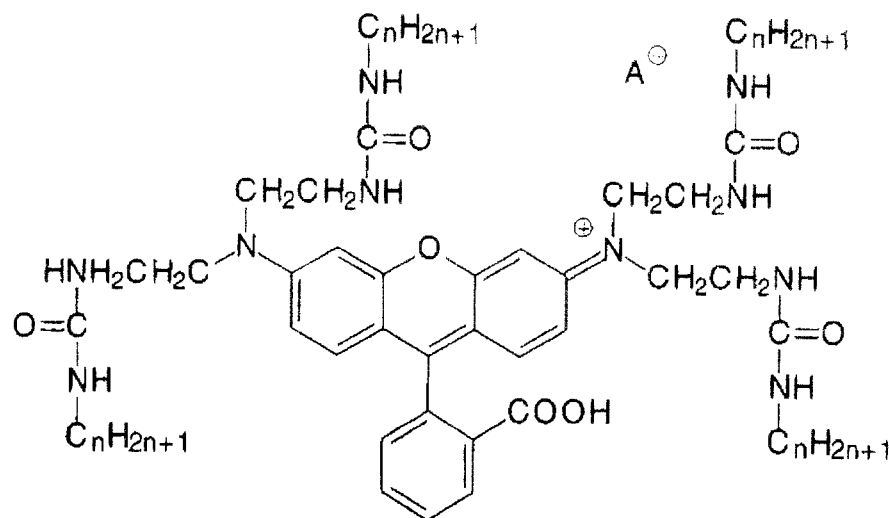


和

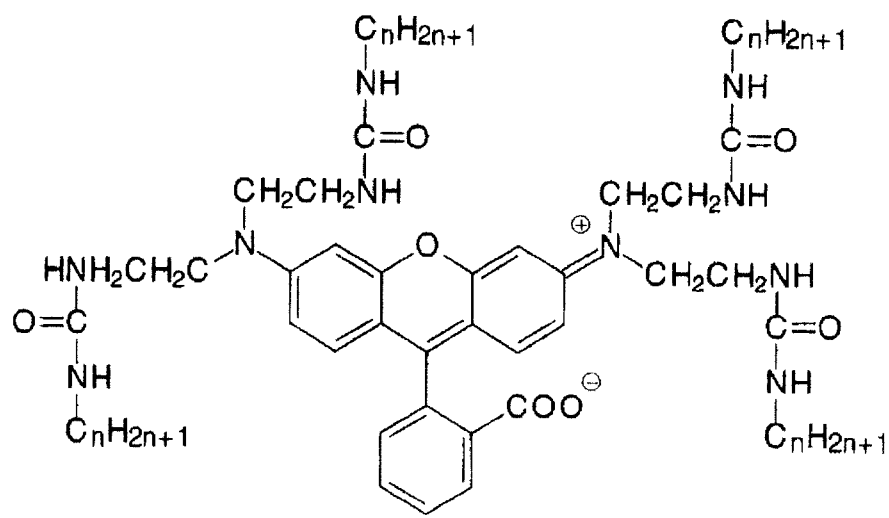


其中 n 是至少 12, (c) 下式的那些

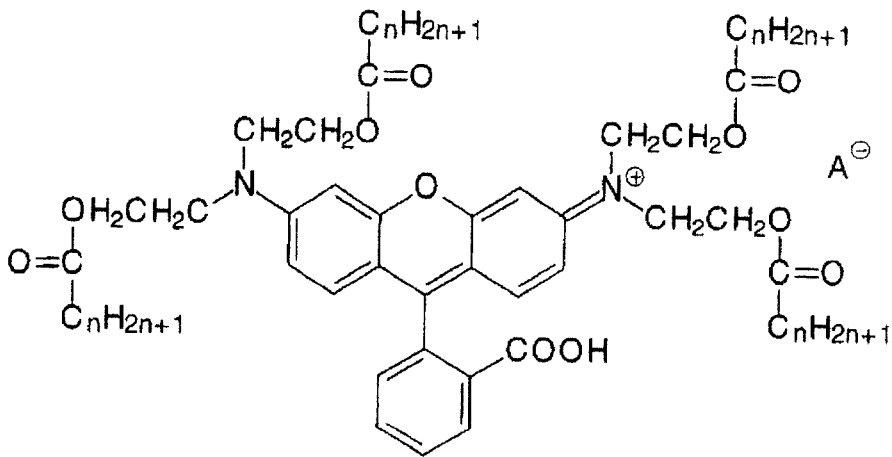
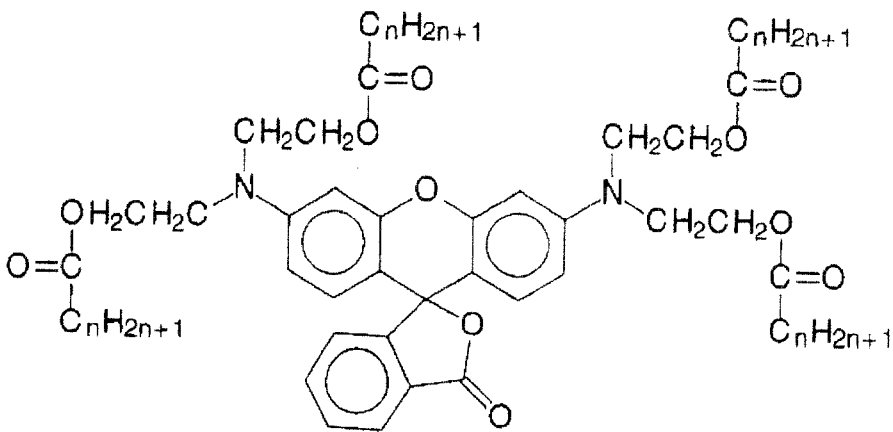




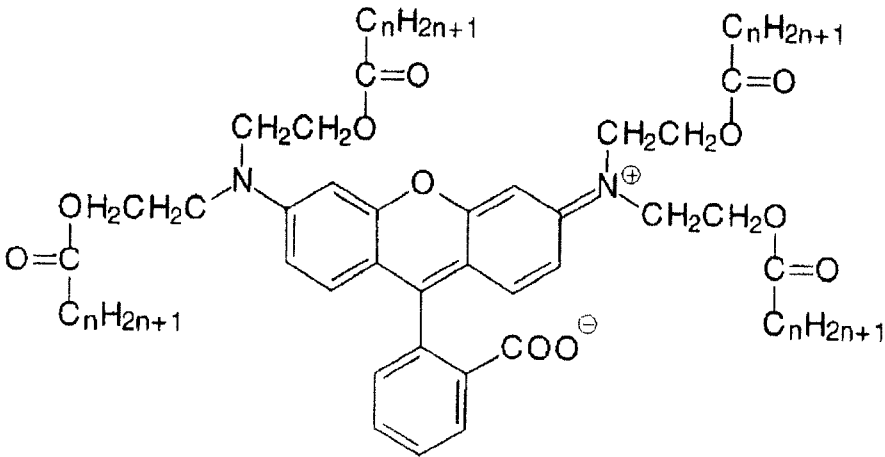
和



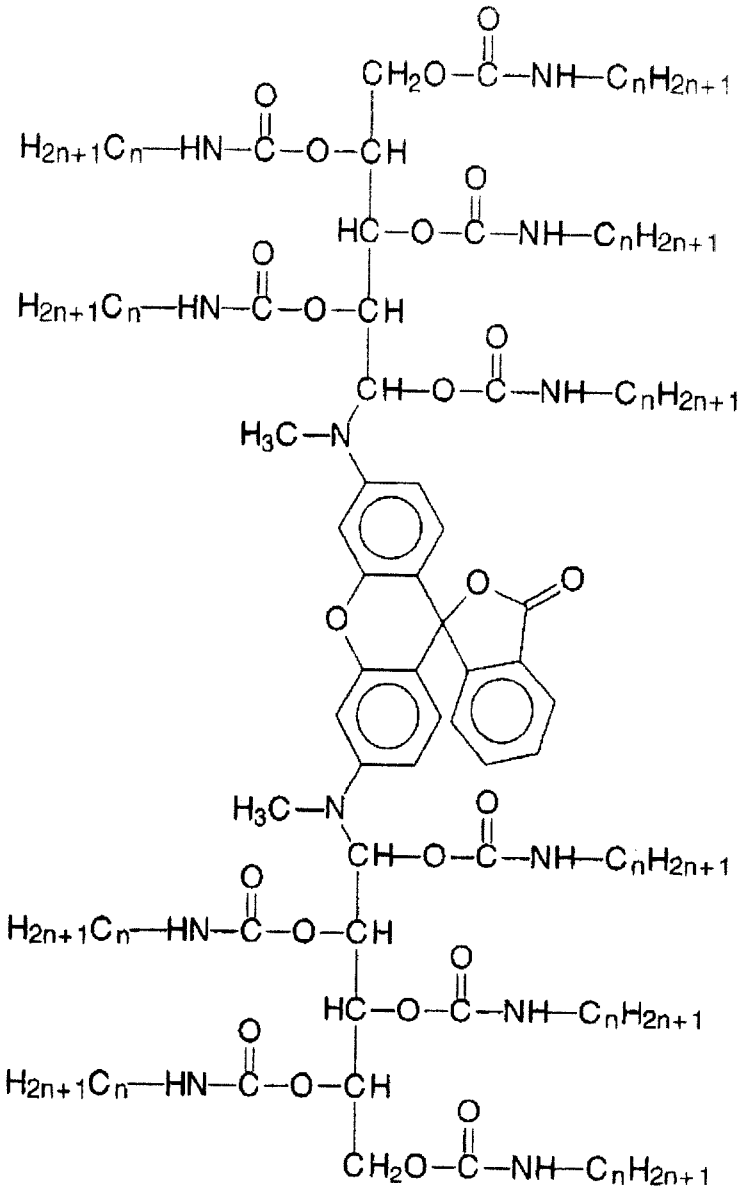
其中 n 是至少 12, (d) 下式的那些

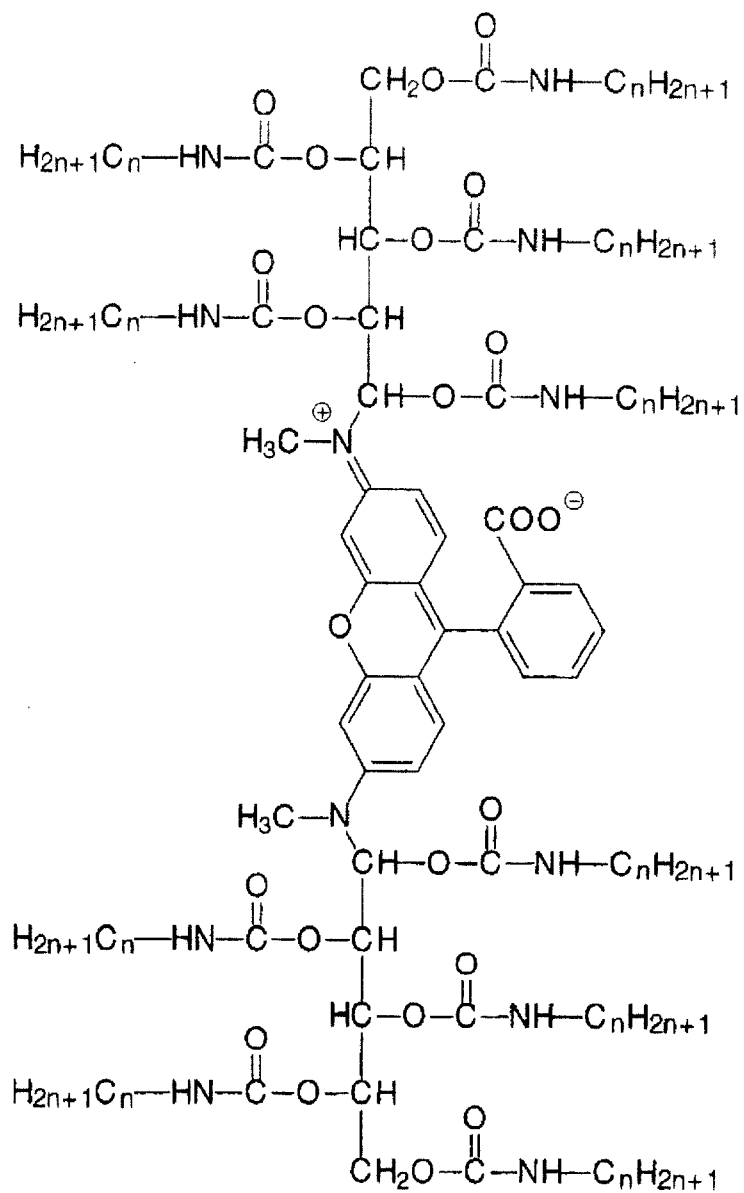


和

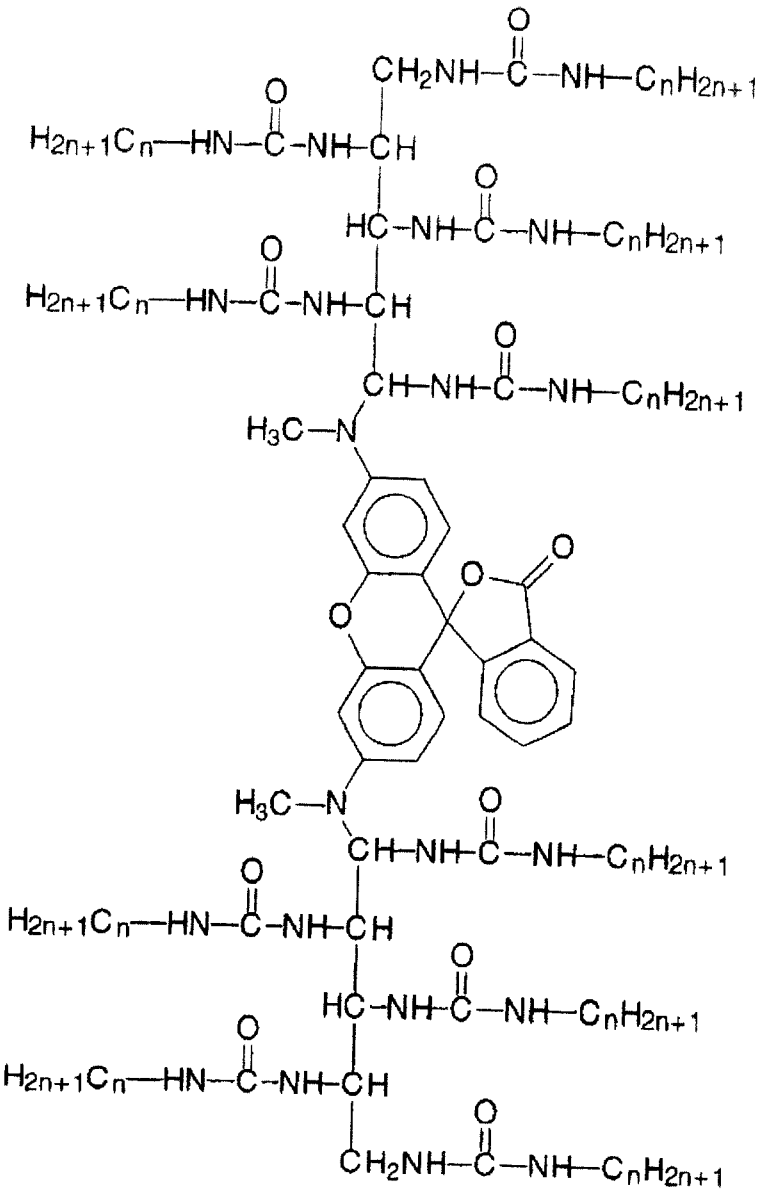


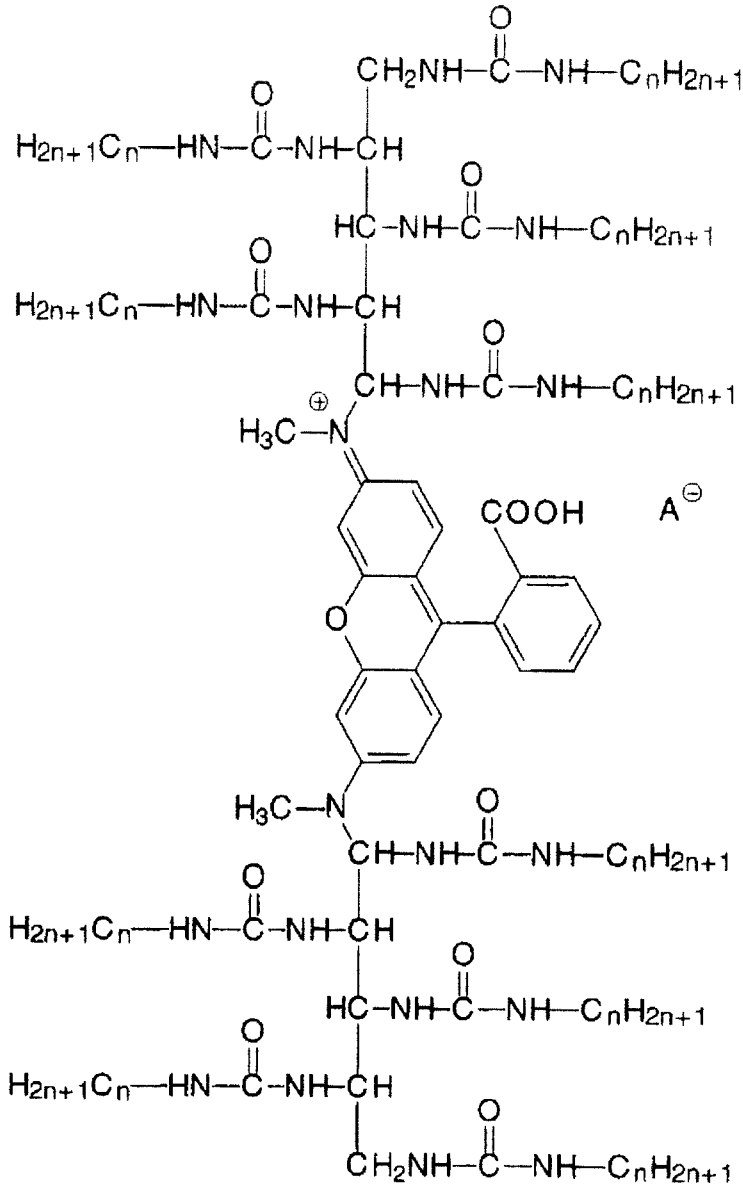
其中 n 是至少 12, (e) 下式的那些





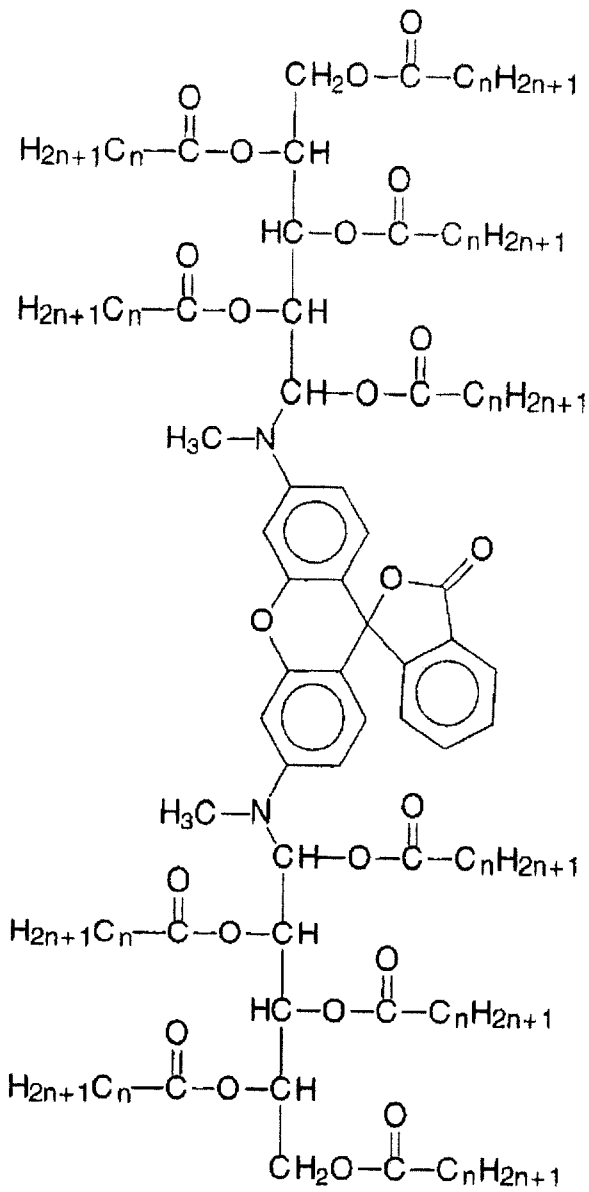
其中 n 是至少 12, (f) 下式的那些

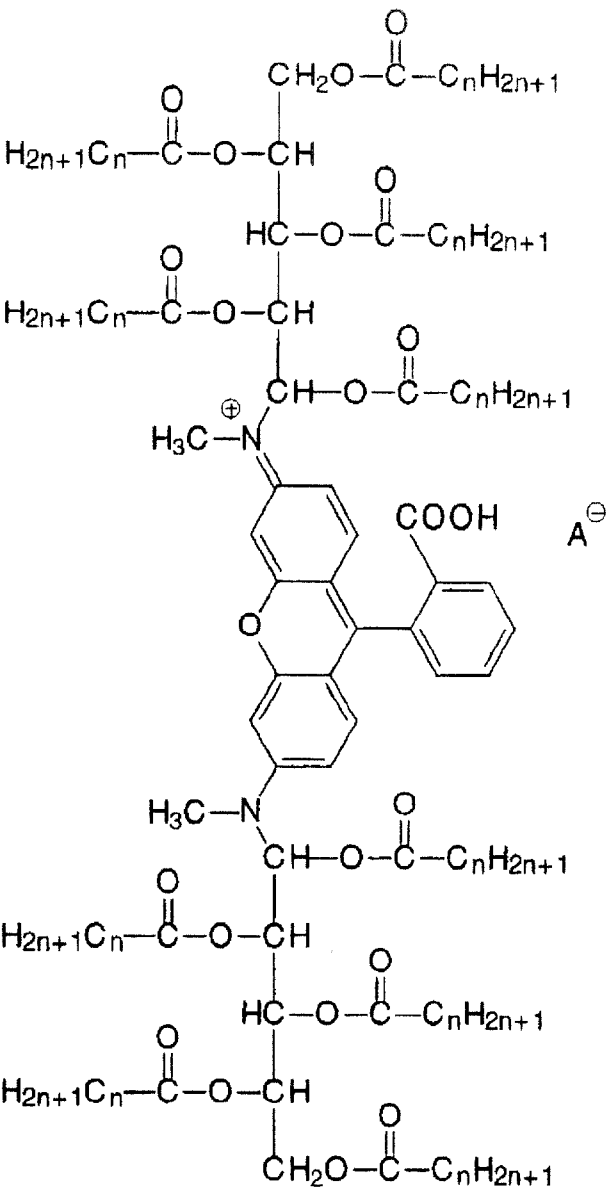




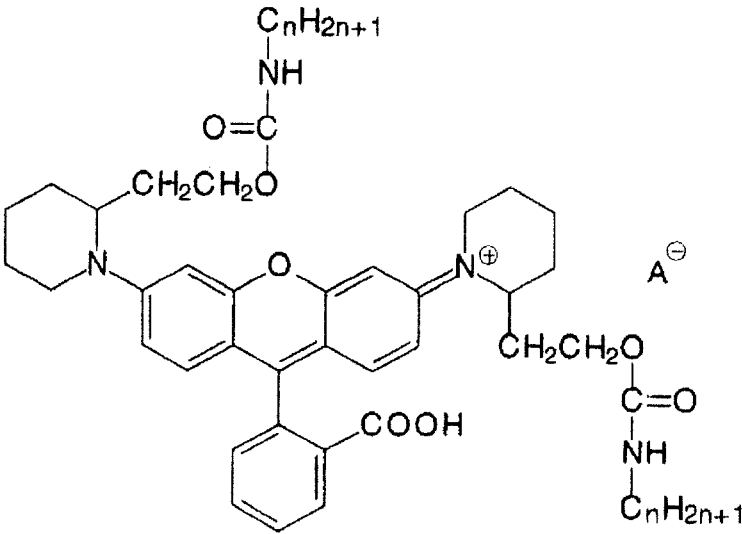
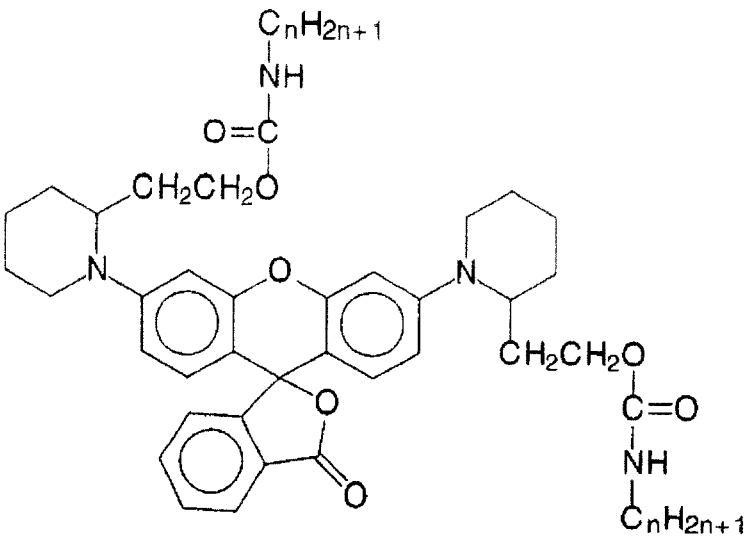
$\text{A}^{\ominus}$

和

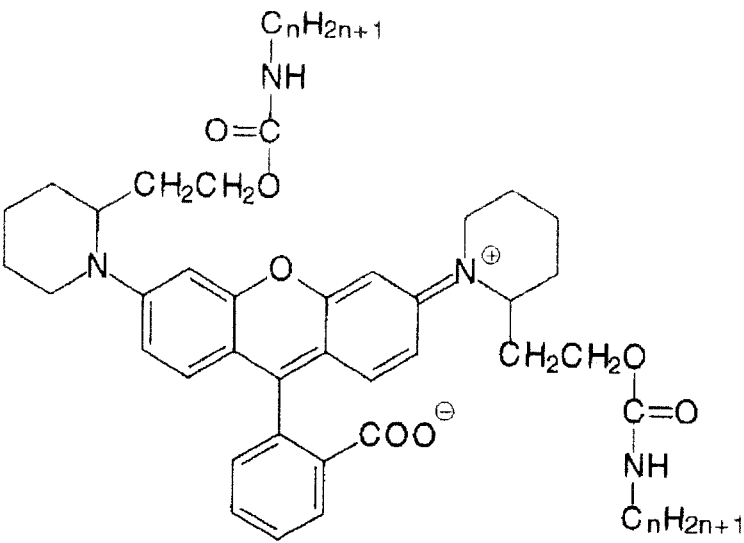




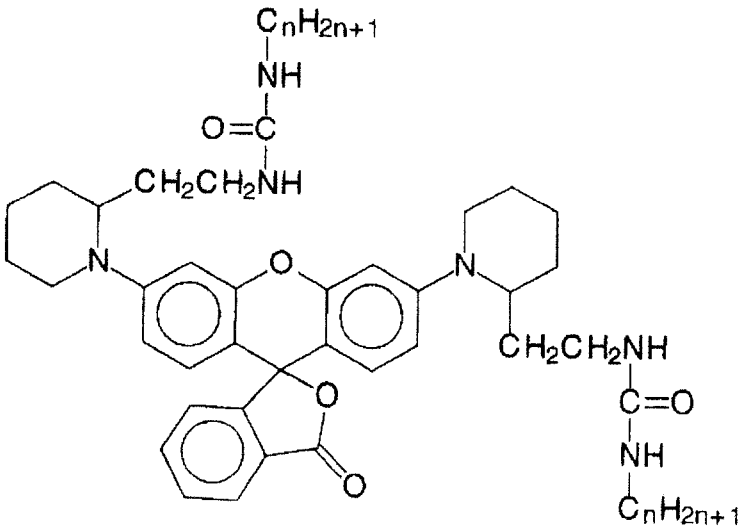
和

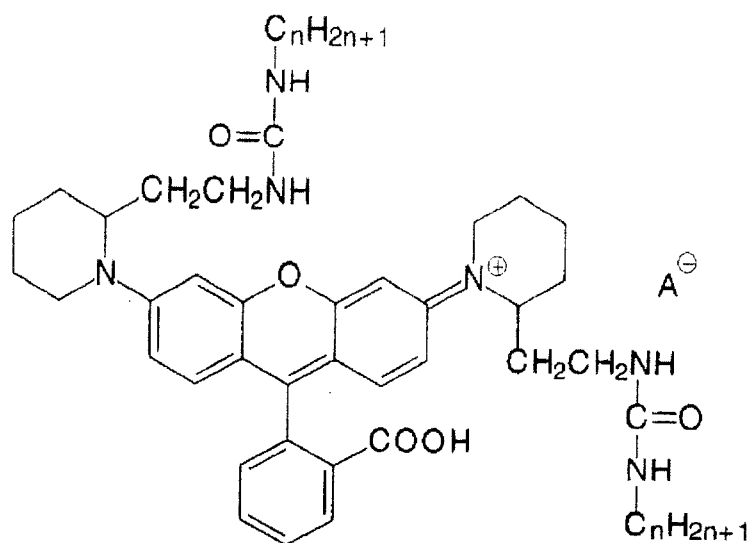


和

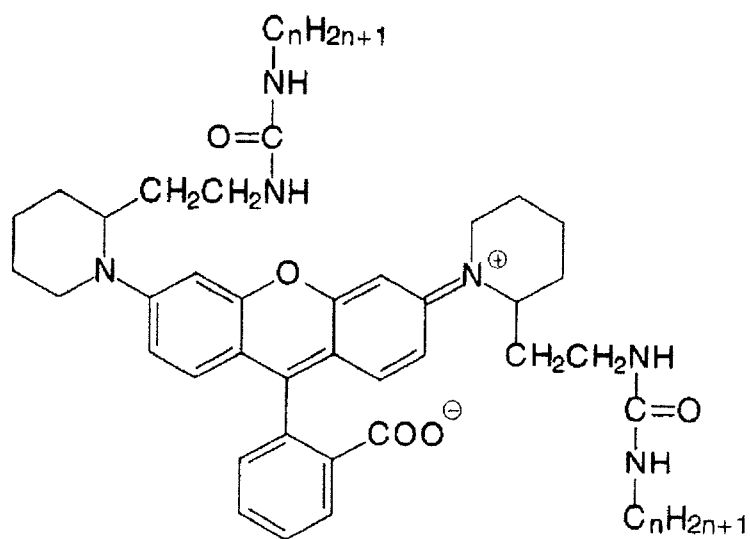


其中 n 是至少 12, (i) 下式的那些

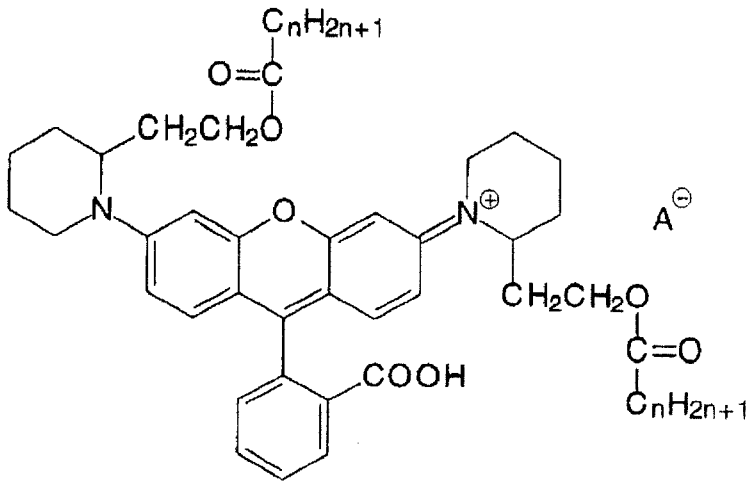
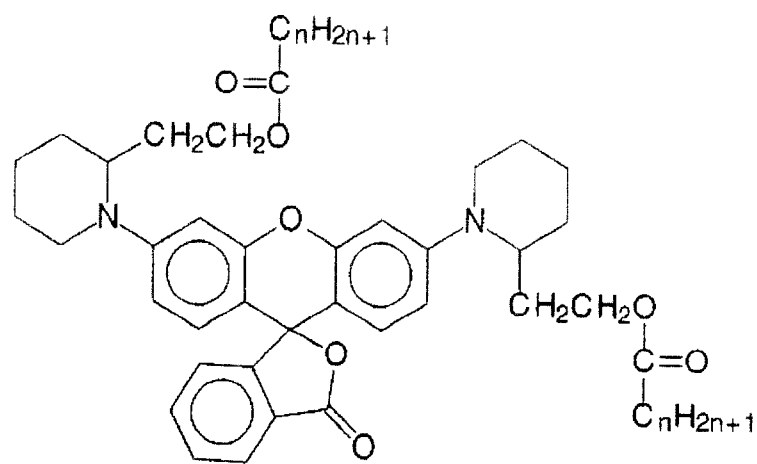




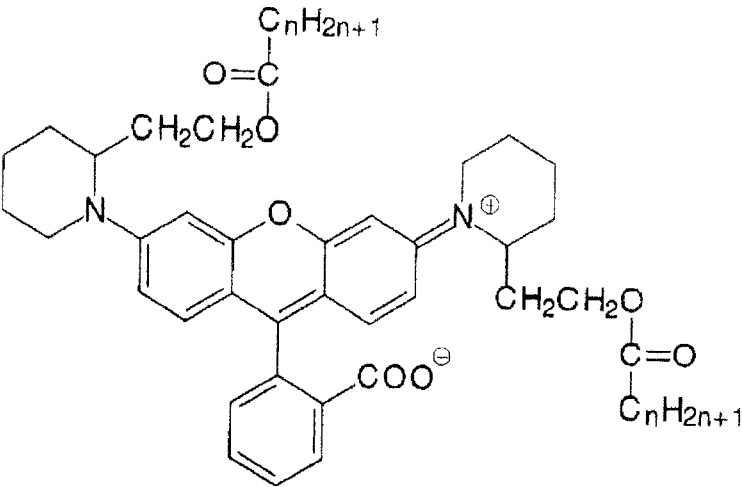
和



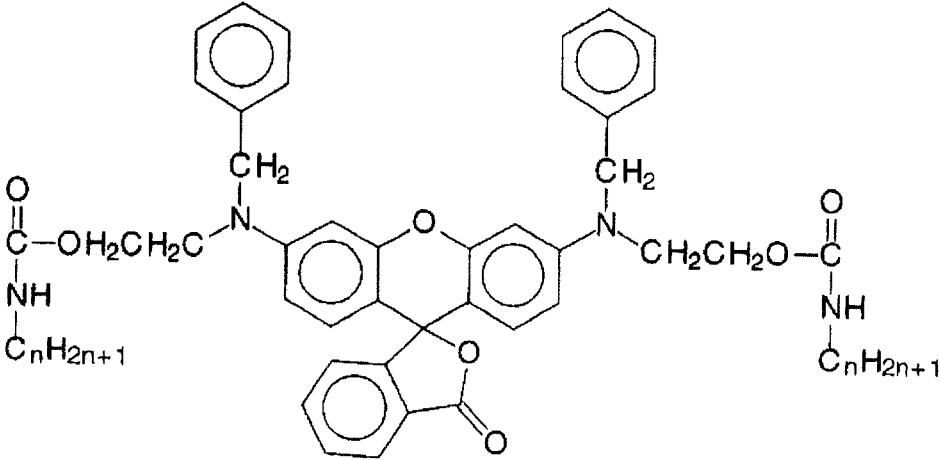
其中 n 是至少 12, (j) 下式的那些

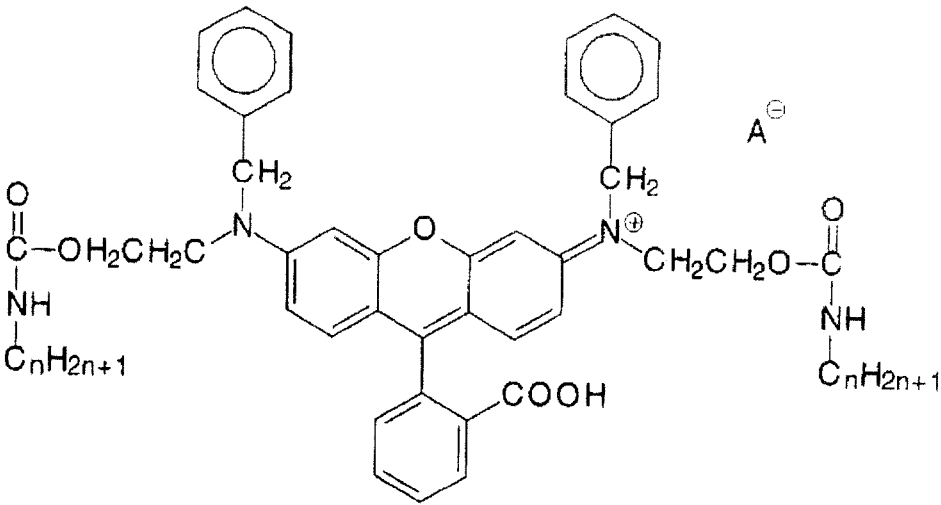


和

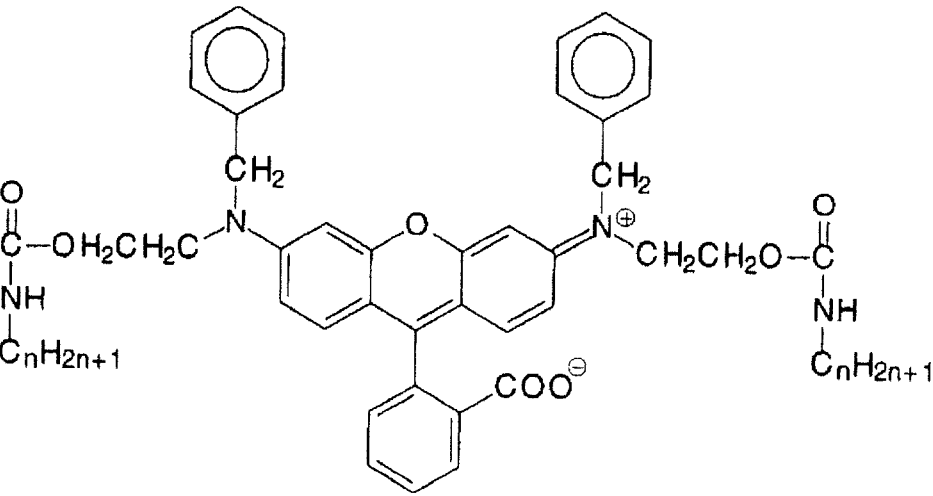


其中 n 是至少 12, (k) 下式的那些

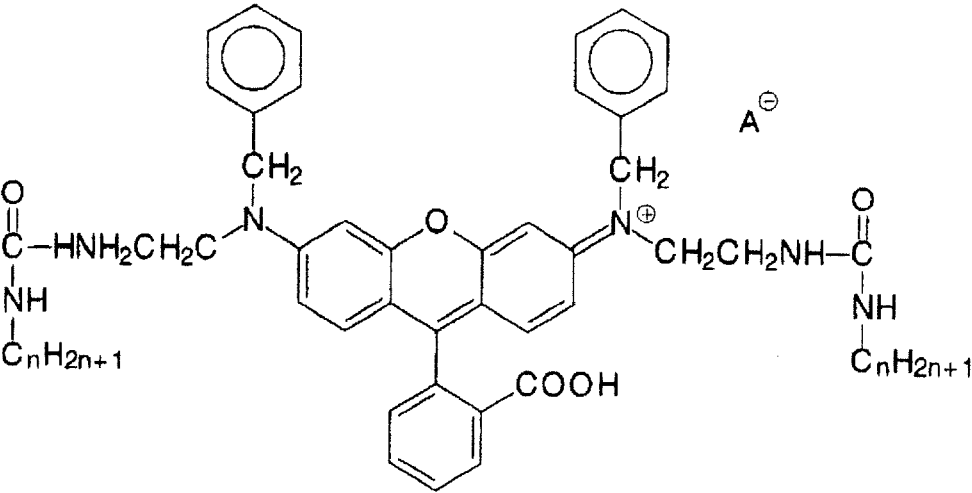
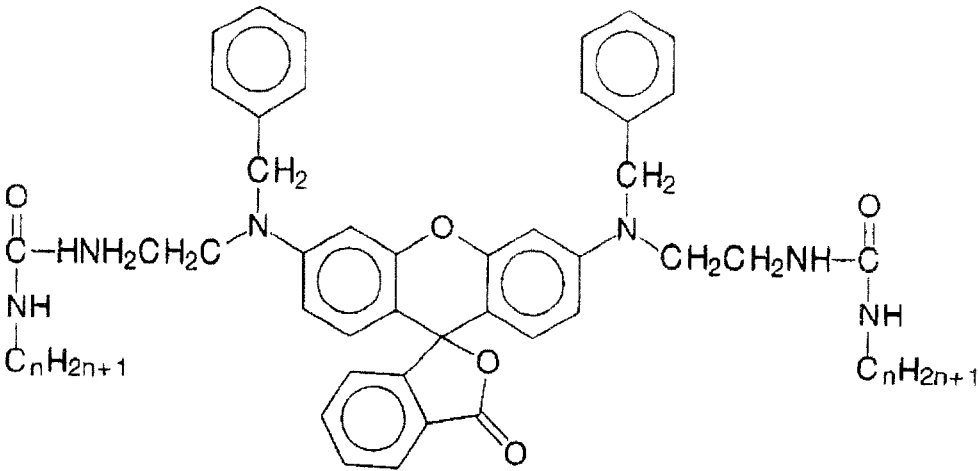




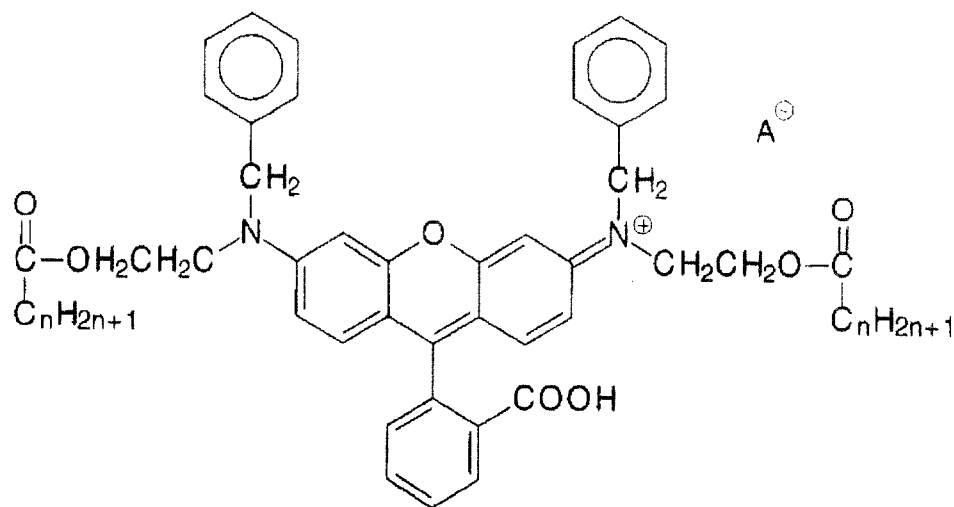
和



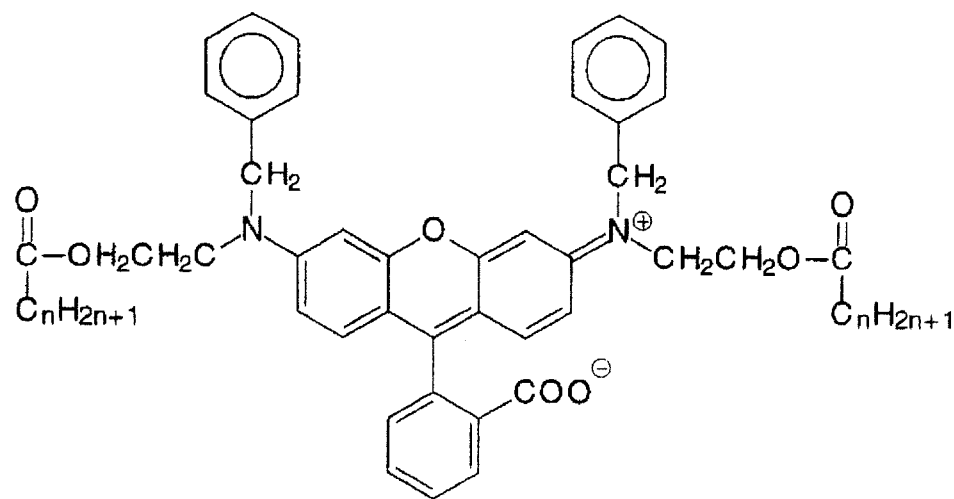
其中 n 是至少 12, (1) 下式的那些



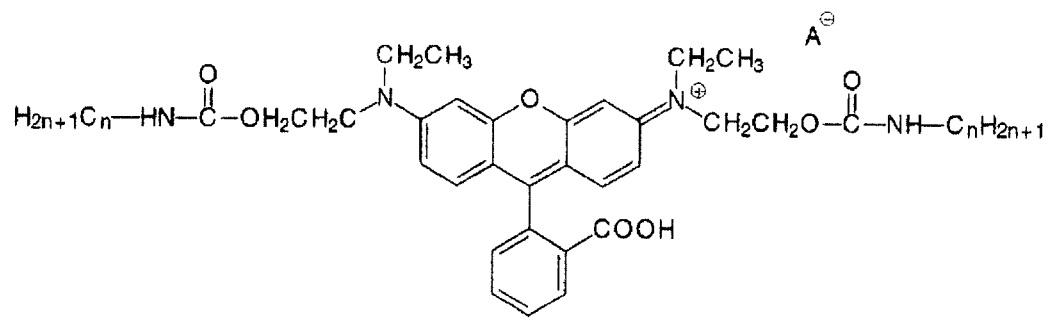
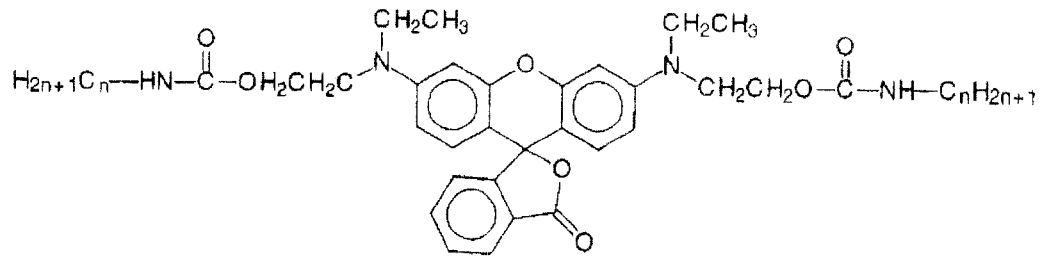
和



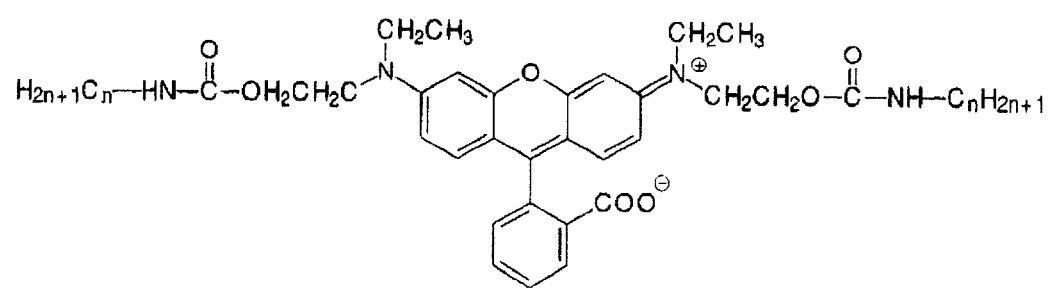
和



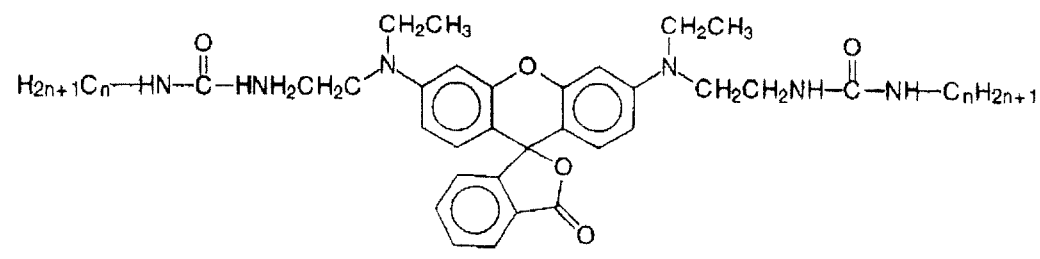
其中 n 是至少 12, (n) 下式的那些

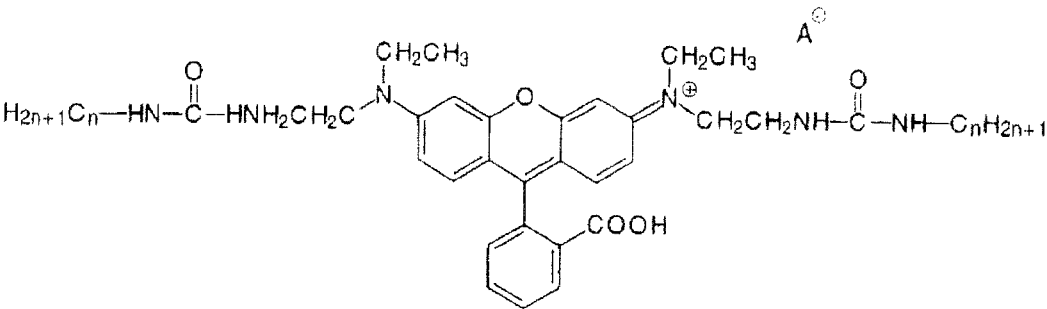


和

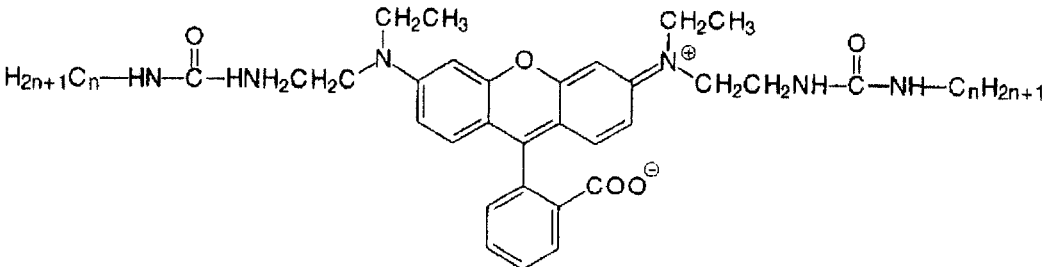


其中 n 是至少 12, (o) 下式的那些

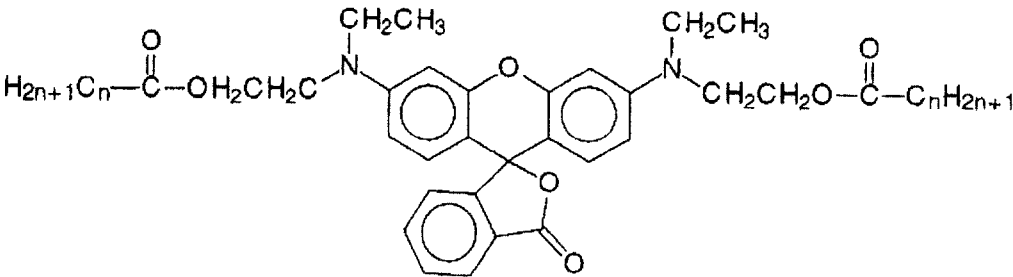


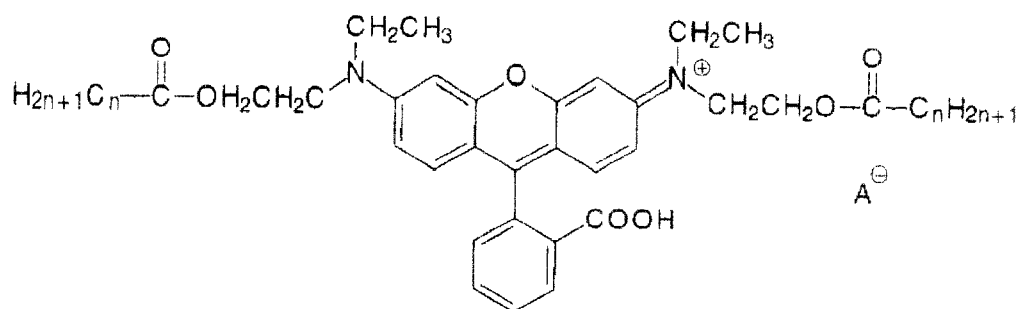


和

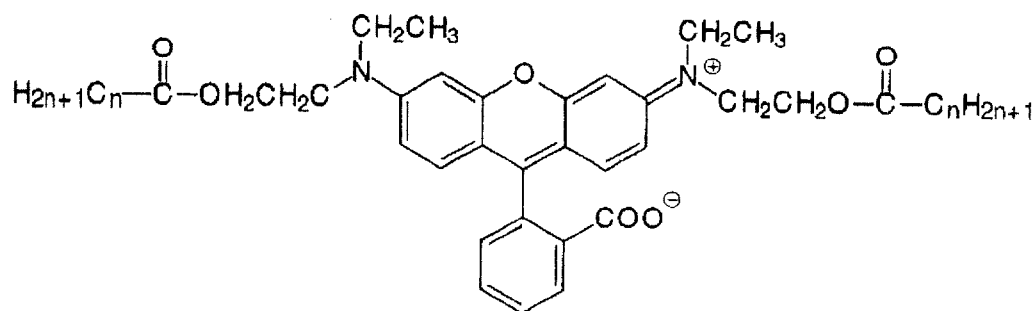


其中 n 是至少 12, (p) 下式的那些





和



其中 n 是至少 12, 和类似物。

然后, 色原体通过将其与适合的金属盐, 任选的在溶剂如丙酮、甲苯、甲基异丁酮等的存在下混合, 形成金属化合物着色剂。

适合的金属的实例如上文所述。适合的盐的实例包括由想用的金属和任一想用的或有效的阴离子形成的盐, 该阴离子包括(但不限制于) F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $[C_{10}H_8(SO_3)_2]^{2-}$ 、 $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $NO_2-C_6H_4-SO_3^-$ 、 $NH_2-C_6H_4-SO_3^-$ 、 SCN^- 、十二烷基苯磺酸盐等。

色原体和金属盐以任一想用的或有效的相对量存在, 一般每摩尔金属盐至少 2 摩尔色原体, 当需要高的色原体与金属或含金属部分的比率时可以更高, 但是该相对量可在该范围之外。

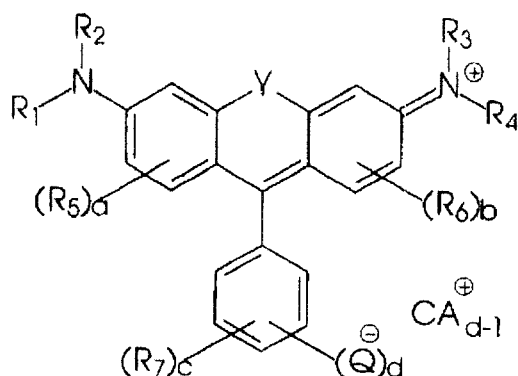
当存在时, 任选的溶剂以任一想用的或有效的量存在, 在多个实施方案中, 每 0.01、0.04、或 0.08 摩尔色原体至少 1 升溶剂, 在多个实施方案中, 每 0.5 摩尔、0.1、或 0.09 摩尔色原体不超过 1 升溶剂, 但是该相对量可在该范围之外。

色原体和金属盐可以任一想用的或有效的时间进行反应，在多个实施方案中至少 0.5、8、或 12 小时，在多个实施方案中不超过 96、48、或 24 小时，但是时间可在该范围之外。

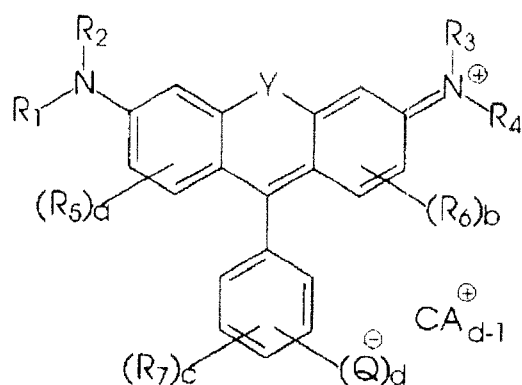
色原体和金属盐可在任一想用的或有效的温度下进行反应，在多个实施方案中至少 25℃、55℃、或 100℃，在多个实施方案中不超过 190℃、150℃、或 110℃，但是该温度可在该范围之外。使用任选的溶剂时，一般可使用较低的温度，相反在进行没有溶剂的反应时，温度要高到足以使色原体熔化。

然后所得的产物可通过任一想用的或有效的方法分离，例如溶剂的馏出、反应混合物的冷却（如果产物在高温下溶于溶剂中，低温下不溶）等。

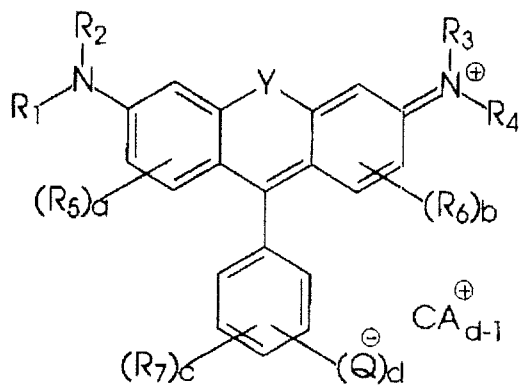
本发明的另一实施方案涉及包含 (a) 下式的色原体和 (b) 金属盐反应产物的化合物



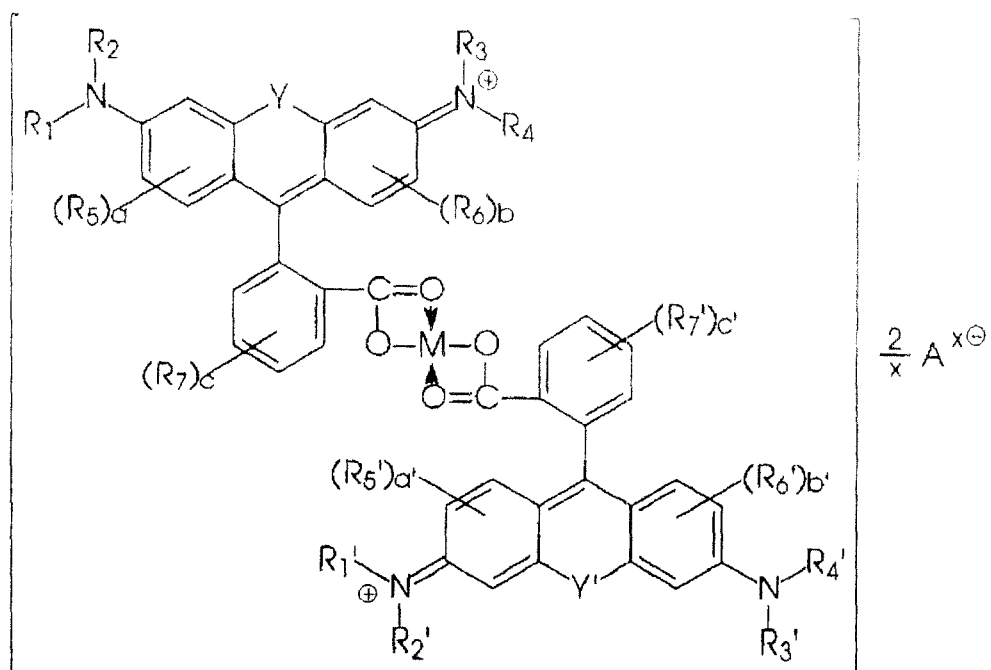
其中的金属部分是 (1) 带有正电荷+y 的金属离子，其中 y 是至少为 2 的整数，所述金属离子可形成带有至少两个下面色原体部分的化合物，



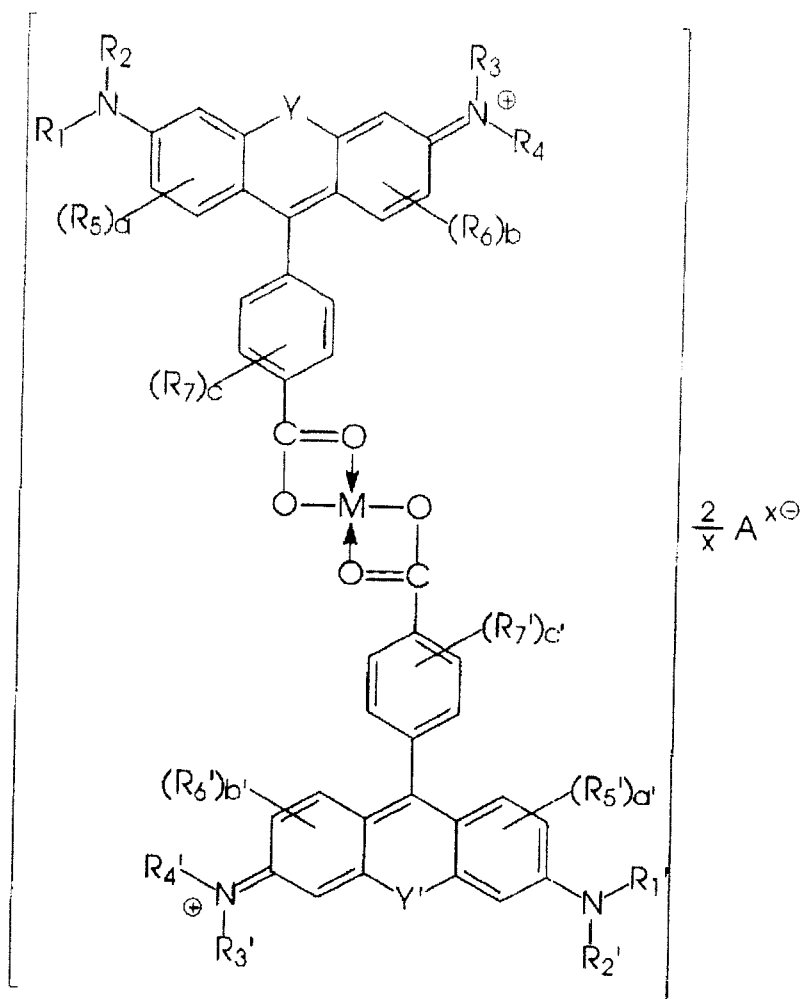
或(2)可形成带有至少两个下面色原体部分的化合物的含金属部分。



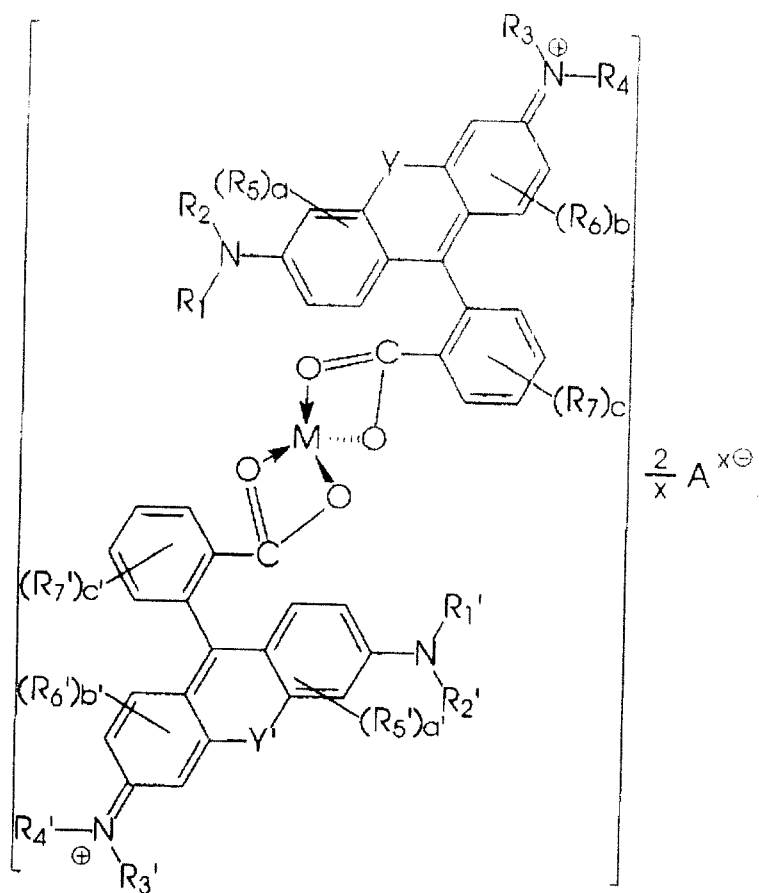
虽然不限制于任何特殊的理论,但是可以相信,在本发明的至少某些实施方案,用至少某些金属阳离子或含金属的部分可形成配位化合物。例如,当 Q^- 是羧酸盐阴离子, d 是1,金属能够与四个配体配合,本发明的金属着色剂化合物可具有通式



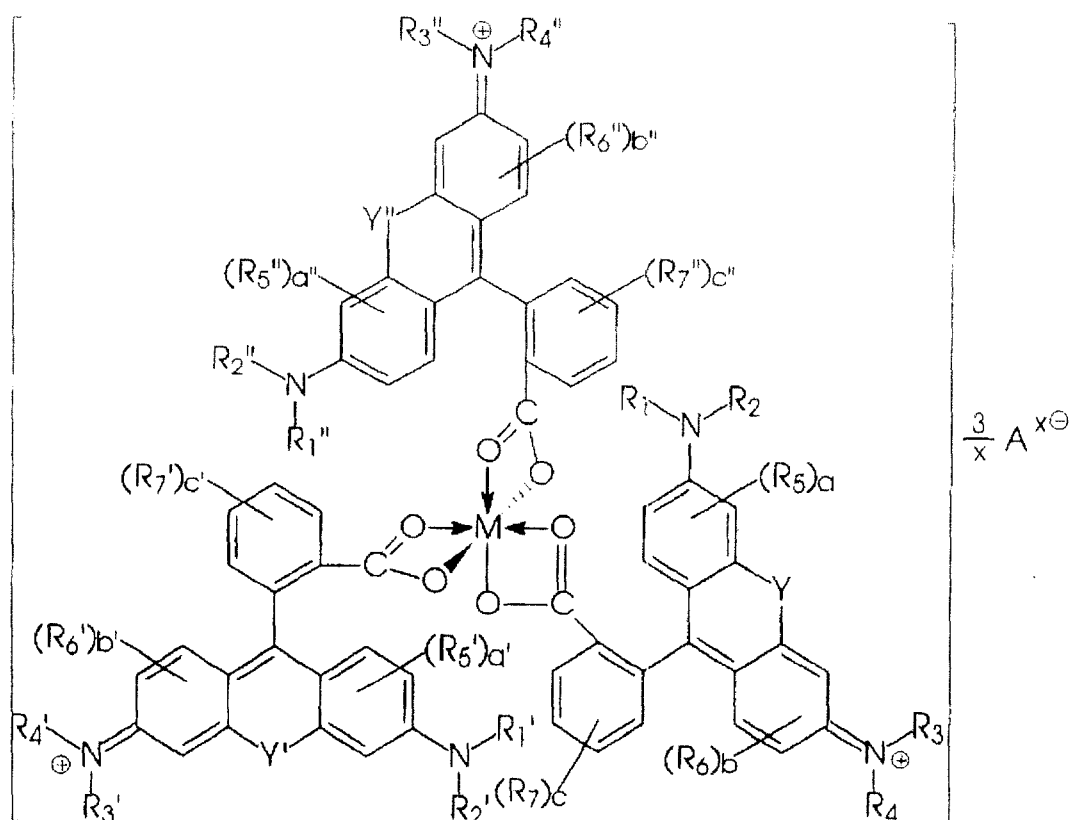
其中箭头键表示羰基上的孤对电子和金属间的配位键。例如，当 M 是形成正方平面配合物的金属时，金属着色剂化合物具有下面结构



当 M 是形成四面体配合物的金属时, 金属着色剂化合物可具有下面通式



当 Q⁻是羧酸盐阴离子，d 是 1，金属能够与六个配体配合时，形成八面体配合物，金属着色剂化合物可具有下面结构



可以相信，磺酸盐阴离子会形成与羧酸盐阴离子所形成的相似的配合物。

具体实施方式

实施例 IA

二氯荧光素的合成

将荧光素 (100 克, 0.331 摩尔) 和 $POCl_3$ (128.5 克, 0.62 摩尔) 在 650 毫升氯苯中的混合物在配有回流冷凝器的 1 升圆底烧瓶中搅拌和加热至 140 摄氏度。在 6 小时加热之后, 将回流冷凝器替换为蒸馏装置, 并蒸馏掉在反应过程中形成的 $POCl_3$ 以及氯苯。在去除所有的 $POCl_3$ 和氯苯之后, 加入 300 克 N-甲基吡咯烷酮并将所得混合物在搅拌下加热至 100 摄氏度, 直至所有的粗二氯荧光素溶解。溶液随后被倒入包含 1 升去离子水的 4 升烧杯中。褐色固体沉淀出并被收集在过滤器上和在真空炉中干燥。最终褐色固体符合市售二氯荧光素的 IR, NMR, 和 TLC。

也可使用其它合成工艺。例如, 可以采用使用 DMF 溶剂的一罐式工艺, 其中 $POCl_3$ 中间体不被蒸馏掉而是通过与甲醇反应而被去除, 而甲

醇还使二氯荧光素沉淀为白色固体。也可使用其中使用甲苯磺酰氯(一种比 PCl_5 不太反应性和腐蚀氯化剂)的方法。

实施例 1B

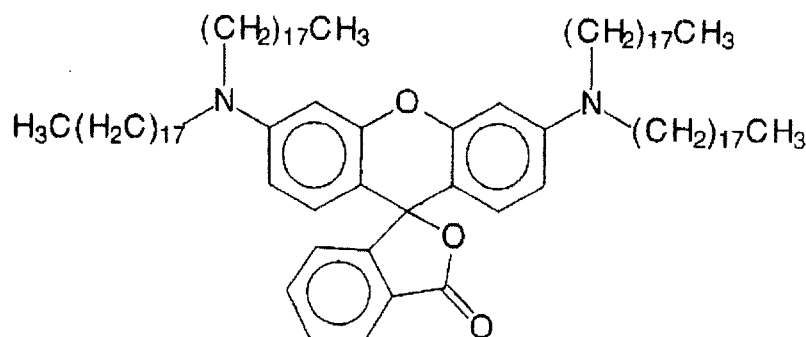
四硬脂基着色剂的合成

二氯荧光素(105 克 0.284 摩尔, 制备如上), 氧化钙(24 克, 0.62 摩尔), ZnCl_2 (116 克, 0.85 摩尔), 和二硬脂基胺(288 克, 0.585 摩尔; ARMEEN 2HT)在 650 毫升四亚甲基砷中的混合物在 1 升圆底烧瓶中搅拌和加热至 190 摄氏度。在 10 小时加热之后, 着色成深品红的混合物被冷却至 120 摄氏度和倒入 2.5 升甲基异丁基异丁基酮(MIBK)中并搅拌至完全溶解。

实施例 1C

四硬脂基着色剂的提纯

粗四硬脂基着色剂在 MIBK 中的溶液随后被转移至 4 升分离漏斗。随后进行三次含水 EDTA 洗涤(每次洗涤使用在 1,000 毫升水中的 50 克 EDTA 的四钠盐)以去除粗反应产物中的所有的锌和钙盐。溶解在 MIBK 中的产物留在上层, 而在底层上的水/EDTA 螯合物金属废物被丢弃。随后用去离子水(每次 1 升)洗涤两次。此时, MIBK 溶液不再是品红的, 而是弱橙红色。此时缺乏明亮品红表示为一种据信具有下式的闭环, 或游离碱形式的着色剂



实施例 1D

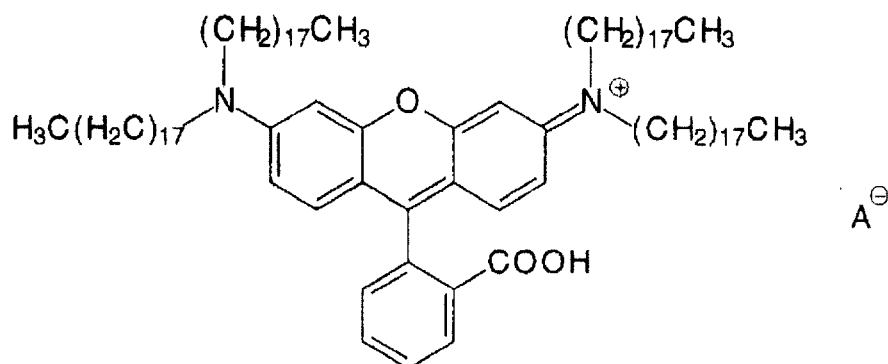
四硬脂基着色剂的分离

闭环, 纯化四硬脂基着色剂在 MIBK 中的溶液随后被转移至具有蒸馏装置的 2 升圆底烧瓶。MIBK 和残余水被蒸馏掉并将产物(在热的时候是一种稍微粘稠的蜡)转移至罐和硬化。该蜡在被冷却至室温时是一种深红色, 稍微硬的蜡。

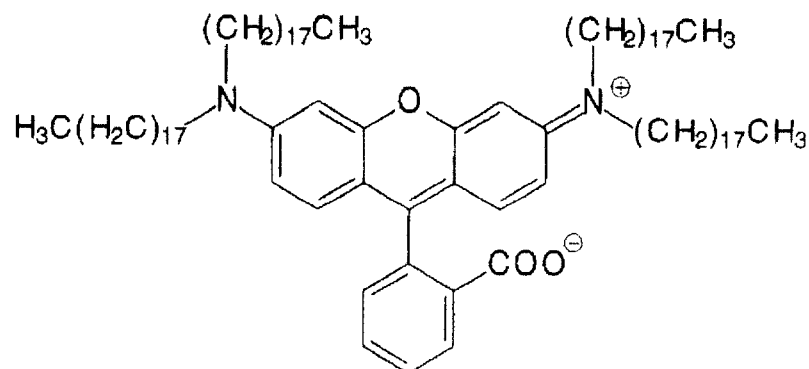
实施例 IE

四硬脂基着色剂的质子化

250 克在实施例 ID 中制成的固体, 闭环, 纯化四硬脂基着色剂随后被转移至 1 升烧杯并加入 500 毫升 MIBK 以在搅拌下溶解该固体。随后将化学计量的十二烷基苯磺酸加入该溶液和搅拌 1 小时。在加入该酸时观察到深品红色调。溶液随后被转移至蒸馏装置和去除 MIBK。熔融开环蜡状着色剂随后被转移至铝锡并冷却至室温。此开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式



其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式

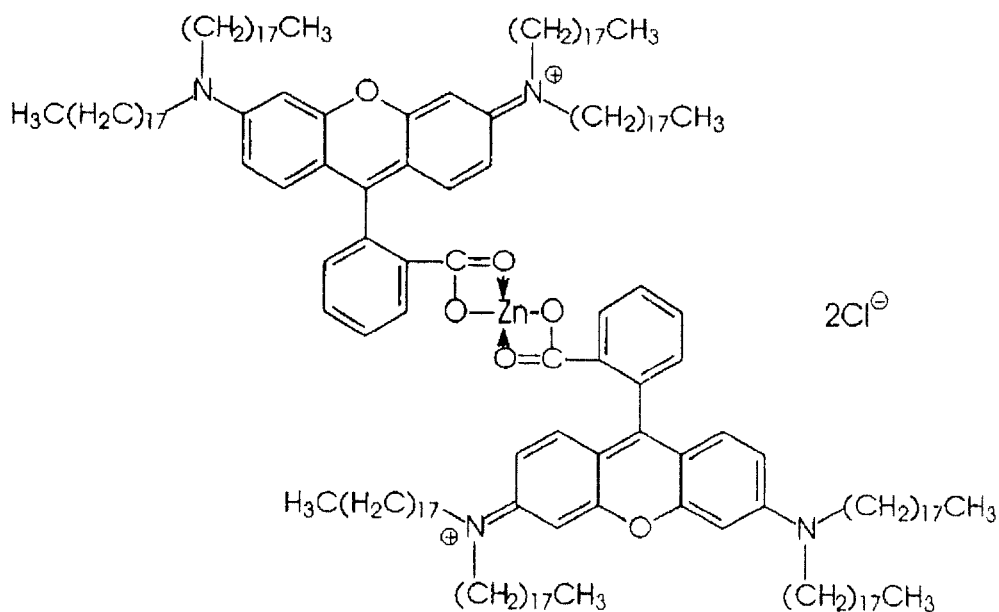


多次重复该工艺, 其中将十二烷基苯磺酸替代为以下酸: p-甲苯磺酸; 氢氟酸; 三氟乙酸; 甲基磺酸; 三氟甲基磺酸; 和氢溴酸。在所有情况下观察到类似结果。

实施例 IF

制备四硬脂锌着色剂

向配有涂布磁体 TEFLON® 和硅油浴的 1 升 3 颈圆底烧瓶中加入 229 克的闭环纯化的四硬脂基色原体和 200 克 MIBK。混合物加热至回流。然后以每摩尔四硬脂基色原体 2 摩尔氯化锌的化学计量加入 12.2 克的 ZnCl_2 (得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)。溶液搅拌 18 小时。然后蒸馏出 MIBK。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡, 据信是下面通式的配位化合物

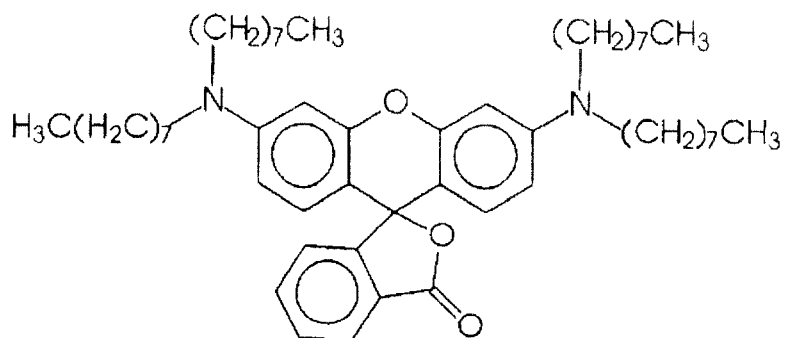


实施例 IIB

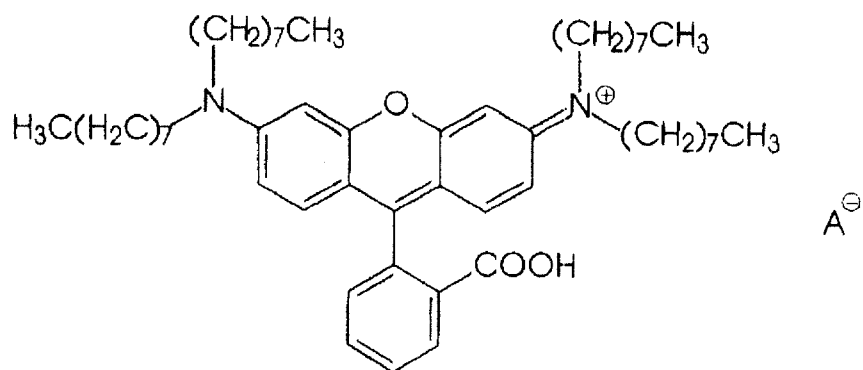
重复实施例 IB 的方法, 只是使用二辛胺 ($\text{NH}((\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_2$, 得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 而不是二硬脂胺。二辛胺以每摩尔二氯荧光素 1.95 摩尔的量存在。

实施例 IIC

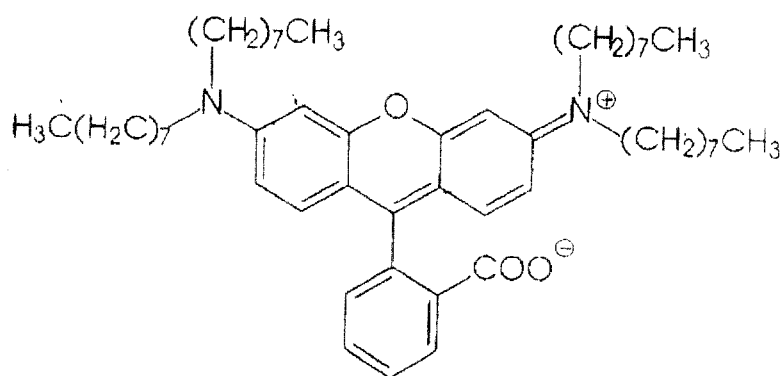
应用实施例 IIB 获得的产物重复实施例 IC 的方法。可以相信纯化的产物具有下面通式



可以相信，该着色剂的开环、或质子化的、或游离碱形式具有下面通式



其中 A 是对应于质子化所使用酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式被认为具有下面通式



实施例 IID

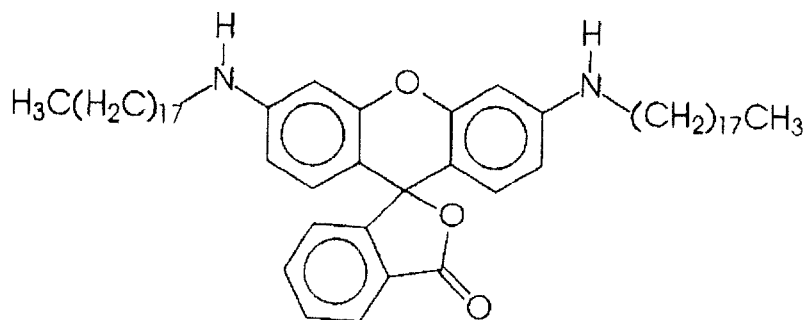
应用实施例 IIC 获得的产物重复实施例 ID 的方法。

实施例 IIIB

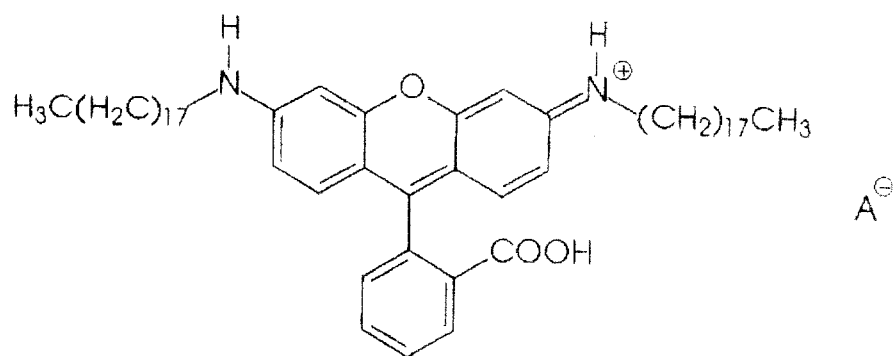
重复实施例 IB 的方法，只是以每摩尔二氯荧光素 2.05 摩尔硬脂胺进行反应。

实施例 IIIC

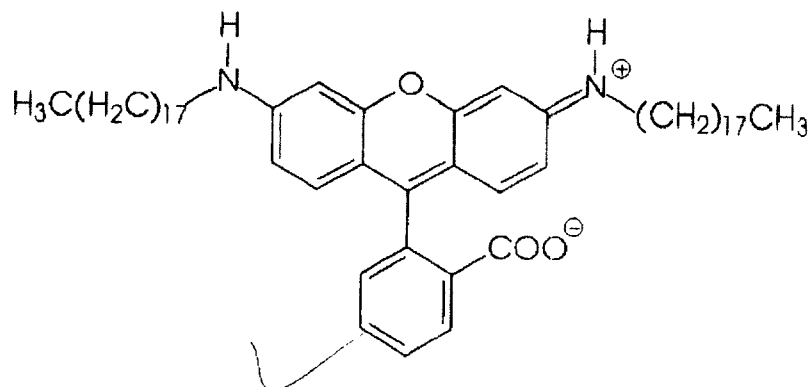
应用实施例 IIIB 获得的产物重复实施例 IC 的方法。可以相信，纯化后的产物具有下面通式



该着色剂的开环、或质子化的、或游离碱形式被认为具有下面通式



其中 A 是对应于质子化所使用酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式被认为具有下面通式

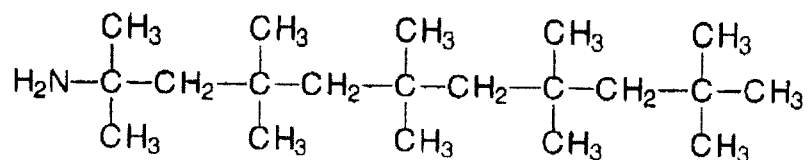


实施例 IIID

使用实施例 IIIC 获得的产物重复实施例 ID 的方法。

实施例 IIB

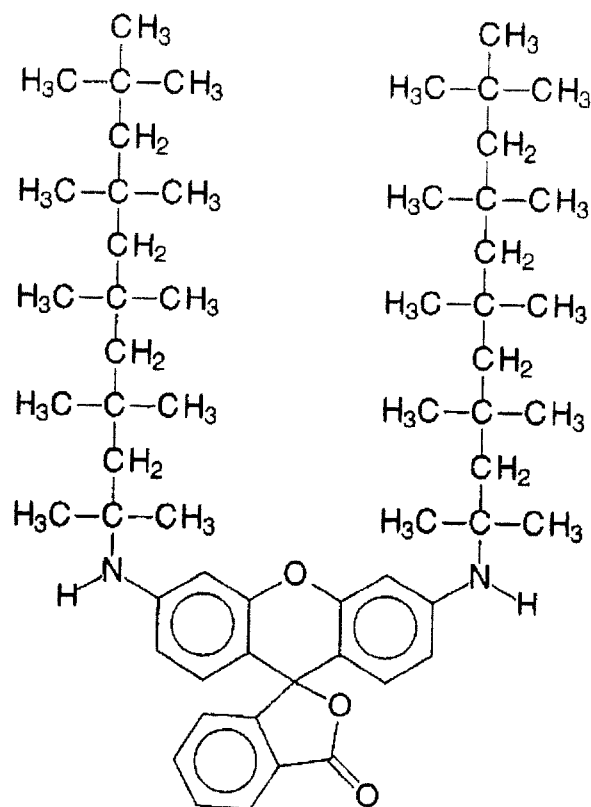
重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 PRIMENE JM-T



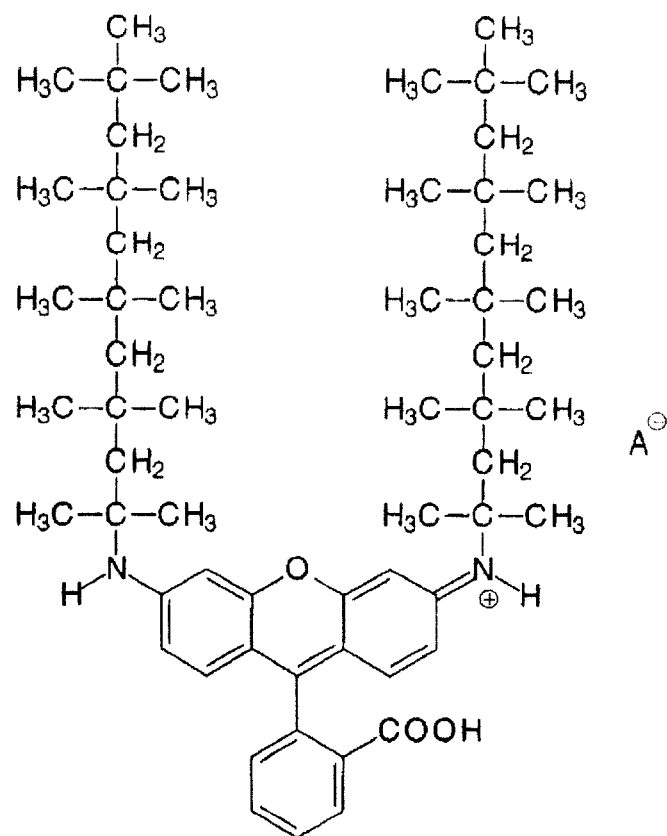
用于替代二硬脂基胺。PRIMENE JM-T 的存在量是 2 摩尔 PRIMENE JM-T/每 1 摩尔二氯荧光素。

实施例 IIC

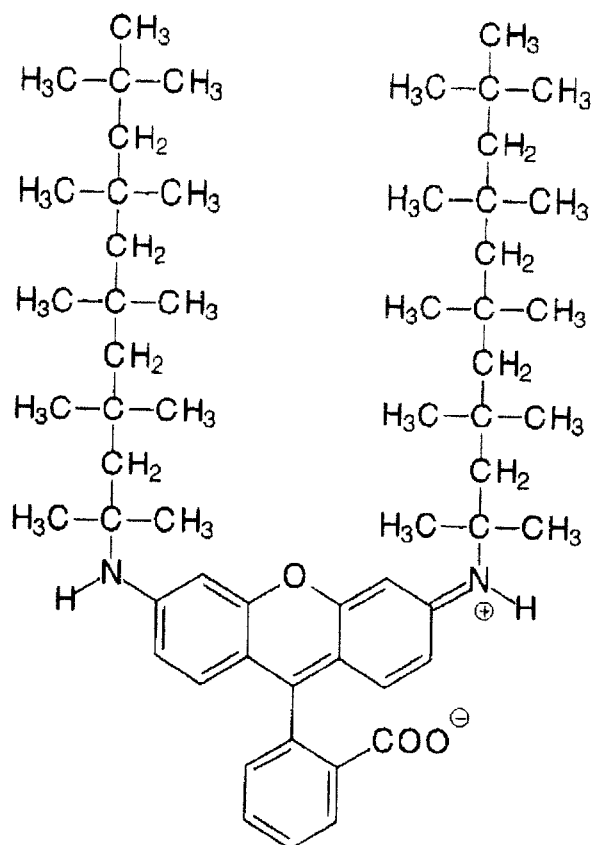
使用在实施例 IIB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺。据信纯化产物具有以下结构式



开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式



其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有以下结构式

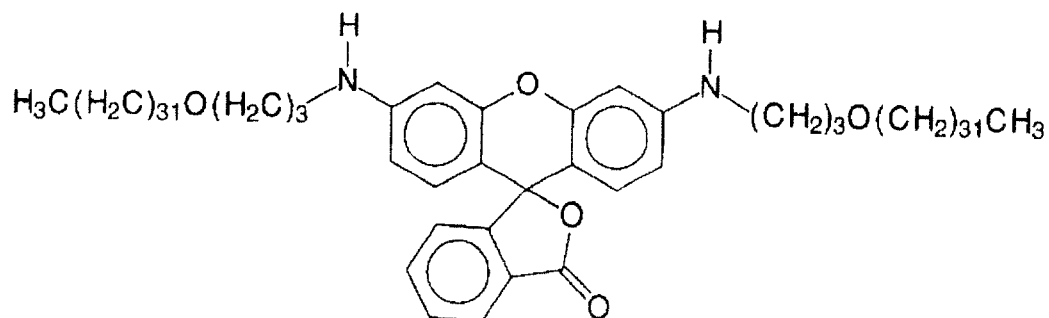


实施例 IID

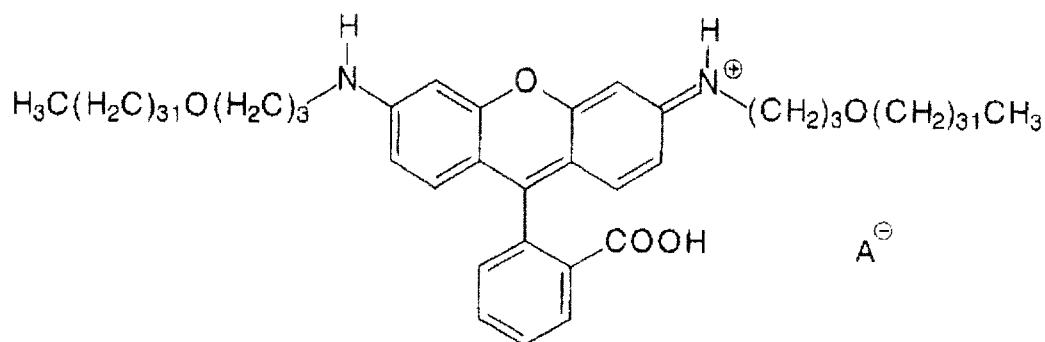
使用在实施例 IIC 中得到的产物重复实施例 ID 的工艺。

实施例 IIIB

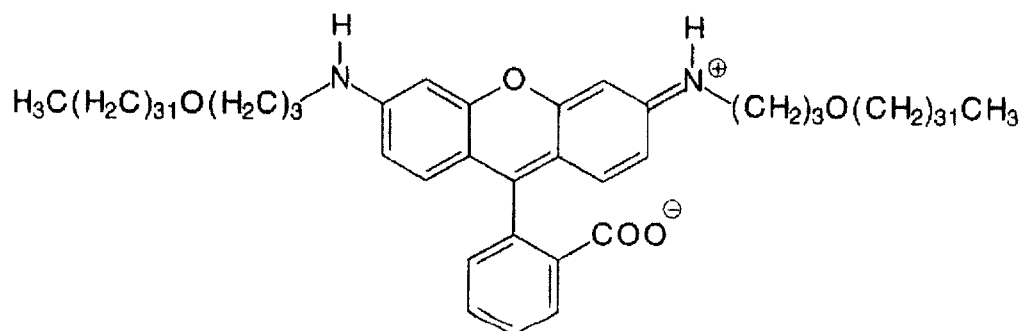
重复实施例 IB 的工艺，只是 UNILIN 425-PA(具有的式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 化合物用于替代二硬脂基胺。UNILIN 425-PA 的存在量是 2 摩尔 UNILIN 425-PA/每 1 摩尔二氯荧光素。据信该产物具有结构式



该开环,或质子化,或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式



其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有以下结构式

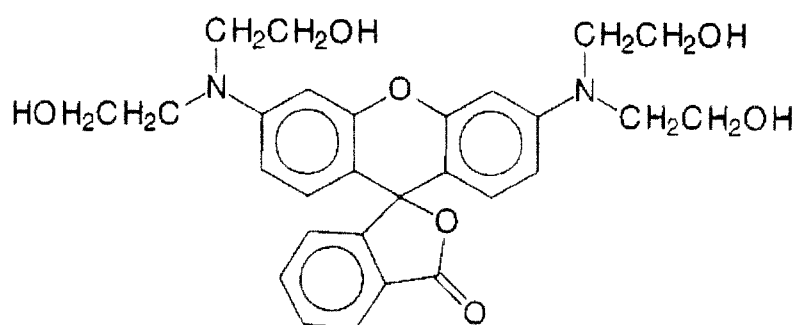


实施例 IVB

重复实施例 IB 的工艺,只是二乙醇胺($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$)用于替代二硬脂基胺。二乙醇胺的存在量是 2.5 摩尔二乙醇胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外,每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮以替代四亚甲基砷,和反应混合物被加热至 125 摄氏度达 100 小时。

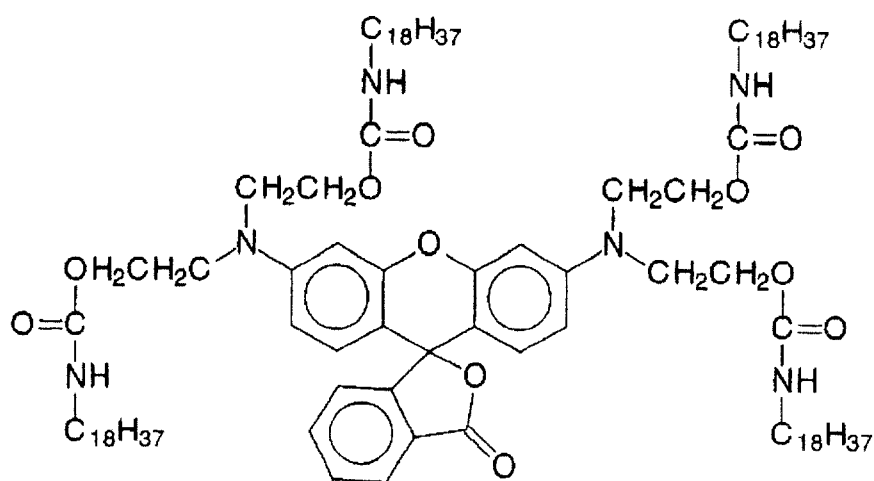
实施例 IVC

使用在实施例 IVB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺,只是产物被倒入甲醇中并加入足够的 EDTA 以去除所有的 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信纯化产物具有结构式

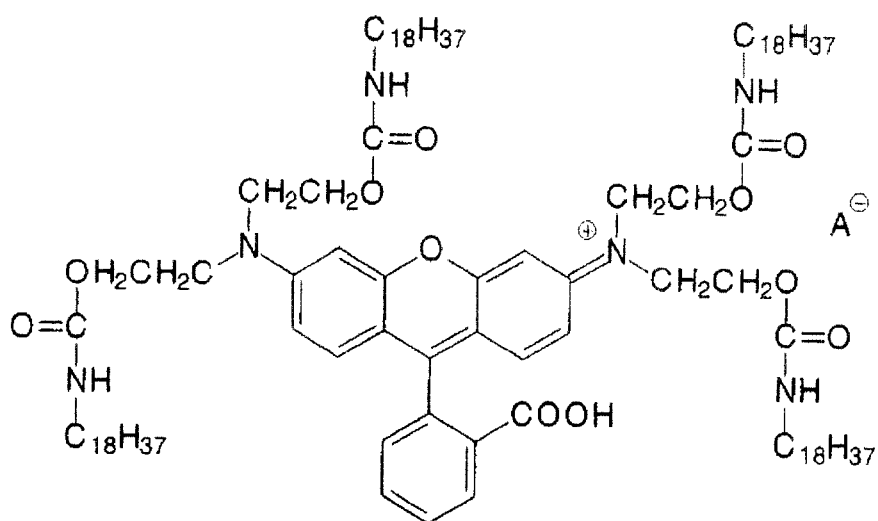


实施例 IVC-1

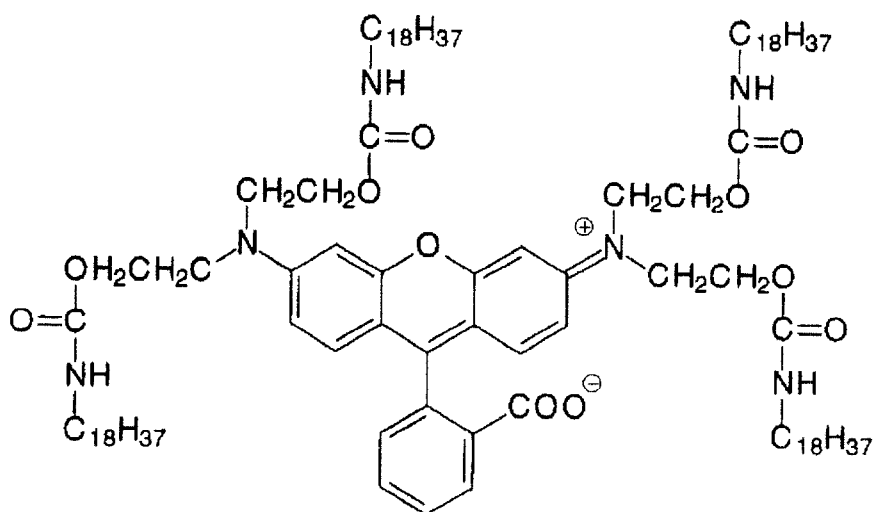
10 克在实施例 IVC 中得到的产物在 120 摄氏度下被加入 23.4 克十八烷基异氰酸酯中, 在此之后加入 2 滴二月桂酸二丁基锡催化剂 (得自 Aldrich Chemical Co.) 并将反应体系搅拌和加热直至观察到 IR 中的异氰酸酯峰的消失。四氨基甲酸乙酯若丹明被倒入铝罐中和据信具有结构式



该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

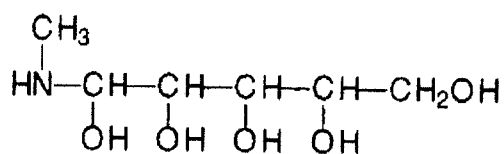


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式



实施例 VB

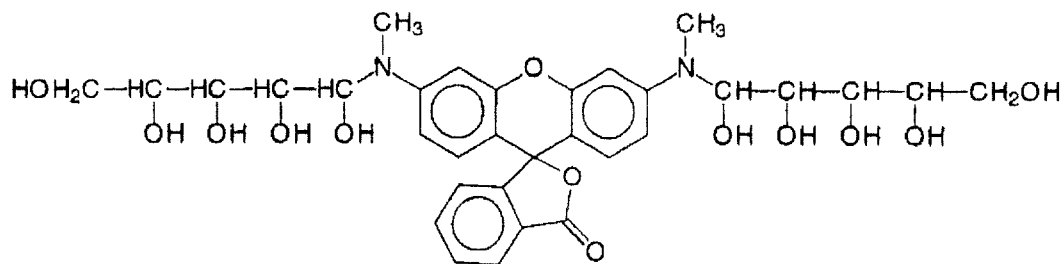
重复实施例 IB 的工艺,只是下式 N-甲基-D-葡萄糖胺



用于替代二硬脂基胺。N-甲基-D-葡萄糖胺的存在量是 2.5 摩尔 N-甲基-D-葡萄糖胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外, 每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氧化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1.5 摩尔氧化钙, 溶剂是 N-甲基吡咯烷酮以替代四亚甲基砜, 和反应混合物被加热至 130 摄氏度达 7 天。

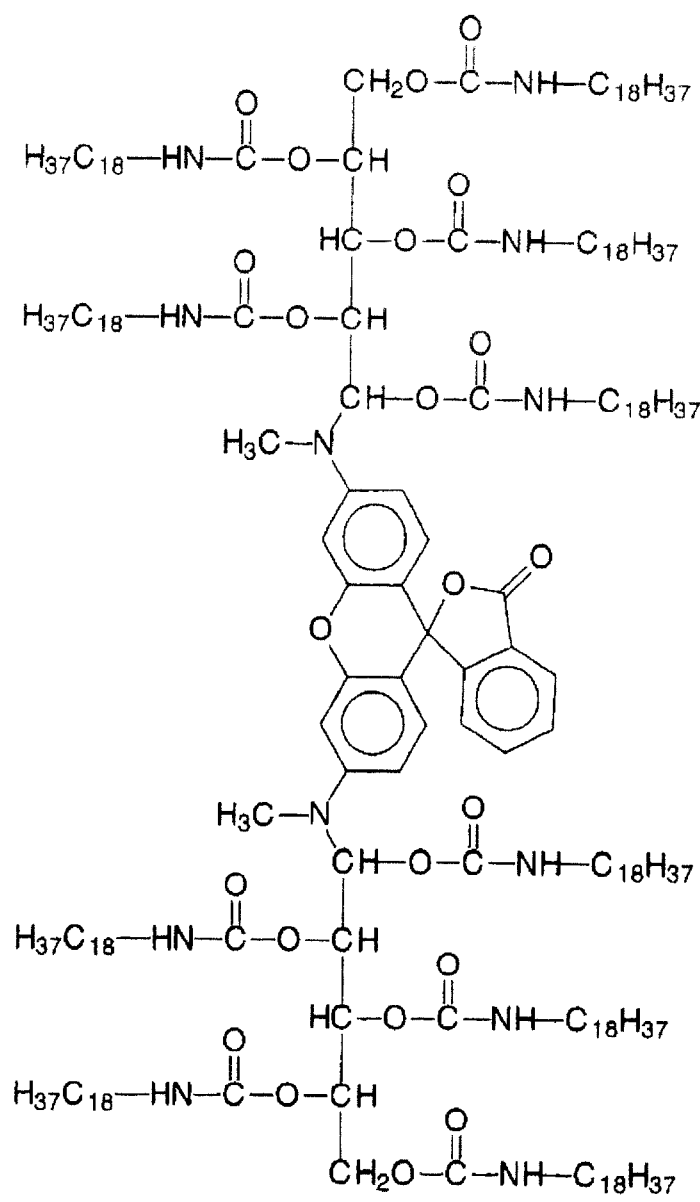
实施例 VC

使用在实施例 VB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺, 只是产物被倒入甲醇中并加入足够的 EDTA 以去除所有的 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信纯化产物具有结构式

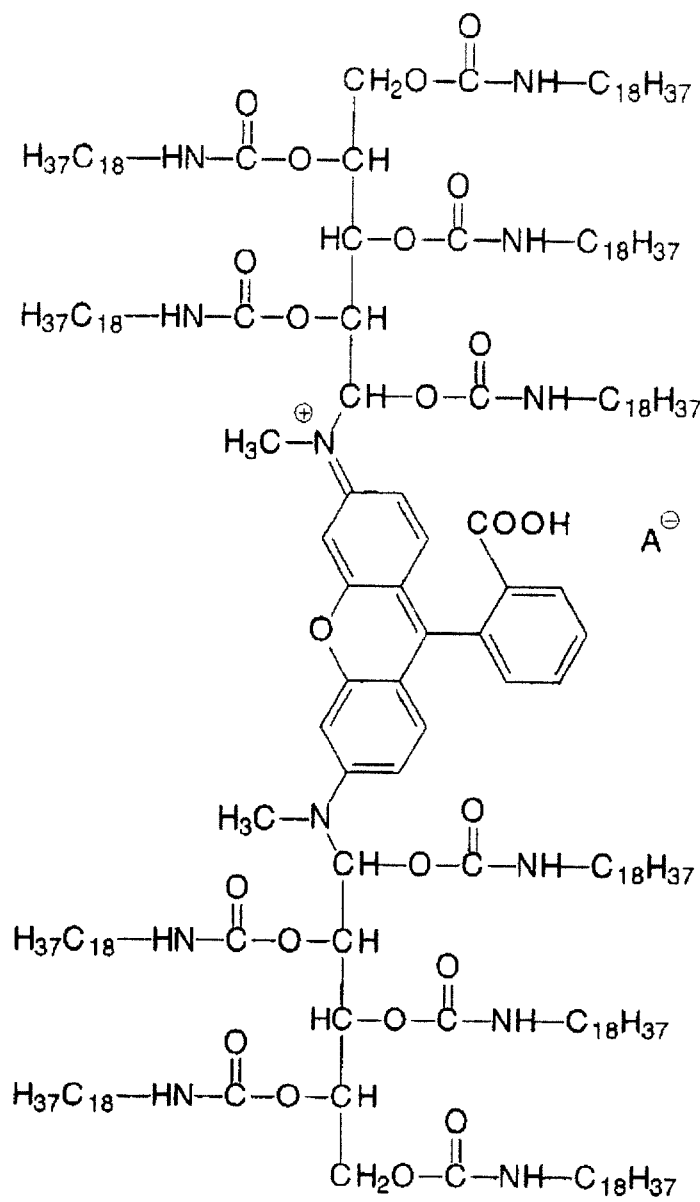


实施例 VC-1

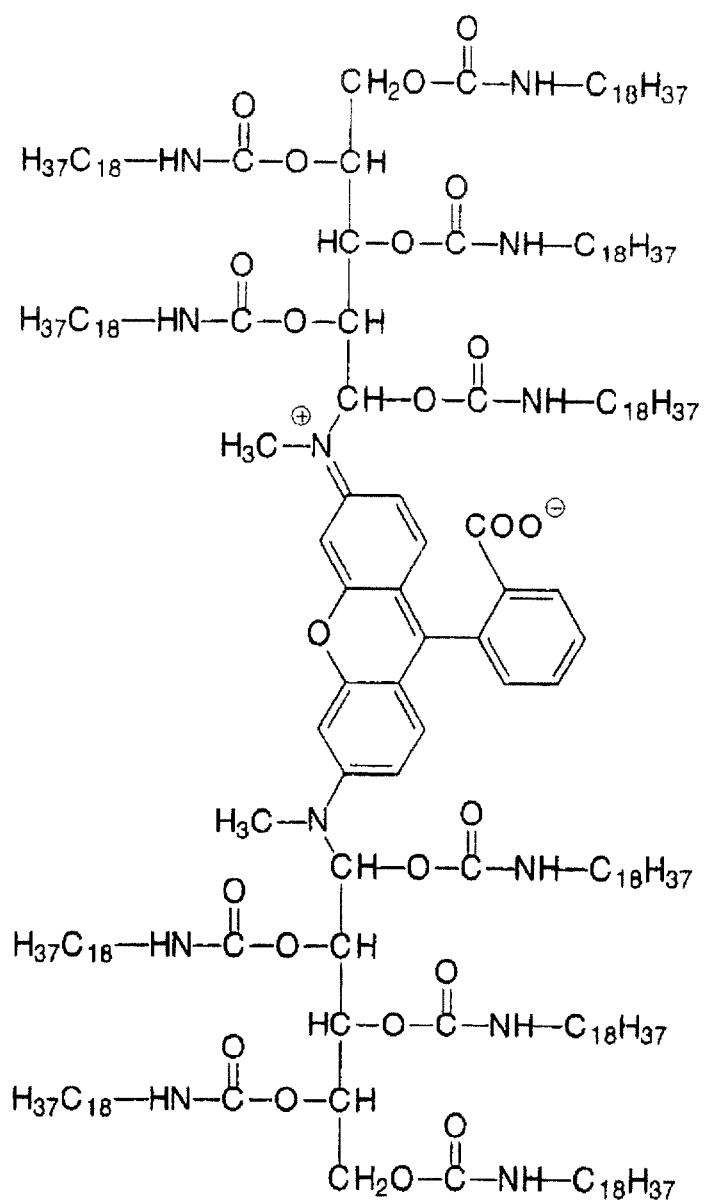
10 克在实施例 IVC 中得到的产物在 120 摄氏度下被加入 45 克十八烷基异氰酸酯中, 在此之后加入 4 滴二月桂酸二丁基锡催化剂并将反应体系搅拌和加热直至观察到 IR 中的异氰酸酯峰的消失。十氨基甲酸乙酯若丹明被倒入铝罐中和据信具有结构式



该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

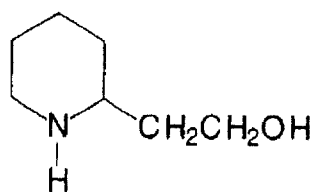


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式



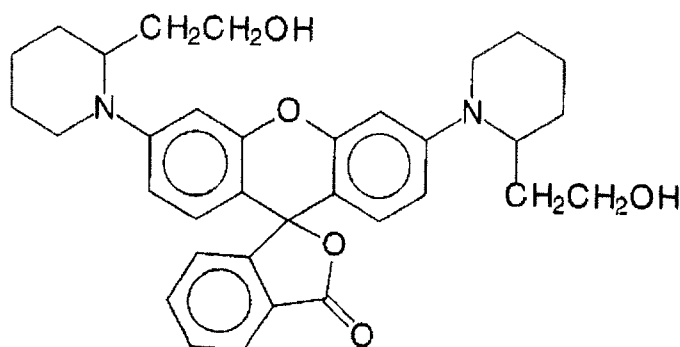
实施例 VIB

重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 2-哌啶乙醇



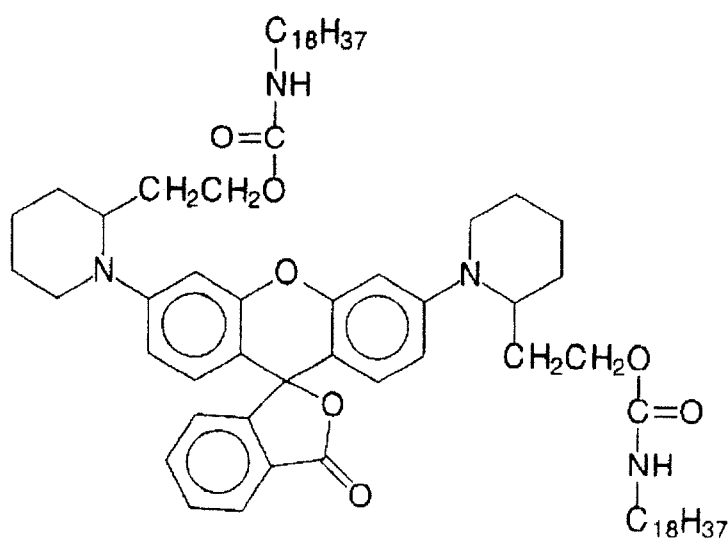
用于替代二硬脂基胺。2-哌啶乙醇的存在量是 2.5 摩尔 2-哌啶乙

醇/每 1 摩尔二氯荧光素。另外,每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮以替代四亚甲基砷,和反应混合物被加热至 160 摄氏度达 24 小时。反应产物随后被倒入水中并过滤和用水洗涤。据信该产物具有结构式

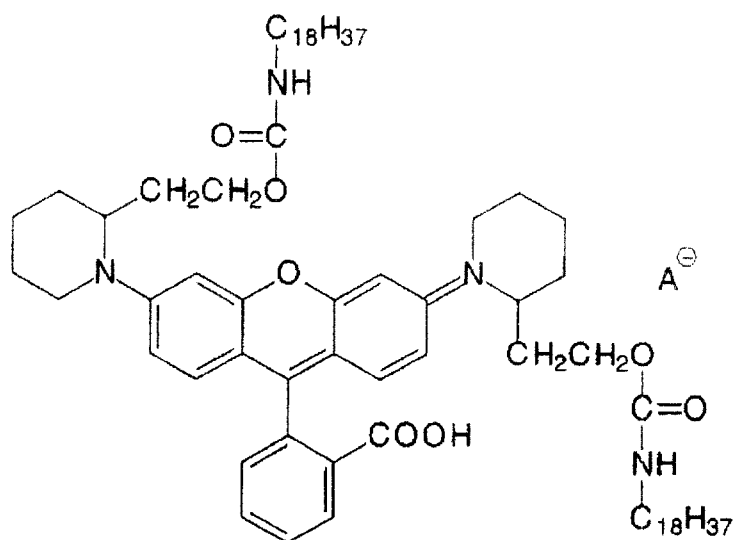


实施例 VIC-1

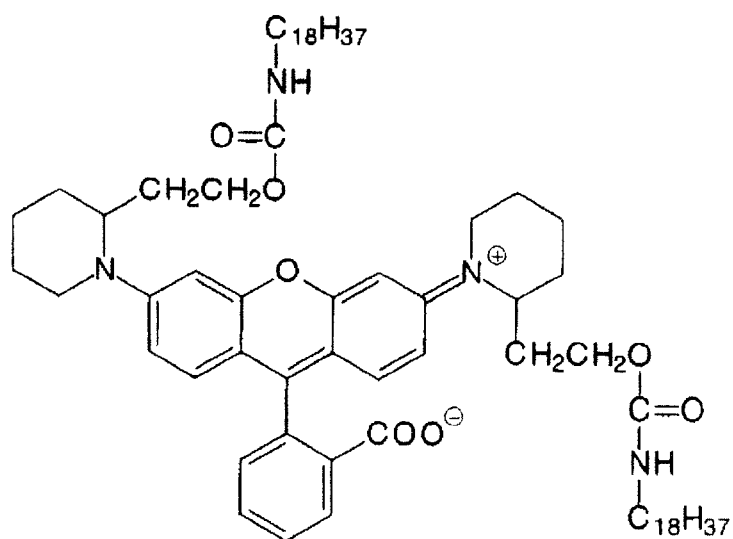
10 克在实施例 VIB 中得到的产物在 120 摄氏度下被加入 10.7 克十八烷基异氰酸酯中,在此之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂并将反应体系搅拌和加热直至观察到 IR 中的异氰酸酯峰的消失。二氨基甲酸乙酯若丹明被倒入铝罐中和据信具有结构式



该开环,或质子化,或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

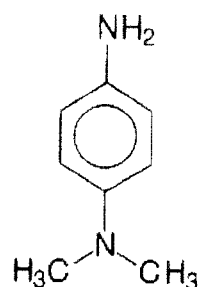


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式

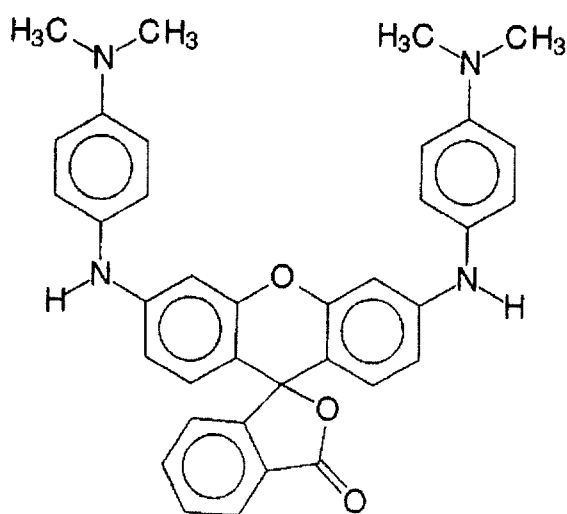


实施例 VIIB

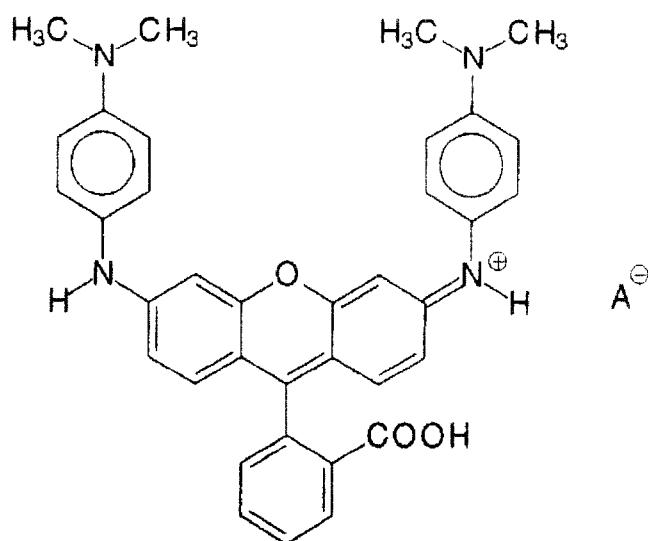
重复实施例 IB 的工艺,只是下式 N,N-二甲基-1,4-亚苯基二胺



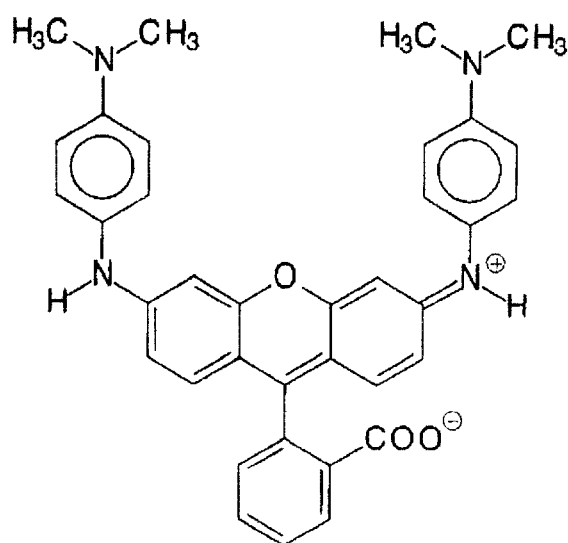
用于替代二硬脂基胺。N,N-二甲基-1,4-亚苯基二胺的存在量是 2.5 摩尔 N,N-二甲基-1,4-亚苯基二胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外, 每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙, 溶剂是 N-甲基吡咯烷酮以替代四亚甲基砷, 和反应混合物被加热至 140 摄氏度达 48 小时。反应产物随后被倒入水中并过滤和用水洗涤。据信该产物具有结构式



该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

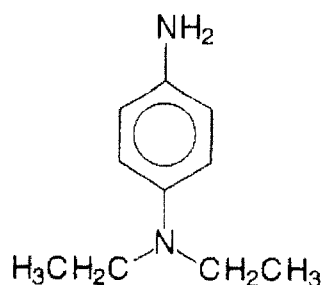


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式

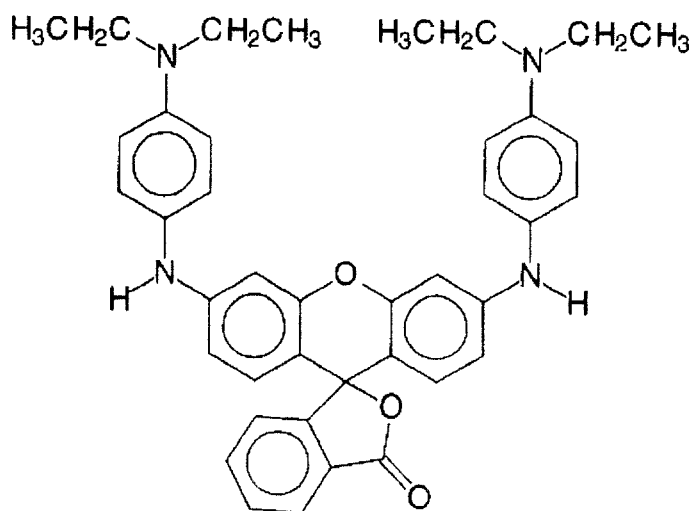


实施例 VIII B

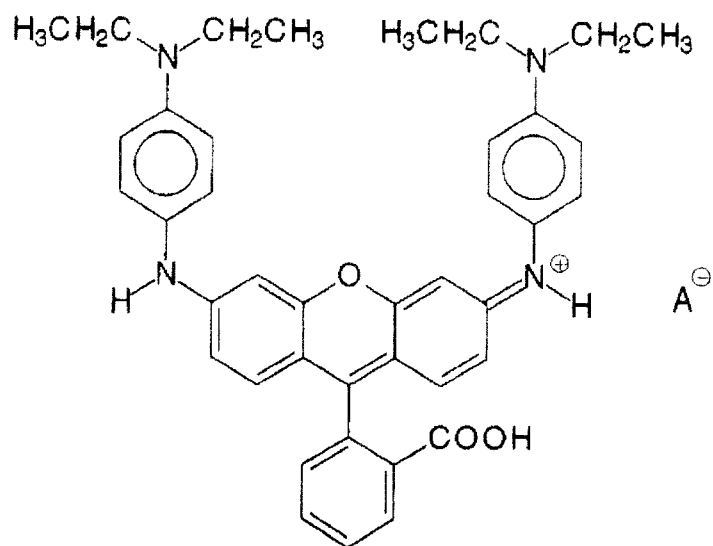
重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 N,N-二乙基-1,4-亚苯基二胺



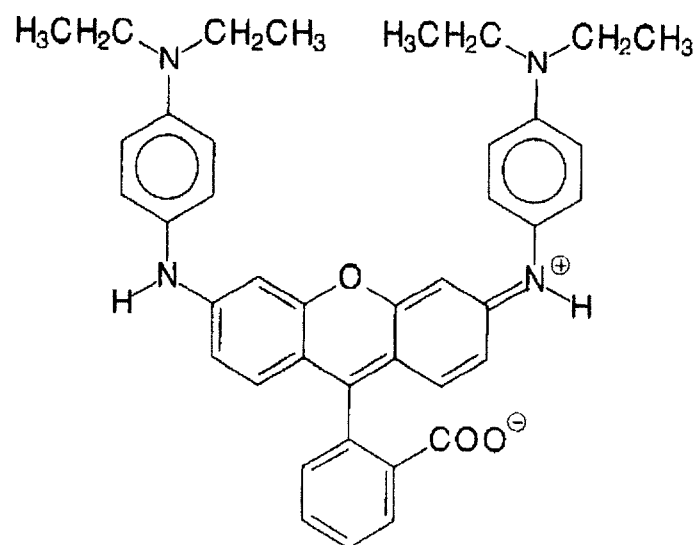
用于替代二硬脂基胺。N,N-二乙基-1,4-亚苯基二胺的存在量是 2.5 摩尔 N,N-二乙基-1,4-亚苯基二胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外, 每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙, 溶剂是 N-甲基吡咯烷酮以替代四亚甲基砒, 和反应混合物被加热至 150 摄氏度达 96 小时。反应产物随后被倒入水中并过滤和用水洗涤。据信该产物具有结构式



该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

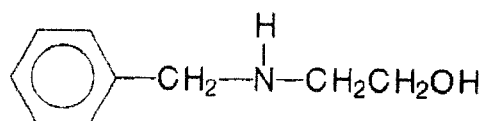


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式



实施例 IXB

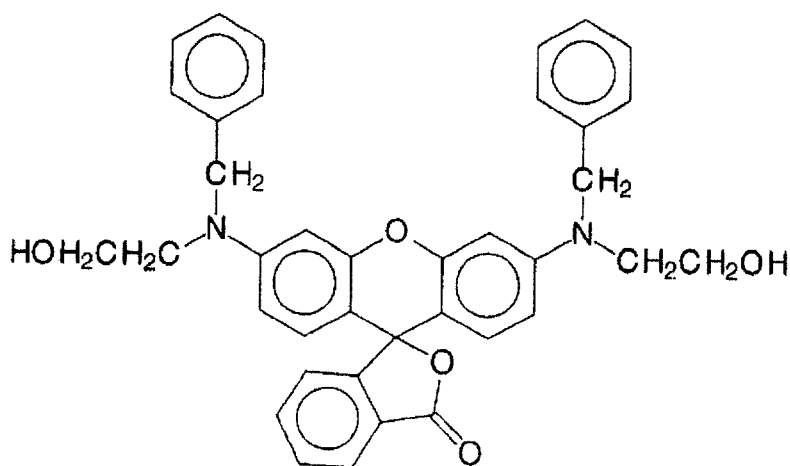
重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 N-苄基乙醇胺



用于替代二硬脂基胺。N-苄基乙醇胺的存在量是 2.5 摩尔 N-苄基乙醇胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外,每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙,溶剂是二甲基甲酰胺以替代四亚甲基砜,和反应混合物被加热至 150 摄氏度达 48 小时。

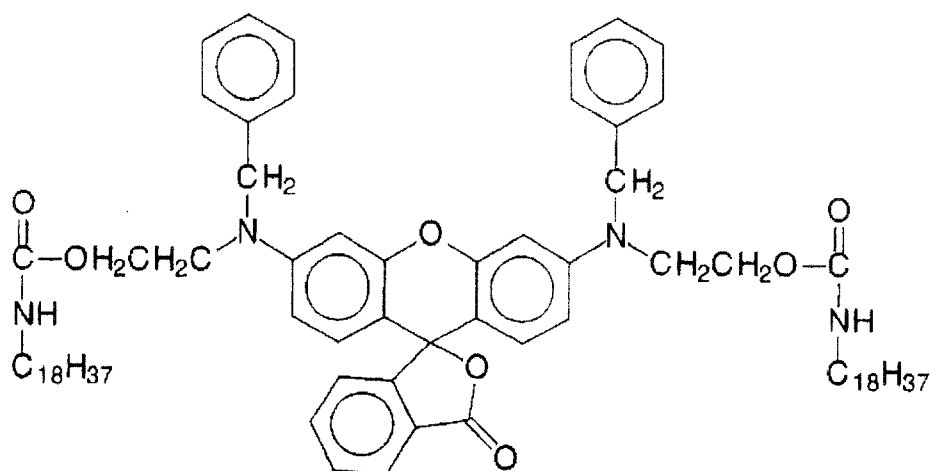
实施例 IXC

使用在实施例 IXC 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺,只是产物被倒入甲醇中并加入足够的 EDTA 以去除所有的 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信纯化产物具有结构式

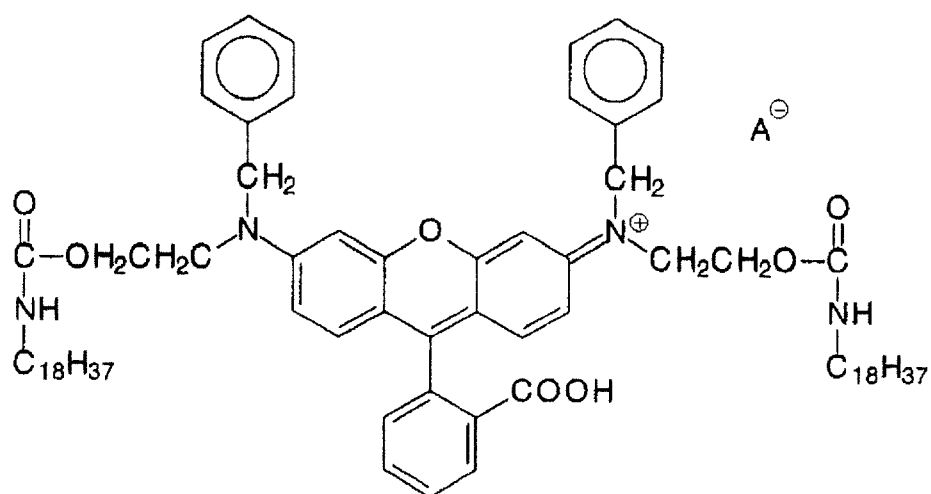


实施例 IXC-1

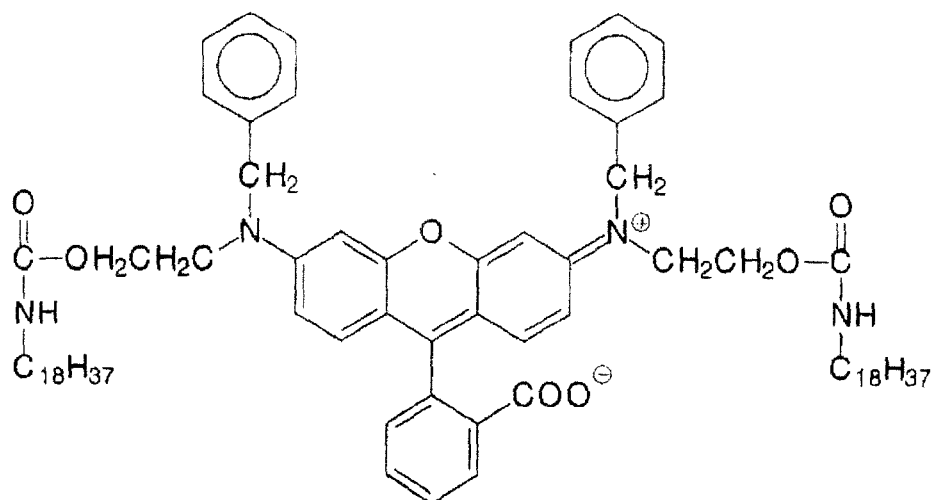
10 克在实施例 IXC 中得到的产物在 120 摄氏度下被加入 9.9 克十八烷基异氰酸酯中,在此之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂(得自 Aldrich Chemical Co.)并将反应体系搅拌和加热直至观察到 IR 中的异氰酸酯峰的消失。二氨基甲酸乙酯若丹明被倒入铝罐中和据信具有结构式



该开环,或质子化,或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

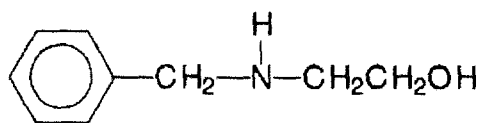


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式



实施例 XB

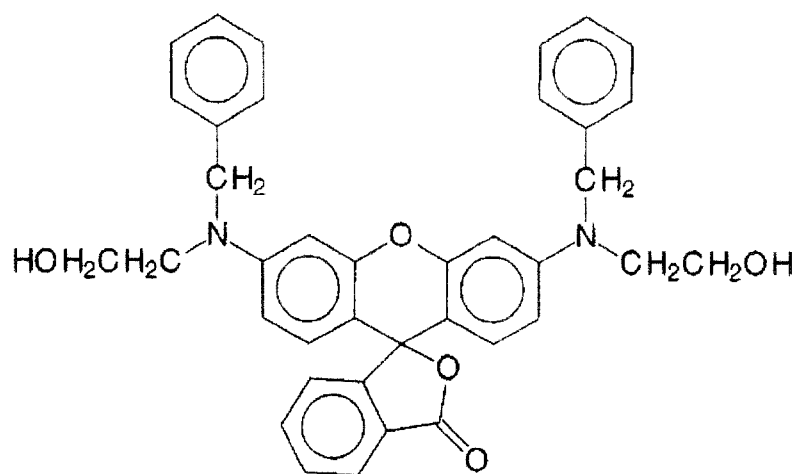
重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 N-苄基乙醇胺



用于替代二硬脂基胺。N-苄基乙醇胺的存在量是 10 摩尔 N-苄基乙醇胺/每 1 摩尔二氯荧光素。另外, 每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙, 溶剂是过量的 N-苄基乙醇胺以替代四亚甲基砷, 和反应混合物在油浴中回流 48 小时, 随后蒸馏掉过量胺。

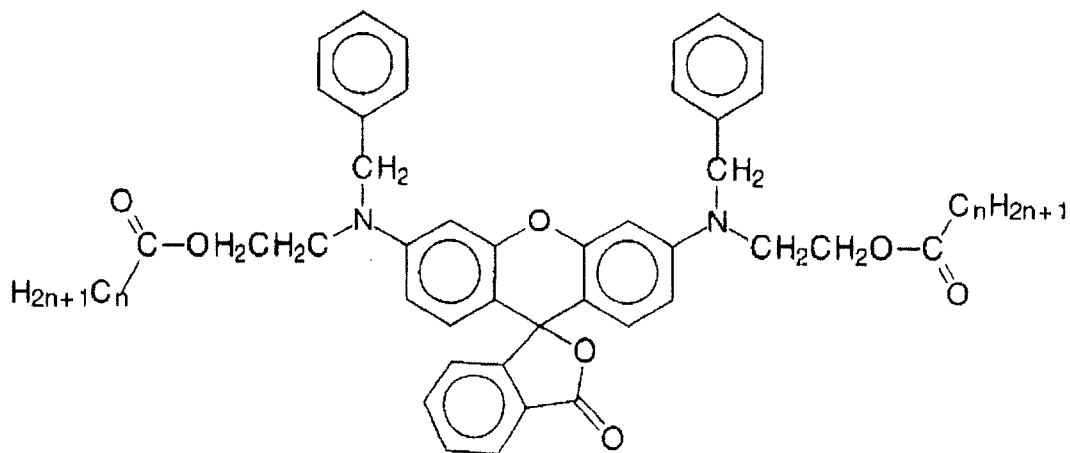
实施例 XC

使用在实施例 XB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺, 只是产物被倒入甲醇中并加入足够的 EDTA 以去除所有的 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信纯化产物具有结构式

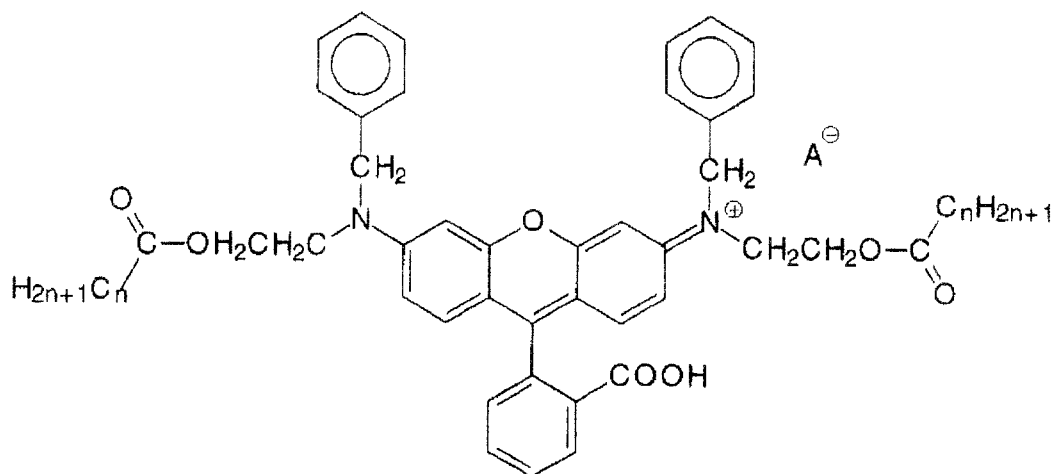


实施例 XC-1

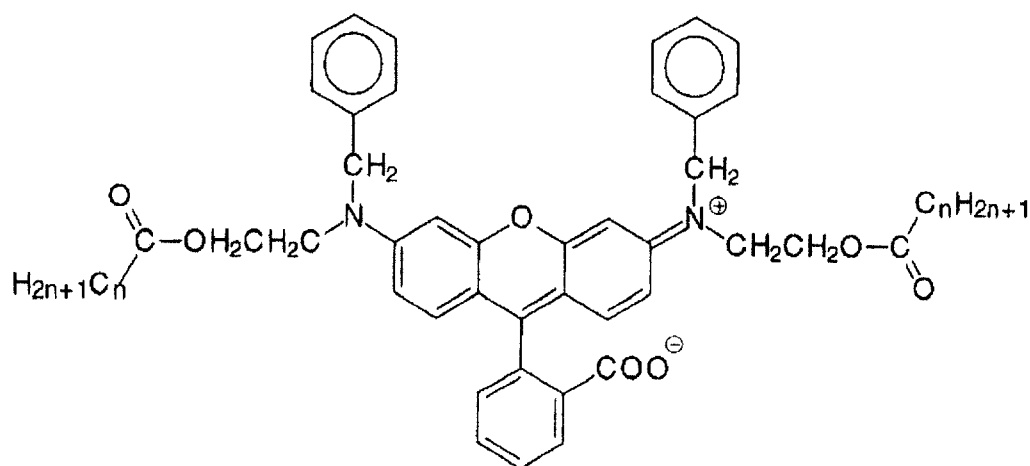
在玻璃反应烧瓶中合并 10 克在实施例 XC 中得到的产物, 29.8 克 UNICID®700 (一种包含具有结构式 RCOOH 的羧酸的物质, 其中 R 是具有平均 50 个碳原子的直链烷基基团, 还包含最高 25% 重量的其它未官能化蜡材料), 152 克二甲苯, 和 0.6 克对-甲苯磺酸。这些材料被混合和加热至回流温度 143 摄氏度。在 72 小时之后, 反应完成。反应混合物随后被冷却至 40 摄氏度和过滤。将滤饼再制浆并在甲醇中再过滤两次以去除残余二甲苯。滤饼随后在空气中在环境温度下干燥。据信该滤饼包含下式着色剂



其中 n 具有平均值 50。该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式

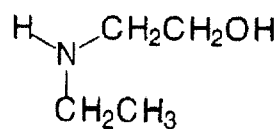


其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式



实施例 XIB

重复实施例 IB 的工艺, 只是下式 2-(乙基氨基) 乙醇

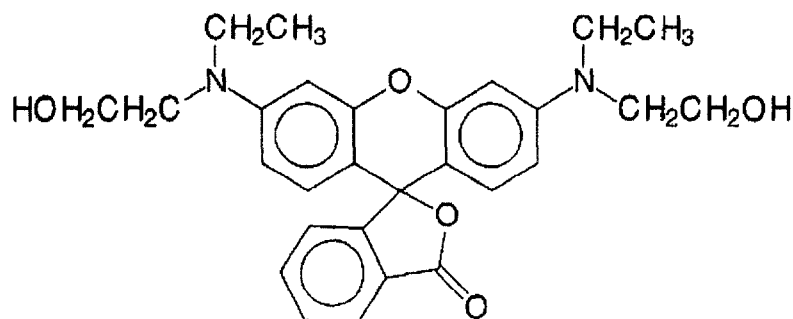


用于替代二硬脂基胺。2-(乙基氨基)乙醇的存在量是 20 摩尔 2-(乙基氨基)乙醇/每 1 摩尔二氯荧光素。另外, 每 1 摩尔二氯荧光素使用 2 摩

尔氯化锌和每 1 摩尔二氯荧光素使用 1 摩尔氧化钙, 溶剂是过量 2-(乙基氨基) 乙醇以替代四亚甲基砷, 和反应混合物在油浴中回流 24 小时, 随后蒸馏掉过量胺。

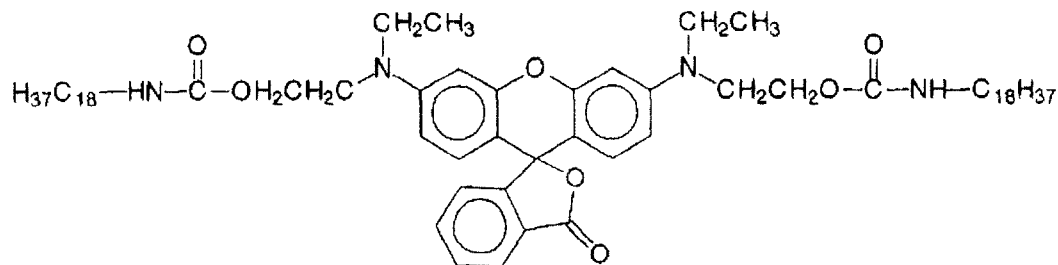
实施例 XIC

使用在实施例 IXB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺, 只是产物被倒入甲醇中并加入足够的 EDTA 以去除所有的 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信纯化产物具有结构式

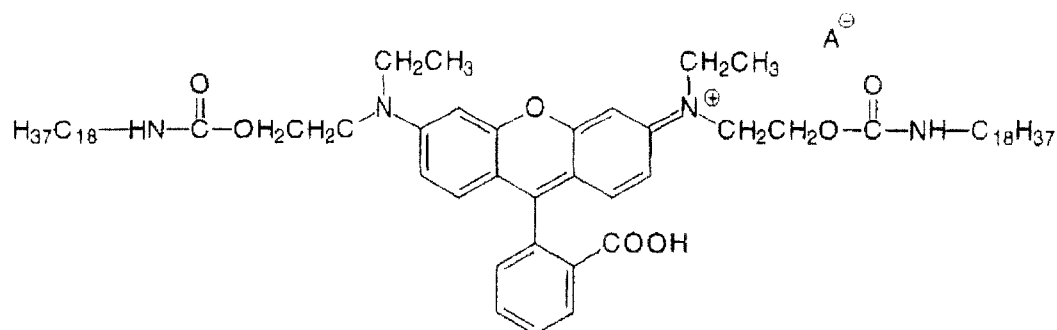


实施例 IXC-1

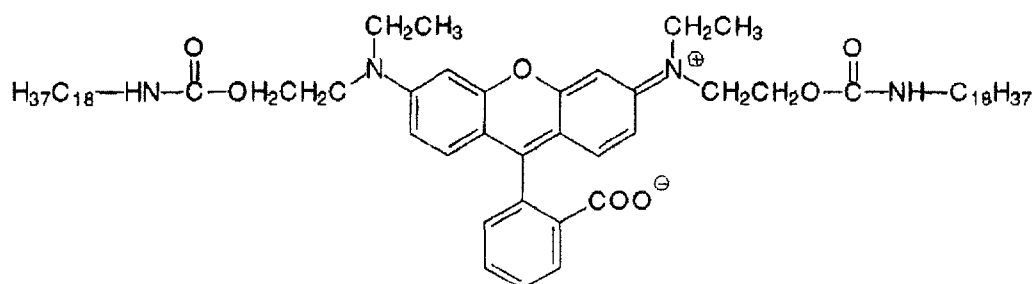
10 克在实施例 IXC 中得到的产物在 120 摄氏度下被加入 12.5 克十八烷基异氰酸酯中, 在此之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂并将反应体系搅拌和加热直至观察到 IR 中的异氰酸酯峰的消失。二氨基甲酸乙酯若丹明被倒入铝罐中和据信具有结构式



该开环, 或质子化, 或游离碱形式的该着色剂据信具有结构式



其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式据信具有结构式

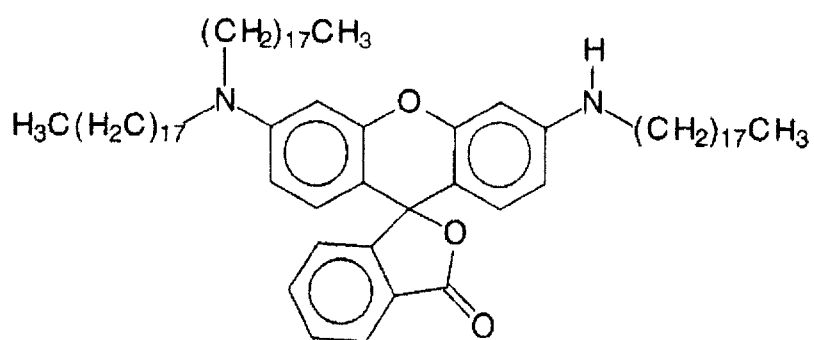
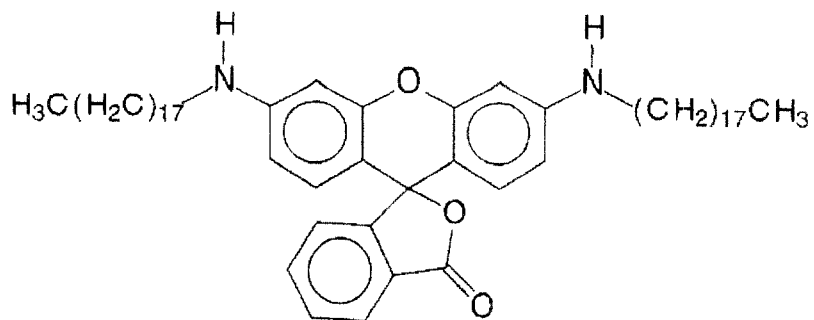


实施例 XIIB

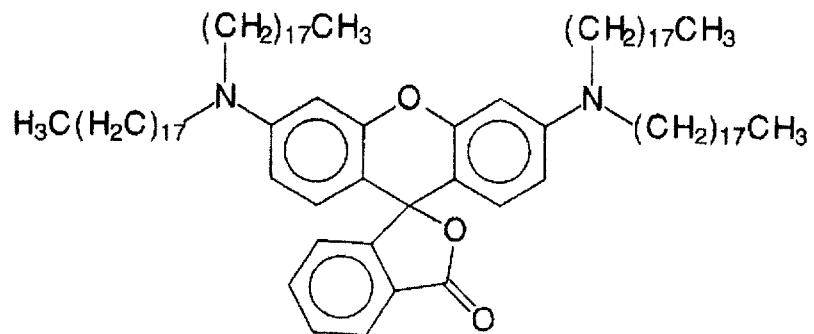
重复实施例 IB 的工艺,只是硬脂基胺和二硬脂基胺的混合物用于替代纯二硬脂基胺。硬脂基胺的存在量是 1.02 摩尔硬脂基胺/每 1 摩尔二氯荧光素,和二硬脂基胺的存在量是 1.02 摩尔二硬脂基胺/每 1 摩尔二氯荧光素。

实施例 XIIC

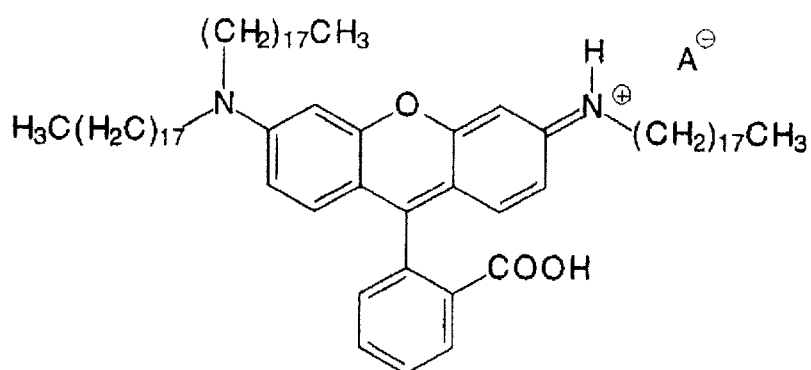
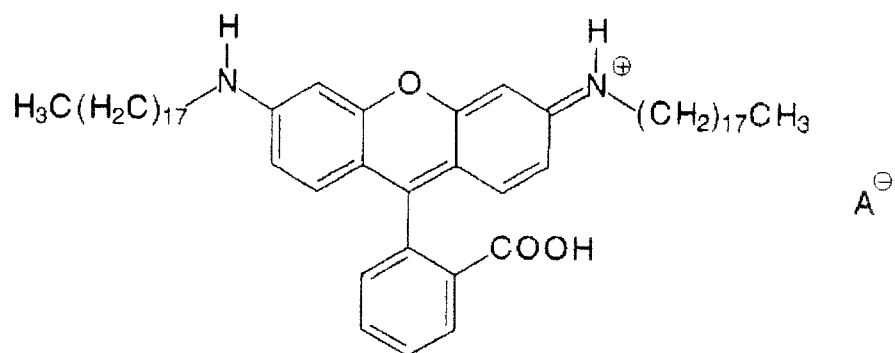
使用在实施例 XIIB 中得到的产物重复实施例 IC 的工艺。据信纯化产物是下式化合物的混合物



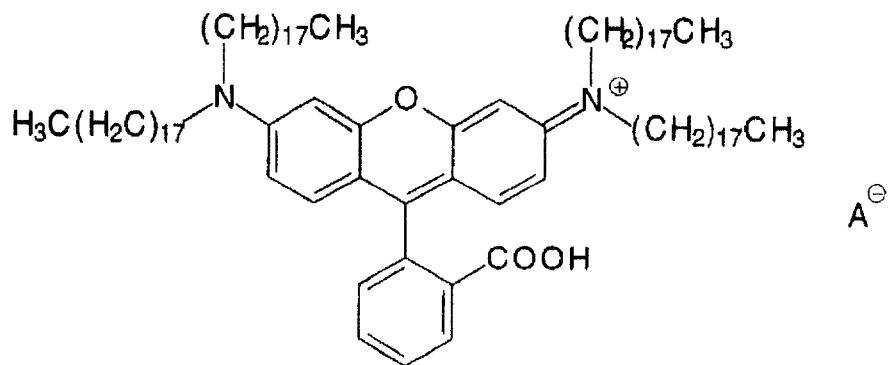
和



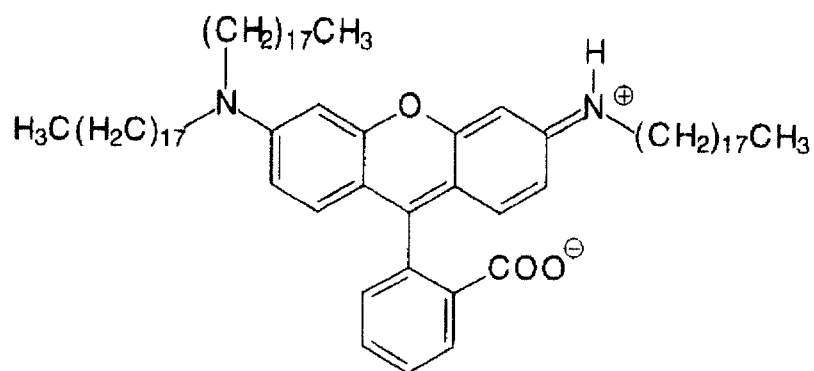
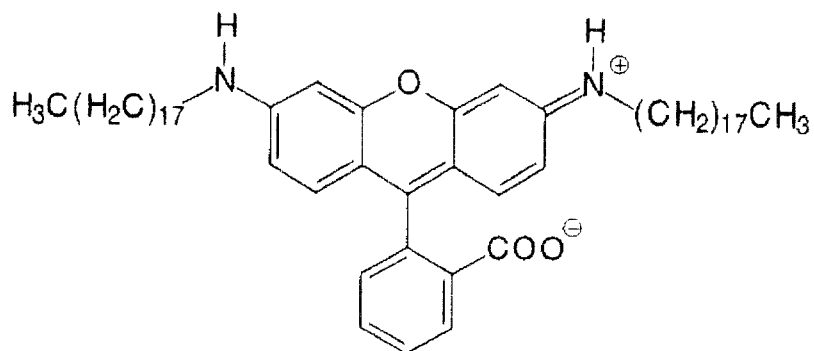
这些着色剂的开环,或质子化,或游离碱形式据信分别具有以下结构式



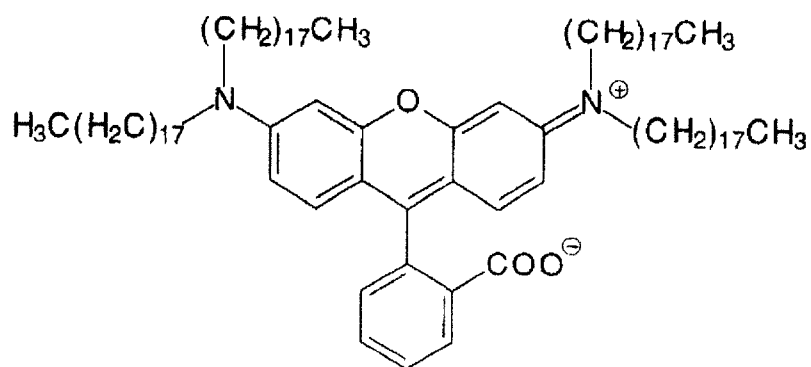
和



其中 A 是对应于用于质子化的酸的阴离子。这些着色剂的两性离子形式据信分别具有以下结构式



和



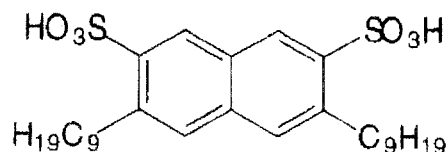
实施例 XIID

使用在实施例 XIIC 中得到的产物重复实施例 ID 的工艺。

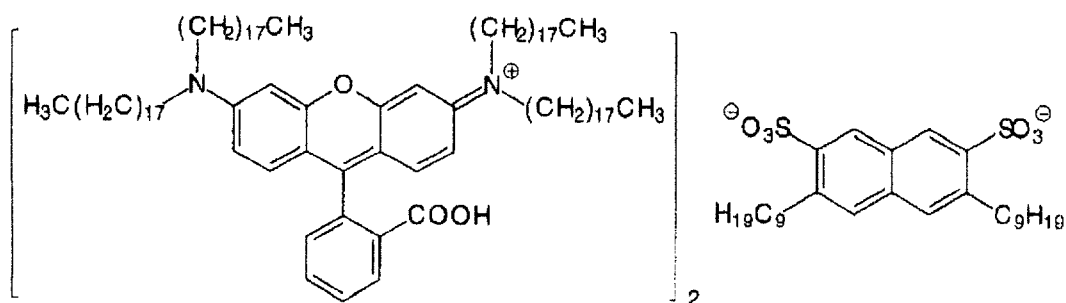
实施例 XIII

重复实施例 IA-IC 的工艺。然后,向该闭环纯化四硬脂基着色剂在 MIBK 中的溶液加入化学计量的 2 摩尔萘磺酸盐加成物/每 1 摩尔四硬

脂基着色剂的下式萘二磺酸盐加成物



(二壬基萘二磺酸, 在异丁醇中的 50 wt. % 溶液, NACURE®155)。搅拌该溶液直至完全产生品红颜色。然后, 将溶液转移至配有蒸馏装置的 2 升圆底烧瓶, 并蒸馏掉 MIBK。产物(在温暖时是一种稍微粘稠的蜡)被转移至罐并硬化。在室温下, 产物是一种深品红/红色的稍微硬的蜡, 据信具有结构式



油墨制备和试验

实施例 XIV

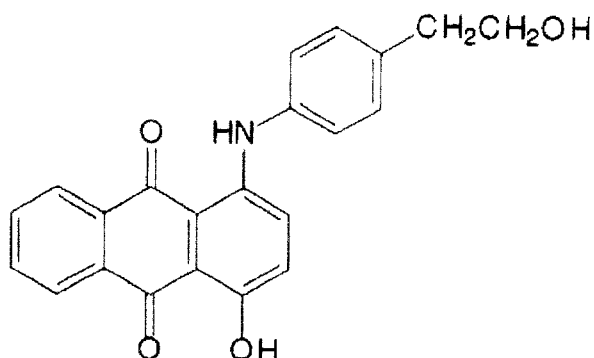
第二着色剂的制备

第一部分

第二品红着色剂制备如下。

在玻璃反应烧瓶中合并 73 克升华醞茜, 49 克无色醞茜, 66 克 4-氨基苯乙醇, 31 克硼酸, 和 780 克甲醇。这些材料被混合和加热, 直至溶剂在 66 摄氏度下回流。

在 16 小时回流之后, 反应完成, 产生下式的乙醇-取代的着色剂

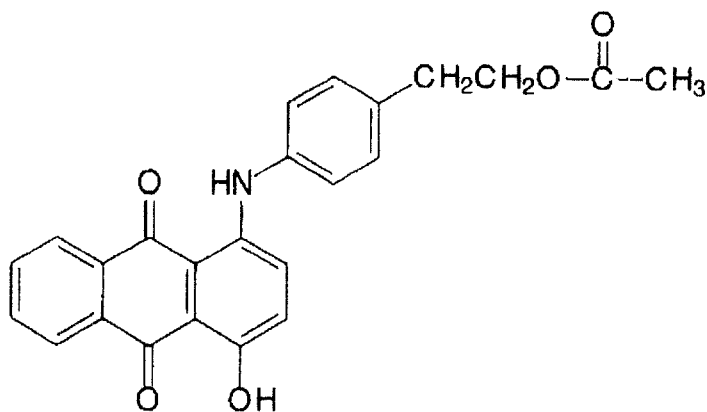


反应混合物被冷却和过滤。产物滤饼在空气中在环境温度下干燥。

乙醇-取代的着色剂的光谱强度使用基于对将着色剂溶解在甲苯中的溶液中着色剂的测量的分光光度法步骤, 和使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量吸光率而确定。乙醇-取代的着色剂的光谱强度在吸收 $\lambda_{\max}$ 被测定为 21,000 mL 吸光率单位/克, 纯度 80 %。

第二部分

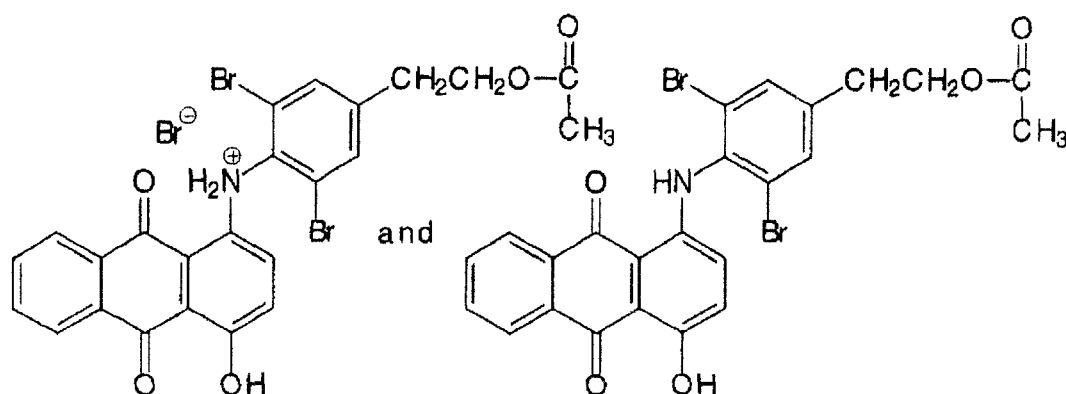
在玻璃反应烧瓶中合并 8 克在该实施例的第一部分中制成的乙醇-取代的着色剂, 68 克冰乙酸, 13 克丙酸, 和 2.3 克乙酸酐。这些材料被混合和加热至回流温度 121 摄氏度。在 4 小时回流之后, 反应完成且反应混合物包含下式的乙酸乙酯-取代的着色剂



第三部分

将 91 克包含来自该实施例第二部分的乙酸乙酯-取代的着色剂的反应混合物装入玻璃反应烧瓶。混合物被冷却至最低 30 摄氏度。在混合的同时,将 9 克溴加入混合物使得温度保持低于 40 摄氏度。混合物随后被加热至 40 摄氏度。在 24 小时混合之后,反应完成。

反应混合物随后被冷浸到 234 克去离子水中并冷却至室温。反应混合物随后被过滤。滤饼被再制浆并在去离子水中两次过滤以去除大部分残余乙酸。滤饼随后在 60 摄氏度炉中干燥。该滤饼包含下式溴化的乙酸乙酯-取代的着色剂的混合物



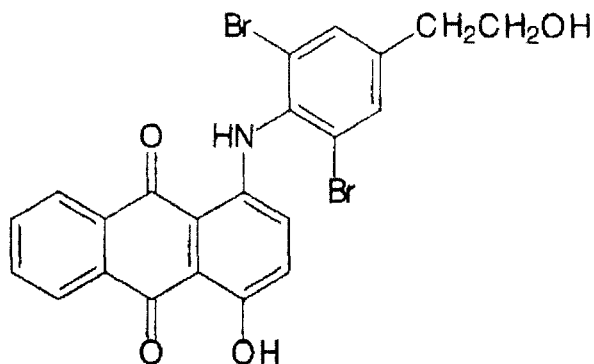
溴化乙酸乙酯-取代的着色剂的光谱强度使用基于对溶液中着色剂的测量的分光光度法步骤,通过将着色剂溶解在甲苯中和使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量吸光率而确定。溴化的乙酸乙酯-取代的着色剂的光谱强度在吸收 $\lambda_{\max}$ 被测定为 15,000mL 吸光率单位/克。该光谱强度表示纯度 60%。

第四部分

在玻璃反应烧瓶中合并 18 克在该实施例第三部分中制成的溴化的乙酸乙酯-取代的着色剂和其盐的混合物,72 克 N-甲基-2-吡咯烷酮,4 克氢氧化钠,和 4 克去离子水。这些材料被混合和加热至 60 摄氏度。在 3 小时之后,反应完成。

反应混合物随后被冷浸到 234 克去离子水中并冷却至室温。加入冰乙酸直至溶液达到 pH 6-7. 反应混合物随后被过滤。滤饼被再制浆

并在去离子水中两次过滤以去除大部分残余 N-甲基-2-吡咯烷酮。滤饼随后在 60 摄氏度炉中干燥。该滤饼包含下式的溴化的乙醇-取代的着色剂

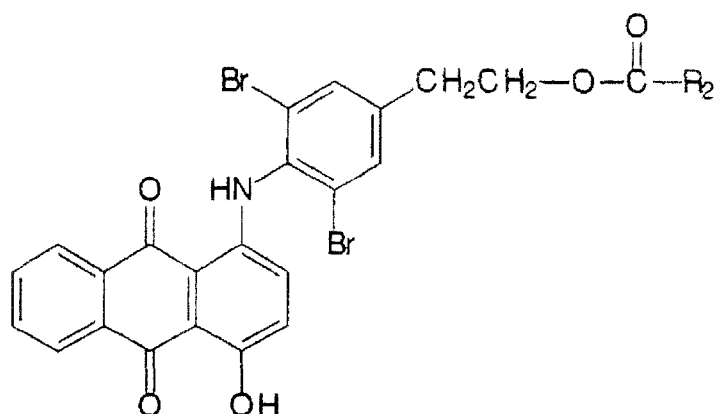


该溴化的乙醇-取代的着色剂的光谱强度使用基于对溶液中着色剂的测量的分光光度法步骤, 通过将着色剂溶解在甲苯和四氢呋喃的相等混合物中和使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量吸光率而确定。溴化的乙醇-取代的着色剂的光谱强度被测定为 16,000mL 吸光率单位/克吸收物质($\lambda_{\max}$)。该光谱强度表示纯度 60 %。

第五部分

在玻璃反应烧瓶中合并 16 克在该实施例第四部分中制成的溴化醇-取代的着色剂, 31 克 UNICID®700 (一种包含具有结构式 R_2COOH 所羧酸的物质, 其中 R_2 是具有平均 50 个碳原子的直链烷基基团, 还包含最高 25 % 重量的其它未官能化蜡材料), 152 克二甲苯, 和 0.6 克对-甲苯磺酸。这些材料被混合和加热至回流温度 143 摄氏度。在 7 小时之后, 反应完成。

反应混合物随后被冷却至 40 摄氏度和过滤。将滤饼再制浆并在甲醇中再过滤两次以去除残余二甲苯。滤饼随后在空气中在环境温度下干燥。该滤饼包含下式着色剂

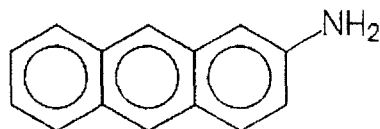


其中 R_2 是具有平均 50 个碳原子的直链烷基基团。

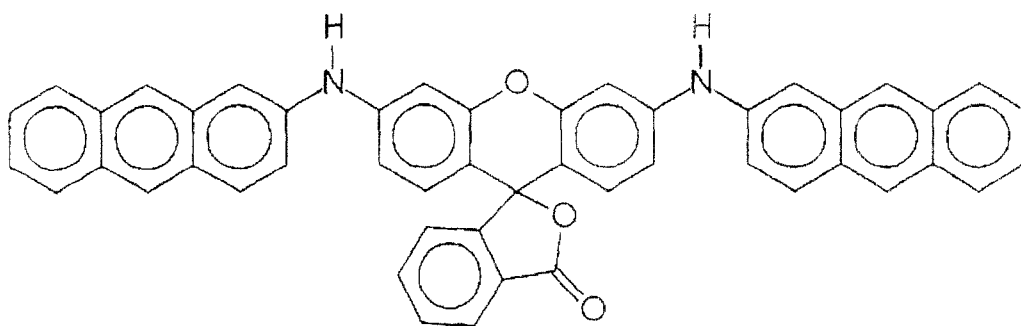
着色剂的光谱强度使用基于对溶液中着色剂的测量的分光光度法步骤, 通过将着色剂溶解在甲苯和四氢呋喃的相等混合物中和使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量吸光率而确定。着色剂的光谱强度被测定为 5,000mL 吸光率单位/克吸收物质 (λ_{max})。该光谱强度表示纯度 40%。

实施例 XIVB

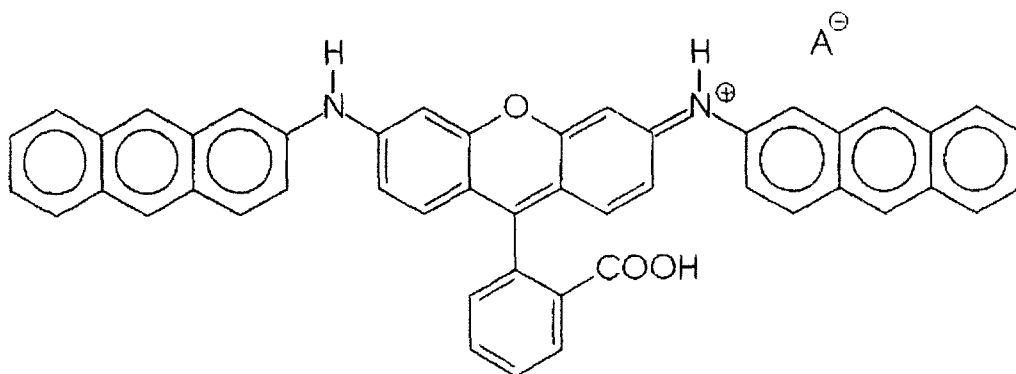
重复实施例 IB 的方法, 只是使用以下通式的 2-氨基蒽 (得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)



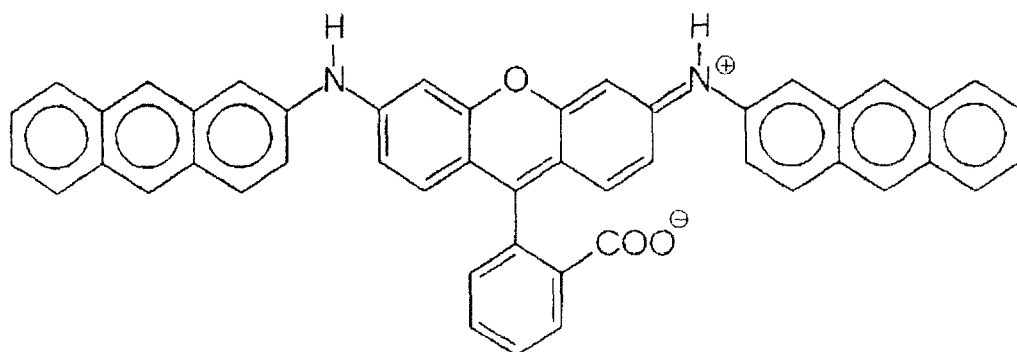
而不是二硬脂胺。2-氨基蒽以每摩尔二氯荧光素 2.05 摩尔的量存在。可以相信该产物具有下面通式



该着色剂的开环、或质子化的、或游离碱形式被认为具有下面通式



其中 A 是对应于质子化所使用酸的阴离子。该着色剂的两性离子形式被认为具有下面通式



实施例 XVII

制备四硬脂钙着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 80.3 克的闭环纯化的四硬脂基色

原体, 400 克甲苯, 和 3.5 克 CaCl_2 。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XVIII

制备四硬脂铋着色剂

重复实施例 I 的方法, 只是使用 100.2 克的闭环纯化的四硬脂基色原体, 600 克甲苯, 和 8.2 克 BiCl_3 。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XIX

制备四硬脂锡着色剂

重复实施例 I 的方法, 只是在 2 升 3 颈圆底烧瓶中使用 100 克的闭环纯化的四硬脂基色原体, 1000 克 MIBK, 和 8.8 克 SnCl_2 。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XX

制备四硬脂铁着色剂

重复实施例 I 的方法, 只是使用 32.4 克的闭环纯化的四硬脂基色原体, 400 克 MIBK, 和 1.6 克 FeCl_2 。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXI

制备四硬脂铜着色剂

重复实施例 I 的方法, 只是使用 35 克的闭环纯化的四硬脂基色原体, 400 克 MIBK, 和 1.83 克 CuCl_2 。该产物温暖时为略微粘性的蜡, 转移至广口瓶中进行硬化。室温下, 该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXII

制备四硬脂铝着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 32.7 克的闭环纯化的四硬脂基色原体，400 克 MIBK，和 1.13 克 AlCl_3 。该产物温暖时为略微粘性的蜡，转移至广口瓶中进行硬化。室温下，该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXIII

制备四硬脂镍着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 5.5 克的闭环纯化的四硬脂基色原体，100 克 MIBK，和 0.53 克二乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)。该产物温暖时为略微粘性的蜡，转移至广口瓶中进行硬化。室温下，该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXIV

制备四硬脂磷钨钼酸“色淀”着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 34.1 克的闭环纯化的四硬脂基色原体，400 克 MIBK，13.1 克磷钨酸，和 5.6 克磷钼酸。该产物温暖时为略微粘性的蜡，转移至广口瓶中进行硬化。室温下，该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXV

制备四硬脂钛着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 24.3 克的闭环纯化的四硬脂基色原体，250 克甲苯，和 0.9 克五氯化钛。该产物温暖时为略微粘性的蜡，转移至广口瓶中进行硬化。室温下，该产物是深品红/红色的有点硬的蜡。

实施例 XXVI

制备四硬脂铬着色剂

重复实施例 I 的方法，只是使用 25.2 克的闭环纯化的四硬脂基色原体，250 克 MIBK，和 1.04 克三氯化铬。该产物温暖时为略微粘性的蜡，转移至广口瓶中进行硬化。室温下，该产物是深品红/红色的有点

硬的蜡。

重复实施例 XVII 至 XXVI 的方法，但是用实施例 II 至 XVI 制备的色原体替换实施例 I 制备的色原体。可以相信会观察到相似的结果。

油墨制备和试验

实施例 XXVII

含有实施例 IF 和 XVII 至 XXVI 着色剂，和，为了进行对比，市售的正丁基 Solvent Red 172 (n-BuSR172; UNIGRAPH Red 1900)，市售的 Solvent Red 49 (SR49; 若丹明着色剂)，和含有实施例 ID (该色原体不是本发明金属化合物的部分) 色原体着色剂的油墨组合物制备如下。

油墨 A-1: 在不锈钢烧杯中合并 153.22 克聚乙烯蜡 (PE 655 通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{50}\text{CH}_3$)，39.72 克硬脂基硬脂酰胺蜡 (KEMAMIDE® S-180)，62.99 克由 1 当量二聚二酸与 2 当量乙二胺和 UNICID® 700 (长链醇的羧酸衍生物) 反应获得的四酰胺树脂，如 U.S. 专利 6,174,937 实施例 1 所述进行制备，39.76 克由 2 当量 ABITOL® E 氯化枞醇和 1 当量异佛尔酮二异氰酸酯反应获得的尿烷树脂，如 U.S. 专利 5,782,966 实施例 1 所述进行制备，27.02 克由 3 当量硬脂基异氰酸酯和基于甘油的醇加合物的尿烷树脂，如 U.S. 专利 6,309,453 实施例 4 所述进行制备，和 0.65 克 NAUGUARD® 445 抗氧化剂。上述材料在炉中 135℃ 的温度下一起熔化，然后在 135℃ 的控温罩中搅拌混合 0.2 小时。向该混合物中随后加入 12.31 克如实施例 IF 所述制备的着色剂和 6.70 克第二品红着色剂 (如该实施例的第 1-5 部分所述进行制备)。再搅拌 2 小时后，如此形成的品红油墨在 15 磅/平方英寸的压力下使用 Whatman #3 滤纸通过加热的 MOTT® 装置过滤。过滤后的相变油墨被倒入模具中凝固形成油墨棒。如此制成的品红相变油墨通过 Rheometrics 锥板粘度计在 140℃ 下测定的粘度为 10.80 厘泊，在 550 纳米处的光谱强度为 1279 毫升吸光率/克，通过使用基于将固体油墨溶解在 n-丁醇中对溶液中着色剂测量的分光光度法步骤和使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量的吸光率而确定。

油墨 A-2: 油墨 A-2 使用与制备油墨 A-1 相似的方法制备，只是使用下表中所述油墨组合物的不同的配方。利用油墨 A-1 所使用的相

同的方法获得油墨 A-2 的性能。通过差示扫描量热法使用 DuPont 2100 热量计测定的熔点为 84℃ 和 105℃。油墨 A-2 具有玻璃化转变温度 (T_g) 19℃。如表所述, 油墨 A-1 和油墨 A-2 的主要差别是着色剂在油墨中的相对浓度。

油墨 A-3: 油墨 A-3 使用与制备油墨 A-1 相似的方法制备, 只是使用下表中所述的不同的油墨组合物的配方。利用油墨 A-1 和油墨 A-2 所使用的相同的方法获得了油墨 A-3 的性能。如表所示, 油墨 A-3 与油墨 A-1 和油墨 A-2 的主要差别是着色剂在油墨中相对高的浓度。结果, 油墨 A-3 的光谱强度也高于油墨 A-1 和油墨 A-2 的光谱强度, 表明实施例 IF 所描述的着色剂在油墨载体中有非常好的溶解性。

油墨 B-1 和 B-2: 油墨 B-1 和 B-2 使用与制备油墨 A-1 相似的方法制备, 只是使用实施例 XVII 中的着色剂而不是实施例 IF 中的着色剂。它们的配方如下表所描述。利用油墨 A-1 和油墨 A-2 所使用的相同的方法获得了油墨 B-1 和油墨 B-2 的性能。如表所示, 油墨 B-1 和油墨 B-2 的主要差别是着色剂在油墨中的相对浓度。

油墨 C: 通过油墨 A-1 所描述的方法制备油墨 C, 只是使用实施例 XVIII 中的着色剂替换实施例 IF 中的着色剂。利用油墨 A-1 使用的相同的方法获得油墨 C 的性能。

油墨 D-1 和 D-2: 通过油墨 A-1 所描述的方法制备油墨 D-1 和 D-2, 只是使用实施例 XIX 中的着色剂替换实施例 IF 中的着色剂。利用油墨 A-1 使用的相同的方法获得油墨 D-1 和油墨 D-2 的性能。

油墨 E: 油墨 E 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XX 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的相同的方法获得油墨 E 的性能。

油墨 F: 油墨 F 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXI 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的相同的方法获得油墨 F 的性能。

油墨 G: 油墨 G 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXII 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的相同的方法获得油墨 G 的性能。

油墨 H: 油墨 H 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXIII 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的相

同的方法获得油墨 H 的性能。

油墨 I: 油墨 I 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXIV 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的方法获得油墨 I 的性能。

油墨 J: 油墨 J 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXV 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的方法获得油墨 J 的性能。

油墨 K: 油墨 K 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备, 只是使用实施例 XXVI 中的着色剂代替实施例 IF 中的染料。利用油墨 A-1 使用的方法获得油墨 K 的性能。

对比油墨 1: 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备油墨, 但不用实施例 IF 中的着色剂, 而使用市售的 SR49 和十二烷基苯磺酸 (DDBSA, Bio-soft S-100)。利用油墨 A-1 使用的方法获得对比油墨 1 的性能。

对比油墨 2: 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备油墨, 但不用实施例 IF 中的着色剂, 而使用含有实施例 ID 的色原体 (该色原体不是本发明金属化合物的部分) 和十二烷基苯磺酸 (DDBSA, Bio-soft S-100) 的着色剂。利用油墨 A-1 使用的方法获得对比油墨 2 的性能。

对比油墨 3: 通过油墨 A-1 所描述的方法来制备油墨, 包括实施例 IF 的着色剂制备, 只是不用来自实施例 ID 的色原体, 而使用市售的 Solvent Red 49 作为制备最后锌着色剂的色原体。利用油墨 A-1 使用的方法获得对比油墨 3 的性能。因为发现未过滤油墨的光谱强度高于过滤油墨, 所以事实上, 着色剂中实际的相对着色剂量要低于下面配方表所列出的量。因此, 对比实施例 3 中所描述的着色剂比实施例 A 中所描述的着色剂具有更低的溶解性; 据信与市售 Solvent Red 49 相比着色剂在油墨 A-1 至 A-3 中较好溶解性可归因于色原子上长的烷基。

下表概括了多种油墨的组合物以及其中成分的含量 (表中给出的是重量百分数):

	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C
实施例IF着色剂	3.56	5.04	6.28	---	---	---
实施例XVII着色剂	---	---	---	3.98	3.55	---
实施例XVIII着色剂	---	---	---	---	---	3.55
POLYWAX	44.36	44.15	43.41	44.06	45.38	45.38
四酰胺	19.10	17.81	17.56	18.91	18.47	18.47
S-180	11.51	13.76	13.42	12.55	11.78	11.78
尿烷树脂1*	11.51	9.75	9.84	10.53	11.13	11.13
尿烷树脂2**	7.82	7.45	7.41	7.86	7.56	7.56
2°品红着色剂	1.94	1.83	1.87	1.92	1.94	1.94
NAUGUARD 445	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

*基于 ABITOL E 的尿烷树脂

**基于甘油醇的尿烷树脂

	D-1	D-2	E	F	G	H
实施例XIX着色剂	3.51	3.55	---	---	---	---
实施例XX着色剂	---	---	3.55	---	---	---
实施例XXI着色剂	---	---	---	3.55	---	---
实施例XXII着色剂	---	---	---	---	3.54	---
实施例XXIII着色剂	---	---	---	---	---	3.55
POLYWAX	43.30	45.38	45.89	45.58	46.89	45.38
四酰胺	19.96	18.47	18.15	18.34	17.54	18.47
S-180	13.02	11.78	11.91	11.83	12.17	11.78
尿烷树脂 1*	10.30	11.13	10.94	11.05	10.57	11.13
尿烷树脂 2**	7.81	7.56	7.43	7.51	7.18	7.56
2° 品红着色剂	1.91	1.94	1.94	1.94	1.93	1.94
NAUGUARD 445	0.20	0.19	0.19	0.20	0.18	0.19
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

*基于 ABITOL E 的尿烷树脂

**基于甘油醇的尿烷树脂

	I	J	K	1	2	3
实施例XXIV着色剂	3.55	---	---	---	---	---
实施例XXV着色剂	---	3.55	---	---	---	---
实施例XXVI着色剂	---	---	3.54	---	---	---
SR 49着色剂	---	---	---	0.46	---	---
实施例ID着色剂	---	---	---	---	2.61	---
Zn-SR 49着色剂	---	---	---	---	---	0.75
POLYWAX	45.38	45.38	46.26	45.67	40.16	45.58
四酰胺	18.47	18.47	17.93	19.04	17.82	21.35
S-180	11.78	11.78	12.01	13.17	19.38	13.20
尿烷树脂 1*	11.13	11.13	10.80	10.68	12.47	9.00
尿烷树脂 2**	7.56	7.56	7.34	8.09	4.26	8.00
2°品红着色剂	1.94	1.94	1.94	1.91	2.03	1.92
DDABS	---	---	---	0.80	1.10	---
NAUGUARD 445	0.19	0.19	0.18	0.20	0.18	0.20
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

*基于 ABITOL E 的尿烷树脂

**基于甘油醇的尿烷树脂

将如此制成的品红油墨用 XEROX® PHASER 860 打印机成功地打印在 HAMMERMILL LASERPRINT®纸上, 使用下述印刷方法, 其中油墨首先以成像图案喷射到中间转印元件上, 随后将该成像图案从中间转印元件转印到最后的记录载体上。由打印机得到分辨率 450 dpi x 600 dpi 的实心视场图像, 其颜色空间数据按照 ASTM 1E805 (材料的颜色或色差测量的仪器方法标准操作规程) 中规定的测量方法使用由仪器制造商提供的合适的校正标准通过 ACS®Spectro Sensor® II 色度计获得。为了验证和量化油墨的总体颜色性能, 测量数据通过三色积分, 按照 ASTM E308 (使用 CIE 体系计算物体颜色的标准方法) 还原, 这样计算出每种相变油墨样品的 1976 CIE L* (光亮度), a* (红-绿), 和 b* (黄-蓝) CIELAB 值。

另一种印刷样品在 HAMMERMILL LASERPRINT® 纸上使用 K Printing Proofer 制备。在该方法中, 试验油墨 150℃ 下被熔化到印刷板设备上。装有纸的辊棒随后辗过在其表面上含有熔化油墨的板。纸上的油墨被冷却, 得到三个分离的矩形方块图像。着色最强的方块包含沉积在纸上的大多数油墨, 因此被用于获得色值测量。

评估来自 XEROX PHASER® 打印机和来自 K-Proof er 的品红油墨印刷样品的颜色特性, 记录于下表。显然, 使用本发明着色剂制成的油墨的 CIE L*a*b* 值说明了良好的品红色调印刷油墨。下表列出了油墨在 140℃ 下的粘度 (η , 厘泊)、油墨在正丁醇中的光谱强度 (SS, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和吸光率最大值 (Lambda max , λ_{max} , nm)、玻璃化转变点 (T_g , °C)、熔点 (mp, °C, 用 DSC 测量) 以及使用 XEROX PHASER® 860 打印机或 K-proof er 得到的印刷品的 CIE L*a*b 颜色座标:

	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C
η	10.80	10.62	10.79	10.62	10.76	10.65
SS	1279	1619	2095	1187	1102	1157
λ_{max}	550	550	550	549	552	558
T_g	---	18.4	17.7	---	---	---
mp	---	84.3, 104.6	83.9, 104.8	---	---	---
L^* (860)	55.0	48.4	49.1	71.46	---	63.07
a^* (860)	75.1	80.2	83.7	48.88	---	60.10
b^* (860)	-39.1	-34.6	-40.9	-31.03	---	-33.04
L^* (K-P)	60.9	---	52.06	---	68.49	64.95
a^* (K-P)	59.6	---	74.14	---	44.62	48.47
b^* (K-P)	-31.3	---	-40.93	---	-22.36	-27.18

--- = 没有测定

	D-1	D-2	E	F	G	H
η	10.75	10.44	10.67	10.67	10.58	10.65
SS	1203	1262	1418	1255	1291	810
$\lambda_{\max}$	558	556	558	549	556	548
T_g	---	---	---	---	---	---
mp	---	---	---	---	---	---
L^* (860)	61.14	---	---	---	---	---
a^* (860)	64.00	---	---	---	---	---
b^* (860)	-34.56	---	---	---	---	---
L^* (K-P)	---	64.11	55.76	59.42	56.09	63.56
a^* (K-P)	---	50.15	51.16	51.41	57.85	45.14
b^* (K-P)	---	-27.29	-30.26	-32.17	-31.78	-28.69

--- = 没有测定

	I	J	K	1	2	3
η	10.77	10.60	10.75	10.77	10.54	10.36
SS	887	1082	1115	1279	1328	909
$\lambda_{\max}$	553	554	552	555	552	543
T_g	---	---	---	21.2	---	---
mp	---	---	---	82.7, 103.6	---	---
L^* (860)	---	---	---	54.0	50.1	---
a^* (860)	---	---	---	76.8	69.1	---
b^* (860)	---	---	---	-41.3	-37.2	---
L^* (K-P)	56.64	67.58	63.14	60.9	56.3	---
a^* (K-P)	57.97	35.64	43.36	68.0	59.3	---
b^* (K-P)	-33.52	-21.41	-28.36	-42.7	-32.5	---

--- = 没有测定

以上表中的色值表明,油墨 A-K 中的着色剂可用于热熔油墨,由印刷品的 a^* 和 b^* 值证实具有良好的品红颜色。从表中明显看出,油墨 A 表现出的品红颜色具有对比油墨 1 更大的色度,该对比油墨 1 由市售的 SR49 制备,被认为是鲜艳的品红染料。与通常需要比较强的酸如 DDBSA 在油墨碱中增强其颜色的市售 SR49 相比,本发明油墨 A-K 中着色剂表现出无酸增强剂的适度强的品红颜色。但是不受限于任何特殊的理论,可以相信,本发明油墨中的颜色增强作用是由着色剂中的金属离子完成的。本发明油墨 A-G 和 J-K 中的着色剂在供试油墨碱中良好的染料溶解性被非常高的染料负荷所证实,对应于非常高的油墨光谱强度。

实施例 XXVIII

热稳定性试验

由于油墨中着色剂分解反应,着色剂降解可导致不希望的颜色改变或褪色。如果着色剂不是热稳定的,该现象可不利的影响油墨印刷品的颜色质量或一致性。本发明的油墨 A-K 中着色剂热稳定性通过监控使用它们所调配的油墨的印刷品颜色变化与对比油墨 1 中的 SR49 进行比较。

在一种方法中,油墨在 140℃ 的炉中连续的用玻璃广口瓶加热,继而取样用 K-Proofer 将油墨印刷在 HAMMERMILL LASERPRINT® 纸上,最后测量样品油墨的印刷品的颜色变化作为时间的函数。所得印刷品的颜色变化通过 CIELAB 值进行检测,用相对于起始 CIELAB 值的 ΔE 表示。每种样品的颜色变化根据上文所述的方法确定,获得 CIELAB 值。颜色变化按照 ASTM D2244-89 (由仪器测定颜色坐标计算色差的标准试验方法) ($\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$) 来确定。上述油墨的结果在下表中给出。表格中的数据表明,含有本发明着色剂的油墨 A-1 至 C-1 和油墨 K 证明了具有比含有市售 SR 49 的对比油墨 1 更好的颜色稳定性。

油墨	0	1	3	5	10	18
A-1	0.0	1.8	4.0	6.1	14.6	---
B-2	0.0	0.7	1.4	2.5	4.4	---
C	0.0	0.5	2.0	2.6	---	11.6
D-2	0.0	0.9	2.9	5.5	9.1	---
E	0.0	3.1	13.0	19.5	25.6	---
F	0.0	6.3	14.0	21.5	39.4	---
G	0.0	3.2	6.9	8.3	16.0	---
H	0.0	2.7	6.2	11.4	23.8	---
I	0.0	1.6	3.9	7.6	16.6	---
J	0.0	5.2	10.7	15.6	26.6	---
K	0.0	1.7	3.7	8.0	11.6	---
l	0.0	2.2	3.7	6.4	10.7	---

140℃下加热维持所示天数的各种油墨的 ΔE 值

--- = 没有测定。

在另一方法中,热稳定性试验通过 136℃下在打印机中连续的加热试验油墨来进行,测量印刷品的颜色变化作为时间的函数(指的是“*No-standby*”试验)。所得印刷品的颜色变化通过 CIELAB 值检测,用相对于起始 CIELAB 值的 ΔE 表示。每种样品的颜色变化根据上文所述的方法确定,获得 CIELAB 值。颜色变化按照 ASTM D2244-89 (由仪器测定颜色坐标计算色差的标准试验方法) ($\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$) 来确定。试验油墨的结果如下:

老化 时间 (天)	A-1	A-2	B-1	C	D-1	1
0	0	0	0	0	0	0
0.3	0.8	0.4	1	1.8	0.6	2.2
0.5	1.6	0.5	1.4	1.7	1	3.7
1	2	0.7	1.5	3.5	3.7	6
2	2.2	1.5	3.4	5.7	7.9	8.4
3	3.8	1.7	3.2	6.3	12	11
4	4.4	2.5	4.1	---	---	14
5	5.1	2.9	4	---	---	16
6	6.3	3.7	5.2	---	---	17
7	7	4	4.4	---	---	18
8	8.6	4.7	5.1	11	34	20
9	8.1	5.4	5.9	14	38	21
10	8.4	6.2	6.6	16	40	21
11	8.5	6.7	6.7	15	40	22
12	8.6	7.4	7.5	---	---	24
13	8.2	7.7	8.3	19	44	25
14	8.5	8.1	9	20	45	26

140℃下加热维持所示天数的各种油墨的 ΔE 值

--- = 没有测定。

实施例 XXIX

对品红油墨印刷品指纹性能的质量评价

所有的供试油墨室温下进行指纹抗性的质量试验。该试验分三步进行：油墨的印刷，将印刷品暴露在指油和手洗液成分的混合物中，最后，在 5 天后多种油墨与参考资料的对比。

进行该研究首先将油墨印刷在 A 大小的 Hammermill Paper 上，每张包括 20、30、40、50、60、70、80 和 90% 的油墨面积。每张只有

一种油墨。为此目的，油墨以肖像定位的方式打印成八个矩形面积，测量大约 8" x 1.25" 大小，每个条纹代表一种类型的面积。每种油墨在某一特定的分辨率下产生三个相同的印刷品，每种油墨的两种分辨率 355 x 464dpi 和 600 x 600dpi 进行比较。印刷品的设置包括参比油墨，在两种分辨率下试验油墨与之进行比较。

印刷完成后，油墨暴露在指油和手洗液成分的混合物中。为此目的，试验人员在随后的两个步骤中将手洗液用于其手上，用毛巾擦去过度的洗液。然后，实验员在某个印刷物的右侧轻轻的触摸印刷后的油墨，从 90% 的面积条纹开始，继续向下进入 20% 的面积条纹。然后，用另一只手在同一印刷物上重复该方法，在左侧从 20% 的面积条纹开始，向上移动到更高的面积条纹。不用更新手洗液，用另一种印刷物重复该方法。第二种印刷物暴露在指油中后，让实验员按照所描述的方法再在手上使用洗液，继续下两种印刷物。当所有的印刷物暴露在指油中后，印刷物堆积进马尼拉 (manila) 文件夹中，其中每一种印刷物相互之间用一张空白纸隔开。然后，文件夹在室温下存储 5 天。

在该段时间末，从马尼拉文件夹中移出印刷物，按分类方式在足够明亮和平均光的室内摆在足够大的桌子上。然后，一位实验员，某些情况下几位实验员，将印刷物上的指纹与参比油墨印刷物上的指纹进行视觉对比。观察者被通知将指纹的性能定性的分为 -3 ~ +3 等级，-3 表示最差，+3 表示看不到指纹。在该评分体系中，值 0 表示与参比油墨印刷物上的指纹相比没有差别的特性。

印刷物除了室温还在 45℃ 和 60℃ 的高温下进行老化。本发明的供试油墨是油墨 A-1，参比油墨是对比油墨 1。评价价值如下：

油墨	室温	45°C	60°C
A-1	0.7	1.1	1.5
1	0	0	0

上表中的结果显示油墨 A-1 印刷物图象与对比油墨 1 相比受到手油的影响较小，表现出更好的图象稳定性。

实施例 XXX

扩散试验

油墨 A-2 和对比油墨 1 用于测试它们的着色剂扩散倾向，同时以制备油墨 A-2 相同的方法制备纯净的油墨，但没有任何着色剂。该扩散评价方法使用印刷图象来验证着色剂由品红油墨象素扩散到围绕在品红油墨象素周围的相邻的无色油墨象素中的能力。所制备的供试印刷物含有 20% 单一的品红象素，包围有 80% 的纯净油墨象素。印刷物室温下用颜色图象分析仪经过几天对所有的颜色变化进行探测分析，反应根据 ΔE 随时间的变化进行测量，显示在下表中。每种样品的颜色差异根据上文所描述的方法进行测定，获得 CIELAB 值。颜色差异根据 ASTM D2244-89（由仪器测定颜色坐标计算色差的标准试验方法）（ $\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$ ）来确定。使用 HAMMERMILL LASERPRINT® 纸和 XEROX® 4024 纸， ΔE 随时间的颜色变化结果如下：

老化时间（天）	HAMMERMILL LASERPRINT®		XEROX® 4024	
	油墨 A-2	对比 油墨1	油墨 A-2	对比 油墨1
0	0	0	0	0
0.75	0.1	0.8	0.5	1.2
1.75	0.5	1.4	0.8	1.8
3	0.3	1.5	0.7	2.0
5.1	0.5	1.7	0.9	2.5
6.95	0.6	2.1	0.8	3.0
22	1.4	3.4	1.3	4.3

数据显示，所检验的着色剂都向周围的纯碱象素中扩散，这被颜色变化所证实，通过 ΔE 的变化进行了测量。但是，油墨 A-2 中的着色剂与对比油墨 1 的对比着色剂 SR49 相比的扩散程度明显的低。该结果表明油墨 A-2 的着色剂在最小限度的染料扩散能力上超过市售的对比

着色剂 SR49。然而不限制于任何特殊的理论，可以相信，本发明实施例 IF 所制备着色剂的长烷基阻碍了着色剂分子的迁移。