



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675915 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210097585. 4

审查员 姚丹丹

(22) 申请日 2012. 04. 05

(73) 专利权人 上海贝通化工科技有限公司
地址 200000 上海市嘉定区外冈镇汇宝路
655 号

(72) 发明人 鲜于公铉 李剑锋 李超

(51) Int. Cl.

C09B 67/22 (2006. 01)

C09B 67/36 (2006. 01)

C09D 11/328 (2014. 01)

(56) 对比文件

US 2011/0014375 A1, 2011. 01. 20,

US 6395885 B1, 2002. 05. 28,

US 6231653 B1, 2001. 05. 15,

CN 101704770 A, 2010. 05. 12,

JP 特开 2004-51750 A, 2004. 02. 19,

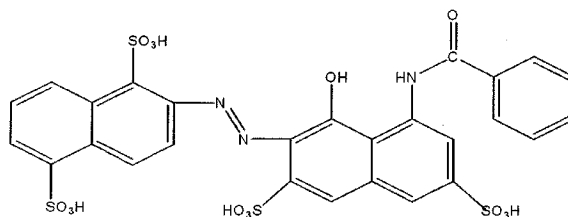
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物及其制备方法

(57) 摘要

一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物及其制备方法, 它涉及一种水溶性染料, 包含第一组分和第二组分, 第一组分和第二组分的质量百分比为 99 : 1-1 : 99, 且第一组分为化合物或者其成盐形式, 第二组分为化合物或者其成盐形式。它结构中除去了易水解的基团, 避免了现有的此类染料在水中的水解和 pH 值降低的问题, 并通过第一组分和第二组分混合比例的调整, 能够符合喷墨打印所需的色光要求, 具有优异的长期储存稳定性, 延长打印机墨头的使用寿命, 非常适合于喷墨打印的应用。



1. 一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(一)、苯甲酰基 H 酸的制备

- (i). 将 H 酸溶解于水中,用氢氧化钠调整成 pH 值中性,
- (ii). 慢慢加入苯甲酰氯,在中性至弱碱性条件下作酰化反应,
- (iii). 进行皂化反应,除去酯化反应产生的副产物,
- (iv). 酸析,过滤分离 N- 酰化产物,得到苯甲酰基 H 酸;

(二)、重氮化反应

将 2- 萘胺 -1,5- 二磺酸溶解于水中,加入 HCl 充分搅拌均匀,冷却至 0 ~ 5℃,慢慢滴加亚硝酸钠溶液,滴加完毕后,在 5 ~ 10℃ 保温 1 ~ 2 小时,加入氨基磺酸去除多余的亚硝酸钠,得到 2- 萘胺 -1,5- 二磺酸重氮盐溶液;

将 2- 氨基 -1- 萘磺酸进行上述同样处理,得到 2- 氨基 -1- 萘磺酸重氮盐溶液;

(三)、偶合反应

将 2- 萘胺 -1,5- 二磺酸重氮盐溶液慢慢滴加入苯甲酰基 H 酸溶液,并用 8% NaOH 溶液控制 pH 值在 8-9 之间,偶合温度控制在常温,滴加结束后继续反应 1-2 小时,过滤,脱盐,得到第一组分的化合物;将 2- 氨基 -1- 萘磺酸重氮盐溶液进行上述同样处理,得到第二组分的化合物;

(四)、混合

将第一组分的化合物与第二组分的化合物按照质量百分比为 99 : 1 ~ 1 : 99 进行混合,或者将第一组分化合物与第二组分化合物进行成盐反应,得到第一组分的成盐形式和第二组分的成盐形式,再将第一组分的成盐形式和第二组分的成盐形式,按照质量百分比为 99 : 1 ~ 1 : 99 进行混合,得到含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物。

一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种水溶性染料，具体涉及一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物及其制备方法。

背景技术：

[0002] 目前，在喷墨打印墨水中，应用最为广泛的洋红色染料主要是活性红 180(Reactive Red 180)、活性红 195(Reactive Red 195) 等。此类染料的色光纯正，非常适合用于洋红色墨水的复配。

[0003] 然而，这类活性染料的水解一直是困扰其长期存储稳定性的一个难题。活性红 180 和活性红 195 属于乙烯砒基型活性染料，在长期存储过程中随着乙烯砒基的水解 pH 值会不断地降低，随之引起含有该类水溶性染料的喷墨墨水的 pH 值也不断地下降，造成墨水的不稳定以及对喷墨打印喷头表面的腐蚀和损坏。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物及其制备方法，它通过对第一组分化合物或其成盐形式和第二组分化合物或其成盐形式进行混合以及混合比例的调整，得到色光纯正的水溶性染料，且结构中除去了易水解的基团，避免了现有的此类染料在水中的水解和 pH 值的降低，具有优异的长期储存稳定性，延长打印机墨头的使用寿命，非常适合于喷墨打印的应用；并且通过第一组分与第二组分混拼比例的调整，最终打印色光与活性红 180，活性红 195 一致。

[0005] 为了解决背景技术所存在的问题，本发明是采用以下技术方案：它包含第一组分和第二组分，第一组分和第二组分的质量百分比为 99：1-1：99，且第一组分为化合物或者其成盐形式，第二组分为化合物或者其成盐形式。

[0006] 本发明的制备方法为：

[0007] 一、苯甲酰基 H 酸的制备

[0008] i. 将 H 酸溶解于水中，用氢氧化钠或碳酸钠调整成 pH 值中性，

[0009] ii. 慢慢加入苯甲酰氯，在中性至弱碱性条件下作酰化反应，

[0010] iii. 进行皂化反应，除去酯化反应产生的副产物，

[0011] iv. 酸析，过滤分离 N-酰化产物，得到苯甲酰基 H 酸；

[0012] 二、重氮化反应

[0013] 将 2-萘胺-1,5-二磺酸溶解于水中，加入 HCl 充分搅拌均匀，冷却至 0～5℃，慢慢滴加亚硝酸钠溶液，滴加完毕后，在 5～10℃保温 1～2 小时，加入氨基磺酸去除多余的亚硝酸钠，得到 2-萘胺-1,5-二磺酸重氮盐溶液；

[0014] 将 2-氨基-1-萘磺酸进行上述同样处理，得到 2-氨基-1-萘磺酸重氮盐溶液；

[0015] 三、偶合反应

[0016] 将 2-萘胺-1,5-二磺酸重氮盐溶液慢慢滴加入苯甲酰基 H 酸溶液，并用 8% NaOH

溶液控制 pH 值在 8-9 之间, 偶合温度控制在常温, 滴加结束后继续反应 1-2 小时, 过滤, 脱盐, 得到第一组分的化合物;

[0017] 将 2-氨基-1-萘磺酸重氮盐溶液进行上述同样处理, 得到第二组分的化合物;

[0018] 四、混合

[0019] 将第一组分的化合物与第二组分的化合物按照质量百分比为 99 : 1 ~ 1 : 99 进行混合, 得到含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物。

[0020] 本发明具有以下有益效果: 它通过对第一组分化合物或其成盐形式和第二组分化合物或其成盐形式进行混合以及混合比例的调整, 得到色光纯正的水溶性染料, 且结构中除去了易水解的基团, 避免了现有的此类染料在水中的水解和 pH 值的降低, 具有优异的长期储存稳定性, 延长打印机墨头的使用寿命, 非常适合于喷墨打印的应用; 并且通过第一组分与第二组分混拼比例的调整, 最终打印色光与活性红 180, 活性红 195 一致。

附图说明:

[0021] 图 1 为本发明中第一组分的结构式示意图,

[0022] 图 2 为本发明中第二组分的结构式示意图。

具体实施方式:

[0023] 具体实施方式一: 参看图 1-2, 本具体实施方式采用以下技术方案: 它包含第一组分和第二组分, 第一组分和第二组分的质量百分比为 99 : 1-1 : 99, 且第一组分为化合物或者其成盐形式, 第二组分为化合物或者其成盐形式。

[0024] 本具体实施方式的制备方法为:

[0025] 一、苯甲酰基 H 酸的制备

[0026] i. 将 H 酸溶解于水中, 用氢氧化钠或碳酸钠调整成 pH 值中性,

[0027] ii. 慢慢加入苯甲酰氯, 在中性至弱碱性条件下作酰化反应,

[0028] iii. 进行皂化反应, 除去酯化反应产生的副产物,

[0029] iv. 酸析, 过滤分离 N-酰化产物, 得到苯甲酰基 H 酸;

[0030] 二、重氮化反应

[0031] 将 2-萘胺-1,5-二磺酸溶解于水中, 加入 HCl 充分搅拌均匀, 冷却至 0 ~ 5°C, 慢慢滴加亚硝酸钠溶液, 滴加完毕后, 在 5 ~ 10°C 保温 1 ~ 2 小时, 加入氨基磺酸去除多余的亚硝酸钠, 得到 2-萘胺-1,5-二磺酸重氮盐溶液;

[0032] 将 2-氨基-1-萘磺酸进行上述同样处理, 得到 2-氨基-1-萘磺酸重氮盐溶液;

[0033] 三、偶合反应

[0034] 将 2-萘胺-1,5-二磺酸重氮盐溶液慢慢滴加入苯甲酰基 H 酸溶液, 并用 8% NaOH 溶液控制 pH 值在 8-9 之间, 偶合温度控制在常温, 滴加结束后继续反应 1-2 小时, 过滤, 脱盐, 得到第一组分的化合物;

[0035] 将 2-氨基-1-萘磺酸重氮盐溶液进行上述同样处理, 得到第二组分的化合物;

[0036] 四、混合

[0037] 将第一组分的化合物与第二组分的化合物按照质量百分比为 99 : 1 ~ 1 : 99 进行混合, 得到含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物。

[0038] 所述的第一组分和第二组分的质量百分比最好为 70 : 30-30 : 70, 优选的比例为 60 : 40-40 : 60。

[0039] 所述的第一组分与第二组分的化合物的成盐形式为碱金属盐、铵盐或者烷基胺盐, 其中碱金属包括钠、锂或钾, 烷基胺包括四乙基胺或三烷基醇胺。

[0040] 本具体实施方式在应用时将所述的水溶性染料组合物溶解在水中, 得到水溶性染料组合物水溶液, 该水溶液可应用于喷墨打印的打印墨水配方中。

[0041] 所述的水溶性染料组合物在水溶液中的质量浓度为 10%~15%。

[0042] 该应用还包括将水溶性染料组合物水溶液与有机溶剂混合, 有机溶剂的质量浓度为 25%~50%, 得到应用于喷墨打印的打印墨水。

[0043] 所述的有机溶剂选自甘油、二甘醇、二乙二醇单丁醚、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基脲中的一种或几种。

[0044] 所述的水溶性染料组合物既可以以固体形式存在, 如干粉或者颗粒, 也可以以液体形式保存, 如高浓度的色浆或是水溶性溶液。

[0045] 本具体实施方式通过对第一组分和第二组分混合比例的调整, 色光上接近于活性红 180、活性红 195, 同时解决了此类活性染料带来的长期储存稳定性问题, 非常适合于喷墨打印的应用。此外, 其他洋红色喷墨染料, 如直接红 141、酸性红 52、直接红 75 等也可以通过与第一组分或第二组分的混拼来调整墨水的色光。

[0046] 具有第一组分和第二组分的结构式的染料能更好地以盐的形式存在, 阳离子通常选择钠离子、锂离子、铵离子、四乙基胺盐或三烷基醇胺盐。

[0047] 本具体实施方式通过对第一组分化合物或其成盐形式和第二组分化合物或其成盐形式进行混合以及混合比例的调整, 得到色光纯正的水溶性染料, 且结构中除去了易水解的基团, 避免了现有的此类染料在水中的水解和 pH 值的降低, 具有优异的长期储存稳定性, 延长打印机墨头的使用寿命, 非常适合于喷墨打印的应用。

[0048] 具体实施方式二: 本具体实施方式与具体实施方式一的不同之处在于: 所述的制备方法中的第四步替换为: 分别将第一组分化合物与第二组分化合物进行成盐反应, 得到第一组分的成盐形式和第二组分的成盐形式, 将第一组分的成盐形式和第二组分的成盐形式, 按照质量百分比为 99 : 1~1 : 99 进行混合, 得到含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物; 其它组成和制备方法与具体实施方式一相同。

[0049] 实施例 1:

[0050] (1) 苯甲酰基 H 酸的制备

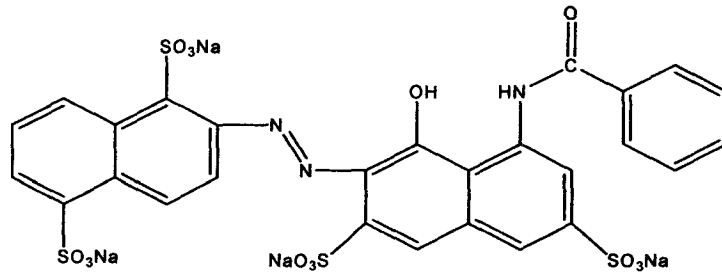
[0051] 在三口烧瓶中投入水 100g、H 酸 80g(85%, 0.2mol)、40% 氢氧化钠溶液 25ml, 搅拌均匀后, 慢慢升温至 45°C, 在此温度下, 加入 10% 的碳酸钠溶液 230g, 然后冷却至 20°C 左右, 在 3 个小时内滴加苯甲酰氯 31.2g, 滴加结束后加入 40% 氢氧化钠溶液 20ml, 在 40 分钟内滴加 5.6g 苯甲酰氯, 滴加结束后反应 2 个小时。用 20ml 40% 的氢氧化钠溶液调整 pH 9.5-11.5, 加温到 80°C 反应 2 个小时水解去掉 O-酰化产物。冷却至 30°C, 用 35g 96% 硫酸调整 pH 至 4.0 左右, 并搅拌过夜, 有沉淀析出, 过滤, 滤饼烘干, 得到苯甲酰基 H 酸干粉 104.5g, 含量 66.08%, 收率: 82%。

[0052] (2) 第一组分化合物的制备

[0053] 将 39 克磺化吐氏酸 (2-萘胺-1.5-二磺酸, 78.34%, 0.1mol) 分散在 200 克水中,

分散均匀后加入 26 克盐酸,搅拌半小时后慢慢加入 30%亚硝酸钠溶液 23 克,进行重氮化反应。反应时控制温度在 5-10℃之间,并保温 1 小时。反应结束后加入氨基磺酸除去过量的亚硝酸钠。取上述制备的苯甲酰基 H 酸 65 克,溶解在水中。将分散好的重氮盐慢慢加入苯甲酰基 H 酸溶液中,并控制其 pH8-9 之间。加完后,继续搅拌 1 小时。反应结束后,用 RO 反渗透膜脱盐,除去合成反应过程中产生的无机盐。然后喷雾干燥,最终得到第一组分化合物钠盐干粉 80g,收率 97%。

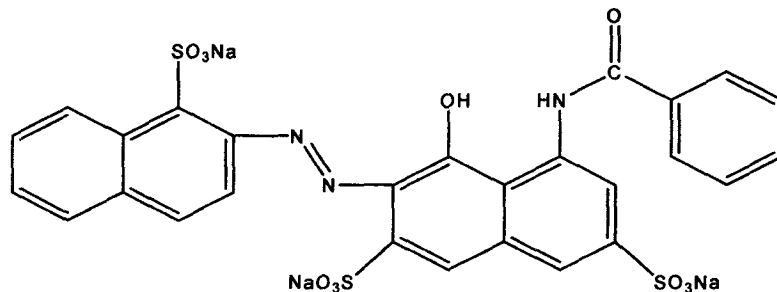
[0054]



[0055] (3) 第二组分化合物的制备

[0056] 将 22.8 克吐氏酸 (2-氨基-1-萘磺酸,98%,0.1mol) 分散在 200 克水中,分散均匀后加入 26 克盐酸,搅拌半小时后慢慢加入 30%亚硝酸钠溶液 23 克,进行重氮化反应。反应时控制温度在 5-10℃之间,并保温 1 小时。反应结束后加入氨基磺酸除去过量的亚硝酸钠。过滤,将得到的滤饼分散在 200 克水中。取上述制备的苯甲酰基 H 酸 65 克,溶解在水中。将分散好的重氮盐慢慢加入苯甲酰基 H 酸溶液中,并控制其 pH8-9 之间。加完后,继续搅拌 1 小时。反应结束后,用 RO 反渗透膜脱盐,除去合成反应过程中产生的无机盐。然后喷雾干燥,最终得到第二组分化合物钠盐干粉 69g,收率 :95%。

[0057]



[0058] (4) 将上述得到的化合物应用于墨水的复配并测试 :

[0059] 把下面的各组分按下表所示的质量比混合在一起,依次用 0.45 微米和 0.22 微米的尼龙膜过滤,得到适合喷墨打印的墨水。

[0060]

成分	墨水 A*	墨水 B*	墨水 C*	墨水 D*
第一组分化合物钠盐形式	1.8	1.5	-	-
第二组分化合物钠盐形式	1.2	1.5	-	-
Reactive Red 180**	-	-	3	-
Reactive Red 195**	-	-		3
超纯水	35	35	35	35
甘油	5	5	5	5
二甘醇	15	15	15	15
二乙二醇单丁醚	5	5	5	5
1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	5	5	5	5
N,N-二甲基脲	5	5	5	5

[0061] 墨水中染料含量均以染料干粉计算。

[0062] 墨水 A 中的染料为第一组分化合物,第二组分化合物的钠盐形式,二者质量百分比为 60 : 40。

[0063] 墨水 B 中的染料为第一组分化合物,第二组分化合物的钠盐形式,二者质量百分比为 50 : 50。

[0064] 墨水 C 和墨水 D 中的活性染料均为市售的喷墨染料。

[0065] 稳定性测试:

[0066] 在下表中,分别以 60°C 和 -5°C 的储存条件观察 4 周以后 pH 的变化情况和有无沉淀。

[0067]

墨水	pH 变化情况								有无沉淀							
	60°C				-5°C				60°C				-5°C			
	1w	2w	3w	4w	1w	2w	3w	4w	1w	2w	3w	4w	1w	2w	3w	4w
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	⊙	△	×	○	○	⊙	△	○	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	△
D	○	○	⊙	△	○	○	○	⊙	○	○	⊙	⊙	○	⊙	△	×

[0068] pH 变化情况有无沉淀

[0069] ○代表 $\Delta \text{pH} < 0.5$ 没有沉淀

[0070] ⊙代表 $1 < \Delta \text{pH} < 2$ 没有沉淀,但有点变稠

[0071] △代表 $2 < \Delta \text{pH} < 3$ 滤纸上略微有点沉淀

[0072] × 代表 $\Delta \text{pH} > 3$ 滤纸上有明显沉淀

[0073] 从测试结果可以看出,墨水 A 和 B 在 60°C 和 -5°C 条件下储存 4 周仍呈稳定状态,其 pH 值变化均小于 0.5 且没有沉淀,而墨水 B、C 均有不同程度的水解和沉淀。

[0074] 打印测试:

[0075] i. 流畅性

[0076] 测试打印机:MIMAKI JV4,打印软件:蒙泰,打印模式:720*720dpi High-8pass

[0077] 连续打印 5M 以上,打印喷头测试,没有断线为通过流畅性测试。

[0078] 墨水 A、B、C、D 均通过打印流畅性测试。

[0079] ii. 色光:用 EYE-ONE 测试打印色块的 L. A. B 值,对比颜色差异,结果如下:

[0080]

类别		L	A	B
EPSON 高光相纸	墨水 A	50.1	80.2	0.3
	墨水 C	49.7	79.1	0.2
	墨水 B	49.9	80.0	-0.5
	墨水 D	49.7	79.6	-0.4
PP 合成纸	墨水 A	47.2	77.6	4.0
	墨水 C	47.1	77.5	4.1
	墨水 B	45.4	76.3	-2.4
	墨水 D	45.4	76.2	-2.3

[0081] 从测试结果可以看出,墨水 A(第一组分钠盐和第二组分钠盐的混合比例为 60 : 40) 与墨水 C(Reactive red 180) 在两种不同打印介质上的色光一致;墨水 B(第一组分钠盐和第二组分钠盐的混合比例为 50 : 50) 与墨水 C(Reactive red 195) 在两种不同打印介质上的色光一致,因此可以实现对第一组分化合物及其盐和第二组分化合物及其盐的不同混拼比例来调整最终的打印色光。

[0082] 实施例 2 :

[0083] (1) 第一组分化合物、第二组分化合物的锂盐的制备

[0084] 如实施例 1 步骤 (2) 中偶合反应结束后,用 36% 的 HCl 慢慢调整 pH < 3, 搅拌 2 小时后,染料渐渐从溶液中析出,过滤,用 1% 稀盐酸 50ml 冲洗,得到染料酸体滤饼。然后把染料滤饼分散于 500g 水中,用 15% LiOH 溶液调整 pH8 ~ 9, 待染料酸体完全溶解后,用 RO 反渗透膜脱盐,喷雾干燥,最终得到第一组分化合物的锂盐 70g, 收率 92%。

[0085] 用同样的方法得到第二组分化合物的锂盐 61g, 收率 90.4%。

[0086] (2) 取第一组分化合物 10g 和第二组分化合物 40g 进行混合(即二者的质量百分比为 20 : 80), 制得含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物。

[0087] (3) 将上述水溶性染料组合物溶解于 450g 水中, 得到水溶性染料组合物水溶液, 组合物在水溶液中的质量浓度为 10%, 将该水溶液与甘油 200g, 二甘醇 200g, 二乙二醇单丁醚 100g 混合均匀(即有机溶剂的质量浓度为 50%), 过滤得到应用于喷墨打印的打印墨水。

[0088] 实施例 3 :

[0089] (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) ~ (3) 相同的方法制备第一组分化合物和第二组分化合物。

[0090] (2) 第二组分化合物的四乙基胺盐的制备。

[0091] (3) 将第一组分化合物 99g、第二组分化合物的四乙基胺盐 1g 进行混合（即二者的质量百分比为 99 : 1），制得含苯甲酰基 H 酸的水溶性染料组合物。

[0092] (4) 将上述水溶性染料组合物溶解于 566g 水中，得到水溶性染料组合物水溶液，组合物在水溶液中的质量浓度为 15%，该水溶液可应用于喷墨打印的打印墨水配方中。

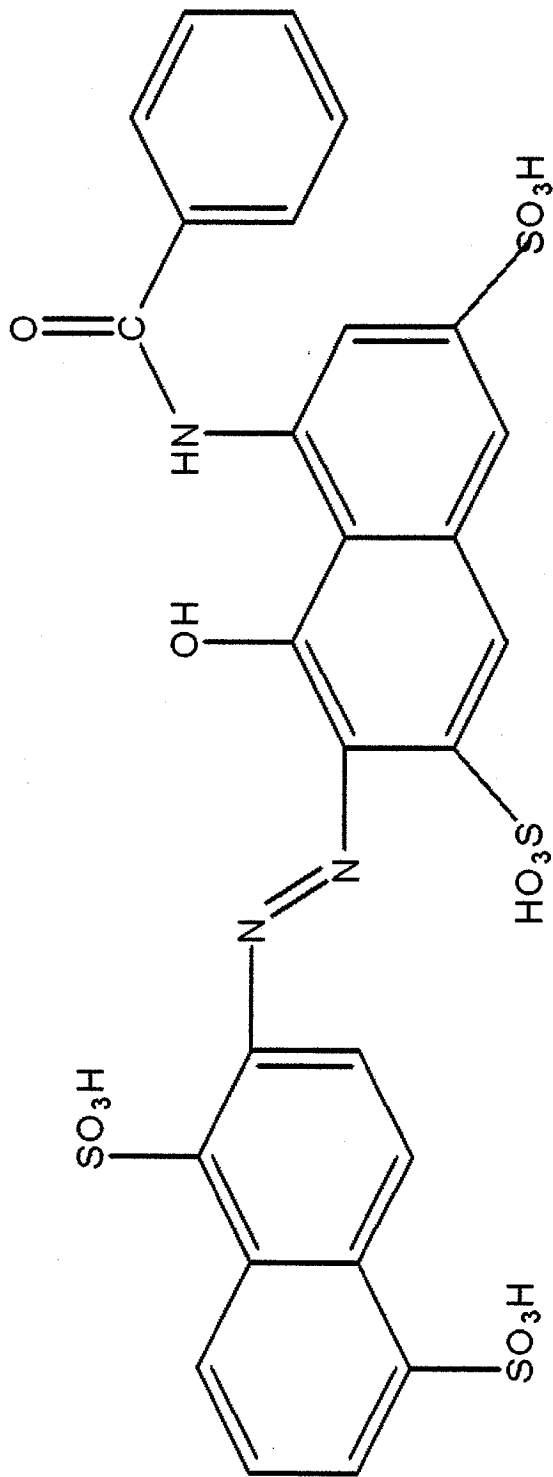


图 1

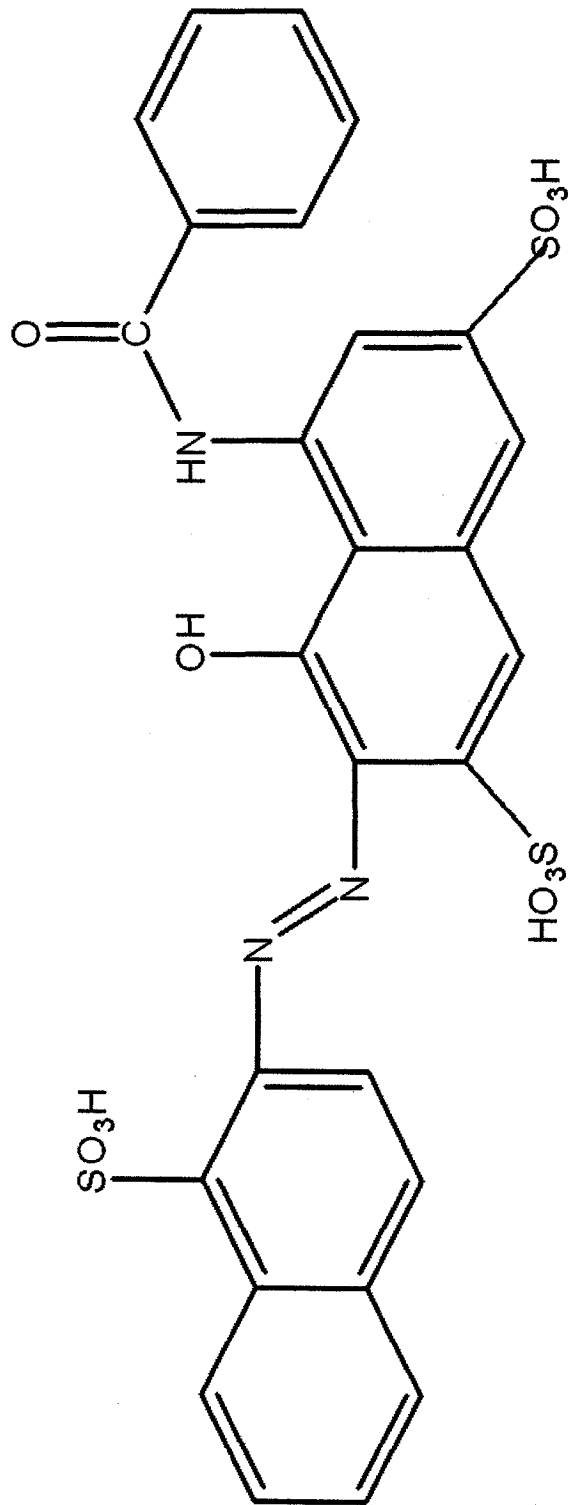


图 2