(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101171308 B
(45)授权公告日 2012.12.26

(21)申请号 200680015932.7

(22)申请日 2006.03.24

(30)优先权数据
60/665,290 2005.03.24 US
60/763,547 2006.01.31 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.11.09

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/010564 2006.03.24

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/102500 EN 2006.09.28

(73)专利权人 卡伯特公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 亚历山大·I·谢克诺维克

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 宋莉

(51)Int.Cl.
C09B 57/00(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)

(56)对比文件
WO 0052102 A1,2000.09.08,
WO 0130918 A1,2001.05.03,
US 5922118 A,1999.07.13,
JP 特开平 10-130554 A,1998.05.19,
US 3334102 ,1967.08.01,

审查员 吴宏霞

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54)发明名称

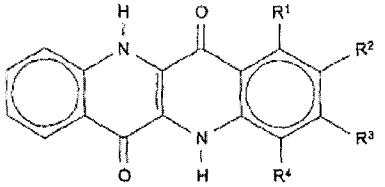
氟喹诺酮并喹诺酮和包含它的喷墨油墨组合物

(57)摘要

本发明涉及包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料的改性黄色颜料。该黄色颜料是氟喹诺酮并喹诺酮颜料。还公开了包含这些改性黄色颜料的喷墨油墨组合物和包含这些喷墨油墨组合物的喷墨油墨组。还公开了其它用途。

CN 101171308 B

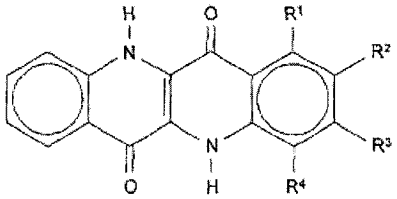
1. 一种连接有至少一种有机基团的改性的黄色颜料，其中该黄色颜料具有下列结构：



其中 R^3 是氟且 R^1、R^2 和 R^4 是氢，并且

其中该有机基团为苯羧酸基团、苯二羧酸基团、苯三羧酸基团、苯磺酸基团、或其盐。

2. 一种喷墨油墨组合物，包含 a) 液体载色剂和 b) 连接有至少一种有机基团的改性的黄色颜料，其中该黄色颜料具有下列结构：



其中 R^3 是氟且其中 R^1、R^2 和 R^4 是氢，并且

其中该有机基团为苯羧酸基团、苯二羧酸基团、苯三羧酸基团、苯磺酸基团、或其盐。

3. 权利要求 2 的喷墨油墨组合物，其中该液体载色剂是含水载色剂。

4. 权利要求 2 的喷墨油墨组合物，其中该液体载色剂是非水载色剂。

5. 一种喷墨油墨组，包括权利要求 2 的喷墨油墨组合物。

6. 一种包含权利要求 1 的改性的黄色颜料的组合物，其中该组合物是塑料组合物、含水涂料组合物、橡胶组合物、纸组合物、或纺织品组合物。

7. 一种包含权利要求 1 的改性的黄色颜料的含水组合物，其中该含水组合物是工业涂料组合物、油漆组合物、调色剂组合物、粘合剂组合物、胶乳组合物、或油墨组合物。

8. 权利要求 7 的含水组合物，其中所述工业涂料组合物包括汽车涂料组合物。

氟喹诺酮并喹诺酮和包含它的喷墨油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料的改性黄色颜料和包含它的喷墨油墨组合物。该黄色颜料包含至少一个氟基团。

背景技术

[0002] 喷墨油墨组合物一般由用作载体的载色剂、和着色剂（如染料或颜料）组成。添加剂和/或共溶剂也可被引入以调节喷墨油墨，从而实现所需总体性能。

[0003] 包含黄色颜料的喷墨油墨组合物已受到喷墨油墨制造商的特别关注。工业上需要包含具有优异的耐晒牢度、以及颜色强度和色调的合适平衡、以及良好的总体分散稳定性的黄色颜料的喷墨油墨组合物。已经制备出各种类型的黄色颜料，分别具有不同程度的耐晒牢度和颜色。例如，美国专利No.3334102描述了据说具有良好耐晒牢度的喹诺酮并喹诺酮(quinolonoquinolone)的制备。也已制备出各种取代的喹诺酮并喹诺酮。例如，JP11-130972和10-017783描述了卤化喹诺酮并喹诺酮的制备。

[0004] 一般来说，单独的颜料（包括黄色颜料）不容易分散在液体载色剂中。已经开发出可提供可用于喷墨印刷的稳定颜料分散体的各种技术。例如，分散剂可被加入颜料中以提高其在特殊介质中的分散性。分散剂的例子包括水溶性聚合物和表面活性剂。通常，这些聚合物分散剂具有低于20,000的分子量以保持溶解度和因此保持颜料稳定性。黄色颜料分散体还使用该技术制备。例如，JP10-130554描述了包含取代的喹诺酮并喹诺酮的喷墨油墨组合物，其进一步包含松香、树脂、表面活性剂、或分散剂。

[0005] 颜料的表面包含各种不同的官能团，且所存在的基团的种类取决于颜料的特定种类。已经开发出几种用于将材料且尤其是聚合物接枝至这些颜料的表面的方法。例如有人指出，聚合物可被连接到包含表面基团（如酚基和羧基）的炭黑上。但依赖于颜料表面的固有官能度的方法一般不能应用，因为不是所有的颜料具有相同的特定官能团。

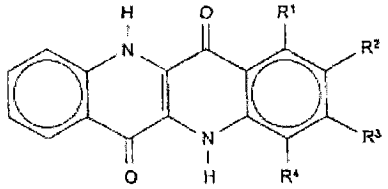
[0006] 还已开发出用于制备改性颜料产物（包括改性黄色颜料）的方法。这些方法可用于制造具有各种不同连接的官能团的颜料。例如，美国专利No.5851280公开了用于将有机基团连接到颜料上的方法，包括，例如，通过重氮鎓反应连接，其中有机基团是重氮鎓盐的一部分。还描述了其它用于制备改性颜料的方法。例如，PCT公布No.WO01/51566公开了通过使第一化学基团和第二化学基团反应形成连接有第三化学基团的颜料而制造改性颜料的方法。还描述了包含这些颜料的油墨组合物，包括喷墨油墨。

[0007] 尽管这些方法提供连接有基团的改性颜料（包括改性黄色颜料），但工业上仍需要一种包含具有优异的耐晒牢度、以及颜色强度和/或色调的合适的平衡以及良好的分散稳定性的黄色颜料的喷墨油墨组合物。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料的改性黄色颜料。该黄色颜料具有下列结构：

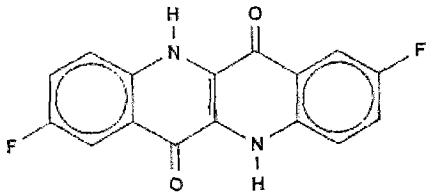
[0009]



[0010] 其中 R^1-R^4 之一是氟和 R^1-R^4 中的三个是氢。公开了包含该改性黄色颜料的各种组合物。例如，包含液体载色剂和该改性黄色颜料的喷墨油墨组合物以及包含该喷墨油墨组合物的喷墨油墨组 (inkjet ink set) 被公开。

[0011] 本发明涉及一种包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料的改性黄色颜料。该黄色颜料具有下列结构：

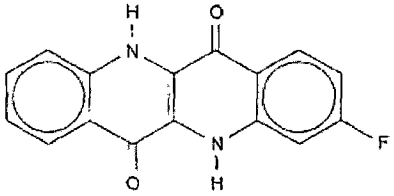
[0012]



[0013] 包含该改性黄色颜料的各种组合物被公开。例如，包含液体载色剂和该改性黄色颜料的喷墨油墨组合物以及包含该喷墨油墨组合物的喷墨油墨组已被描述。

[0014] 本发明进一步涉及一种具有以下结构的黄色颜料：

[0015]



[0016] 该颜料可用于制备本发明改性黄色颜料和也可用于制备本发明的喷墨油墨组合物和 / 或喷墨油墨组。另外，包含该黄色颜料的各种组合物也被公开。

[0017] 可以理解，前述总体描述和以下详细描述仅是示例性和解释性的且用于提供对所要求保护的本发明的进一步解释。

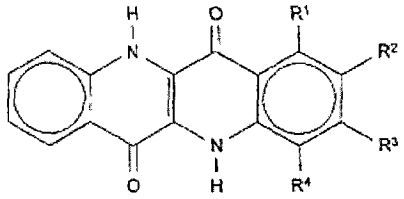
[0018] 申请人具体地引入在该公开内容中所引用的所有的参考文件的整个内容。另外，当量、浓度、或其它值或参数作为范围、优选范围、或优选上限值和优选下限值的列举而被给出时，这要被理解为具体地公开了由任何上限范围或优选值和任何下限范围或优选值的任何对形成的所有范围，与范围是否被单独公开无关。如果在本文中引用数值范围，除非另有所述，该范围意味着包括其端点和其内的所有整数和分数。本发明的范围不意味着局限于在限定范围时所引用的具体值。

具体实施方式

[0019] 本发明涉及改性黄色颜料和包含改性黄色颜料的喷墨油墨组合物。

[0020] 本发明改性黄色颜料包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料。在一个实施方案中，黄色颜料是具有以下结构的喹诺酮并喹诺酮颜料：

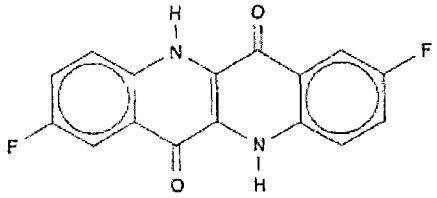
[0021]



[0022] 每一 R^1-R^4 是氢或氟基团。尤其是，这些基团中的三个是氢且一个是氟。因此，对于该实施方案，黄色颜料是其中 R^1-R^4 之一是氟基团和其余是氢的单氟喹诺酮并喹诺酮。优选，R^2 是氟基团，和每一 R^1、R^3、和 R^4 是氢。还优选 R^3 是氟基团，其余取代基是氢。

[0023] 在另一实施方案中，本发明改性黄色颜料的黄色颜料是具有以下结构的喹诺酮并喹诺酮颜料：

[0024]



[0025] 对于该实施方案，黄色颜料是二氟喹诺酮并喹诺酮颜料，其中喹诺酮并喹诺酮结构的每一芳族环在与氮基团相对的位置上包含一个氟基团。剩余取代基是氢。

[0026] 黄色颜料可具有宽范围的通过氮吸附测定的 BET 表面积，这取决于该黄色颜料的所需性能。正如本领域技术人员所已知，较高表面积对应于较小粒径。如果较高表面积不容易为所需场合所获得，那么本领域技术人员也完全认识到，如果需要的话，颜料可以进行常规尺寸减小或粉碎技术，如球磨或喷射研磨，以使颜料减小至较小粒径。

[0027] 如上所述，本发明改性黄色颜料包含连接有至少一种有机基团（如烷基基团或芳族基团）的黄色颜料。优选，有机基团包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或其混合物。离子基团是阴离子或阳离子且与具有相反电荷的反离子相结合，该反离子包括无机或有机反离子如 Na^+、K^+、Li^+、NH_4^+、NR'_4^+、乙酸根、NO_3^-、SO_4^{-2}、$R'SO_3^-$、$R'OSO_3^-$、OH^-、和 Cl^-，其中 R′ 表示氢或有机基团如取代的或未取代的芳基和 / 或烷基基团。可离子化基团能够在使用介质中形成离子基团。可阴离子化基团形成阴离子和可阳离子化基团形成阳离子。优选，连接基团是有机基团。有机离子基团包括描述于美国专利 No. 5698016 的那些，其内容在此作为参考完全并入本发明。

[0028] 阴离子基团是可由具有可形成阴离子的可离子化取代基的基团（可阴离子化基团）（如酸性取代基）生成的带负电荷的离子基团。它们也可以是可离子化取代基的盐的形式的阴离子。阴离子基团的代表性例子包括 $-COO^-$、$-SO_3^-$、$-OSO_3^-$、$-HPO_3^-$、$-OPO_3^{-2}$、和 $-PO_3^{-2}$。可阴离子化基团的代表性例子包括 -COOH、$-SO_3H$、$-PO_3H_2$、-R′SH、-R′OH、和 $-SO_2NHCOR'$，其中 R′ 表示氢或有机基团如取代的或未取代的芳基和 / 或烷基基团。优选，该连接的基团包含羧酸基团、磺酸基团、硫酸盐基团、膦酸盐基团、或其盐。例如，该连接的基团可以是有机基团如苯羧酸基团、苯二羧酸基团、苯三羧酸基团、苯磺酸基团、或其盐。该连接的有机基团还可以是任何这些物质的取代衍生物。

[0029] 阳离子基团是可由可形成阳离子的可离子化取代基（可阳离子化基团），如质子化胺生成的带正电荷的有机离子基团。例如，烷基或芳基胺可在酸性介质中被质子化以形成铵基团 $-NR'_2H^+$，其中 R′ 表示有机基团如取代的或未取代的芳基和 / 或烷基基团。阳

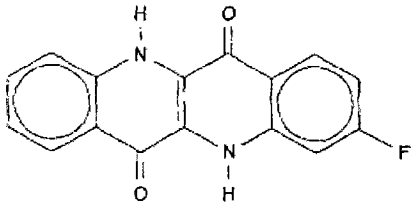
离子基团还可以是带正电荷的有机离子基团。例子包括季铵基团（-NR′ $_3^+$）和季鏻基团（-PR′ $_3^+$）。在此，R′ 可相同或不同，表示氢或有机基团如取代的或未取代的芳基和 / 或烷基基团。优选，该连接的基团包含烷基胺基团或其盐或烷基铵基团。

[0030] 有机基团还可以是聚合物基团。优选，聚合物基团包含上述的离子或可离子化基团。因此，有机基团可以是包含一种或多种阴离子或可阴离子化基团的聚合物基团。例子包括，但不限于，多酸如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物（包括苯乙烯 - 丙烯酸聚合物）、和含马来酸酐的聚合物的水解衍生物。有机基团还可以是包含一种或多种阳离子或可阳离子化基团的聚合物基团。例子包括，但不限于，直链或支链多元胺如聚乙烯亚胺 (PEI)、亚乙基亚胺的低聚物（如五亚乙基胺，PEA）和聚乙烯亚胺的衍生物。有机基团还可以是包含一种或多种自然存在的聚合物（如蛋白质或碳水化合物）的聚合物基团。

[0031] 改性黄色颜料可使用本领域技术人员已知的方法制备使得有机化学基团被连接到颜料上。与吸附基团（如，聚合物、表面活性剂、和类似物）相比，这样得到基团在颜料上更稳定的连接。例如，改性颜料可使用描述于美国专利 No. 5554739、5707432、5837045、5851280、5885335、5895522、5900029、5922118、和 6042643、和 PCT 公布 WO99/23174 的方法制备，其内容在此作为参考完全并入本发明。与使用例如聚合物和 / 或表面活性剂的分散剂型方法相比，这些方法得到基团在颜料上更稳定的连接。

[0032] 本发明进一步涉及单氟喹诺酮并喹诺酮颜料。优选，该颜料具有以上所示的结构，其中 R^1-R^4 之一是氟且三个是氢。例如，R^2 或 R^3 可以是氟基团，其余取代基是氢。最优选的是具有以下结构的单氟喹诺酮并喹诺酮黄色颜料：

[0033]



[0034] 该黄色颜料已被惊人地发现具有理想的总体颜色性能，尤其是与其它单卤代喹诺酮并喹诺酮相比。另外，黄色颜料可用于制备本发明改性黄色颜料。

[0035] 本发明的改性黄色颜料以及黄色颜料都可用于各种不同的场合，包括，例如，塑料组合物、含水或非水油墨、含水或非水涂料、橡胶组合物、纸组合物和纺织品组合物。尤其是，这些颜料可用于含水组合物，包括，例如，汽车和工业涂料、油漆、调色剂、粘合剂、胶乳、和油墨。该颜料已被发现最适用于油墨组合物，特别是喷墨油墨。

[0036] 因此，本发明进一步涉及包含载色剂和改性黄色颜料的喷墨油墨组合物。载色剂可以是含水或非水液体载色剂，但优选为包含水的载色剂。因此，载色剂优选为含水载色剂，所述载色剂包含大于 50％的水和可以是，例如，水或水与水混溶性溶剂如醇的混合物。非水载色剂是包含低于 50％的水或不与水混溶的那些。优选含水载色剂是水，和喷墨油墨组合物是含水喷墨油墨组合物。

[0037] 改性黄色颜料可以是任何的上述改性颜料且可在喷墨油墨组合物中以有效地提供所需图像质量（例如，光学密度）而不有害地影响喷墨油墨的性能的量存在。例如，通常，改性黄色颜料的存在量可低至约 0.1 重量％，优选 0.5 重量％，和高达约 30 重量％，优选 25

重量%，基于油墨重量。可以使用或多或少的改性颜料，这取决于连接的有机基团的量，尤其在有机基团是聚合物基团时。例如，连接有聚合物基团的改性颜料的用量（重量）可由于连接的基团的存在而高于常规颜料。在本发明范围内，也可使用本文所述改性黄色颜料和未改性颜料、其它改性颜料（如连接有上述有机基团的其它颜料）、或两者的混合物。

[0038] 本发明喷墨油墨组合物可使用最少的其它组分（添加剂和/或共溶剂）和处理步骤而形成。但可以引入合适的添加剂以赋予许多所需性能，同时保持组合物的稳定性。例如，可以加入表面活性剂和/或分散剂、润湿剂、干燥促进剂、渗透剂、生物杀灭剂、粘结剂、和pH控制剂、以及本领域已知的其它添加剂。特定添加剂的量根据各种因素而变化，但一般在0%-40%之间。

[0039] 可加入分散试剂（表面活性剂和/或分散剂）以进一步增加组合物的胶体稳定性或改变油墨与印刷基材（如印刷纸）或与油墨印刷头的相互作用。各种阴离子、阳离子和非离子分散试剂可与本发明油墨组合物结合使用，且这些可以是固体形式或作为水溶液。

[0040] 阴离子分散剂或表面活性剂的代表性例子包括，但不限于，高级脂肪酸盐、高级烷基二羧酸盐、高级醇的硫酸酯盐、高级烷基-磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐(Na、K、Li、Ca等)、福尔马林缩聚物、高级脂肪酸和氨基酸之间的缩合物、二烷基磺基琥珀酸酯盐、烷基磺基琥珀酸盐、环烷酸盐、烷基醚羧酸盐、酰化肽、α-烯烃磺酸盐、N-丙烯酰基甲基牛磺酸、烷基醚磺酸盐、仲高级醇乙氧基硫酸盐、聚氧基亚乙基烷基苯基醚硫酸盐、单甘氨酰基硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基磷酸盐。例如，苯乙烯磺酸盐、未取代的和取代的萘磺酸盐（如烷基或烷氧基取代的萘衍生物）、醛衍生物（如包括甲醛、乙醛、丙醛等的未取代的烷基醛衍生物）、马来酸盐、和其混合物的聚合物和共聚物可用作阴离子分散助剂。盐包括，例如，Na^+、Li^+、K^+、Cs^+、Rb^+、和取代的和未取代的铵阳离子。具体例子包括，但不限于，商品如Versa® 4、Versa® 7、和Versa® 77(National Starch and Chemical Co.)；Lomar® D(Diamond Shamrock Chemicals Co.)；Daxad® 19和Daxad® K(W.R.Grace Co.)；和Tamol® SN(Rohm & Haas)。阳离子表面活性剂的代表性例子包括脂族胺、季铵盐、锍盐、鏻盐和类似物。

[0041] 可用于本发明喷墨油墨的非离子分散剂或表面活性剂的代表性实施例包括氟衍生物、硅衍生物、丙烯酸共聚物、聚氧基亚乙基烷基醚、聚氧基亚乙基烷基苯基醚、聚氧基亚乙基仲醇醚、聚氧基亚乙基苯乙烯醚、聚氧基亚乙基羊毛脂衍生物、烷基苯酚福尔马林缩合物的氧化乙烯衍生物、聚氧基亚乙基聚氧基亚丙基嵌段聚合物、聚氧基亚乙基聚氧基亚丙基烷基醚聚氧基亚乙基化合物的脂肪酸酯、聚氧化乙烯缩合型乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、聚甘油的脂肪酸酯、丙二醇的脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、聚氧基亚乙基脂肪酸酰胺和聚氧基亚乙基烷基胺氧化物。例如，可以使用乙氧基化单烷基或二烷基酚类，如Igepal® CA和CO系列材料(Rhone-Poulenc Co.)、Briji®系列材料(ICI Americas,Inc.)、和Triton®系列材料(Union Carbide Company)。这些非离子表面活性剂或分散剂可单独使用或与前述阴离子和阳离子分散剂结合使用。

[0042] 分散剂也可以是天然聚合物或合成聚合物分散剂。天然聚合物分散剂的具体例子包括蛋白质如胶(glue)、明胶、酪蛋白和白蛋白；天然橡胶如阿拉伯树胶和黄蓍胶；葡糖苷如皂苷；藻酸、和藻酸衍生物如亚丙基二醇藻酸盐、三乙醇胺藻酸盐、和藻酸铵；和纤维素

衍生物如甲基纤维素、羧基甲基纤维素、羟基乙基纤维素和乙基羟基纤维素。

[0043] 聚合物分散剂的具体例子包括合成聚合物分散剂，包括聚乙烯醇；聚乙烯基吡咯烷酮；丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂（通常写为“（甲基）丙烯酸类”），如聚（甲基）丙烯酸、丙烯酸-（甲基）丙烯腈共聚物、（甲基）丙烯酸钾-（甲基）丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯-（甲基）丙烯酸酯共聚物和（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸类或甲基丙烯酸类树脂如苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-α-甲基苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-α-甲基苯乙烯-（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-马来酸共聚物；苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物；乙烯基萘-马来酸共聚物；和乙酸乙烯酯共聚物，如乙酸乙烯酯-乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-脂肪酸乙烯基乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物和乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物；和其盐。

[0044] 润湿剂和水可溶有机化合物也可以被加入本发明喷墨油墨组合物中，尤其用于防止喷嘴堵塞以及用于提供纸渗透（渗透剂）、改进的干燥（干燥促进剂）、和抗皱性能。可以使用的润湿剂和其它水可溶化合物的具体例子包括低分子量二醇，如乙二醇、二乙二醇、三甘醇、四乙二醇和二丙二醇；包含约2至约40个碳原子的二醇，如1,3-戊烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,4-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,5-己烷二醇、2,6-己烷二醇、新戊基二醇（2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,2,6-己烷三醇、聚（亚乙基-共-亚丙基）二醇等、以及其与氧化烯（包括氧化乙烯，包括氧化乙烯和氧化丙烯）的反应产物；包含约3至约40个碳原子的三醇衍生物（包括甘油）、三甲基丙烷、1,3,5-戊烷三醇、1,2,6-己烷三醇等以及其与氧化烯（包括氧化乙烯、氧化丙烯、和其混合物）的反应产物；新戊二醇、(2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇）等、以及其与氧化烯（包括氧化乙烯和氧化丙烯）按照任何理想的摩尔比反应形成具有宽范围分子量的材料的产物；硫二甘醇；季戊四醇和低级醇如乙醇、丙醇、异丙基醇、正丁基醇、仲丁基醇、和叔丁醇、2-丙炔-1-醇（炔丙基醇）、2-丁烯-1-醇、3-丁烯-2-醇、3-丁炔-2-醇、和环丙醇；酰胺如二甲基甲醛和二甲基乙酰胺；酮或酮醇如丙酮和二丙酮醇；醚如四氢呋喃和二噁烷；溶纤剂如乙二醇单甲基醚和乙二醇单乙基醚、三甘醇单甲基（或单乙基）醚；卡必醇如二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、和二乙二醇单丁基醚；内酰胺如2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和ε-己内酰胺；脲和脲衍生物；内盐如甜菜碱等；前述材料（包括1-丁烷硫醇；叔丁烷硫醇1-甲基-1-丙烷硫醇、2-甲基-1-丙烷硫醇；2-甲基-2-丙烷硫醇）的硫代（硫）衍生物；硫代环丙醇、硫代亚乙基二醇、硫代二甘醇、三硫代二甘醇或二硫代二甘醇等；羟基酰胺衍生物，包括乙酰基乙醇胺、乙酰基丙醇胺、丙基羧基乙醇胺、丙基羧基丙醇胺等；前述材料与氧化烯的反应产物；和其混合物。其它的例子包括糖类如麦芽糖醇、山梨糖醇、葡糖酸内酯和麦芽糖；多元醇如三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷；N-甲基-2-吡咯烷酮（pyrrolidene）；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；包含约2至约40个碳原子的亚砜衍生物，包括二烷基硫（对称和非对称亚砜）如二甲基亚砜、甲基乙基亚砜、烷基苯基亚砜等；和包含约2至约40个碳原子的砜衍生物（对称和非对称砜），如二甲基砜、甲基乙基砜、环丁砜（四亚甲基砜、环砜）、二烷基砜、烷基苯基砜、二甲基砜、甲基乙基砜、二乙基砜、乙基丙基砜、甲基苯基砜、甲基环丁砜、二甲基环丁砜等。这些材料可单独或

组合使用。

[0045] 生物杀灭剂和/或杀菌剂也可被加入本发明喷墨油墨组合物中。生物杀灭剂对于防止细菌生长是重要的，因为细菌通常大于油墨喷嘴和可造成堵塞以及其它印刷问题。有用的生物杀灭剂的例子包括，但不限于，苯甲酸酯或山梨酸酯盐、和异噻唑啉酮。

[0046] 各种聚合物粘结剂也可与本发明喷墨油墨组合物结合使用以调节组合物的粘度以及提供其它理想的性能。合适的聚合物粘结剂包括，但不限于，水可溶聚合物和共聚物如阿拉伯树胶、聚丙烯酸酯盐、聚甲基丙烯酸酯盐、聚乙烯醇、羟基亚丙基纤维素、羟基乙基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基醚、淀粉、多糖、有或没有被氧化乙烯和氧化丙烯衍生的聚乙烯亚胺，包括 Discole ® 系列 (DKS Intemational)；Jeffamine ® 系列 (Texaco)；和类似物。水溶性聚合物化合物的其它的例子包括上述的各种分散剂或表面活性剂，包括，例如，苯乙烯 - 丙烯酸共聚物、苯乙烯 - 丙烯酸 - 丙烯酸烷基酯三元聚合物、苯乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯 - 马来酸共聚物、苯乙烯 - 马来酸 - 丙烯酸烷基酯三元聚合物、苯乙烯 - 甲基丙烯酸 - 丙烯酸烷基酯三元聚合物、苯乙烯 - 马来酸半酯共聚物、乙烯基萘 - 丙烯酸共聚物、藻酸、聚丙烯酸或其盐和其衍生物。另外，粘结剂可被加入或以分散体或胶乳形式存在。例如，聚合物粘结剂可以是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物的胶乳或可以是水可分散的聚氨酯。

[0047] 也可使用用于控制或调节本发明喷墨油墨组合物的 pH 的各种添加剂。合适的 pH 调节剂的例子包括各种胺如二乙醇胺和三乙醇胺以及各种氢氧化物试剂。氢氧化物试剂是包含 OH^- 离子的任何试剂，如具有氢氧化物反离子的盐。例子包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铵、和四甲基氢氧化铵。可以使用其它氢氧化物盐、以及氢氧化物试剂的混合物。另外，可以使用在水介质中产生 OH^- 离子的其它碱性试剂。例子包括碳酸盐如碳酸钠、碳酸氢盐如碳酸氢钠、和醇盐如甲醇钠和乙醇钠。也可加入缓冲剂。

[0048] 另外，本发明喷墨油墨组合物可进一步引入染料以改变颜色平衡和调节光学密度。这些染料包括食品染料、FD&C 染料、酸性染料、直接染料、反应性染料、酞菁磺酸的衍生物（包括铜酞菁的衍生物、钠盐、铵盐、钾盐、锂盐）等。

[0049] 喷墨油墨组合物可使用本领域已知的任何方法进行纯化和/或分级。还可使用任选的反离子交换步骤。这样，非所需杂质或非所需大颗粒可被去除以生成具有良好的总体性能的油墨。

[0050] 尽管改性黄色颜料是本领域已知的，但已意外地发现，包含上述连接有至少一种有机基团的单 - 和二氟喹诺酮并喹诺酮黄色颜料的改性黄色颜料可被制成并用于制备具有良好的总体性能（包括良好的颜色和色调、优异的耐晒牢度、和良好的分散稳定性）的喷墨油墨组合物。包含其它卤化黄色颜料，尤其是其它卤代喹诺酮并喹诺酮的改性黄色颜料不能得到具有这些相同性能的喷墨油墨组合物。

[0051] 本发明进一步涉及包含各种喷墨油墨组合物和包括本发明喷墨油墨组合物的喷墨油墨组。该组的喷墨油墨组合物可以任何方式不同于本领域已知的组。例如，该喷墨油墨组可包括包含不同种类和/或颜色的颜料的喷墨油墨组合物，包括，例如，包含青色颜料的喷墨油墨组合物、包含品红色颜料的喷墨油墨组合物、和/或包含黑色颜料的喷墨油墨组合物。也可使用其它种类的喷墨油墨组合物，包括，例如，包含用以将该喷墨油墨组合物固着到基材上的试剂的组合物。其它组合是本领域已知的。

[0052] 本发明通过在性质上仅是示例性的以下实施例得到进一步明晰。

[0053] 实施例

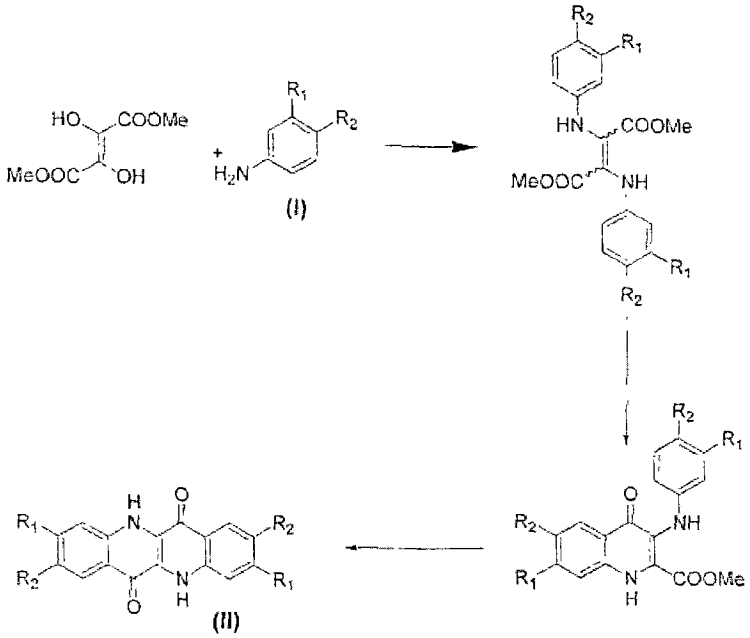
[0054] 实施例 1 和对比例 1-3 ：

[0055] 对称取代的喹诺酮并喹诺酮颜料的制备

[0056] 根据以下方案 1 所示的三步反应顺序，以下总体步骤用于制备对称取代的喹诺酮并喹诺酮，包括本发明的二 - 氟喹诺酮并喹诺酮。在方案 1 中，对于间位取代的苯胺（例如其中可形成多种环化反应产物的对比例 2 和 3 的那些），该环化反应被认为 (presume) 主要形成位阻较小的区位异构体产物 (regio-isomeric product)，且仅显示该产物（化合物 II)。

[0057] 方案 1

[0058]



[0059] 下表 1 给出了用于每一实施例的特定的起始取代的苯胺（方案 1 中的化合物 I)。

[0060] 表 1

[0061]

实施例编号	取代的苯胺	R^1	R^2
实施例 1	4- 氟苯胺	H	F
对比例 1	3- 氟苯胺	F	H
对比例 2	4- 氯苯胺	H	Cl
对比例 3	3- 氯苯胺	Cl	H

[0062] 步骤 1-- 烯胺形成。

[0063] 在圆底烧瓶中加入 142mmol 二甲基二羟基富马酸酯（根据描述于美国专利 No. 3334102 的步骤制备）、80-90ml 甲醇、和 312.5mmol 表 1 所示的取代的苯胺。在用特氟隆 (teflon) 搅拌棒搅拌的同时，向该混合物中加入 0.5mL 浓 HCl。回流冷凝器连接到烧瓶

上，和反应混合物被加热回流 6 小时。所得反应混合物冷却至室温和在冷冻机中放置过夜。早上观察到浓稠的浆糊，随后使用粗多孔过滤器 (fritted filter) 过滤，用 50％ (体积：体积) 甲醇 - 水混合物洗涤，和在真空炉中干燥。所得 2,3- 二 -(苯胺基)- 丁 -2- 烯二酸二甲基酯按照产率 65-75％而得到。根据 NMR 数据，都是 E/Z 异构体的混合物。这些材料原样用于环化反应步骤。

[0064] 步骤 2-- 第一环化反应。

[0065] 向配有磁力搅拌器、带加热套的加料漏斗和用于蒸馏挥发性产物的短向下冷凝器的 3 升圆底烧瓶中加入 100mL Dowtherm A(73.5％苯基醚和 26.5％联苯的共沸混合物 (euthectic mixture)，可得自 Dow)。将它加热回流 (255-265℃)。另外，将 100g 如上所述制备的 2,3- 二 -(苯胺基)- 丁 -2- 烯二酸二甲基酯溶解在已被升温至温度约 120℃的 1000ml Dowtherm A 中。将该热溶液随后由加热的加料漏斗在 20-30 分钟内逐渐加入 3 升烧瓶中。在整个加入过程中保持回流。一些包含乙醇副产物的 Dowtherm A 在反应过程中被蒸馏掉。在加入结束时，反应混合物回流另外 15 分钟并随后冷却至室温，在此过程中，发现单环化反应产物被结晶出。淤浆在室温下被放置过夜，并将产物小心地使用粗玻璃多孔过滤器通过过滤而分离，以避免沉淀饼中的裂缝。将沉淀物用石油醚洗涤直至滤液几乎无色且没有可感知的 Dowtherm A 气味。将沉淀物在真空下放置过夜。所得喹诺酮衍生物 (单环化反应产物) 以约 75％的产率分离并原样用于第二环化反应步骤。

[0066] 步骤 2-- 第二环化反应。

[0067] 在配有锚式搅拌器、热电偶、和 Drierite 管的 750ml 五颈硫化烧瓶中，加入 500g 多磷酸。将它加热至 110 摄氏度。在搅拌下向其中加入 60g 上述的喹诺酮衍生物。加入在 10-15 分钟内进行，从而使得该正被加入的材料被多磷酸均匀地润湿。在加入所有的材料之后，将温度升至 150 摄氏度，并将混合物在该温度下搅拌 3 小时。将反应混合物冷却至 80-90℃，并将所得粘稠混合物倒入 2.5 升冷却自来水中。所需喹诺酮并喹诺酮产物的红色多磷酸配合物的水解迅速地发生，同时立即观察到形成颜料的亮黄色沉淀物。沉淀物使用 #2 滤纸通过过滤而分离和用大量 DI 水洗涤直至滤液的 pH 是 5 至 6。喹诺酮并喹诺酮颜料的所得湿滤饼用于生产本发明的改性颜料。该黄色颜料的产率通常是约 100％ (基于固体)。

[0068] 下表 2 给出了通过该工艺而得到的对称取代的喹诺酮并喹诺酮颜料 (方案 1 中的化合物 II)，以及所观察到的每一颜料的颜色。

[0069] 表 2

[0070]

实施例编号	R^1	R^2	观察到的颜色
实施例 1	H	F	黄绿色
对比例 1	F	H	黄绿色
对比例 2	H	Cl	红黄色
对比例 3	Cl	H	黄绿色

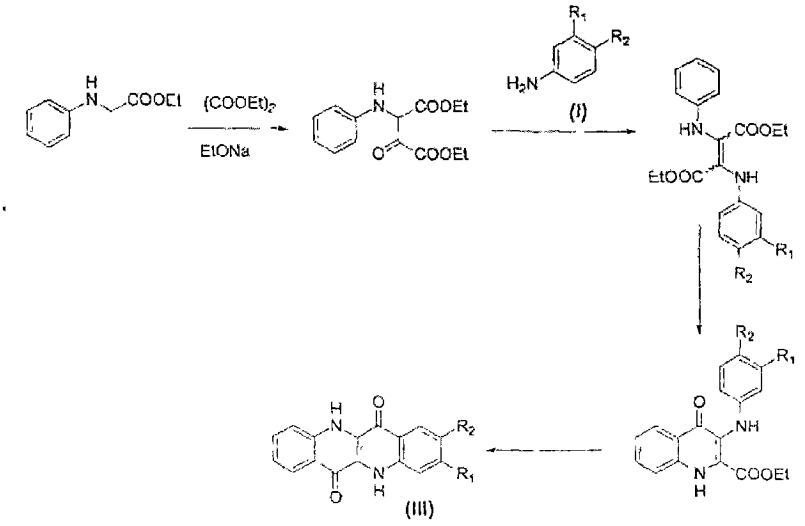
[0071] 实施例 2-3 和对比例 4-7 ：

[0072] 非对称取代的喹诺酮并喹诺酮颜料的制备

[0073] 根据以下方案 2 所示的反应顺序，以下总体步骤用于制备非对称取代的喹诺酮并喹诺酮，包括本发明的单 - 氟喹诺酮并喹诺酮。在方案 2 中，对于间位取代的苯胺（例如其中可形成多种环化反应产物的实施例 2 和对比例 4-7 的那些），该环化反应被认为主要形成位阻较小的区位异构体产物，且仅显示该产物（化合物 III）。

[0074] 方案 2

[0075]



[0076] 在下表 3 中给出用于每一实施例的特定的起始取代的苯胺（方案 2 中的化合物 I）。

[0077] 表 3

[0078]

实施例编号	取代的苯胺	R^1	R^2
实施例 2	3- 氟苯胺	F	H
实施例 3	4- 氟苯胺	H	F
对比例 4	3- 氯苯胺	Cl	H
对比例 5	3,4- 二氯苯胺	Cl	Cl
对比例 6	3- 氟 -4- 甲苯胺	F	Me
对比例 7	3- 氯 -4- 甲苯胺	Cl	Me

[0079] 步骤 1-- 草乙酸酯缩合和烯胺形成。

[0080] 向配有冷凝器（具有防潮管）的 1 升圆底烧瓶中加入 42.8g(0.63mol) 固体乙醇钠和 290ml 无水乙醇。将它用磁力搅拌棒搅拌 15-20 分钟直至大多数乙醇钠溶解。向其中加入 81.6g(0.56mol) 草酸二乙酯和 100g(0.56mol)N- 苯基甘氨酸乙基酯。混合物在室温下搅拌 20-22 小时。向所得产物中小心加入 54mL 浓氢氯酸 (38％ HCl ;d ＝ 1.18 ;0.66mol

HCl)，随后加入 0.5mol 在表 3 中给出的取代苯胺。反应混合物加热回流 6 小时。在冷却至室温的过程中，结晶出所需的 2- 苯胺基 -3-(取代的苯胺基)- 丁 -2- 烯二酸二乙基酯。将它通过使用 600mL 漏斗进行过滤而分离，压榨，和用 50％乙醇洗涤。产物在真空炉中在 40℃下干燥过夜，得到约 110-120g 所需产物，产率是 60-75％。尽管该材料包含氯化钠作为反应副产物，但它无需进一步纯化即可用于环化反应步骤。根据 NMR 数据，都是 E/Z 异构体的混合物。

[0081] 步骤 2-- 环化反应。

[0082] 非对称取代的喹诺酮并喹诺酮颜料使用描述于以上实施例 1 和对比例 1-3 的第一环化反应和第二环化反应步骤而得到。下表 4 给出了所得产物 (方案 2 中的化合物 III)，以及所观察到的每一颜料的颜色。

[0083] 表 4

[0084]

实施例编号	R^1	R^2	观察到的颜色
实施例 2	F	H	黄色
实施例 3	H	F	黄色
对比例 4	Cl	H	黄色
对比例 5	Cl	Cl	红黄色
对比例 6	F	Me	黄色
对比例 7	Cl	Me	红黄色

[0085] 实施例 4-6 和对比例 8-14 ：

[0086] 改性黄色颜料的制备

[0087] 以下总体步骤使用实施例 1-3 和对比例 1-7 的黄色颜料用于制备包含连接有至少一种有机基团的黄色颜料的改性黄色颜料。

[0088] 将转子 - 定子高剪切混合器 (Silverson L4RT-A) 配以安装在热板上的 2 升不锈钢烧杯。将约 55g 表 5 所示的黄色颜料滤饼以及 13.32g 磺胺酸 (242mmol) 加入烧杯中，随后加入 1 升 DI 水。将混合物在 7200rpm 下匀化 15 分钟，同时加热至 65-70 摄氏度。当混合物达到该温度时，在 20 分钟内滴加 16.9g(245mmol) 亚硝酸钠在 100mL 水中的溶液。将反应混合物随后在 7200rpm 下在 65-70 摄氏度下搅拌 90 分钟。在该时间之后，将混合物冷却至室温。

[0089] 所得产物的性能在下表 5 中给出。

[0090] 表 5

[0091]

实施例编号	颜料	R^1	R^2	观察到的现象

实施例 4	实施例 1	H	F	稳定分散体
对比例 8	对比例 1	F	H	不稳定分散体
对比例 9	对比例 2	H	Cl	不稳定分散体
对比例 10	对比例 3	Cl	H	不稳定分散体
实施例 5	实施例 2	F	H	稳定分散体
实施例 6	实施例 3	H	F	稳定分散体
对比例 11	对比例 4	Cl	H	不稳定分散体
对比例 12	对比例 5	Cl	Cl	不稳定分散体
对比例 13	对比例 6	F	Me	不稳定分散体
对比例 14	对比例 7	Cl	Me	不稳定分散体

[0092] 在表 5 中，实施例 4 和对比例 8-10 涉及包含对称取代的喹诺酮并喹诺酮（以上方案 1 的化合物 II）的改性颜料，而实施例 5-6 和对比例 11-14 涉及包含非对称衍生物（以上方案 2 的化合物 III）的改性颜料。表 5 中的结果显示，包含在与氮相对的位置上具有氟基团和连接有苯磺酸盐基团的黄色喹诺酮并喹诺酮颜料的改性黄色颜料形成稳定的含水颜料分散体。比较而言，包含具有不同位置的氟基团的黄色颜料的改性颜料（对比例 8）或包含具有相同或不同位置上的氯基团的黄色颜料的改性颜料（对比例 9 和 10）不形成稳定的水分散体。结果还显示，包含连接有苯磺酸基团的单 - 氟喹诺酮并喹诺酮的改性黄色颜料（实施例 5 和 6）得到稳定的含水颜料分散体，而对于包含单 - 氯喹诺酮并喹诺酮颜料（对比例 11）或其中喹诺酮并喹诺酮颜料的一个取代基既不是 H 也不是氟基团的颜料（对比例 12-14）的改性颜料，不能得到稳定的颜料分散体。

[0093] 实施例 4-6 的改性颜料分散体被发现具有平均粒径 350-500nm（使用 Microtrac UPA 150 测定）。这些随后使用 Misonix 浸入式超声器超声处理 2 小时，将平均粒径减小至 150-200nm。所得改性黄色颜料分散体使用 50nm 渗滤膜柱渗滤和浓缩至固体含量 11-13％。将它随后在 5000rpm 下离心，和固体含量通过渗滤而调节至 10％。该最终改性黄色颜料分散体被发现在室温下以及在升高的温度（60-70℃）下都稳定很多周，不仅在水介质中，而且在水介质中存在 10 重量％有机溶剂（如异丙醇、N- 甲基吡咯烷酮、和 2- 吡咯烷酮）的情况下。

[0094] 另外，实施例 4-6 的分散体的钠含量通过离子 - 选择性电极而测定。结果示于下表 6。

[0095] 表 6

[0096]

实施例编号	颜料	R^1	R^2	Na^+(ppm)

实施例 4	实施例 1	H	F	1500
实施例 5	实施例 2	F	H	2300
实施例 6	实施例 3	H	F	950

[0097] 这些结果显示，包含本发明改性黄色颜料的分散体可用于喷墨油墨组合物。

[0098] 实施例 7-9 和对比例 13 ：

[0099] 喷墨油墨印刷性能

[0100] 本发明的喷墨油墨组合物使用下表 7 所示的配方制备。实施例 4-6 的改性黄色颜料作为颜料分别用于实施例 7-9 的喷墨油墨组合物。

[0101] 表 7

[0102]

成分	量
2- 吡咯烷酮 (pyrrolidinone)	7%
1,5- 戊二醇	7%
三羟甲基丙烷	5%
Surfynol 465	0.2%
颜料	4%
水	76.8%

[0103] 所得喷墨油墨使用 Canon 1-550 打印机在普通纸 (Xerox 4024 HP 印刷纸) 和相纸 (Epson Premium 光泽相纸和 HP Premium Plus 相纸) 上打印。印刷性能结果汇总在下表 8 中。还包括使用除了使用改性颜料黄 74(连接有苯磺酸基团的偶氮颜料) 以外的相同油墨配方的对比喷墨油墨组合物 (对比例 13) 的印刷性能结果。印刷色度和色调使用 Macbeth 7000A 光谱色度计测定，其中以 Xerox 4024 普通纸作为基材。

[0104] 表 8

[0105]

实施例编号	颜料	R^1	R^2	Na^+(ppm)	色度	色调
实施例 7	实施例 1	H	F	1500	69.4	88.5
实施例 8	实施例 2	F	H	950	75.7	88.7
实施例 9	实施例 3	H	F	2300	75.4	91.9
对比例 13	mod PY74	--	--	2500	61.7	97.8

[0106] 如表 8 的结果所示，使用本发明喷墨油墨组合物得到的所有图像具有优异的颜色

饱和度。尽管实施例 8 和 9 的喷墨油墨组合物（使用包含单氟喹诺酮并喹诺酮的改性颜料制备）与实施例 7 的喷墨油墨组合物（使用包含二氟喹诺酮并喹诺酮的改性颜料制备）相比更有色彩，本发明的每一喷墨油墨组合物所得的图像在色度方面超过使用改性的 PY74 颜料所得到的图像。这些图像还具有更理想的中性黄色色调，色调相角 (hue angle) 接近 90° 。

[0107] 另外测试印刷图像的耐晒牢度，这通过将图像在 0.7W/m^2 照射水平下暴露于 QUV-351 灯高达 1000 小时而测定。本发明喷墨油墨组合物被发现得到具有突出的耐晒牢度的图像，测得的 AE 值是 2.5-3.5，这取决于印刷品的起始密度。比较而言，使用对比喷墨油墨组合物得到的图像急剧地褪色，表明着色剂几乎完全分解。

[0108] 因此结果显示，氟喹诺酮并喹诺酮可用于制备本发明改性黄色颜料，且这些颜料可用于产生具有改进的总体印刷性能的喷墨油墨组合物。

[0109] 对本发明优选实施方案的前述描述用于说明和描述目的。它不意味着是穷尽性的或将本发明局限于所公开的精确形式。可根据以上教导进行改进和变化，或可根据本发明的实施而获得。所选和所述的实施方案用于解释本发明的原则和其实际用途，使得本领域技术人员能够根据所考虑的特定用途而应用本发明的各种实施方案和各种改进。本发明的范围由所附权利要求及其等同物所确定。