



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1724532 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200510087525.4

(22) 申请日 2005.07.22

(30) 优先权数据

10/898028 2004.07.23 US

(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 B·吴

R·R·布里奇曼 D·R·蒂特林顿

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭广迅 李连涛

(51) Int. Cl.

C07D 311/96(2006.01)

C09D 11/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2005-15806 A, 2005.01.20, 权利要求 1, 说明书第 [0009]-[0020] 段.

US 5410053 A, 1995.04.25, 说明书第 1 栏第 6 行至第 4 栏第 44 行.

US 5084099 A, 1992.01.28, 说明书第 3 栏第 40 行至第 7 栏第 61 行.

审查员 孙文倩

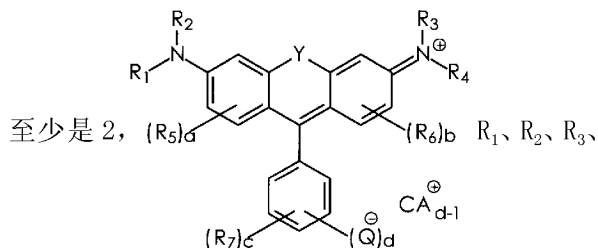
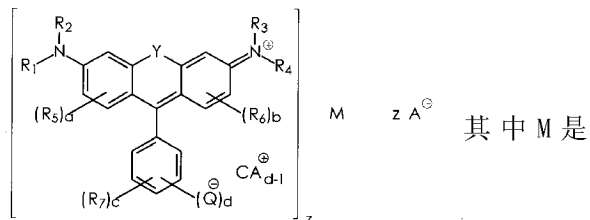
权利要求书 2 页 说明书 103 页

(54) 发明名称

色料化合物

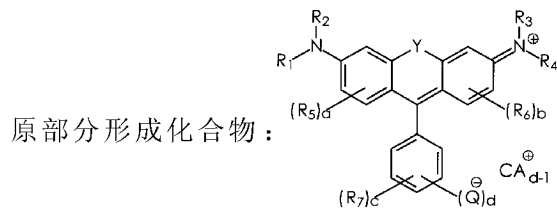
(57) 摘要

具有以下结构式的化合物:

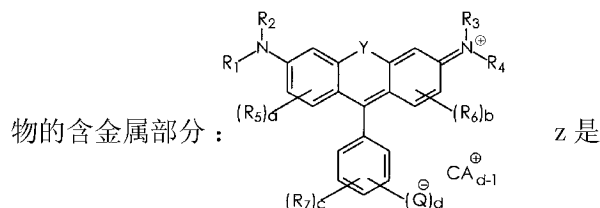


$R_4, R_5, R_6, R_7, a, b, c, d, Y$ 和 z 如本发明定义, Q^- 为 COO^- 基或 SO_3^- 基, A 是有机阴离子, 并且 CA 是与除一个以外的所有 Q 基团缔合的氢原子或阳离子.

(1) 具有 $+y$ 正电荷的金属离子, 其中 y 是至少为 2 的整数, 所述金属离子能够与至少两个以下色

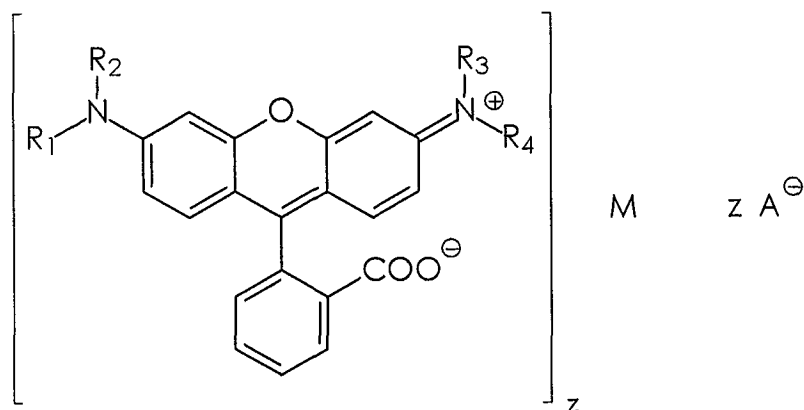


或者 (2) 能够与至少两个以下色原部分形成化合

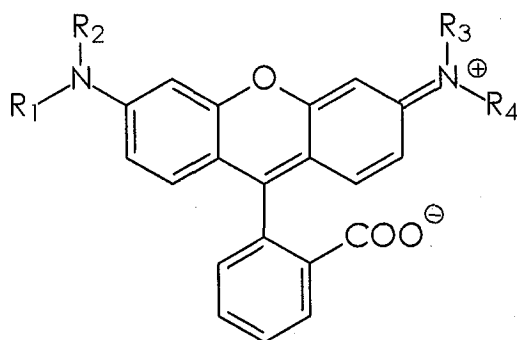


表示与金属缔合的以下色原部分数目的整数, 并

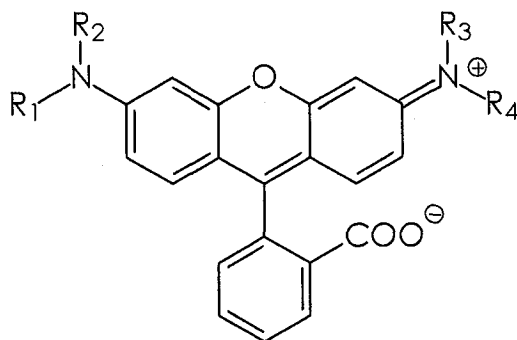
1. 一种具有以下结构式的化合物：



其中M是(1)具有+y正电荷的金属离子,其中y是2-4的整数,所述金属离子能够与至少两个以下色原部分形成化合物：

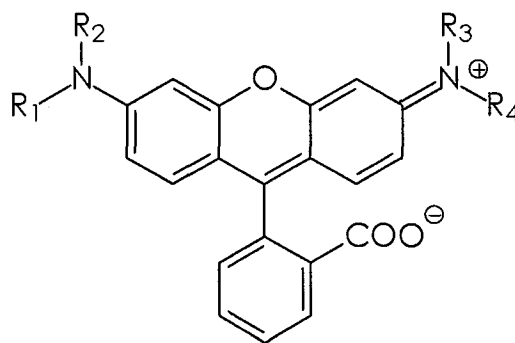


或者(2)能够与至少两个以下色原部分形成化合物的含金属部分：

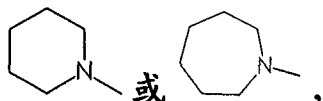


其中所述含金属部分选自 Me^{3+}X^- ,其中Me表示三价金属原子以及X表示单价阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 HSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 NO_3^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 H_2PO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SSO_3^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- ,或 Me^{4+}X^- 或 $\text{Me}^{4+}\text{X}_2^{2-}$,其中Me表示四价金属原子,X表示单价阴离子,以及 X_2 表示2个单价阴离子, $\text{Me}^{4+}\text{X}_2^{2-}$,其中Me表示四价金属原子以及 X^{2-} 表示二价阴离子,

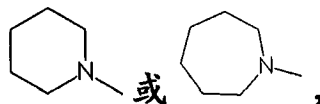
z是表示与金属缔合的以下色原部分数目的整数,并至少是2,



R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基, (iii) 芳基, (iv) 芳基烷基, 或 (v) 烷基芳基, 其中 R₁ 与 R₂ 可以连接在一起形成



其中 R₃ 与 R₄ 可以连接在一起形成

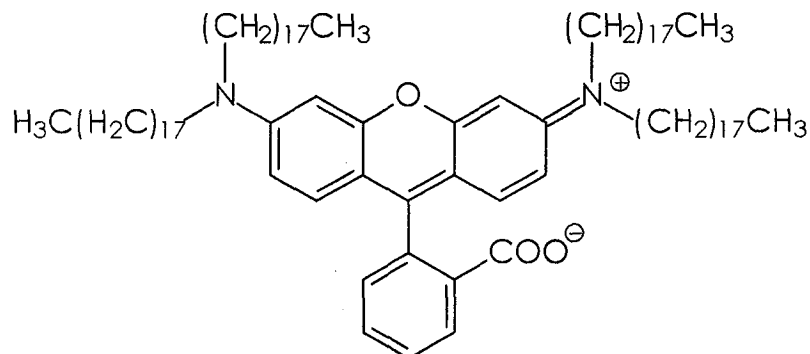


其中烷基是带有至少 1 个碳原子和至多 55 个碳原子的线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基, 并且在烷基中可以有或者没有杂原子氧、氮、硫、硅、磷, 并且其中芳基是带有至少 6 个碳原子和至多 26 个碳原子的取代和未取代的芳基, 并且在芳基中可以有或者没有杂原子氧、氮、硫、硅、磷, 其中在取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基上的取代基是羟基、卤素原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、硫酸根基、磺酸根基、磺基、硫化物基、亚砷基、磷基、~~磷~~基、磷酸根基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根基、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物,

条件是 R₁+R₂+R₃+R₄ 中碳原子数至少为 16, A 是有机阴离子。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 M 是选自锌、钙、铋、锡、铁、铜、铝、镍、钛、铬或它们的混合物的金属的金属离子。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 其中色原具有以下结构式:



4. 根据权利要求 1 的化合物, 其中有机阴离子是单体阴离子。

5. 根据权利要求 4 的化合物, 其中有机阴离子是硬脂酸根。

色料化合物

技术领域

[0001] 本发明公开色料化合物。更具体地,本发明公开特别适合于热熔或相变油墨的色料化合物。

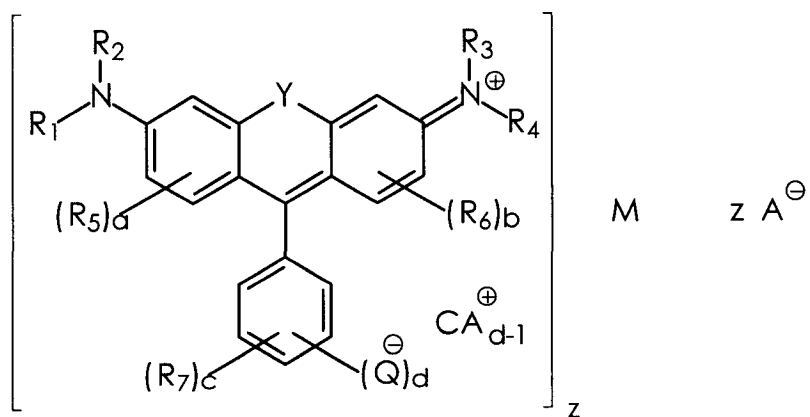
背景技术

[0002] 虽然已知的组合物和方法适合于它们的预定目的,但是仍然需要新的品红色料组合物。另外,仍然需要特别适合于相变油墨的品红色料组合物。进一步的,仍然需要具有所需热稳定性的品红色料。此外,仍然需要当暴露于高温时显示最小程度不希望的变色的品红色料。还需要显示所需亮度的品红色料。另外,需要显示所需色调的品红色料。进一步的,需要具有所需色度的品红色料。此外,需要具有所需高耐光特性的品红色料。同样仍然需要具有所需的使人愉快的颜色的品红色料。另外,仍然需要在相变油墨载体组合物中显示所需溶解度特性的品红色料。进一步的,仍然需要能够使相变油墨在高于 135°C 的温度下进行喷射同时保持热稳定性的品红色料。此外,仍然需要能够使相变油墨生成低堆积高度的图像的品红色料。还需要能够使相变油墨生成的图像接近平版印刷的薄的图像质量的品红色料。另外,需要显示氧化稳定性的品红色料。进一步的,需要不从相变油墨载体中沉淀出来的品红色料。此外,需要在其被包含在相变油墨中时不会扩散到邻近的不同颜色的印刷油墨中的品红色料。同样仍然需要不会从诸如相变油墨载体的介质中浸出进入带粘合剂、纸等中的品红色料。另外,仍然需要在掺入到相变油墨中时不会导致相变喷墨印刷头阻塞的品红色料。进一步的,需要能够使相变油墨生成边缘清晰并能长时间保持清晰的图像的品红色料。另外,需要能够使相变油墨生成在温暖气候中保持高图像质量的图像的品红色料。进一步的,需要能够使相变油墨生成具有所需高光学密度的图像的品红色料。此外,需要由于在相变油墨载体中具有良好溶解度而能够生成低堆积高度又不损失所需高光学密度的图像的品红色料。同样仍然需要能具有成本效益的油墨的品红色料。另外,仍然需要这样的品红色料,其是具有与色原缔合的金属化合物的化合物,其中金属化合物色料的热稳定性高于那些未与金属缔合的色原的热稳定性。进一步的,仍然需要可以通过简单方法制备的品红色料。此外,仍然需要由更容易处理的起始材料制备的品红色料。

发明内容

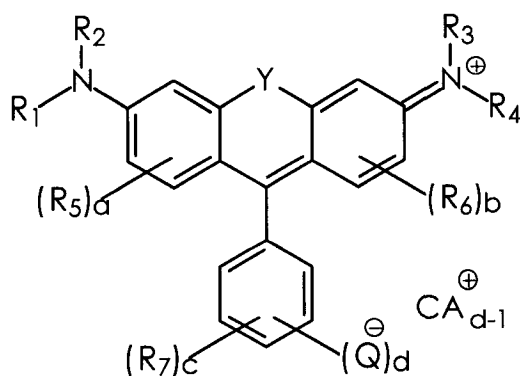
[0003] 本发明公开具有以下结构式的化合物:

[0004]



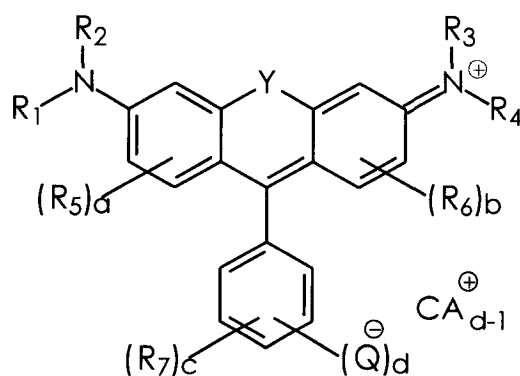
[0005] 其中 M 是 (1) 具有 +y 正电荷的金属离子, 其中 y 是至少为 2 的整数, 所述金属离子能够与至少两个以下色原部分形成化合物:

[0006]



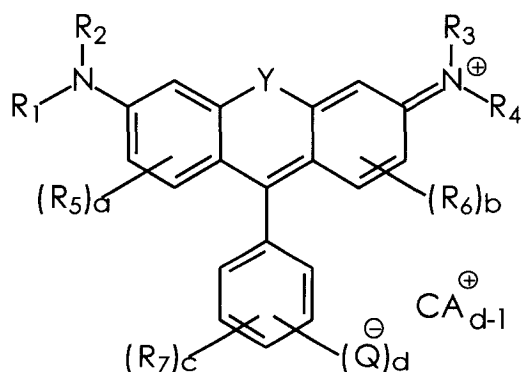
[0007] 或者 (2) 能够与至少两个以下色原部分形成化合物的含金属部分:

[0008]



[0009] 并且 z 是表示与金属缔合的以下色原部分数目的整数且至少是 2,

[0010]



[0011] 对于 z 值没有必须的上限。

具体实施方式

[0012] 具有 $+y$ 正电荷的金属阳离子的实例包括镁、钙、锶、钡、镭、铝、镓、铷、铯、铟、锡、铊、铋、碲、铊、铅、铋、钋、钷、钽、钷、钷、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铟、钼、钨、钨、铼、钨、铀、铂、金、汞、诸如钷等的镧系金属、镧系金属等的 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 及更高价阳离子，其中 y 是至少为 2 的整数。

[0013] 含金属部分的实例包括：

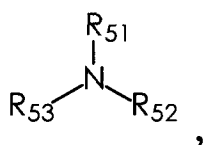
[0014] 金属离子部分，如 $Me^{3+}X^-$ ，其中 Me 表示三价金属原子以及 X 表示单价阴离子，如 Cl^- ， Br^- ， I^- ， HSO_4^- ， HSO_3^- ， $CH_3SO_3^-$ ， $CH_3C_6H_4SO_3^-$ ， NO_3^- ， $HCOO^-$ ， CH_3COO^- ， $H_2PO_4^-$ ， SCN^- ， BF_4^- ， ClO_4^- ， SSO_3^- ， PF_6^- ， $SbCl_6^-$ 等；或 $Me^{4+}X^-$ 或 $Me^{4+}X_2^{2-}$ ，其中 Me 表示四价金属原子， X 表示单价阴离子，以及 X_2 表示 2 个单价阴离子； $Me^{4+}X^{2-}$ ，其中 Me 表示四价金属原子以及 X^{2-} 表示二价阴离子；等等；

[0015] 金属配位化合物，其中金属与一种或多种配位体缔合，所述金属如镁、钙、锶、钡、镭、铝、镓、铷、铯、铟、锡、铊、铋、碲、铊、铅、铋、钋、钷、钽、钷、钷、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铟、钼、钨、钨、铼、钨、铀、铂、金、汞、诸如钷等的镧系金属、镧系金属等，所述配位体如羰基（一氧化碳）配位体、二茂铁配位体、卤化物配位体、胺配位体、膦配位体、水配位体、氰基配位体、异氰基配位体、氢氧化物阴离子、硝基配位体、亚硝酸基配位体、氰硫基配位体、一氧化氮配位体等，包括单配位基配位体、双配位基配位体、三配位基配位体、四配位基的配位体、五配位基配位体、六配位基配位体（如乙二胺四乙酸）、在一个络合物中连接两个或多个金属原子的桥连配位体、冠醚配位体等；

[0016] 其中卤化物配位体如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物等，

[0017] 胺配位体结构式为

[0018]

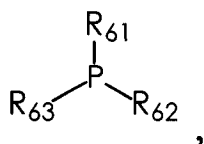


[0019] 其中 R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 均彼此独立地为 (i) 氢原子，(ii) 卤素原子，如氟、氯、溴、碘等，(iii) 烷基（包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基，并且其中在烷基中可以存在或者不存在杂原子，如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中带有至少 1 个

碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(iv) 芳基(包括取代和未取代的芳基,并且其中在芳基中可以存在或者不存在杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(v) 芳基烷基(包括未取代和取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如苯甲基等,或(vi) 烷基芳基(包括未取代和取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如甲基等,其中一个或多个 R_{51} 、 R_{52} 和 R_{53} 可以连接在一起形成环,以及其中在取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基上的取代基可以是(但不限于)羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、膦基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根基、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脒基、它们的混合物等,其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环,适合的胺配位体的具体实例包括氨、三甲胺、乙二胺、二吡啶等,

[0020] 膦配位体结构式为

[0021]



[0022] 其中 R_{61} 、 R_{62} 和 R_{63} 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 卤素原子, 如氟、氯、溴、碘等, (iii) 烷基(包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基,并且其中在烷基中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(iv) 芳基(包括取代和未取代的芳基,并且其中在芳基中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(v) 芳基烷基(包括未取代和取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子,如

氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如苯甲基等, (vi) 烷基芳基 (包括未取代和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如甲基等, (vii) 烷氧基 (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷氧基, 并且其中在烷氧基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (viii) 芳氧基 (包括未取代和取代的芳氧基, 并且其中在芳氧基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (ix) 芳基烷氧基 (包括未取代和取代的芳基烷氧基, 其中芳基烷氧基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在芳基烷氧基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如苯甲氧基等, 或 (x) 烷基芳氧基 (包括未取代和取代的烷基芳氧基, 其中烷基芳氧基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在烷基芳氧基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如甲基氧基等, 其中一个或多个 R_{61} 、 R_{62} 和 R_{63} 可以连接在一起形成环, 以及其中在取代的烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、芳基烷基、芳基烷氧基、烷基芳基和烷基芳氧基上的取代基可以是 (但不限于) 羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺酸基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、胍基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根合、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物等, 其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环, 适合的膦配位体的具体实例包括膦、三氟化膦、三氯化膦、三甲基膦、三苯基膦、三乙氧基膦等,

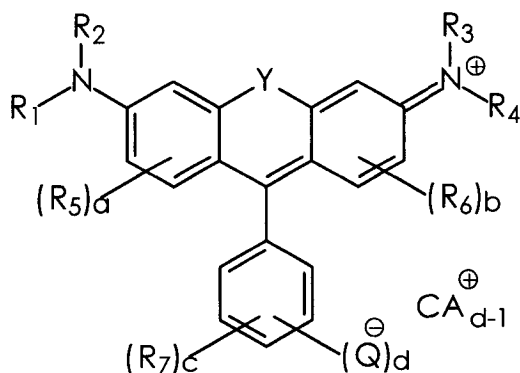
[0023] 多种配位体与金属配合物公开于例如 *Advanced Inorganic Chemistry*, 第四版, F. A. Cotton 和 G. Wilkinson, John Wiley & Sons (1980);

[0024] 还有, 杂多酸, 又名多金属氧酸盐, 其是包含无机金属 - 氧簇的酸; 这些材料在例如 “*Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines*” M. T. Pope 等人, *Angew. Chem. Int. 英文版.*, 30 卷, 34 页 (1991) 中进行了论

述；杂多酸的实例包括磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸等，其中磷钨酸包括（但不限于）那些以下通式表示的化合物 $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot XH_2O$ （其中 X 是变量，一般值包括（但不限于）12、24 等），硅钨酸包括（但不限于）那些以下通式表示的化合物 $H_4SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot XH_2O$ （其中 X 是变量，一般值包括（但不限于）12、24、26 等），磷钼酸包括（但不限于）那些以下通式表示的化合物 $12MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot XH_2O$ （其中 X 是变量，一般值包括（但不限于）12、24、26 等），所有均可从例如 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 商购，及其混合物；

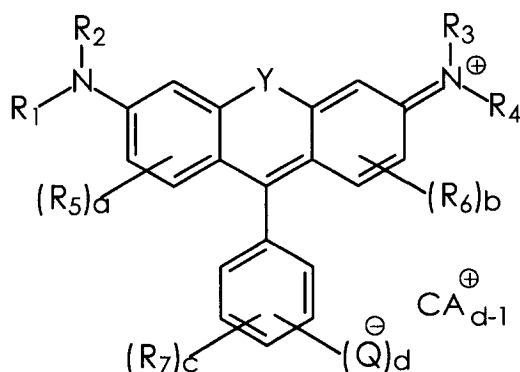
[0025] 以及任何其它能够与至少两个以下部分形成化合物的含金属部分：

[0026]



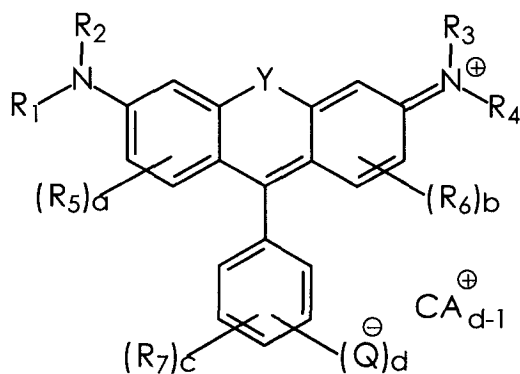
[0027] “能够与至少两个以下：

[0028]



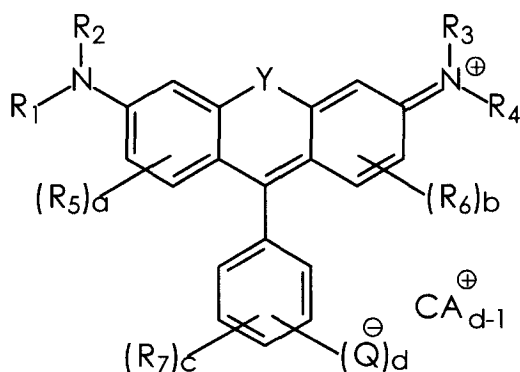
[0029] 色原部分形成化合物”是指金属阳离子或含金属部分可以与两个或多个以下：

[0030]



[0031] 色原部分反应形成化合物。任何类型的在以下色原部分：

[0032]



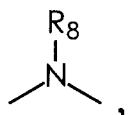
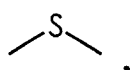
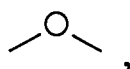
[0033] 与金属阳离子或含金属部分之间以形成化合物的缔合都是适合的,包括离子化合物、共价化合物、配位化合物等。

[0034] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基 (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基, 并且其中在烷基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 2 个碳原子, 在又一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 8 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (iii) 芳基 (包括取代和未取代的芳基, 并且其中在芳基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 10 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 14 个碳原子, 并且在另一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (iv) 芳基烷基 (包括未取代和取代的芳基烷基, 其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如苯甲基等, 或 (v) 烷基芳基 (包括未取代和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如甲基等, 其中 R_1 与 R_2 可以连接在一起形成环, 其中 R_3 与 R_4 可以连接在一起形成环, 以及其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均可以连接到中心结构的苯环, a 和 b 各自彼此独立地是 0、1、2 或 3 的整数, c 是 0、1、2、3 或 4 的整数, R_5 、 R_6 和 R_7 均彼此独立地为 (i) 烷基 (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基, 并且其中在烷基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 并且在另一个实施方案中带有至多约 50 个碳原子, 在

另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(ii) 芳基(包括取代和未取代的芳基,并且其中在芳基中可以没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子,并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(iii) 芳基烷基(包括未取代和取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如苯甲基等,(iv) 烷基芳基(包括未取代和取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,并且在另一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如甲基苯基等,(v) 卤素原子,如氟、氯、溴、碘等,(vi) 酯基,(vii) 酰胺基,(viii) 砜基,(ix) 胺基或铵基,(x) 腈基,(xi) 硝基,(xii) 羟基,(xiii) 氰基,(xiv) 吡啶基或吡啶鎓基,(xv) 醚基,(xvi) 醛基,(xvii) 酮基,(xviii) 羰基,(xix) 硫代羰基,(xx) 硫酸根基,(xxi) 硫化物基,(xxii) 亚砷基,(xxiii) 膦或磷鎓基,(xxiv) 磷酸根基,(xxv) 巯基,(xxvi) 亚硝基,(xxvii) 酰基,(xxviii) 酸酐基,(xxix) 叠氮基,(xxx) 偶氮基,(xxxii) 异氰酸根基,(xxxiii) 氰硫基,(xxxiv) 异硫氰酸根基,(xxxv) 氨基甲酸酯基,或(xxxvi) 脲基,其中 R_5 、 R_6 和 R_7 均可以连接到中心结构的苯环,

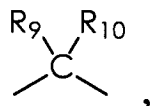
[0035]  是

[0036]



[0037] 或

[0038]



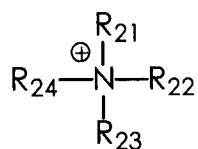
[0039] R_8 、 R_9 和 R_{10} 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基(包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基,并且其中在烷基中可以没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子,在另一个实施方案中带有至少约 2 个碳原子,在又一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中带有至少约 8 个

碳原子,以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(iii) 芳基(包括取代和未取代的芳基,并且其中在芳基中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中带有至少约 10 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至少约 14 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,(iv) 芳基烷基(包括未取代和取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如苯甲基等,或(v) 烷基芳基(包括未取代和取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子,在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子,并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如甲基苯等,条件是 $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ 中碳原子数在一个实施方案中至少为约 16,在另一个实施方案中至少为约 18,在又一个实施方案中至少为约 20,在又一个实施方案中至少为约 22,在又一个实施方案中至少为约 24,在又一个实施方案中至少为约 26,在又一个实施方案中至少为约 28,在又一个实施方案中至少为约 30,在又一个实施方案中至少为约 32,在又一个实施方案中至少为约 34,在又一个实施方案中至少为约 36,在又一个实施方案中至少为约 38,在又一个实施方案中至少为约 40,在又一个实施方案中至少为约 42,在又一个实施方案中至少为约 44,在又一个实施方案中至少为约 46,在又一个实施方案中至少为约 48,在又一个实施方案中至少为约 50,在又一个实施方案中至少为约 52,在又一个实施方案中至少为约 54,在又一个实施方案中至少为约 56,在又一个实施方案中至少为约 58,在又一个实施方案中至少为约 60,在又一个实施方案中至少为约 62,在又一个实施方案中至少为约 64,在又一个实施方案中至少为约 66,在又一个实施方案中至少为约 68,在又一个实施方案中至少为约 70,以及在又一个实施方案中至少为约 72, Q^- 均彼此独立地为 COO^- 基或 SO_3^- 基, d 是 1、2、3、4 或 5 的整数,并且 CA 是与除一个以外的所有 Q^- 基团缔合的氢原子或阳离子,适合的阳离子的实例包括(但不限于)碱金属阳离子、非聚合的或单体的铵和季铵阳离子、低聚及聚合阳离子以及它们的混合物,

[0040] 其中碱金属阳离子如 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 和 Cs^+ ,

[0041] 非聚合的或单体的铵和季铵阳离子包括那些以下通式表示的化合物:

[0042]



[0043] 其中 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基 (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基, 并且其中在烷基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少 1 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 2 个碳原子, 在又一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 8 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (iii) 芳基 (包括取代和未取代的芳基, 并且其中在芳基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 6 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 10 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 14 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 26 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 22 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (iv) 芳基烷基 (包括未取代和取代的芳基烷基, 其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如苯甲基等, 或 (v) 烷基芳基 (包括未取代和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中带有至少约 7 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至少约 12 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至少约 18 个碳原子, 并且在一个实施方案中带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中带有至多约 20 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如甲基苯等, 其中一个或多个 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 可以彼此连接形成环, 以及其中在取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基上的取代基可以是 (但不限于) 羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺酸基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根基、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物等, 其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环,

[0044] 低聚及聚合阳离子如阳离子聚合物或低聚物等。

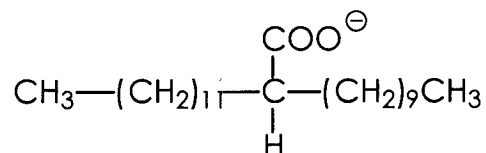
[0045] A 是有机阴离子。该有机阴离子可以是单体的、低聚的、聚合的等。单体的有机阴离子的实例包括那些结构式 $R_{20}-(An)_q$ 表示的化合物, 其中 q 是 1、2、3、4、5 或 6 的整数, An 均彼此独立地为羧酸根基团 (COO^-) 或磺酸根基团 (SO_3^-), 以及 R_{20} 是烷基 (当 q 是 1 时) 或亚烷基 (当 q 是 2、3、4、5、或 6 时) (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷

基和亚烷基,并且其中在烷基或亚烷基中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中其带有至少 1 个碳原子,并且在一个实施方案中其带有至多约 100 个碳原子,在另一个实施方案中其带有至多约 36 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外;芳基(当 q 是 1 时)或亚芳基(当 q 是 2、3、4、5、或 6 时)(包括未取代的和取代的芳基和亚芳基,并且其中在芳基或亚芳基中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中其带有至少约 6 个碳原子,并且在一个实施方案中其带有至多约 100 个碳原子,在另一个实施方案中其带有至多约 36 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外;芳基烷基(当 q 是 1 时)或芳基亚烷基(当 q 是 2、3、4、5、或 6 时)(包括未取代的和取代的芳基烷基或芳基亚烷基,其中芳基烷基或芳基亚烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在芳基烷基或芳基亚烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子,并且在一个实施方案中其带有至多约 100 个碳原子,在另一个实施方案中其带有至多约 36 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外;或烷基芳基(当 q 是 1 时)或烷基亚芳基(当 q 是 2、3、4、5、或 6 时)(包括未取代的和取代的烷基芳基或烷基亚芳基,其中烷基芳基或烷基亚芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和/或环状的,并且在烷基芳基或烷基亚芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或者没有杂原子,如氧、氮、硫、硅、磷等),在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子,并且在一个实施方案中其带有至多约 100 个碳原子,在另一个实施方案中其带有至多约 36 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外。以及其中在取代的烷基、亚烷基、芳基、亚芳基、芳基烷基、芳基亚烷基、烷基芳基和烷基亚芳基上的取代基可以是(但不限于)羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺酸基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根基、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物等,其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环。

[0046] 适合的单体的阴离子的实例包括一元羧酸衍生阴离子、二羧酸衍生阴离子、三羧酸衍生阴离子、四羧酸衍生阴离子、具有更高羧酸根取代度的单体化合物、磺酸衍生阴离子、同时具有磺酸根基和羧酸根基的化合物、二乙基二硫代氨基甲酸根等,以及它们的混合物。其中一元羧酸衍生阴离子如乙酸根(CH_3COO^-),丙酸根($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$),丁酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$),戊酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$),己酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$),庚酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$),辛酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$),壬酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$),癸酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$),十一烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COO}^-$),月桂酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$),十三烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^-$),肉豆蔻酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$),十五烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COO}^-$),棕榈酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-$),十七烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COO}^-$),硬脂酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$),十九烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}^-$),二十烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}^-$),二十一烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COO}^-$),廿二烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}^-$),二十三烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{COO}^-$),二十四烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COO}^-$),二十六烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}^-$),二十七烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{COO}^-$),二十八烷酸根($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}^-$),三十烷酸根

(CH₃(CH₂)₂₈COO⁻), 乙酰丙酮酸根、异丁酸根、乙基丁酸根、三甲基醋酸根、2-甲基丁酸根、异戊酸根、2,2-二甲基丁酸根、叔丁基醋酸根、2-甲基戊酸根、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸根 (heptanedionate)、2-丙基戊酸根、3-甲基戊酸根、4-甲基戊酸根、2-甲基己酸根、2-乙基己酸根、丙酮酸根、2-酮丁酸根、3-甲基-2-氧代丁酸根、2-氧代戊酸根、3-甲基-2-氧代戊酸根、4-甲基-2-氧代戊酸根、2-氧代己酸根、3-氟丙酮酸根、4-甲硫基-2-氧代丁酸根、丙烯酸根、甲基丙烯酸根、丁烯酸根、乙烯基乙酸根、惕各酸根、3,3-二甲基丙烯酸根、反式-2-戊烯酸根、4-戊烯酸根、反式-2-甲基-2-戊烯酸根、2,2-二甲基-4-戊烯酸根、反式-2-己烯酸根、反式-3-己烯酸根、2-乙基-2-己烯酸根、6-庚烯酸根、2-辛烯酸根、香茅酸根、十一碳烯酸根、肉豆蔻脑酸根、棕榈油酸根、油酸根、反式油酸根、11-二十碳烯酸根、芥酸根、二十四碳烯酸根、氯醋酸根、溴醋酸根、碘醋酸根、二氟醋酸根、二氯醋酸根、二溴醋酸根、三氟醋酸根、氯二氟醋酸根、三氯醋酸根、三溴醋酸根、2-氯丙酸根、3-氯丙酸根、2-溴丙酸根、3-溴丙酸根、2-碘丙酸根、3-碘丙酸根、2,2-二氯丙酸根、2,3-二溴丙酸根、五氟丙酸根、2-溴-2-甲基丙酸根、3-溴-2-(溴甲基)-丙酸根、3-氯新戊酸根、3,3-二氯新戊酸根、4-氯丁酸根、2-溴丁酸根、4-溴丁酸根、七氟丁酸根、2-溴-3-甲基丁酸根、5-氯戊酸根、2-溴戊酸根、5-溴戊酸根、九氟戊酸根、2-溴己酸根、6-溴己酸根、十三氟庚酸根、2-溴辛酸根、8-溴辛酸根、十五氟辛酸根、十七氟壬酸根、十九氟癸酸根、11-溴十一烷酸根、12-溴十二烷酸根、全氟十二烷酸根、2-溴十四烷酸根、2-溴十六烷酸根、3-氯丙烯酸根、2-溴丙烯酸根、2-(三氟甲基)丙烯酸根、2-(溴甲基)丙烯酸根、4,4,4-三氟-3-甲基-2-丁烯酸根、甲氧基乙酸根、乙氧基乙酸根、3-甲氧基丙酸根、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸根、2-[2-(甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸根、四氢化-2-糠酸根、四氢化-3-糠酸根、2,3,4,6-二-O-异亚丙基-2-酮葡萄糖酸根、3-硝基丙酸根、6-硝基己酸根、12-硝基十二烷酸根、乙酰丙酸根、4-乙酰丁酸根、6-氧代庚酸根、7-氧代辛酸根、4,6-二氧代庚酸根、3,4-二氢-2,2-二甲基-4-氧-2H-吡喃-6-羧酸根、环戊烷羧酸根、环戊基乙酸根、3-环戊基丙酸根、3-甲基-2-(硝基甲基)-5-氧代环戊烷乙酸根、6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酸根、环己烷羧酸根、环己基乙酸根、二环己基乙酸根、环己烷丙酸根、环己烷丁酸根、环己烷戊酸根、1-甲基-1-环己烷羧酸根、2-甲基-1-环己烷羧酸根、3-甲基-1-环己烷羧酸根、4-甲基-1-环己烷羧酸根、4-叔-丁基环己烷羧酸根、4-戊基环己烷羧酸根、4-甲基环己烷乙酸根、3-甲氧基环己烷羧酸根、4-甲氧基环己烷羧酸根、环己烷羧酸根、2-降冰片烷乙酸根、4-戊基双环[2.2.2]辛烷-1-羧酸根、3-氧代三环[2.2.1.0(2,6)]-庚烷-1-羧酸根、3-降金刚烷羧酸根、1-金刚烷羧酸根、1-金刚烷乙酸根、1-环戊烯-1-羧酸根、2-环戊烯-1-乙酸根、1-环己烯-1-羧酸根、1-甲基-2-环己烯-1-羧酸根、

[0047]



[0048] 1,4-二氢-2-甲基苯甲酸根、视黄酸根、酮蒎酸根 (ketopinate)、松香酸根、苯乙酸根、1-苯基-1-环戊烷羧酸根、 α -苯基环戊烷乙酸根、二苯基乙酸根、三苯基乙酸根、2-苯基丙酸根、氢化肉桂酸根、 α -甲基氢化肉桂酸根、 α -(叔-丁基)氢化肉桂酸根、2,

2- 二苯基丙酸根、3,3- 二苯基丙酸根、3,3,3- 三苯基丙酸根、2- 苯基丁酸根、3- 苯基丁酸根、4- 苯基丁酸根、5- 苯基戊酸根、3- 甲基-2- 苯基戊酸根、6- 苯基己酸根、 α - 氟苯基乙酸根、 α - 溴苯基乙酸根、 α - 甲氧基苯基乙酸根、苯氧基乙酸根、 α , β - 二溴氢化肉桂酸根、3- 苯氧基丙酸根、2- 苯氧基丙酸根、11- 苯氧基十一烷酸根、2- 苯氧基丁酸根、 α - 甲氧基- α -(三氟甲基)苯乙酸根、(苯硫基)乙酸根、3-(苯硫基)丙烯酸根、苯甲硫基甘醇酸根、2- 乙硫基-2,2- 二苯基乙酸根、3- 苯甲酰基丙酸根、2- 甲基-4- 氧代-4- 苯基丁酸根、4- 苯甲酰基丁酸根、*o*- 甲苯基乙酸根、3- 氧代-1- 茛菪酸根、1,2,3,4- 四氢化-2- 萘甲酸根、(α , α , α - 三氟-*o*- 甲苯基)乙酸根、2- 氟苯基乙酸根、2- 氯苯基乙酸根、2- 溴苯基乙酸根、2- 碘苯基乙酸根、2-(2- 氯苯氧基)丙酸根、2- 甲氧基苯基乙酸根、3-(2- 甲氧基苯基)丙酸根、2- 硝基苯基乙酸根、2- 甲酰苯氧基乙酸根、*m*- 甲苯基乙酸根、3- 氟苯基乙酸根、3- 氯苯基乙酸根、3- 溴苯基乙酸根、2-(3- 氯苯氧基)丙酸根、(α , α , α - 三氟-*m*- 甲苯基)乙酸根、3- 甲氧基苯基乙酸根、3- 硝基苯基乙酸根、*p*- 甲苯基乙酸根、3-(*p*- 甲苯基)丙酸根、(4- 甲基苯氧基)乙酸根、4- 异丁基- α - 甲基苯基乙酸根、4- 乙酰基苯氧基乙酸根、4-(4- 氯-*o*- 甲苯氧基)丁酸根、4- 氟苯基乙酸根、(α , α , α - 三氟-*p*- 甲苯基)乙酸根、3-(4- 氟苯甲酰基)丙酸根、3-(4- 氯苯甲酰基)丙酸根、4- 氯苯乙酸根、双(4- 氯苯)乙酸根、4- 溴苯乙酸根、3,3,3- 三(4- 氯苯)丙酸根、4-(溴甲基)苯乙酸根、1-(4- 氯苯基)-1- 环戊烷羧酸根、4- 甲氧基苯乙酸根、4- 乙氧基苯乙酸根、3-(4- 甲氧基苯)丙酸根、4-(4- 甲氧基苯)丙酸根、4- 氯苯氧基乙酸根、双(4- 氯苯氧基)乙酸根、4-(甲硫基)-苯乙酸根、4- 硝基苯乙酸根、2-(4- 硝基苯)丙酸根、4-(4- 硝基苯)丁酸根、3-(4- 甲氧基苯甲酰基)丙酸根、4- 氟苯氧基乙酸根、2-(4- 氯苯氧基)丙酸根、2-(4- 氯苯氧基)2- 甲基丙酸根、(2,4- 二-叔-戊基苯氧基)乙酸根、2,6- 二氟苯乙酸根、2,4- 二氟苯乙酸根、2,5- 二氟苯乙酸根、3,5- 二氟苯乙酸根、4- 氯-*o*- 甲苯氧基乙酸根、2,3- 二氯苯氧基乙酸根、2,6- 二氯苯乙酸根、2,4- 二氯苯乙酸根、2,4- 二氯苯氧基乙酸根、3,4- 二氯苯乙酸根、3,4- 二氯苯氧基乙酸根、3,5- 双(三氟甲基)苯乙酸根、4-(2,4- 二-叔-戊基苯氧基)丁酸根、2-(2,4- 二氯苯氧基)丙酸根、4-(2,4- 二氯苯氧基)丙酸根、2,4,5- 三氯苯氧基乙酸根、2-(2,4,5- 三氯苯氧基)丙酸根、(3,4- 二甲氧基苯)乙酸根、4- 苯氧基-3- 甲氧基苯乙酸根、3,4-(亚甲二氧基)苯乙酸根、5- 甲氧基-1- 二氢茛菪酮-3- 乙酸根、3-(3,4- 二甲氧基苯)丙酸根、4-(3,4- 二甲氧基苯)丁酸根、(2,5- 二甲氧基苯)乙酸根、2,4- 二硝基苯乙酸根、(3,5- 二甲氧基苯)乙酸根、3,4,5- 三甲氧基苯乙酸根、3-(3,4,5- 三甲氧基苯)丙酸根、2,3,4,5,6- 五氟苯乙酸根、4- 联苯基乙酸根、1- 萘乙酸根、2- 萘乙酸根、 α - 三苯甲基-2- 萘丙酸根、(1- 萘氧基)乙酸根、(2- 萘氧基)乙酸根、6- 甲氧基- α - 甲基-2- 萘乙酸根、9- 茛菪乙酸根、1- 茛菪乙酸根、1- 茛菪丁酸根、 γ - 氧代-1- 茛菪丁酸根、苯乙烯乙酸根、肉桂酸根、 α - 甲基肉桂酸根、 α - 氟肉桂酸根、 α - 苯基肉桂酸根、2- 甲基肉桂酸根、2- 氟肉桂酸根、2-(三氟甲基)肉桂酸根、2- 氯肉桂酸根、2- 甲氧基肉桂酸根、2- 硝基肉桂酸根、3- 氟肉桂酸根、3-(三氟甲基)肉桂酸根、3- 氯肉桂酸根、3- 溴肉桂酸根、3- 甲氧基肉桂酸根、3- 硝基肉桂酸根、4- 甲基肉桂酸根、4- 氟肉桂酸根、4-(三氟甲基)肉桂酸根、4- 氯肉桂酸根、4- 溴肉桂酸根、4- 甲氧基肉桂酸根、4- 硝基肉桂酸根、4- 甲酰基肉桂酸根、2,6- 二氟肉桂酸根、2,4- 二氟肉桂酸根、2,5- 二氟肉桂酸根、3,4- 二氟肉桂酸根、3,5- 二氟肉桂酸根、2- 氯-6- 氟肉桂酸根、2,4- 二氯肉桂酸根、3,4- 二氯肉桂酸根、5- 溴-2- 甲氧基肉桂酸

根、2,3-二甲氧基肉桂酸根、2,4-二甲氧基肉桂酸根、2,5-二甲氧基肉桂酸根、3,4-二甲氧基肉桂酸根、3,4-(亚甲二氧基)肉桂酸根、3,5-二甲氧基肉桂酸根、2-氯-5-硝基肉桂酸根、4-氯-3-硝基肉桂酸根、2,3,4-三氟肉桂酸根、3,4,5-三甲氧基肉桂酸根、2,4,5-三甲氧基肉桂酸根、 α -甲基-2,4,5-三甲氧基肉桂酸根、4,5-二甲氧基-2-硝基肉桂酸根、2,3,4,5,6-五氟肉桂酸根、3-甲基茛-2-羧酸根、3-(4-甲基苯甲酰基)丙烯酸根、3-(2,5-二甲基苯甲酰基)丙烯酸根、3-(2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)丙烯酸根、3-(4-甲氧基苯甲酰基)丙烯酸根、3-(4-乙氧基苯甲酰基)丙烯酸根、6-甲基色酮-2-羧酸根、苯甲酸根、*o*-甲苯甲酸根、2-氟苯甲酸根、 α, α, α -三氟-*o*-甲苯甲酸根、2-氯苯甲酸根、2-溴苯甲酸根、2-碘苯甲酸根、*o*-大茴香酸根、2-乙氧基苯甲酸根、2-硝基苯甲酸根、2-乙酰基苯甲酸根、2-(*p*-甲苯酰)苯甲酸根、*m*-甲苯甲酸根、3-氟苯甲酸根、 α, α, α -三氟-*m*-甲苯甲酸根、3-氯苯甲酸根、3-(氯甲基)苯甲酸根、3-溴苯甲酸根、3-碘苯甲酸根、*m*-大茴香酸根、3-硝基苯甲酸根、*p*-甲苯甲酸根、4-乙基苯甲酸根、4-*n*-丙基苯甲酸根、4-异丙基苯甲酸根、4-*n*-丁基苯甲酸根、4-叔-丁基苯甲酸根、4-戊基苯甲酸根、4-己基苯甲酸根、4-庚基苯甲酸根、4-辛基苯甲酸根、4-乙烯基苯甲酸根、4-氟苯甲酸根、 α, α, α -三氟-*o*-甲苯甲酸根、4-氯苯甲酸根、4-溴苯甲酸根、4-碘苯甲酸根、4-(氯甲基)苯甲酸根、 α -溴-*p*-甲苯甲酸根、*p*-大茴香酸根、4-(三氟甲氧基)苯甲酸根、4-乙氧基苯甲酸根、4-*n*-丙氧基苯甲酸根、4-丁氧基苯甲酸根、4-戊氧基苯甲酸根、4-己氧基苯甲酸根、4-庚氧基苯甲酸根、4-辛氧基苯甲酸根、4-壬氧基苯甲酸根、4-癸氧基苯甲酸根、4-壬氧基苯甲酸根、4-十二烷氧基苯甲酸根、4-异丙氧基苯甲酸根、4-(2-环己烯氧基)苯甲酸根、4-(甲硫基)苯甲酸根、4-(乙硫基)苯甲酸根、4-硝基苯甲酸根、4-乙酰基苯甲酸根、2,3-二甲基苯甲酸根、2,6-二甲基苯甲酸根、3-氟-2-甲基苯甲酸根、2,3-二氟苯甲酸根、2,6-二氟苯甲酸根、2-氟-6-(三氟甲基)苯甲酸根、2-氟-3-(三氟甲基)苯甲酸根、2,6-双(三氟甲基)苯甲酸根、2-氯-6-氟苯甲酸根、2-氯-6-氟苯乙酸根、2,3-二氯苯甲酸根、2,6-二氯苯甲酸根、2,3-二甲氧基苯甲酸根、2,6-二甲氧基苯甲酸根、2-甲基-6-硝基苯甲酸根、3-甲基-2-硝基苯甲酸根、2-甲基-3-硝基苯甲酸根、3-氯-2-硝基苯甲酸根、2-氯-3-硝基苯甲酸根、2-溴-3-硝基苯甲酸根、3-甲氧基-2-硝基苯甲酸根、3,4-二甲基苯甲酸根、2,4-二甲基苯甲酸根、2,5-二甲基苯甲酸根、5-氟-2-甲基苯甲酸根、3-氟-4-甲基苯甲酸根、2-氟-5-甲基苯甲酸根、3-溴-4-甲基苯甲酸根、2,4-双(三氟甲基)苯甲酸根、3-碘-4-甲基苯甲酸根、2-氯-5-(三氟甲基)苯甲酸根、2,5-双(三氟甲基)苯甲酸根、2,4-二氟苯甲酸根、3,4-二氟苯甲酸根、4-氟-2-(三氟甲基)苯甲酸根、2-氟-4-(三氟甲基)苯甲酸根、2-氯-4-氟苯甲酸根、3-氯-4-氟苯甲酸根、2,4-二氯苯甲酸根、3,4-二氯苯甲酸根、2,5-二氟苯甲酸根、2,5-二氯苯甲酸根、3-溴-4-氟苯甲酸根、5-溴-2-氯苯甲酸根、3-甲氧基-4-甲基苯甲酸根、3-氟-4-甲氧基苯甲酸根、4-氯-*o*-大茴香酸根、5-氯-*o*-大茴香酸根、2-溴-5-甲氧基苯甲酸根、2,4-二甲氧基苯甲酸根、2,5-二甲氧基苯甲酸根、3,4-二甲氧基苯甲酸根、3,4-二乙氧基苯甲酸根、胡椒基酸根、2-氯-5-(甲硫基)苯甲酸根、2-甲氧基-4-(甲硫基)苯甲酸根、5-甲基-2-硝基苯甲酸根、4-甲基-3-硝基苯甲酸根、3-甲基-4-硝基苯甲酸根、2-硝基- α, α, α -三氟-*p*-甲苯甲酸根、2-氟-5-硝基苯甲酸根、4-氯-2-硝基苯甲酸根、2-氯-4-硝基苯甲酸根、4-氟-3-硝基苯甲酸根、4-氯-3-硝基苯甲酸根、5-氯-2-硝基苯甲酸根、2-氯-5-硝基苯甲酸根、2-溴-5-硝基苯

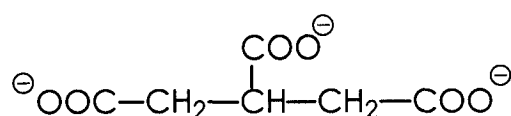
甲酸根、4-(溴甲基)-3-硝基苯甲酸根、2-甲氧基-4-硝基苯甲酸根、4-甲氧基-3-硝基苯甲酸根、3-甲氧基-4-硝基苯甲酸根、5-甲氧基-2-硝基苯甲酸根、2,4-二硝基苯甲酸根、3,5-二甲基苯甲酸根、3,5-二-叔-丁基苯甲酸根、3,5-二氟苯甲酸根、3,5-双(三氟甲基)苯甲酸根、3,5-二氯苯甲酸根、3,5-二溴苯甲酸根、3-溴-5-碘苯甲酸根、3,5-二甲氧基苯甲酸根、3,5-二硝基苯甲酸根、2,3,4-三氟苯甲酸根、2,3,6-三氟苯甲酸根、2,4,6-三甲基苯甲酸根、2,4,6-三氟苯甲酸根、3,4,5-三氟苯甲酸根、2,4,6-三氯苯甲酸根、2,3,5-三氯苯甲酸根、2,3,5-三碘苯甲酸根、2-溴-4,5-二甲氧基苯甲酸根、3,4,5-三甲氧基苯甲酸根、3,4,5-三乙氧基苯甲酸根、4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酸根、3,5-二硝基-o-甲苯甲酸根、3,5-二硝基-p-甲苯甲酸根、2-氯-3,5-二硝基苯甲酸根、4-氯-3,5-二硝基苯甲酸根、2,5-二氯-3-硝基苯甲酸根、2,6-二氯-3-硝基苯甲酸根、2,3,4-三甲氧基苯甲酸根、2,4,5-三氟苯甲酸酯、2-氯-4,5-二氟苯甲酸根、2,4-二氯-5-氟苯甲酸根、2,4,5-三甲氧基苯甲酸根、2,3,4,5-四氟苯甲酸根、2,3,5,6-四氟苯甲酸根、2,4-二氯-3,5-二硝基苯甲酸根、2,3,5,6-四氟-p-甲苯甲酸根、4-溴-2,3,5,6-四氟苯甲酸根、五氟苯甲酸根、2-联苯基羧酸根、4'-(三氟甲基)-2-联苯基羧酸根、4-联苯基羧酸根、4'-乙基-4-联苯基羧酸根、4'-辛氧基-4-联苯基羧酸根、 α -苯基-o-甲苯甲酸根、2-联苯基羧酸根、2,3,4,5,6-五氟苯氧基乙酸根、2-苯氧基苯甲酸根、3-苯氧基苯甲酸根、2-苯甲酰基苯甲酸根、3-苯甲酰基苯甲酸根、4-苯甲酰基苯甲酸根、2-(4-氟苯甲酰基)苯甲酸根、2-(4-氯苯甲酰基)苯甲酸根、2-(4-氯-3-硝基苯甲酰基)苯甲酸根、1-萘甲酸根、2-萘甲酸根、4-氟-1-萘甲酸根、2-乙氧基-1-萘甲酸根、1,8-萘亚甲基醛酸根、环烷酸根、2-二亚联苯基羧酸根、 γ -氧代-5-二氢茛丁酸根、9-茛羧酸根、1-茛羧酸根、4-茛羧酸根、9-茛酮-1-羧酸根、9-茛酮-2-羧酸根、9-茛酮-4-羧酸根、7-硝基-4-茛羧酸根、色酮-2-羧酸根、9-蒽羧酸根、蒽醌-2-羧酸根、咕吨-9-羧酸根、1-茈羧酸根等；

[0049] 二元羧酸衍生阴离子如丙二酸根、甲基丙二酸根、乙基丙二酸根、丁基丙二酸根、二甲基丙二酸根、二乙基丙二酸根、丁二酸根、甲基丁二酸根、二甲基丁二酸根、2-乙基-2-甲基丁二酸根、2,3-二甲基丁二酸根、戊二酸根、2-甲基戊二酸根、3-甲基戊二酸根、2,2-二甲基戊二酸根、3,3-二甲基戊二酸根、2-酮基戊二酸根、己二酸根、3-甲基己二酸根、3-叔-丁基己二酸根、庚二酸根、辛二酸根、壬二酸根、癸二酸根、全氟癸二酸根、1,11-十一烷二羧酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^{-}$)、十一烷二酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{COO}^{-}$)、1,10-癸烷二羧酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^{-}$)、1,12-十二烷二羧酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^{-}$)、十六烷二酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^{-}$)、二十二烷二酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}^{-}$)、二十四烷二酸根(${}^{-}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{22}\text{COO}^{-}$)、衣康酸根、马来酸根、富马酸根、柠康酸根、中康酸根、戊烯二酸根、 β -氢粘康酸根、十二碳烯二酸根、粘康酸根、氯琥珀酸根、溴琥珀酸根、2,3-二溴琥珀酸根、四氟琥珀酸根、六氟戊二酸根、全氟己二酸根、全氟辛二酸根、3-氯十二烷二酸根、二溴马来酸根、二甘醇酸根、3,6-二氧杂辛二酸根、硫代二甘醇酸根、3,3'-硫代二丙酸根、1,3-丙酮二羧酸根、3-氧代己二酸根、4-酮庚二酸根、5-氧代壬二酸根、白屈菜酸根、1,2-环戊烷二羧酸根、3,3-四亚甲基戊二酸根、樟脑酸根、环己基琥珀酸根、1,1-环己烷二乙酸根、1,2-环己烷二羧酸根、1,3-环己烷二羧酸根、1,4-环己烷二羧酸根、1,3-金刚烷二羧酸根、1,3-金刚烷二乙酸根、5-降冰片烯-2,3-二羧酸根、1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二羧酸根、苯基琥珀酸根、3-苯基戊二酸根、1,2-亚苯基二乙酸根、1,2-亚苯二氧基二乙酸根、高邻苯二甲酸根、

1,3-亚苯基二乙酸根、4-羧基苯氧基乙酸根、1,4-亚苯基二乙酸根、1,4-亚苯基二丙酸根、2-羧基肉桂酸根、1,4-亚苯基二丙烯酸根、2-羧基苯丙酸根、4,4'-(六氟异亚丙基)双(苯甲酸根)、4,4'-氧双(苯甲酸根)、邻苯二甲酸根、间苯二甲酸根、对苯二甲酸根、3-氟邻苯二甲酸根、2-甲氧基间苯二甲酸根、3-硝基邻苯二甲酸根、4-甲基邻苯二甲酸根、2-溴对苯二甲酸根、4-溴间苯二甲酸根、4-硝基邻苯二甲酸根、硝基对苯二甲酸根、5-叔-丁基间苯二甲酸根、5-十八烷氧基间苯二甲酸根、5-硝基间苯二甲酸根、4,5-二氯邻苯二甲酸根、四氟对苯二甲酸根、四氟间苯二甲酸根、四氟邻苯二甲酸根、联苯甲酸根、4,4'-联苯基二羧酸根、4-[4-(2-羧基苯甲酰基)苯基]丁酸根、1,4-萘二羧酸根、2,3-萘二羧酸根、2,6-萘二羧酸根、2,7-二-叔-丁基-9,9-二甲基-4,5-咕吨二羧酸根、苯丙二酸根、苯甲基丙二酸根等,

[0050] 三元羧酸衍生阴离子如具有以下结构式的丙三羧酸根:

[0051]



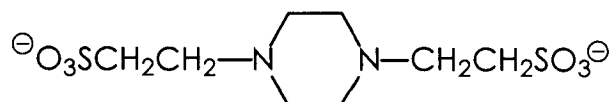
[0052] 顺乌头酸根、硝基甲烷三丙酸根、1,3,5-环己烷三羧酸根、1,3,5-三甲基-1,3,5-环己烷三羧酸根、1,2,3-苯基三羧酸根、1,2,4-苯基三羧酸根、1,3,5-苯基三羧酸根、5-(4-羧基-2-硝基苯氧基间苯二甲酸根等,

[0053] 四元羧酸衍生阴离子如 1,2,3,4-丁烷四羧酸根、四氢呋喃-2,3,4,5-四羧酸根、2,2',2'',2'''-[1,2-乙烷二亚基-四(硫代)]-四乙酸根、环丁烷四羧酸根、1,2,4,5-苯四羧酸根、1,4,5,8-萘四羧酸根等,

[0054] 具有更高羧酸根取代度的类似单体化合物如 1,2,3,4,5,6-环己烷六羧酸根、苯六甲酸根等,

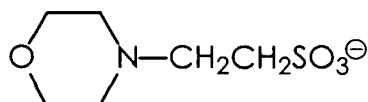
[0055] 磺酸衍生阴离子如甲磺酸根、乙磺酸根、1-丙烷磺酸根、2-丙烷磺酸根、1-丁烷磺酸根、1-戊烷磺酸根、1-己烷磺酸根、1-庚烷磺酸根、1-辛烷磺酸根、1-壬烷磺酸根、1-癸烷磺酸根、1-十二烷磺酸根、1-十四烷磺酸根、1-十六烷磺酸根、乙烯基磺酸根、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸根、三氟甲烷磺酸根、2-氯乙烷磺酸根、2-溴乙烷磺酸根、九氟-1-丁烷磺酸根、全氟-1-辛烷磺酸根、具有以下结构式的 PIPES:

[0056]



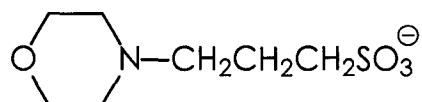
[0057] 具有以下结构式的 MES:

[0058]



[0059] 具有以下结构式的 MOPS:

[0060]



[0061] 10-樟脑磺酸根、3-溴代樟脑-8-磺酸根、3-溴代樟脑-10-磺酸根、3-磺基丙基丙烯酸根、3-磺基丙基甲基丙烯酸根、二辛基磺基琥珀酸根、p-甲苯磺酸根、4-乙基苯磺酸根、4-氯苯磺酸根、2,4-二硝基苯磺酸根、2-三甲基苯磺酸根、1-萘磺酸根、2-萘磺酸根、5-二甲基氨基-1-萘磺酸根、1,5-萘二磺酸根、4-磺基-1,8-萘二甲酸酐盐、苯磺酸根、二甲苯磺酸根、4-辛基苯磺酸根、十二烷基苯磺酸根、4-苯乙烯磺酸根、3-硝基苯磺酸根、2-甲酰基苯磺酸根、4-乙酰基苯磺酸根、4-磺基苯异硫氰酸盐、1,2-苯二磺酸根、1,3-苯二磺酸根、2-甲酰基-1,3-苯二磺酸根、4-氯-3-硝基苯磺酸根、4,4'-二异硫氰酸根合-2,2'-二均二苯代乙烯磺酸根、五氟苯磺酸根、1,2-萘醌-4-磺酸根、2,6-萘二磺酸根、1,3,6-萘三磺酸根、1,3,7-萘三磺酸根、9,10-二甲氧基-2-蒽磺酸根、蒽醌-2-磺酸根、蒽醌-1,5-二磺酸根、蒽醌-2,6-二磺酸根等；

[0062] 同时具有磺酸根基和羧酸根基的化合物如磺基乙酸根、磺基琥珀酸根、2-磺基苯甲酸根、3-磺基苯甲酸根、4-磺基苯甲酸根、4-磺基邻苯二甲酸根、5-磺基间苯二甲酸根、二甲基-5-磺基间苯二甲酸根等。

[0063] 在一个特定实施方案中，阴离子可以是结构式 $A_{11}-R_{11}-A_{22}$ 表示的有机二价阴离子，其中 A_{11} 和 A_{22} 均彼此独立地为阴离子基团，如羧酸根、磺酸根等，以及其中 R_{11} 为 (i) 亚烷基（包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的亚烷基，并且其中在亚烷基中可以有或者没有杂原子，如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中其带有至少 1 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至少约 2 个碳原子，在又一个实施方案中其带有至少约 6 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至少约 8 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至少约 18 个碳原子，并且在另一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至多约 20 个碳原子，但是碳原子数可以在这些范围之外，(ii) 亚芳基（包括未取代和取代的亚芳基，并且其中在亚芳基中可以有或者没有杂原子，如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中其带有至少约 6 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至少约 10 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至少约 14 个碳原子，并且在另一个实施方案中其带有至多约 26 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至多约 22 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子，但是碳原子数可以在这些范围之外，(iii) 芳基亚烷基（包括未取代和取代的芳基亚烷基，其中芳基亚烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的，并且在芳基亚烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子，如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至少约 12 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至少约 18 个碳原子，并且在另一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子，在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子，以及在又一个实施方案中其带有至多约 20 个碳原子，但是碳原子数可以在这些范围之外，如苯甲基等，或 (iv) 烷基亚芳基（包括未取代和取代的烷基亚芳基，其中烷基亚芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的，并且在烷基亚芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子，如氧、氮、硫、硅、磷等），在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子，在另一个

实施方案中其带有至少约 12 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至少约 18 个碳原子,并且在一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子,在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子,以及在又一个实施方案中其带有至多约 20 个碳原子,但是碳原子数可以在这些范围之外,如甲基等,以及其中在取代的亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基和烷基亚芳基上的取代基可以是(但不限于)羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺酸基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根合、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物等,其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环。适合的有机二价阴离子的实例包括未取代的和取代的萘二磺酸根、未取代的和取代的苯二磺酸根等,以及它们的混合物。

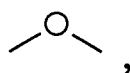
[0064] 在另一个特定实施方案中,该有机阴离子可以是有机三价阴离子、四价阴离子以及更高价态阴离子;低聚或聚合阴离子,如聚磺酸根或聚羧酸根等。还可以使用两种或多种不同阴离子的混合物。

[0065] 一些商购金属盐的几个特定实例包括(但不限于)Zn HEX-CEM(2-乙基己酸锌,购自 OMG Americas, Inc., Cleveland, OH), 三氟乙酸锌水合物 $((CF_3COO)_2Zn \cdot xH_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 对甲苯磺酸锌水合物 $((CH_3C_6H_4SO_3)_2Zn \cdot xH_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 二乙基二硫代氨基甲酸锌 $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Zn$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 乙酰丙酮酸锌水合物 $((CH_3COCH=C(O^-)CH_3)_2Zn \cdot xH_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锌 $[(CH_3)_3CCOCH=C(O^-)C(CH_3)_3]_2Zn$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 柠檬酸锌二水合物 $[OOC-CH_2C(OH)(COO)CH_2COO]_2Zn_3 \cdot 2H_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 环烷酸锌(购自 Aldrich Chemical Co.), 硬脂酸锌 $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Zn$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 十一碳烯酸锌 $[H_2C=CH(CH_2)_8COO]_2Zn$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 乙酸钙水合物 $((CH_3COO)_2Ca \cdot xH_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 双(6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酸)钙(购自 Aldrich Chemical Co.), 柠檬酸钙四水合物 $[OOCCH_2C(OH)(COO)CH_2COO]_2Ca_3 \cdot 4H_2O$, 购自 Aldrich Chemical Co.), 环己烷丁酸钙 $[C_6H_{11}(CH_2)_3COO]_2Ca$, 购自 Aldrich Chemical Co.) 等,以及它们的混合物。

[0066] 在一些情况下,其中

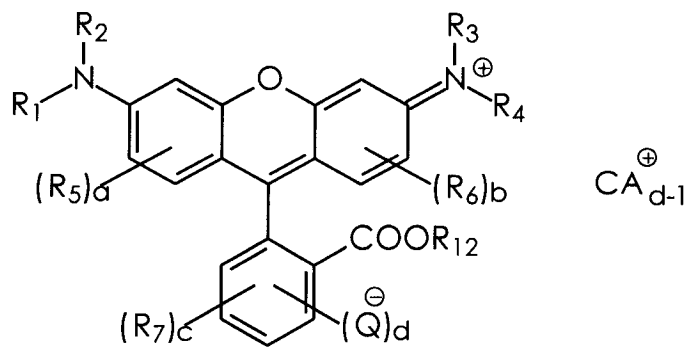
[0067]  是

[0068]

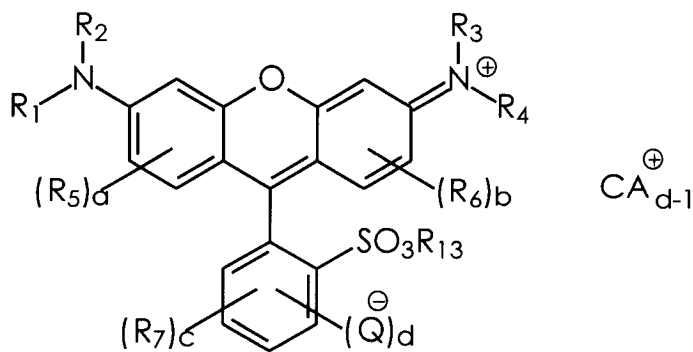


[0069] 并且或者 (i) R_7 基团之一在邻位上且或者是基于羧酸的酯、基于磺酸的酯、基于羧酸的酰胺或基于磺酸的酰胺,或者 (ii) Q^- 基团之一是磺酸盐,即,当色原具有以下结构式时:

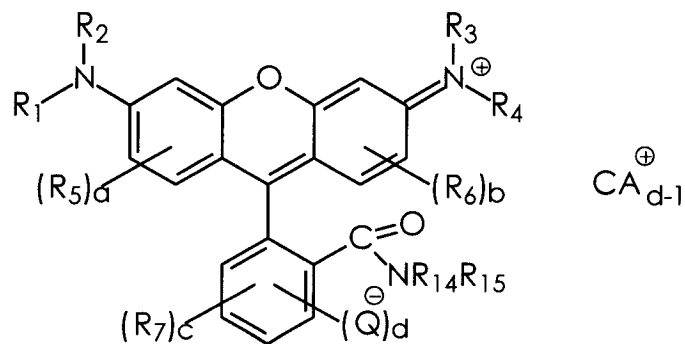
[0070]



,

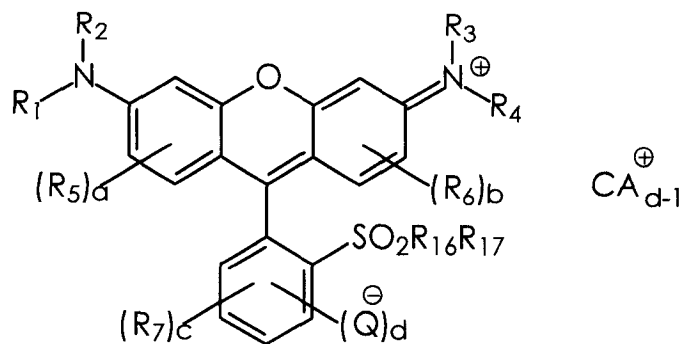


,



,

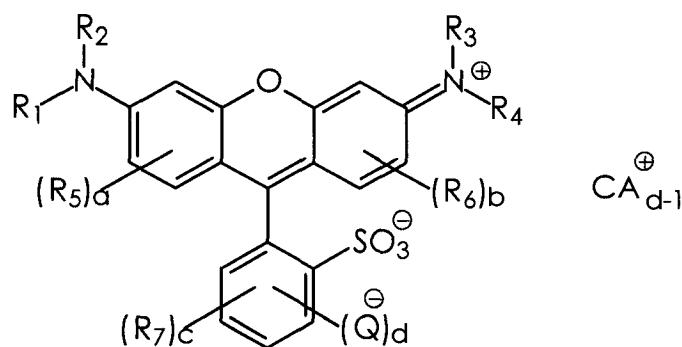
[0071]



,

[0072] 或

[0073]



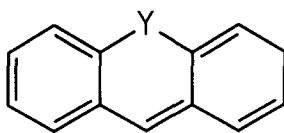
[0074] 其中 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 均彼此独立地为 (i) 烷基 (包括线性、支化、饱和、不饱和、环状、取代和未取代的烷基, 并且其中在烷基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中其带有至少 1 个碳原子, 并且在另一个实施方案中其带有至多约 50 个碳原子, 在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (ii) 芳基 (包括取代和未取代的芳基, 并且其中在芳基中可以有或者没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中其带有至少约 6 个碳原子, 并且在另一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, (iii) 芳基烷基 (包括未取代和取代的芳基烷基, 其中芳基烷基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在芳基烷基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子, 并且在另一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如苯甲基等, 或 (iv) 烷基芳基 (包括未取代和取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是线性、支化、饱和、不饱和的和 / 或环状的, 并且在烷基芳基的烷基部分和芳基部分之一或两者中可以有或没有杂原子, 如氧、氮、硫、硅、磷等), 在一个实施方案中其带有至少约 7 个碳原子, 并且在另一个实施方案中其带有至多约 55 个碳原子, 在另一个实施方案中其带有至多约 30 个碳原子, 以及在又一个实施方案中其带有至多约 18 个碳原子, 但是碳原子数可以在这些范围之外, 如甲基等, 以及其中在取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基上的取代基可以是 (但不限于) 羟基、卤素原子、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、硫酸根基、磺酸根基、磺酸基、硫化物基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸根基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰酸根基、异氰酸根基、氰硫基、异硫氰酸根基、羧酸根基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、它们的混合物等, 其中两个或多个取代基可以连接在一起形成环, 在一个特定实施方案中, (I) 或者 (a) c 是 0、1、2 或 3 的整数, 或者 (b) d 是 1、2、3 或 4 的整数, 并且 (II) 或者 (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 中仅一个是氢原子; (c) R_1 和 R_2 都是氢原子; (d) R_3 和 R_4 都是氢原子; 或者 (e) R_1 和 R_3 都是氢原子并且 R_2 和 R_4 均彼此独立地是烷基或芳基烷基。

[0075] 在一个实施方案中, $R_1+R_2+R_3+R_4$ 中的碳原子数至少为约 16, 在另一个实施方案中至少为约 18, 在又一个实施方案中至少为约 20, 在又一个实施方案中至少为约 22, 在另

一个实施方案中至少为约 24, 在又一个实施方案中至少为约 26, 在又一个实施方案中至少为约 28, 在另一个实施方案中至少为约 30, 在又一个实施方案中至少为约 32, 在又一个实施方案中至少为约 34, 在另一个实施方案中至少为约 36, 在又一个实施方案中至少为约 38, 在又一个实施方案中至少为约 40, 在另一个实施方案中至少为约 42, 在又一个实施方案中至少为约 44, 在又一个实施方案中至少为约 46, 在另一个实施方案中至少为约 48, 在又一个实施方案中至少为约 50, 在又一个实施方案中至少为约 52, 在另一个实施方案中至少为约 54, 在又一个实施方案中至少为约 56, 在又一个实施方案中至少为约 58, 在另一个实施方案中至少为约 60, 在又一个实施方案中至少为约 62, 在又一个实施方案中至少为约 64, 在另一个实施方案中至少为约 66, 在又一个实施方案中至少为约 68, 在又一个实施方案中至少为约 70, 以及在另一个实施方案中至少为约 72。

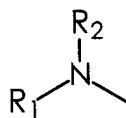
[0076] 因为在烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团中可以包括杂原子, 并且因为所述基团可以是取代的, 所以应理解的是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 也可以是诸如烷氧基、聚亚烷氧基、芳氧基、聚亚芳氧基、芳基烷氧基、聚芳基亚烷氧基、烷基芳氧基或聚烷基亚芳氧基的基团, 条件是此类基团中的氧原子并不直接与以下结构式的中心结构中的氮、氧或硫原子连接:

[0077]



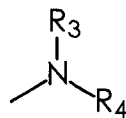
[0078] 其中 R_{1-4} 基团之一是环烷基的情况的实例为当

[0079]



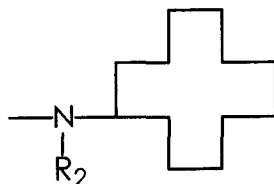
[0080] 或

[0081]



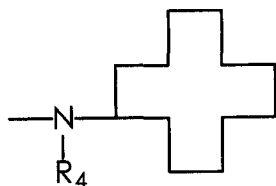
[0082] 是

[0083]



[0084] 和

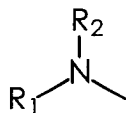
[0085]



[0086] 时。

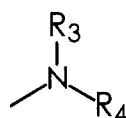
[0087] 其中 R_{1-4} 基团连接在一起形成环的情况的实例为当

[0088]



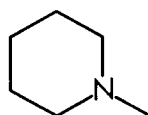
[0089] 或

[0090]



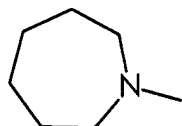
[0091] 是

[0092]



[0093] 和

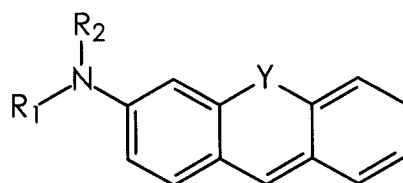
[0094]



[0095] 时。

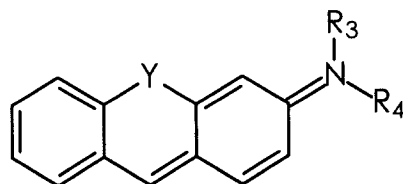
[0096] 其中 R_{1-4} 基团之一与中心结构中的苯环连接的情况的实例为当

[0097]



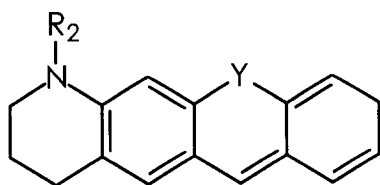
[0098] 或

[0099]

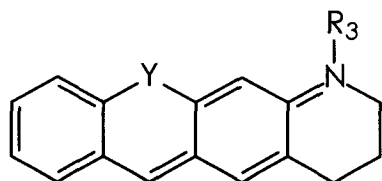
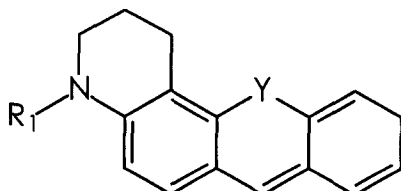


[0100] 是

[0101]

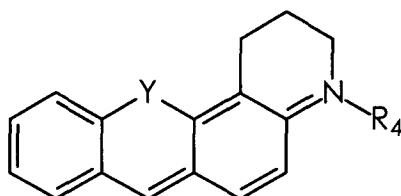


[0102]



[0103] 和

[0104]

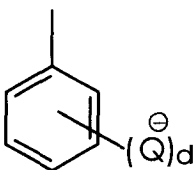


[0105] 时。

[0106] 化合物包括那些其中的色原是一元羧酸或一元羧酸根、二元羧酸或二元羧酸根、三元羧酸和三元羧酸根、四元羧酸和四元羧酸根、五元羧酸和五元羧酸根、一元磺酸和一元磺酸根、二元磺酸和二元磺酸根、三元磺酸和三元磺酸根、四元磺酸和四元磺酸根、五元磺酸和五元磺酸根、一元羧酸一元磺酸和一元羧酸根一元磺酸根、一元羧酸二元磺酸和一元羧酸根二元磺酸根、一元羧酸三元磺酸和一元羧酸根三元磺酸根、一元羧酸四元磺酸和一元羧酸根四元磺酸根、二元羧酸一元磺酸和二元羧酸根一元磺酸根、二元羧酸二元磺酸和二元羧酸根二元磺酸根、二元羧酸三元磺酸和二元羧酸根三元磺酸根、三元羧酸一元磺酸和三元羧酸根一元磺酸根、三元羧酸二元磺酸和三元羧酸根二元磺酸根、四元羧酸一元磺酸和四元羧酸根一元磺酸根等的化合物，

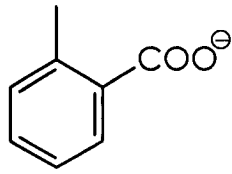
[0107] 其中，一元羧酸或一元羧酸根中，

[0108]

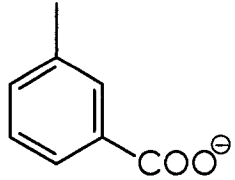


[0109] 可以是

[0110]



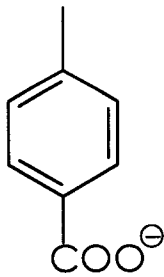
,



,

[0111] 和

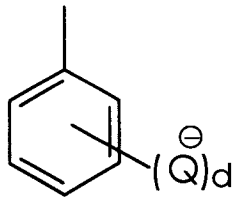
[0112]



,

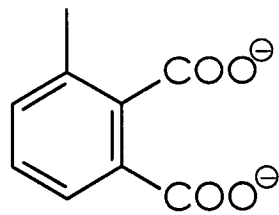
[0113] 二元羧酸或二元羧酸根中,

[0114]

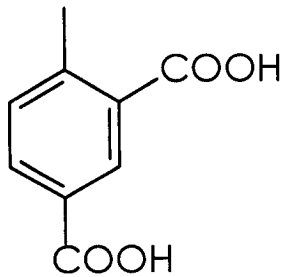


[0115] 可以是

[0116]

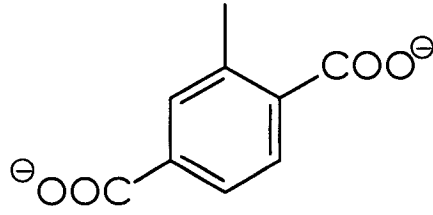


,

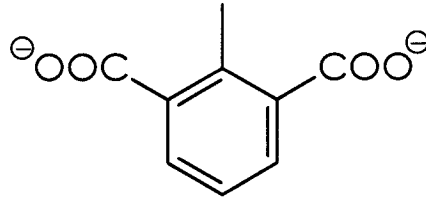


,

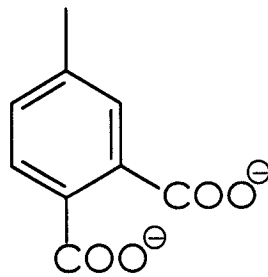
[0117]



,



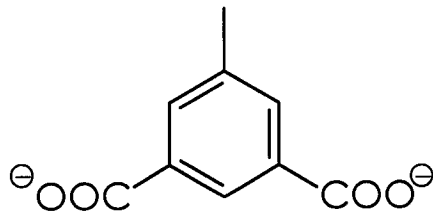
,



,

[0118] 和

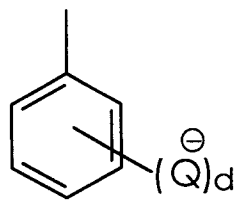
[0119]



,

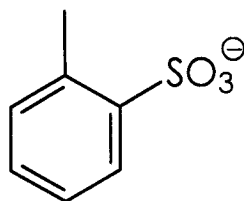
[0120] 一元磺酸和一元磺酸根中，

[0121]



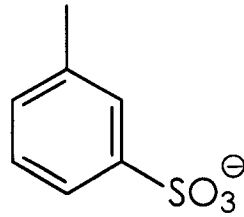
[0122] 可以是

[0123]



,

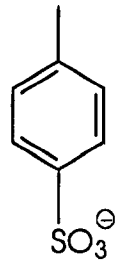
[0124]



,

[0125] 和

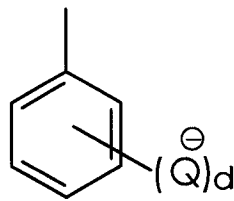
[0126]



,

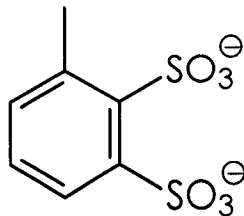
[0127] 二元磺酸和二元磺酸根中,

[0128]

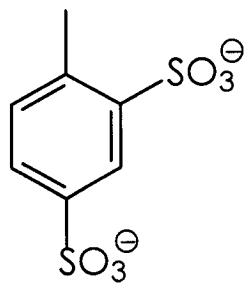


[0129] 可以是

[0130]

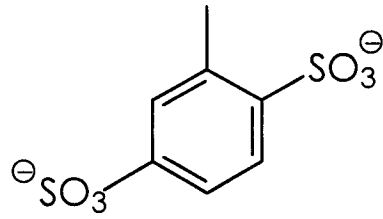


,

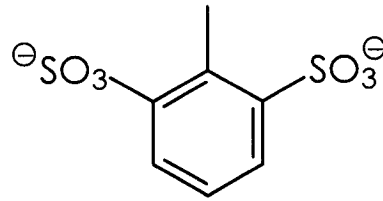


,

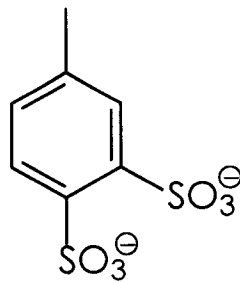
[0131]



,



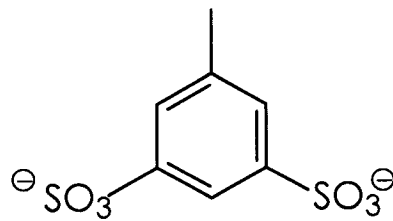
,



,

[0132] 和

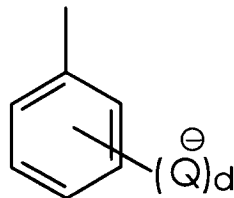
[0133]



,

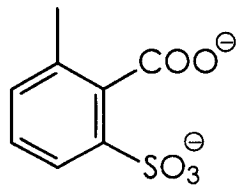
[0134] 一元羧酸一元磺酸和一元羧酸根一元磺酸根中，

[0135]

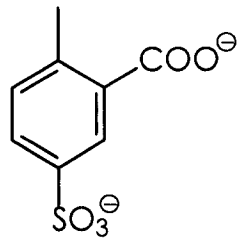


[0136] 可以是

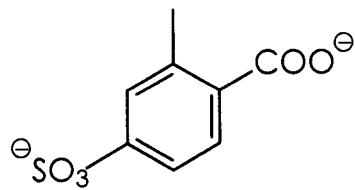
[0137]



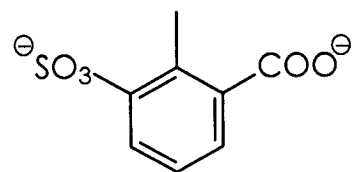
,



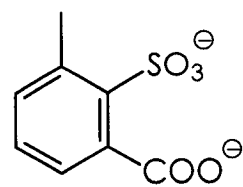
,



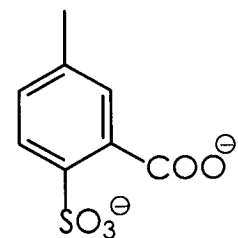
,



,

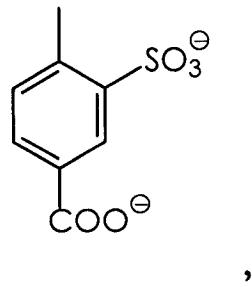
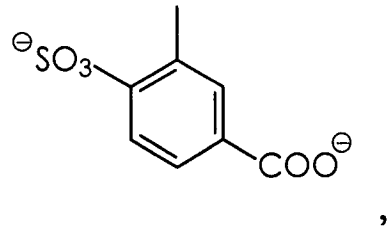
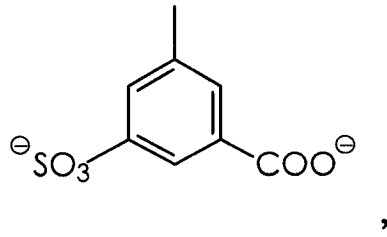


,

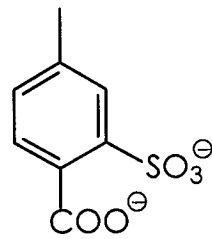


,

[0138]



[0139] 和
[0140]

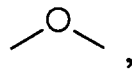


[0141] 另外,化合物可能在分子中兼具一个或多个酸基(即 COOH 或 SO₃H) 和一个或多个阴离子盐基团(即 COO⁻ 或 SO₃⁻)。

[0142] 色料化合物包括若丹明,其中

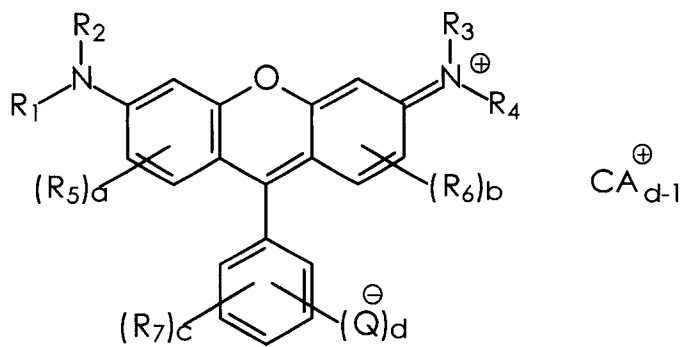
[0143] 是

[0144]



[0145] 其中色原以下是通式表示的吡啶:

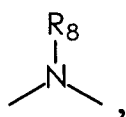
[0146]



[0147] 其中

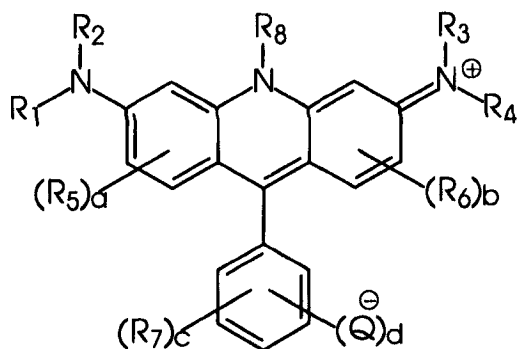
[0148] —Y— 是

[0149]



[0150] 其中色原是由以下通式表示的磺基若丹明：

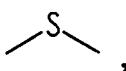
[0151]



[0152] 其中

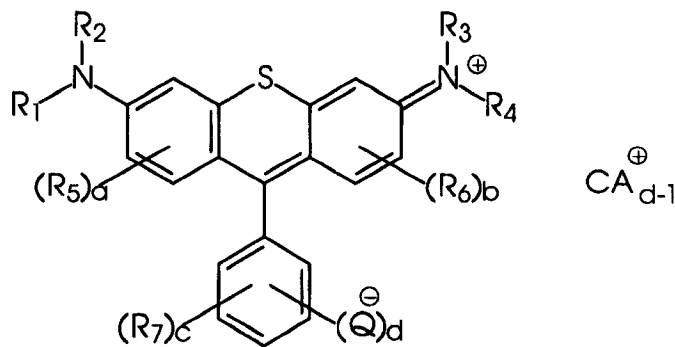
[0153] —Y— 是

[0154]



[0155] 其中色原是由以下通式表示的葱：

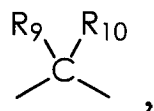
[0156]



[0157] 其中

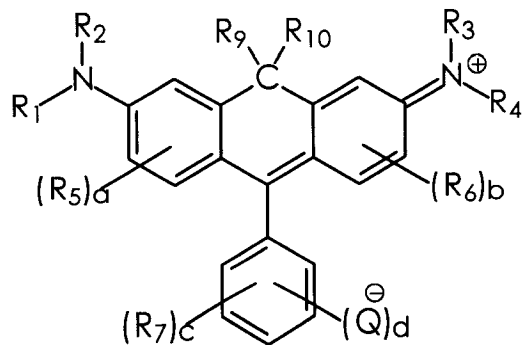
[0158] —Y— 是

[0159]



[0160] 其中色原具有以下通式：

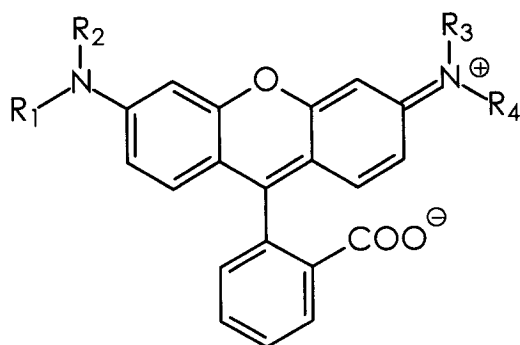
[0161]



[0162] 等等。

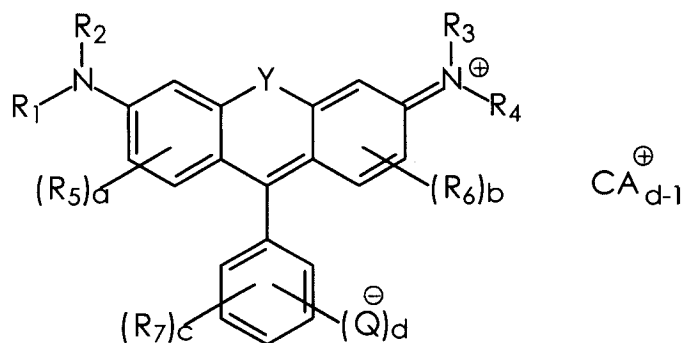
[0163] 在一个特定实施方案中,用于化合物的色原具有以下结构式：

[0164]



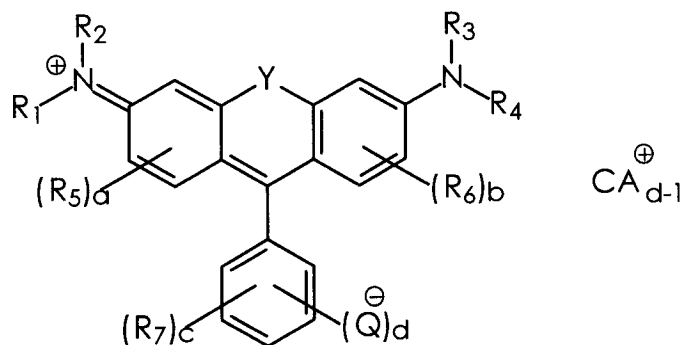
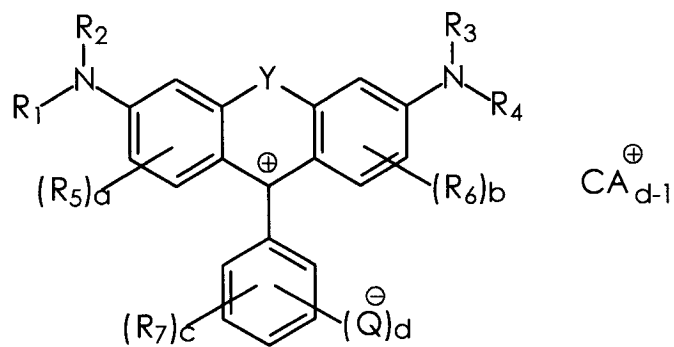
[0165] 应理解的是在具有以下结构式：

[0166]

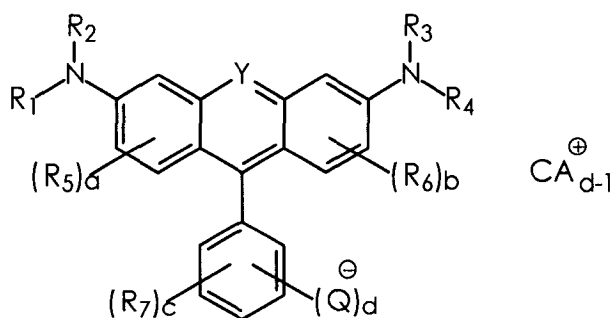
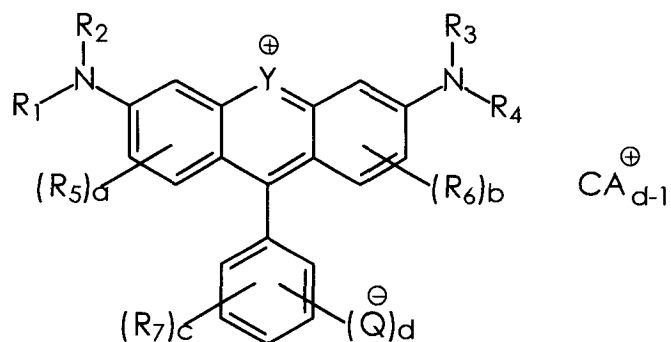


[0167] 的色原中,正电荷是非定域的,并且可以画出其它互变结构,包括(但不限于)

[0168]



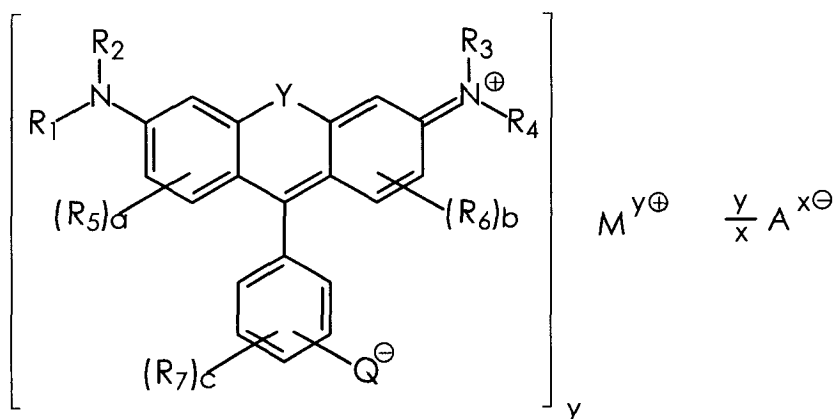
[0169]



[0170] 等等。应理解的是这些色料的所有可能的互变异构形式都包括在以上结构式中。

[0171] 在一个特定实施方案中,化合物具有以下通式:

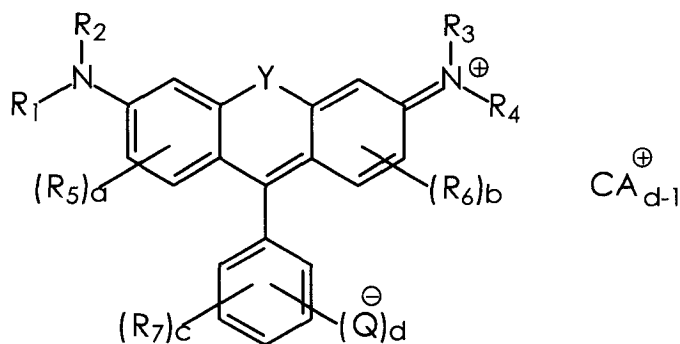
[0172]



[0173] 其中 M 是金属阳离子, y 是表示金属阳离子上电荷的整数并且至少为 2, A 是有机阴离子, 以及 x 是表示阴离子上电荷的整数。

[0174] 色料化合物可以通过任何所需或有效方法制备。首先讨论色原的制备。“色原”意为稍后与金属阳离子或含金属部分反应形成色料的以下结构式表示的金属化合物的组分：

[0175]



[0176] 例如, 可在纯净状态下或任选的在溶剂存在下, 将如二氯荧光黄等的二卤荧光黄与一种或多种其上具有所需 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团的胺, 一种任选的如氯化锌等的卤化锌以及一种任选的如氧化钙、氧化锌等的非亲核性碱混合。

[0177] 胺和二卤荧光黄以任何所需或有效的相对量存在, 在一个实施方案中, 胺至少为约 0.9 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 在另一个实施方案中, 胺至少为约 0.95 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 在又一个实施方案中, 胺至少为约 1 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 以及在一个实施方案中, 胺至多为约 20 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 在另一个实施方案中, 胺至多为约 10 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 以及在又一个实施方案中, 胺至多为约 2 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 但是相对量可以在这些范围之外。

[0178] 二氯荧光黄例如商购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI。二卤荧光黄还可以通过荧光黄与 PX_5 或甲苯磺酰卤的反应制备, 其中 X 是氟、氯、溴或碘, 甲苯磺酰卤如甲苯磺酰氯等。

[0179] 当任选使用卤化锌时, 二卤荧光黄和卤化锌以任何所需或有效的相对量存在, 在一个实施方案中, 卤化锌至少为约 2 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 在另一个实施方案中, 卤化锌至少为约 2.5 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄, 在又一个实施方案中, 卤化锌至少为约 3 摩尔 / 摩尔

二卤荧光黄,以及在一个实施方案中,卤化锌至多为约 5 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄,在另一个实施方案中,卤化锌至多为约 4.5 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄,以及在又一个实施方案中,卤化锌至多为约 4 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄,但是相对量可以在这些范围之外。

[0180] 当任选使用碱时,碱以任何所需或有效量存在,在一个实施方案中,碱至少为约 2 当量 / 摩尔二卤荧光黄 (即一元碱为约 2 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄;二元碱如氧化钙为约 1 摩尔 / 摩尔二卤荧光黄等),在另一个实施方案中,碱至少为约 2.5 当量 / 摩尔二卤荧光黄,在另一个实施方案中,碱至少为约 3 当量 / 摩尔二卤荧光黄,以及在一个实施方案中,碱至多为约 10 当量 / 摩尔二卤荧光黄,在另一个实施方案中,碱至多为约 5 当量 / 摩尔二卤荧光黄,以及在又一个实施方案中,碱至多为约 3.2 当量 / 摩尔二卤荧光黄,但是相对量可以在这些范围之外。

[0181] 如需要,反应可以在没有溶剂的情况下纯净地进行。另外,如需要,反应可以在任选的溶剂存在下进行。适合的溶剂的实例包括环丁砜 (环丁砜),N-甲基吡咯烷酮,二甲基甲酰胺,二甲亚砜,辛醇等以及它们的混合物。当存在时,任选的溶剂以任何所需或有效量存在,在一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 / 0.1 摩尔二卤荧光黄,在另一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 / 0.3 摩尔二卤荧光黄,在又一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 / 0.35 摩尔二卤荧光黄,以及在一个实施方案中,溶剂至多为约 1 升 / 2 摩尔二卤荧光黄,在另一个实施方案中,溶剂至多为约 1 升 / 1.5 摩尔二卤荧光黄,以及在又一个实施方案中,溶剂至多为约 1 升 / 1 摩尔二卤荧光黄,但是相对量可以在这些范围之外。

[0182] 然后将二卤荧光黄、胺、任选的卤化锌、任选的碱和任选的溶剂的混合物加热到任何有效温度,在一个实施方案中至少为约 62°C,在另一个实施方案中至少为约 150°C,在又一个实施方案中至少为约 190°C,以及在一个实施方案中至多为约 280°C,在另一个实施方案中至多为约 220°C,以及在又一个实施方案中至多为约 200°C,但是温度可以在这些范围之外。

[0183] 将二卤荧光黄、胺、任选的卤化锌、任选的碱和任选的溶剂的混合物以任何有效时间加热,在一个实施方案中至少为约 5 分钟,在另一个实施方案中至少为约 2 小时,在又一个实施方案中至少为约 3 小时,以及在一个实施方案中至多为约 4 天,在另一个实施方案中至多为约 60 小时,在又一个实施方案中至多为约 40 小时,但是时间可以在这些范围之外。

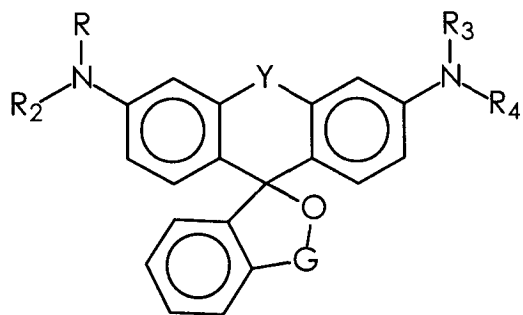
[0184] 如需要,可将得到的色原产物提纯,其方法包括:将反应混合物倒入有机非水溶性和非水混溶性溶剂,如甲基异丁基酮、甲苯、己烷、庚烷等中,接着在分液漏斗中将含有产物的溶剂与水混合,并且将水相和有机相分离,其中在有机非水溶性和非水混溶性溶剂中,产物是可溶的或可混溶的并且不希望的盐副产物是不可溶的。

[0185] 如需要,可以通过用 EDTA 水溶液洗涤粗色原产物除去金属盐,接着用水洗涤从而进一步提纯该粗色原产物。如需要,可以用滴定或其它仪器分析技术,如 AA (原子吸收法) 或 ICP (电感耦合等离子体) 确定金属盐是否已被完全除去。可以通过蒸馏出任何溶剂分离提纯的产物。

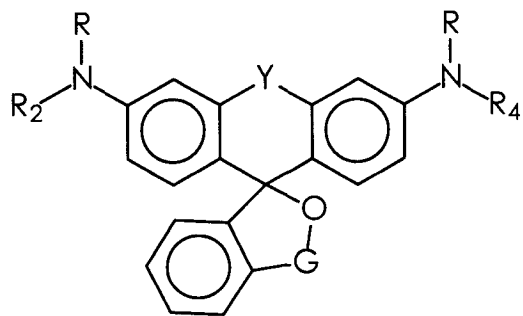
[0186] 可以通过任何所需或有效方法,将各种取代基定位于色原环上,例如 U. S. 5, 847, 162 和 1, 991, 482 中公开的方法。

[0187] 例如通过选择长链胺作为反应物,可以使额外数量的碳原子定位于中心结构上。这种化合物的实例包括 (但不限于) 那些以下结构式表示的化合物:

[0188]

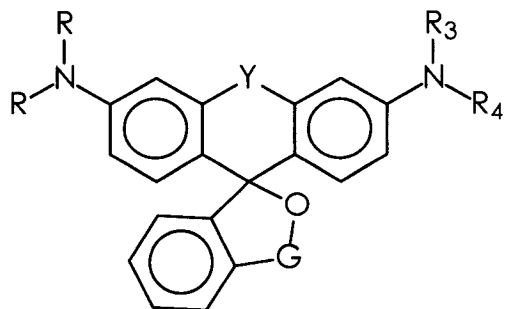


,

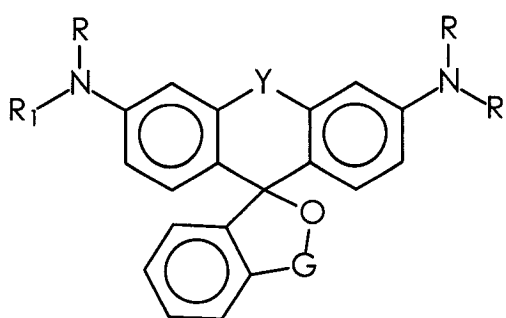


,

[0189]



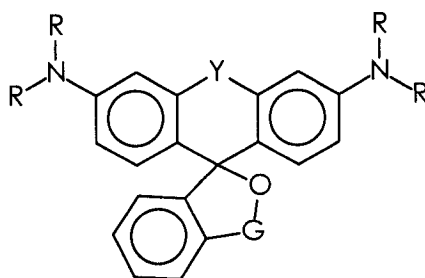
,



,

[0190] 和

[0191]



[0192] 等,以及它们的开环或质子化或游离碱形式和它们的两性离子形式,

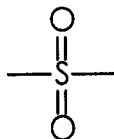
[0193] 其中 Y、R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 具有上文给出的相同定义, G 是

[0194]



[0195] 或

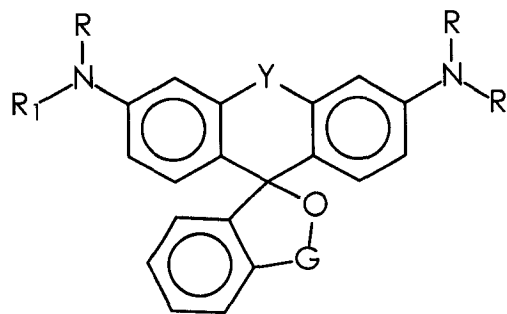
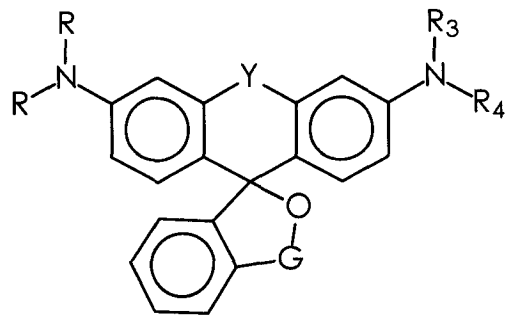
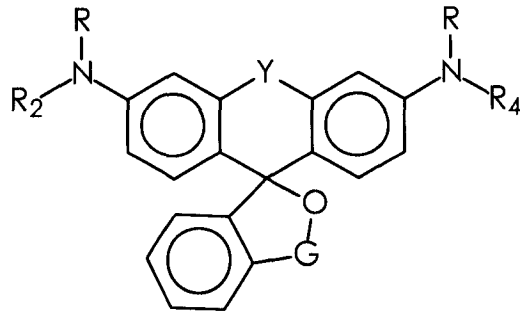
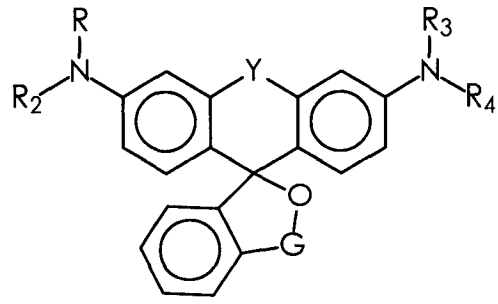
[0196]



[0197] 以及 (1)R 是结构式 $-C_nH_{2n+1}$ 表示的线性烷基,其中 n 至少为约 12, (2)R 是结构式 $-C_nH_{2n+1}$ 表示的支链烷基,其中 n 至少为约 12, (3)R 是结构式 $-(CH_2)_3-O-C_nH_{2n+1}$ 表示的醚基,其中 n 至少为约 11。

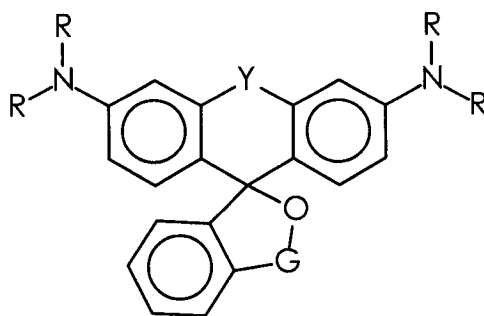
[0198] 例如还可以通过首先制备相应的醇,然后将这些醇与如高碳数酸反应制备酯,与高碳数异氰酸酯反应制备氨基甲酸酯等,使额外数量的碳原子定位于中心结构上。这种化合物的实例包括(但不限于)那些以下结构式表示的化合物:

[0199]



[0200] 和

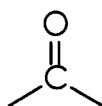
[0201]



[0202] 等,以及它们的开环或质子化或游离碱形式和它们的两性离子形式,

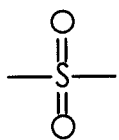
[0203] 其中 Y、R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 具有上文给出的相同定义, G 是

[0204]



[0205] 或

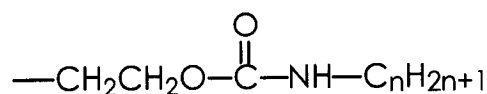
[0206]



,

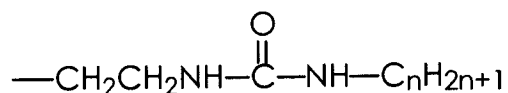
[0207] 以及 (1)R 是以下结构式表示的基团:

[0208]



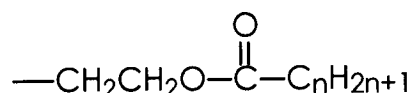
[0209] 其中 n 至少为约 12, (2)R 是以下结构式表示的基团:

[0210]



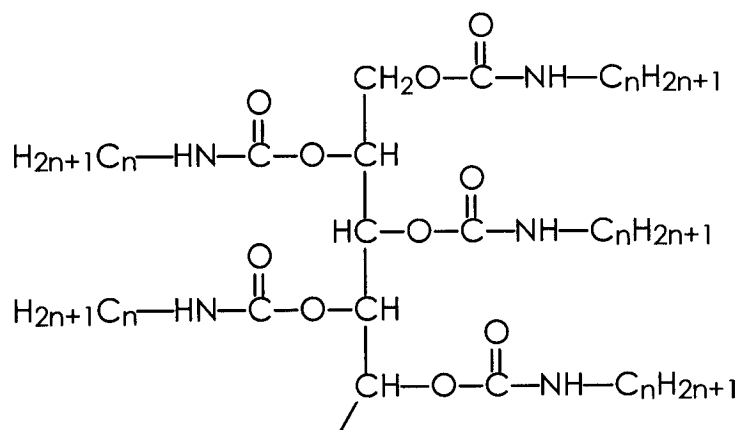
[0211] 其中 n 至少为约 12, (3)R 是以下结构式表示的基团:

[0212]



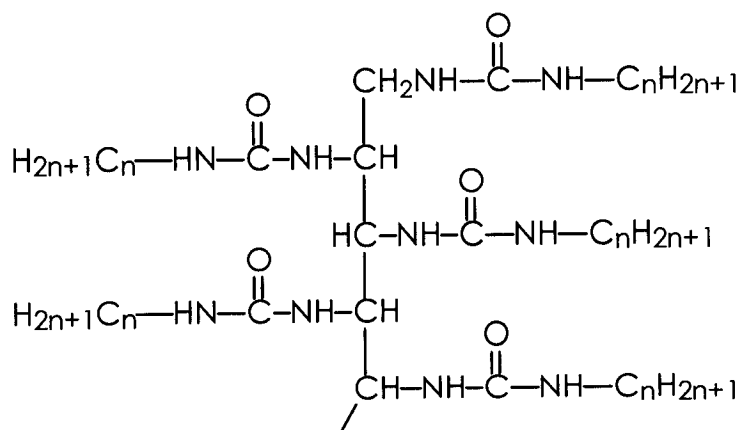
[0213] 其中 n 至少为约 12, (4)R 是以下结构式表示的基团:

[0214]



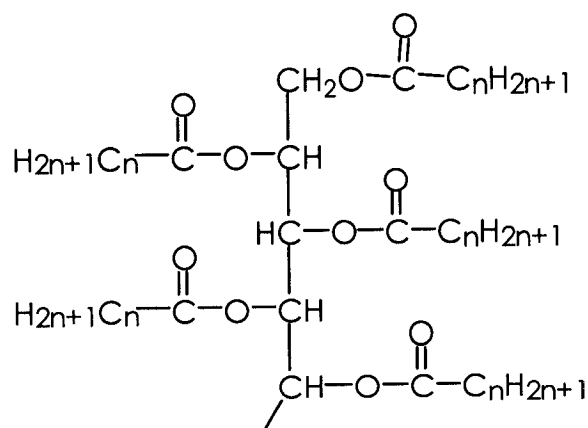
[0215] 其中 n 至少为约 12, (5)R 是以下结构式表示的基团:

[0216]



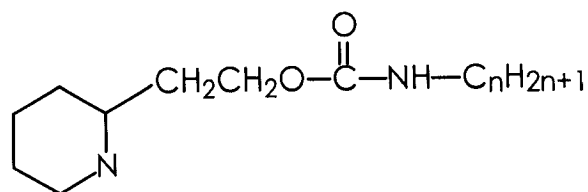
[0217] 其中 n 至少为约 12, (6)R 是以下结构式表示的基团:

[0218]



[0219] 其中 n 至少为约 12, (7) 在同一个氮原子上的两个 R 基团形成以下结构式表示的具有氮原子的基团:

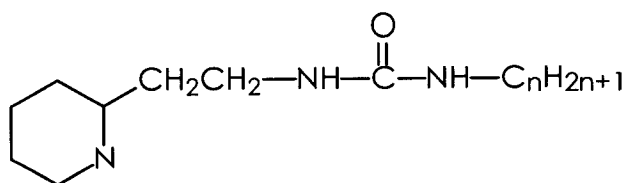
[0220]



[0221] 其中 n 至少为约 12, (8) 在同一个氮原子上的两个 R 基团形成以下结构式表示的

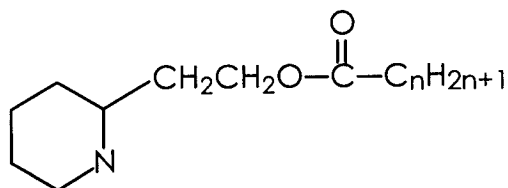
具有氮原子的基团：

[0222]



[0223] 其中 n 至少为约 12, (9) 在同一个氮原子上的两个 R 基团形成以下结构式表示的具有与氮原子的基团：

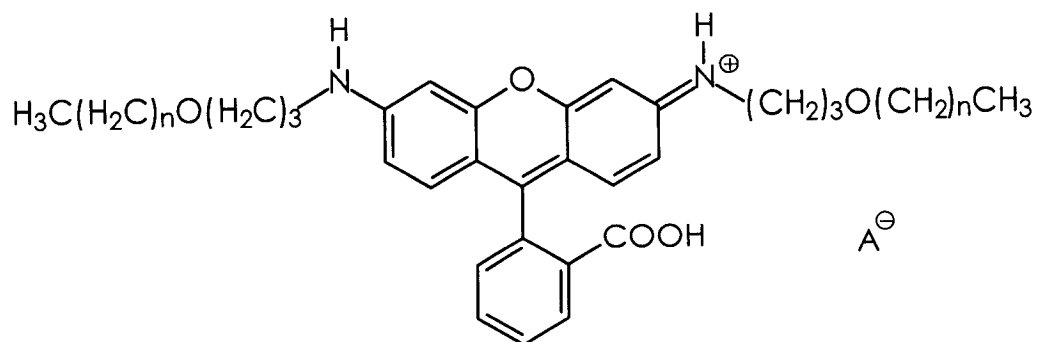
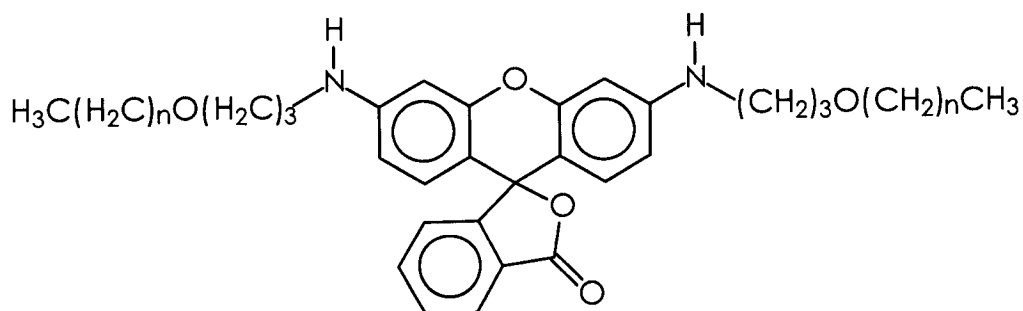
[0224]



[0225] 其中 n 至少为约 12。

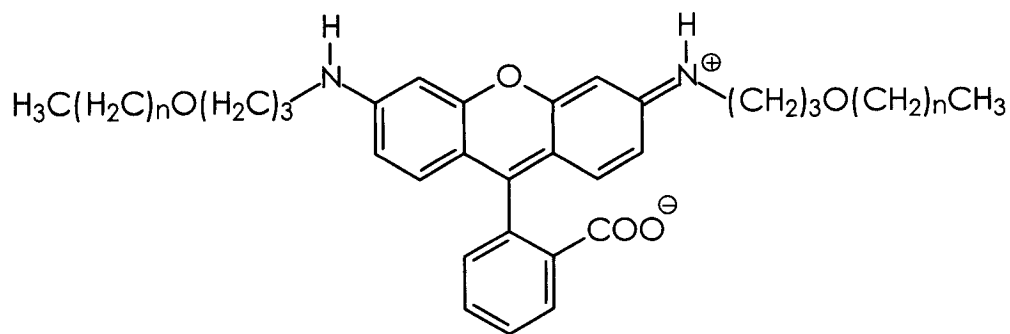
[0226] 这种化合物的一些具体实例包括 (a) 那些以下结构式表示的化合物：

[0227]



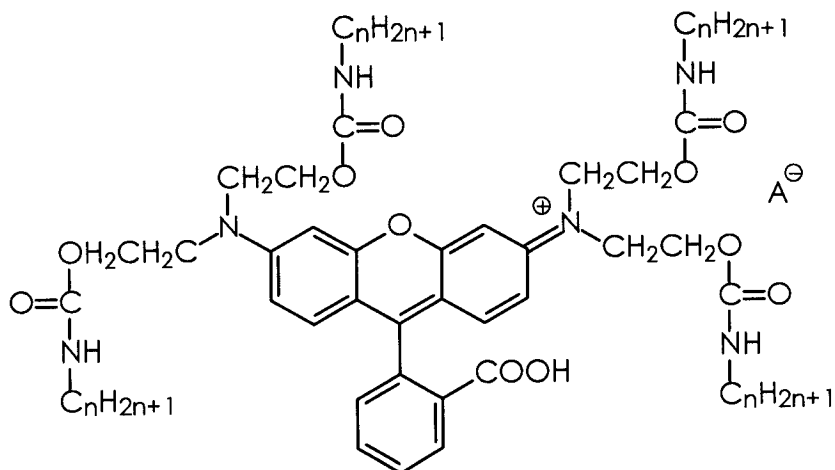
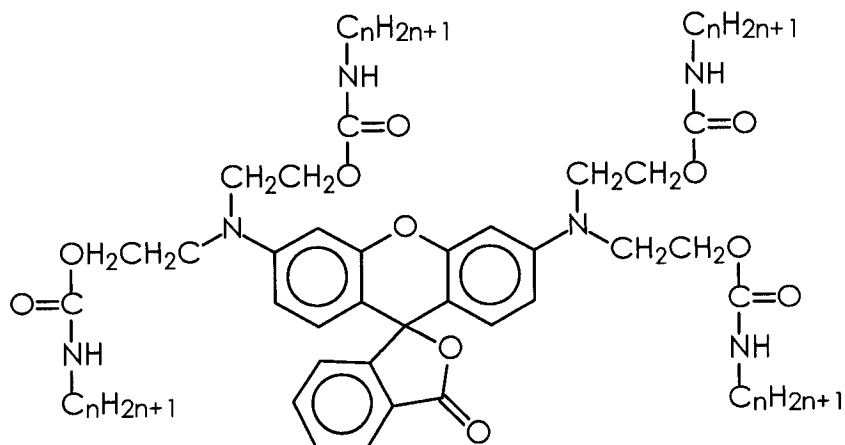
[0228] 和

[0229]



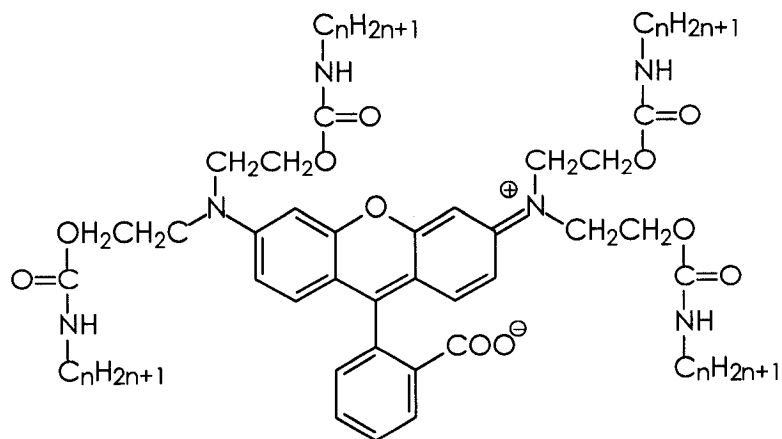
[0230] 其中 n 至少为约 11, (b) 那些以下结构式表示的化合物:

[0231]



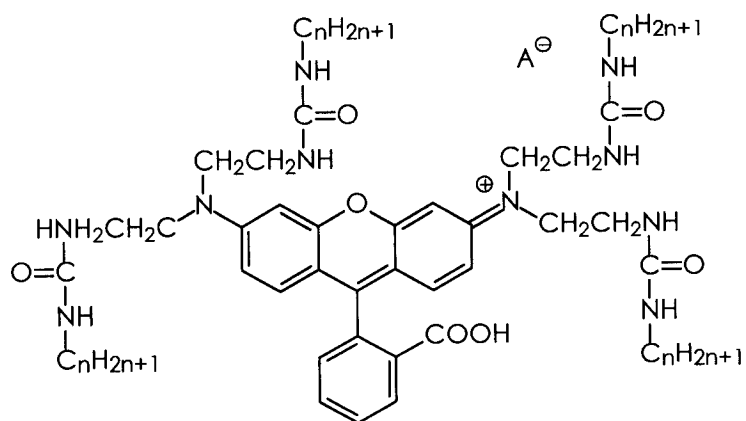
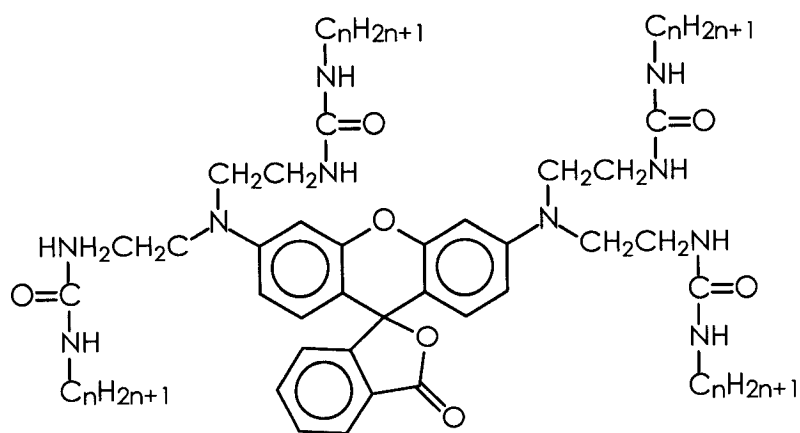
[0232] 和

[0233]



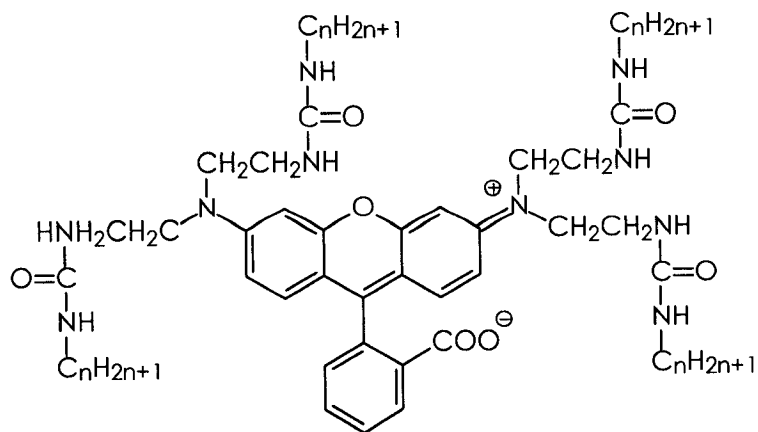
[0234] 其中 n 至少为约 12, (c) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0235]



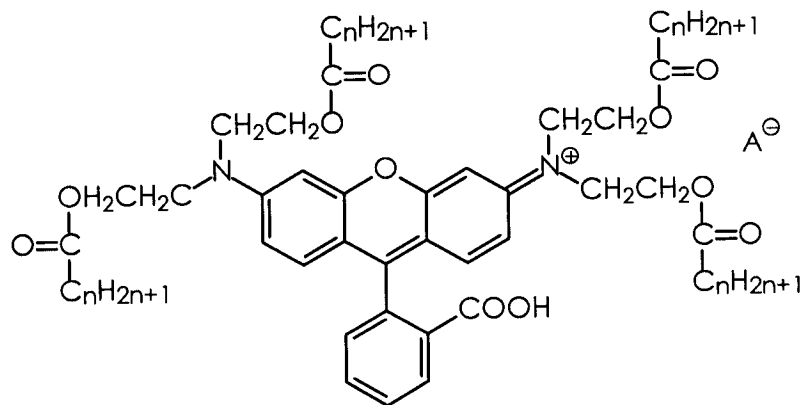
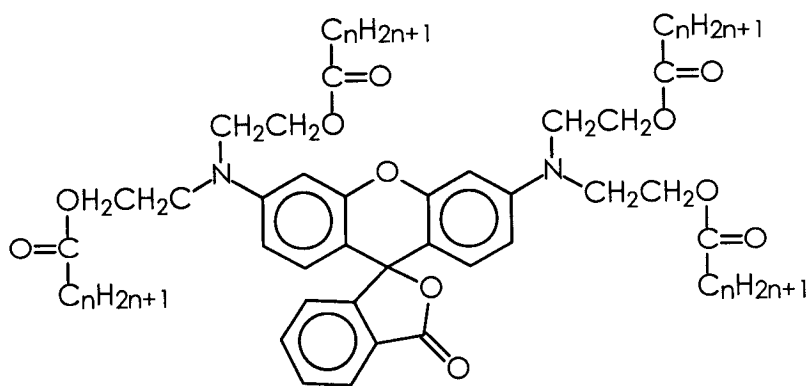
[0236] 和

[0237]



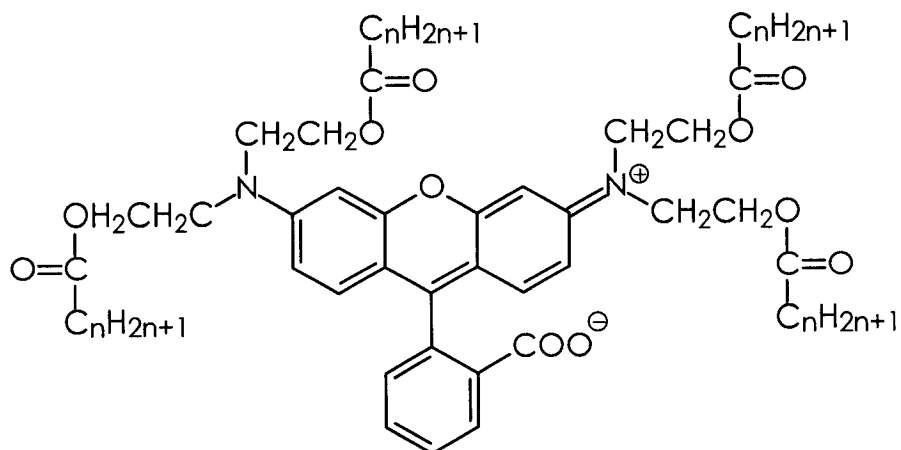
[0238] 其中 n 至少为约 12, (d) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0239]



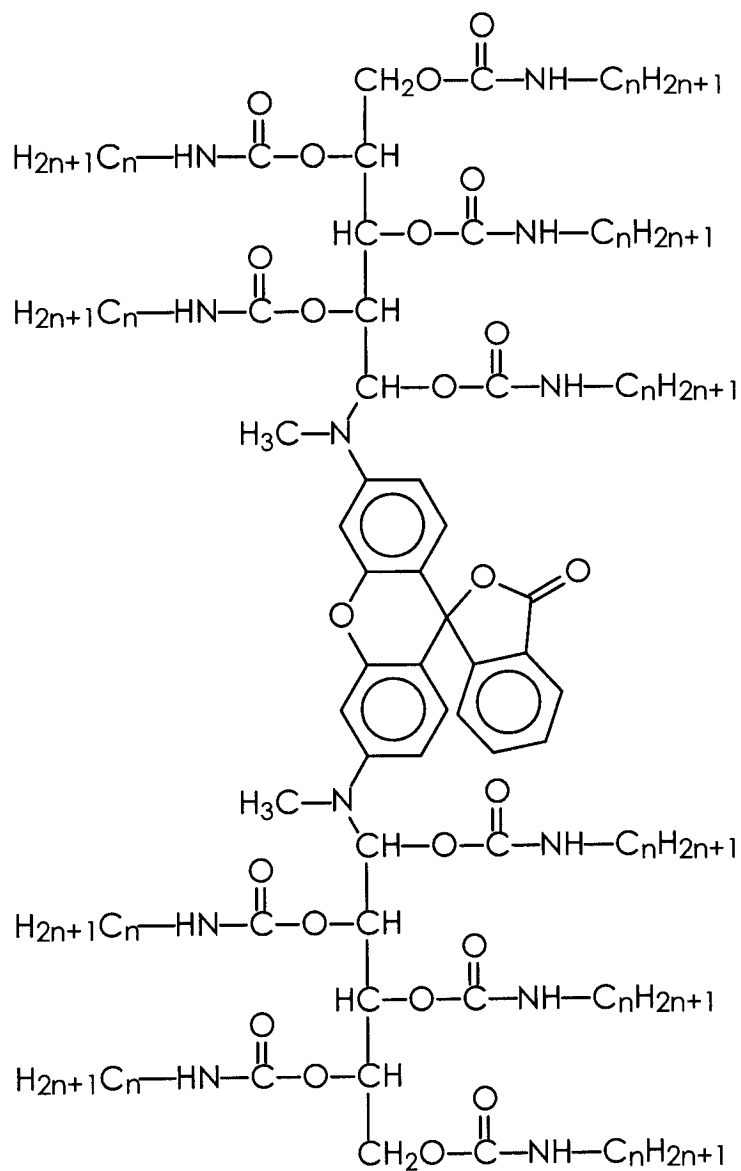
[0240] 和

[0241]

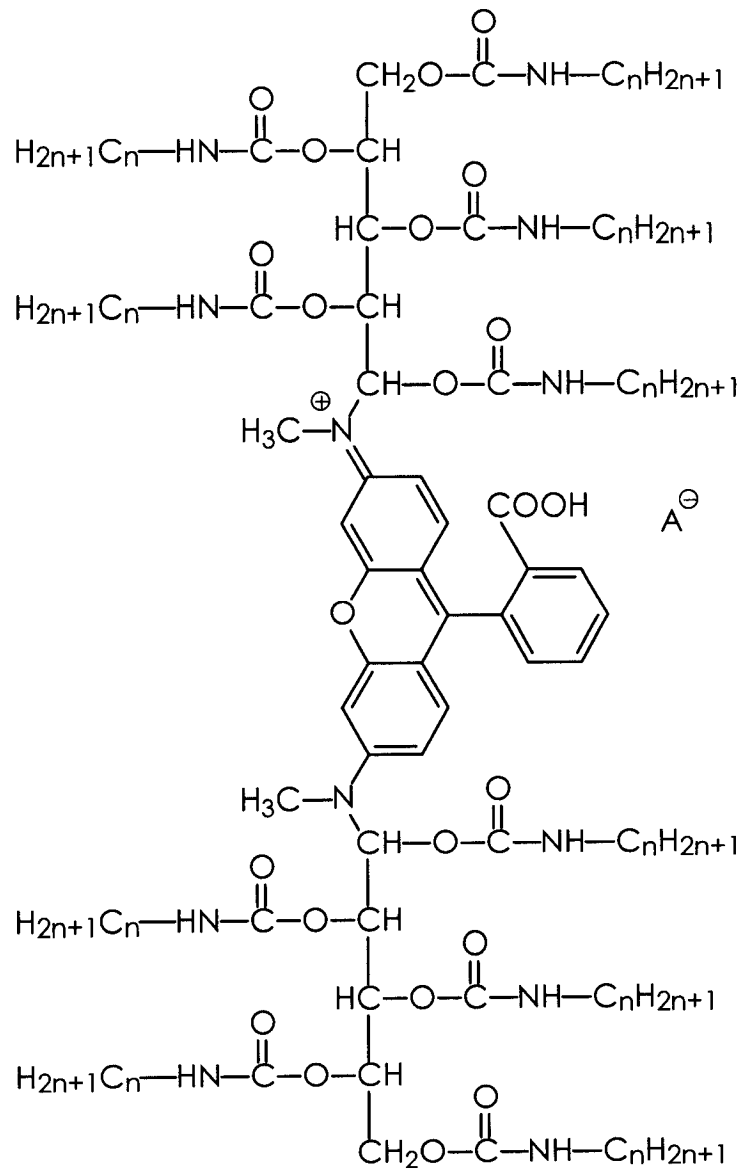


[0242] 其中 n 至少为约 12, (e) 那些以下结构式表示的化合物:

[0243]

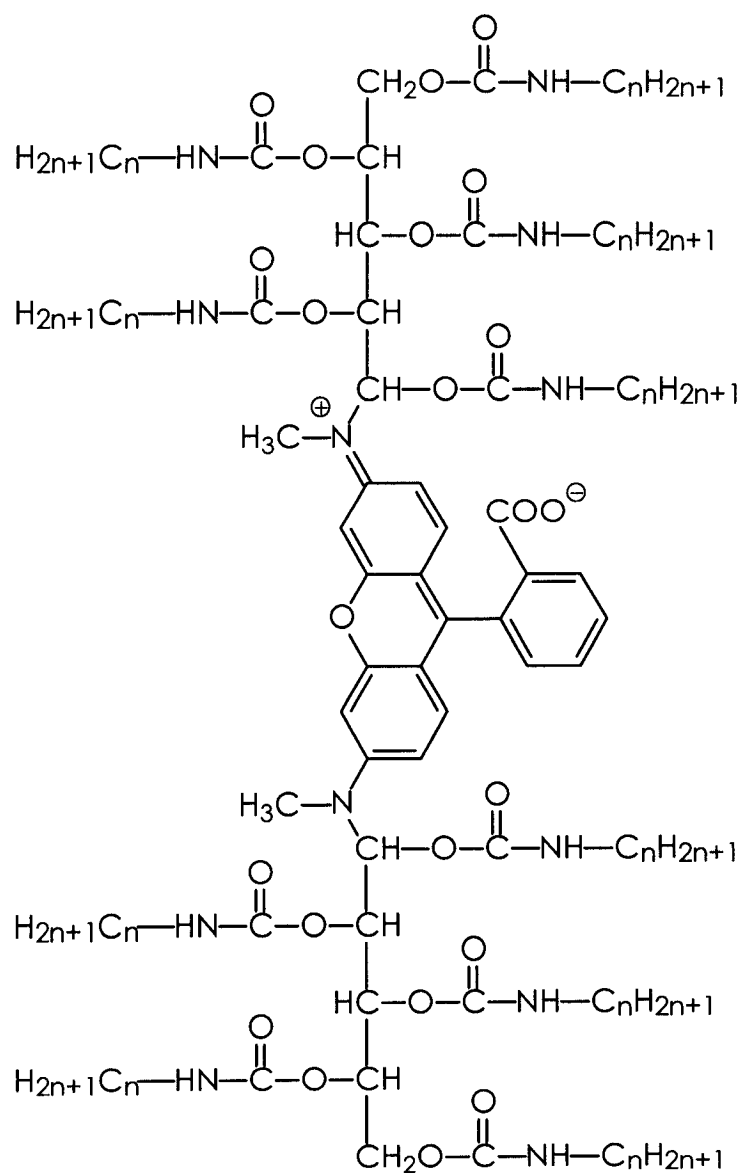


[0244]



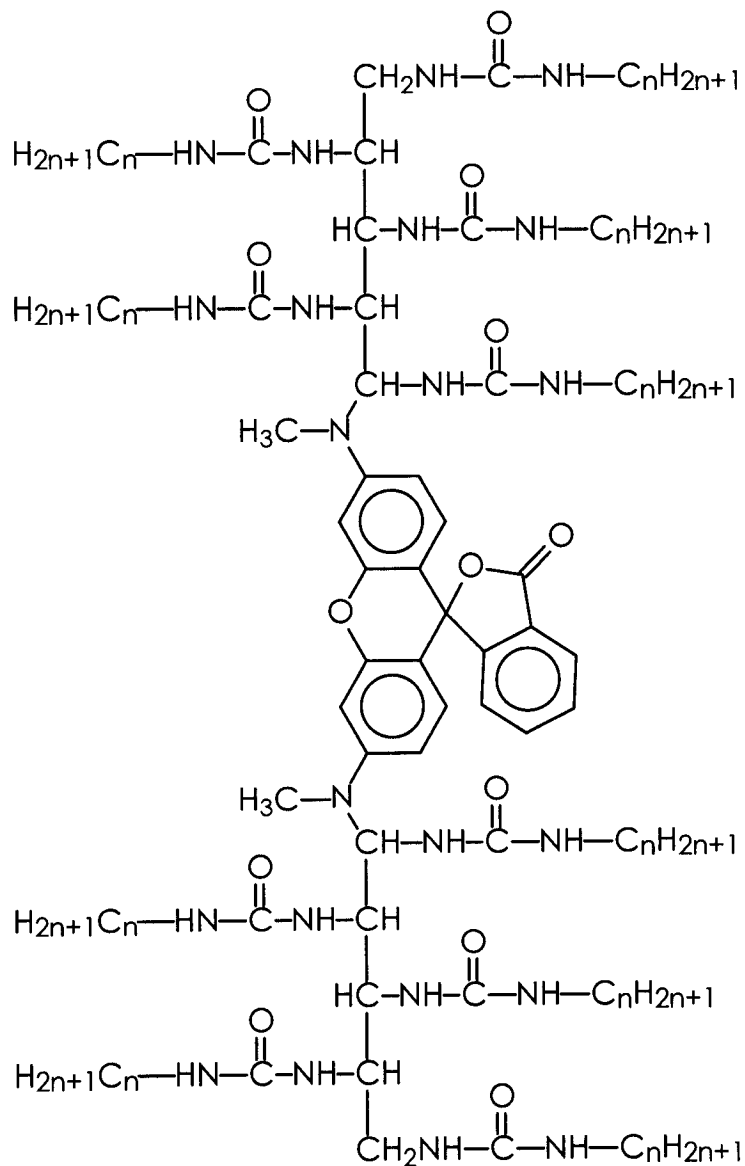
[0245] 和

[0246]

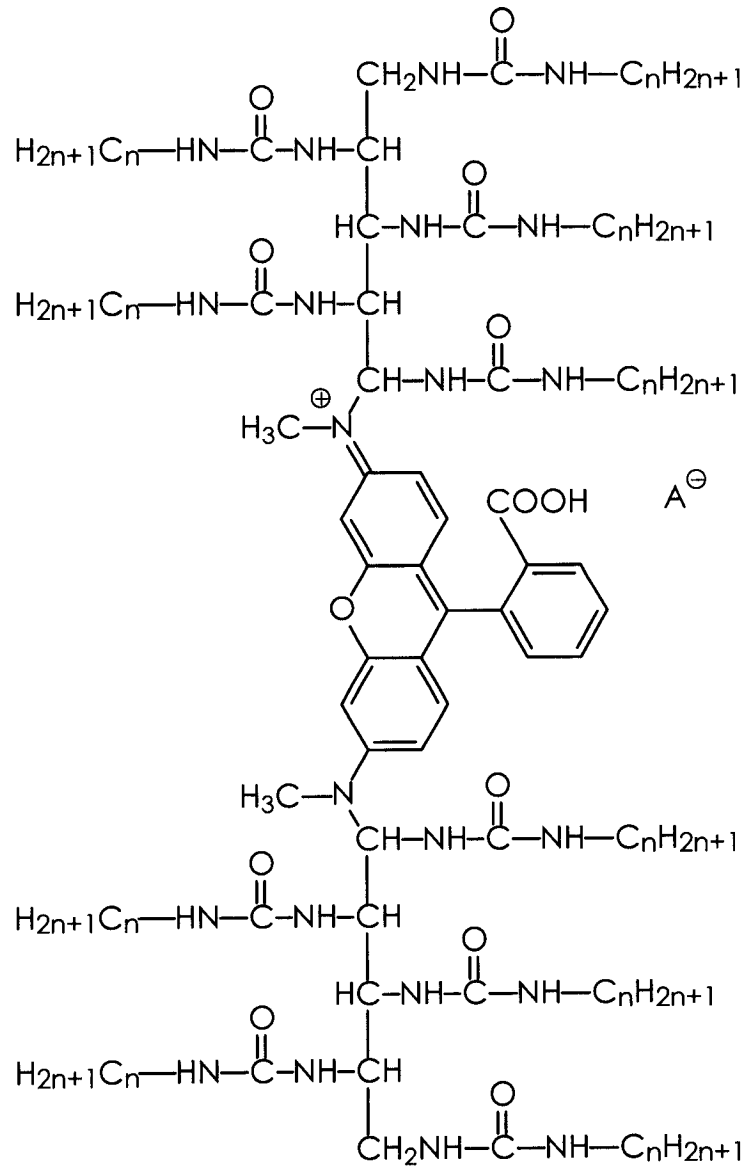


[0247] 其中 n 至少为约 12, (f) 那些以下结构式表示的化合物：

[0248]

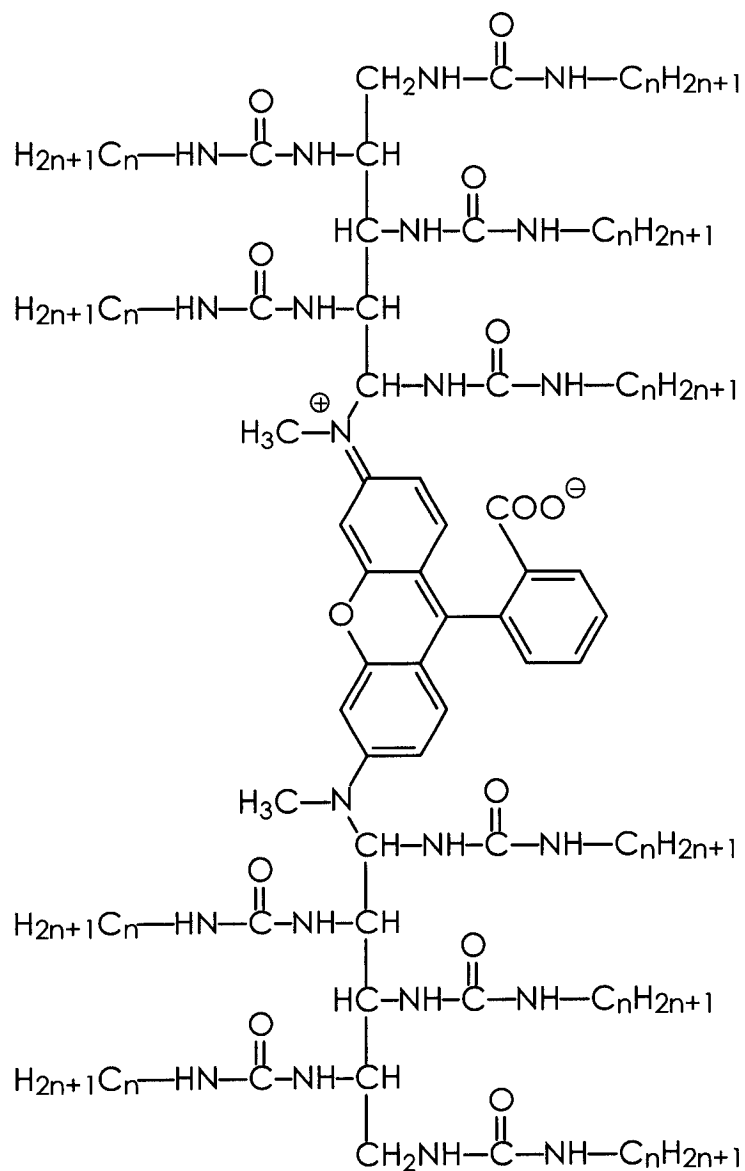


[0249]



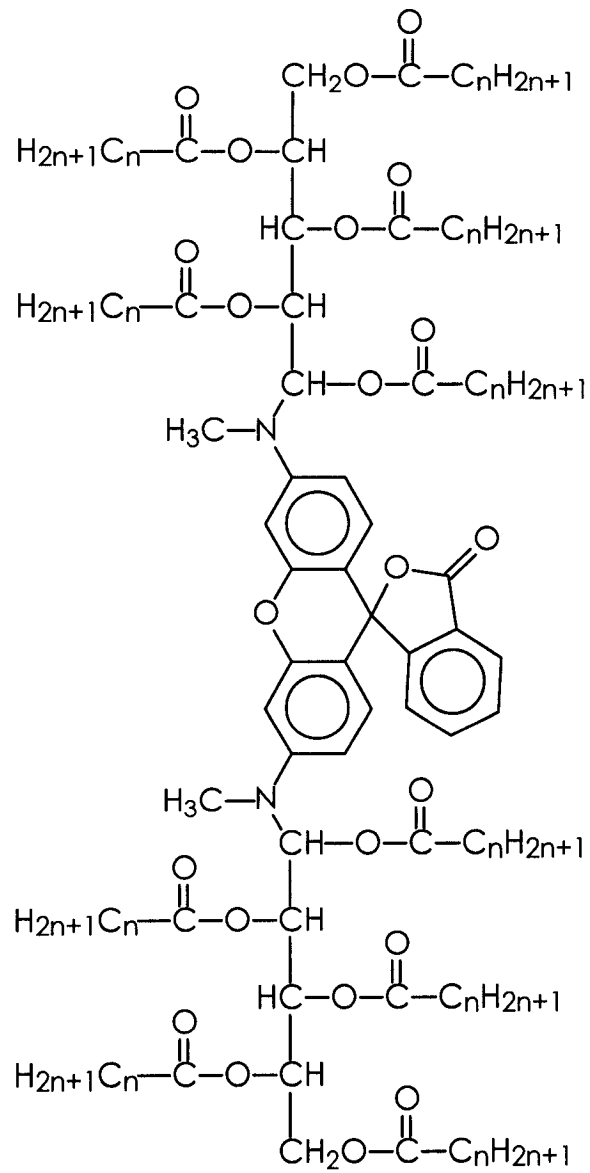
[0250] 和

[0251]

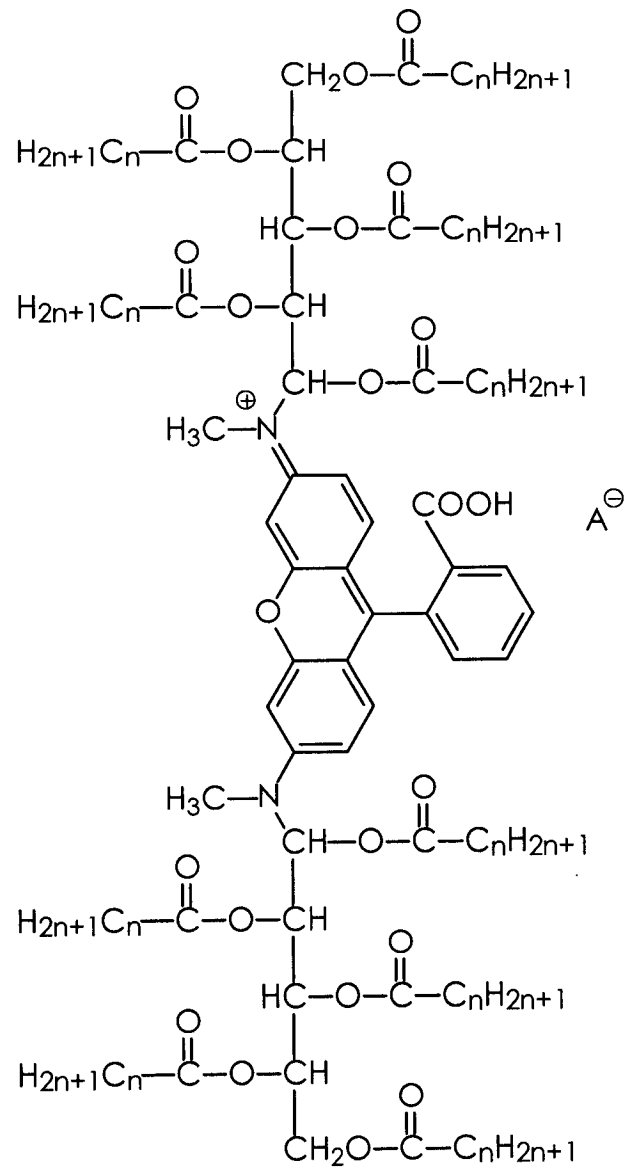


[0252] 其中 n 至少为约 12, (g) 那些以下结构式表示的化合物：

[0253]

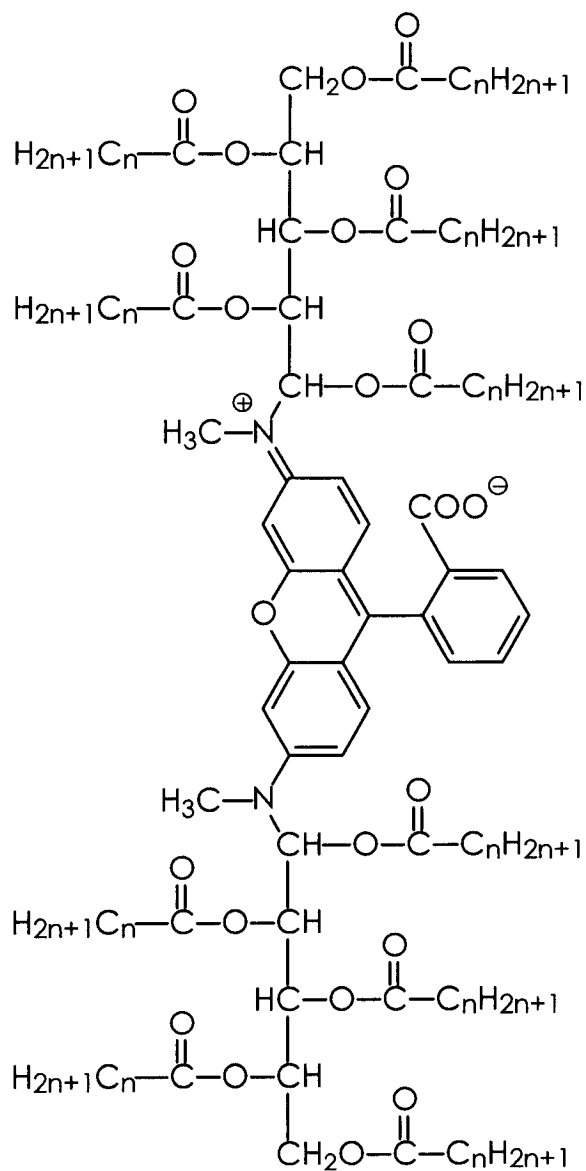


[0254]



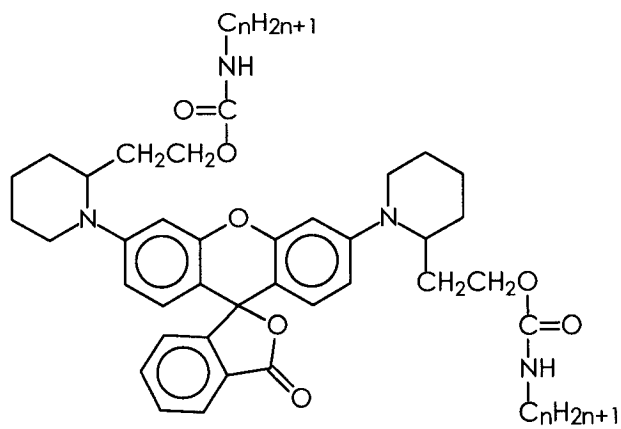
[0255] 和

[0256]

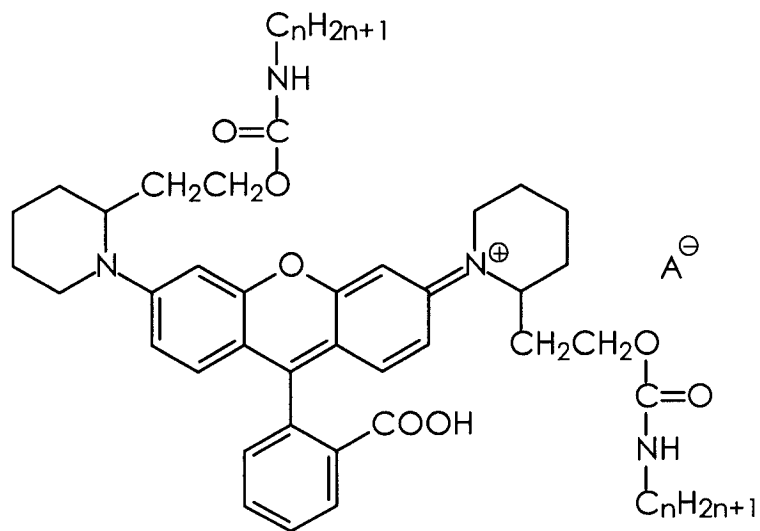


[0257] 其中 n 至少为约 12, (h) 那些以下结构式表示的化合物：

[0258]

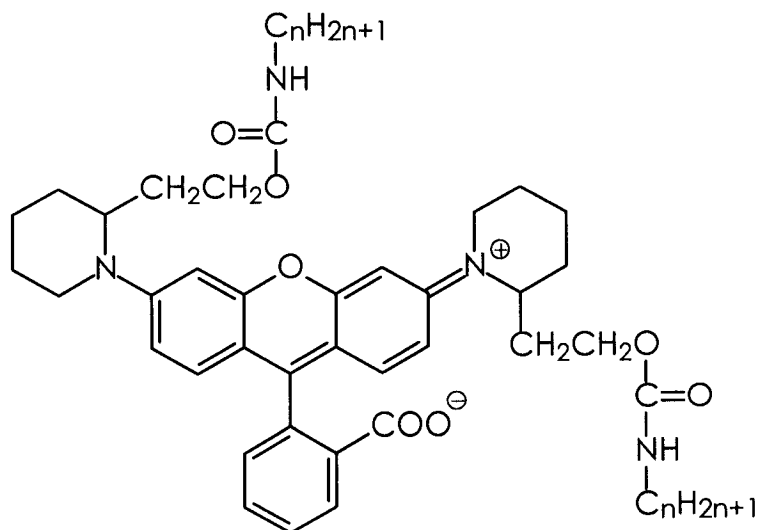


[0259]



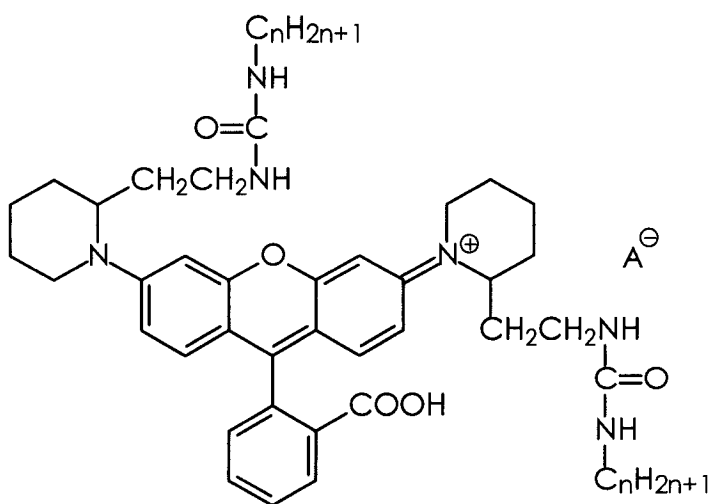
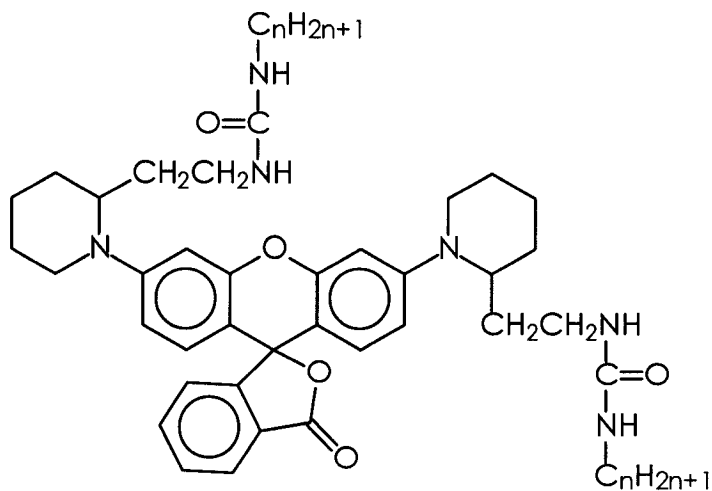
[0260] 和

[0261]



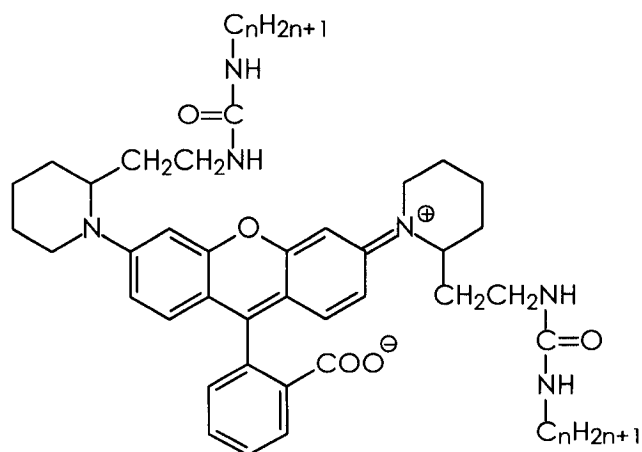
[0262] 其中 n 至少为约 12, (i) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0263]



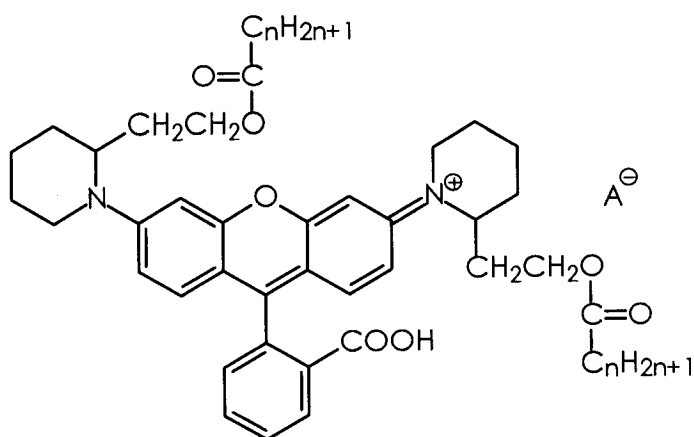
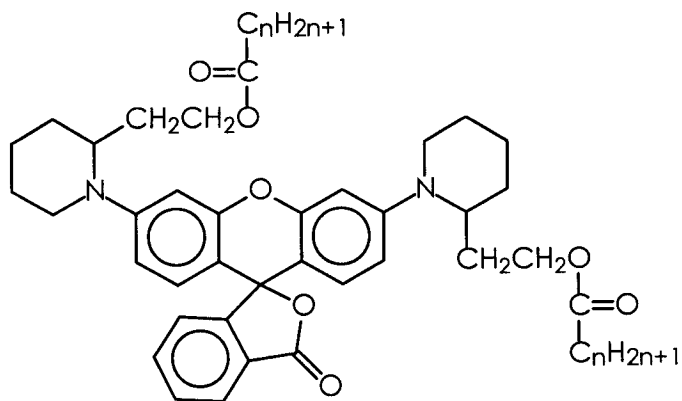
[0264] 和

[0265]



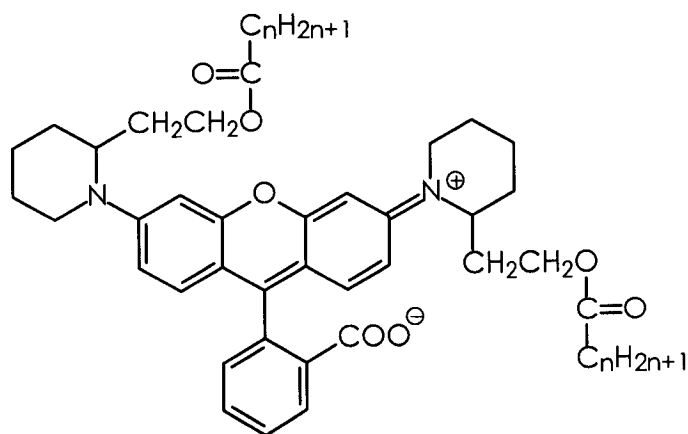
[0266] 其中 n 至少为约 12, (j) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0267]



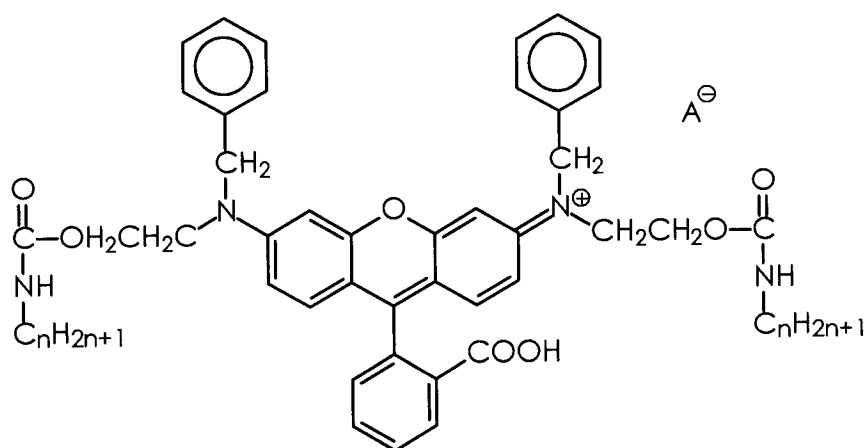
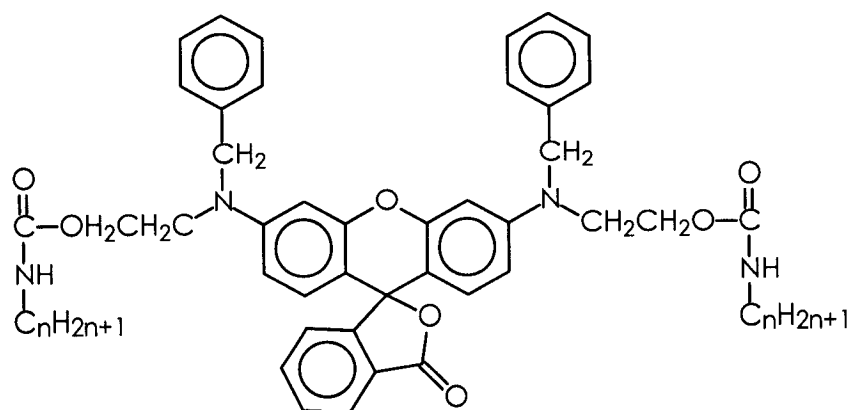
[0268] 和

[0269]



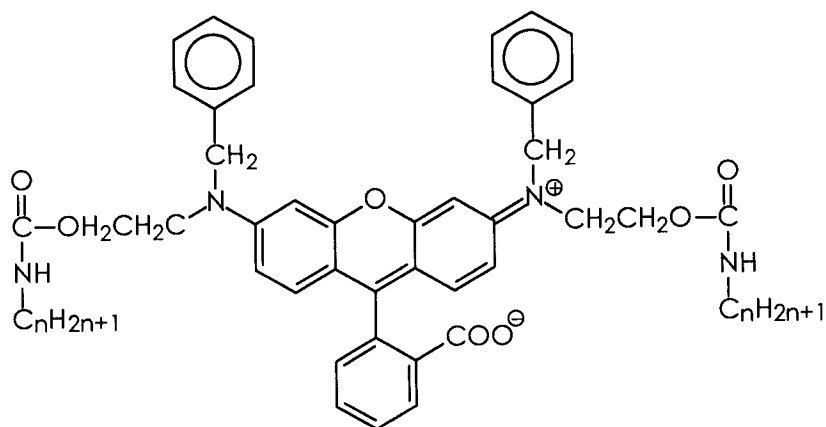
[0270] 其中 n 至少为约 12, (k) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0271]



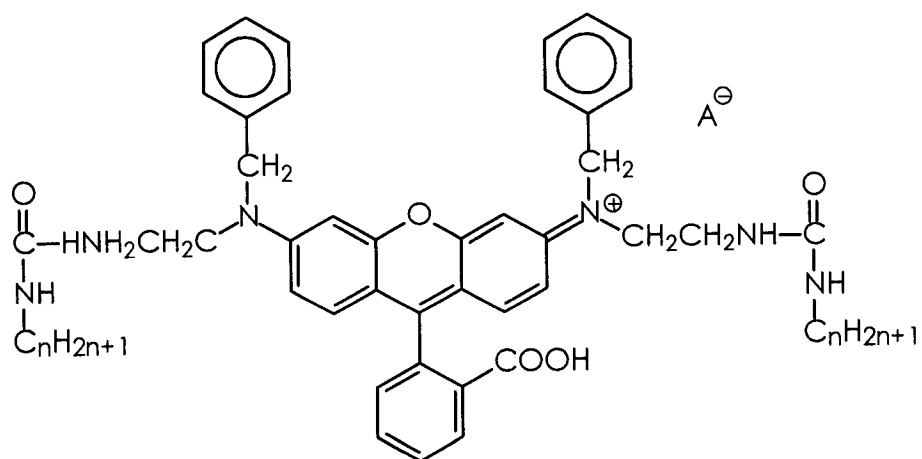
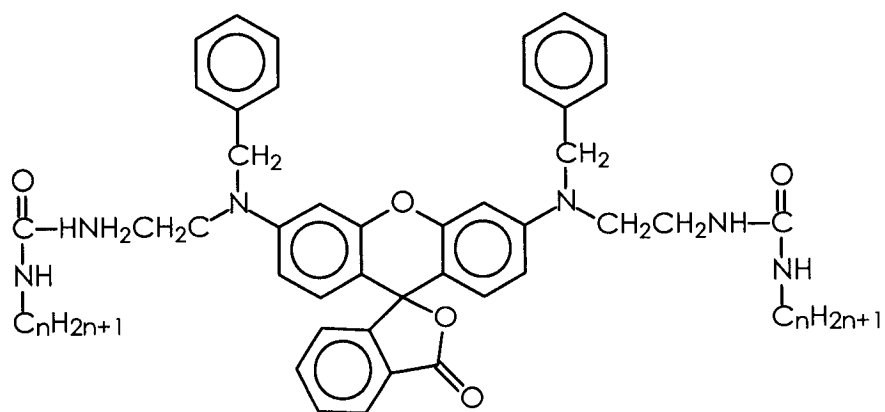
[0272] 和

[0273]



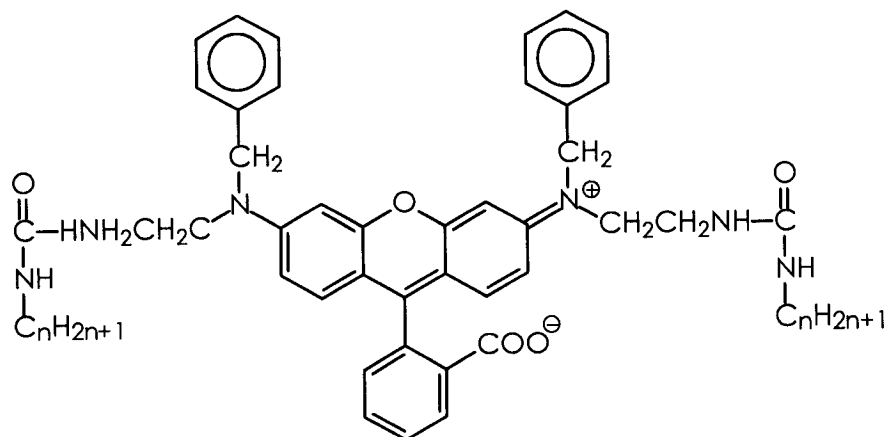
[0274] 其中 n 至少为约 12, (1) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0275]



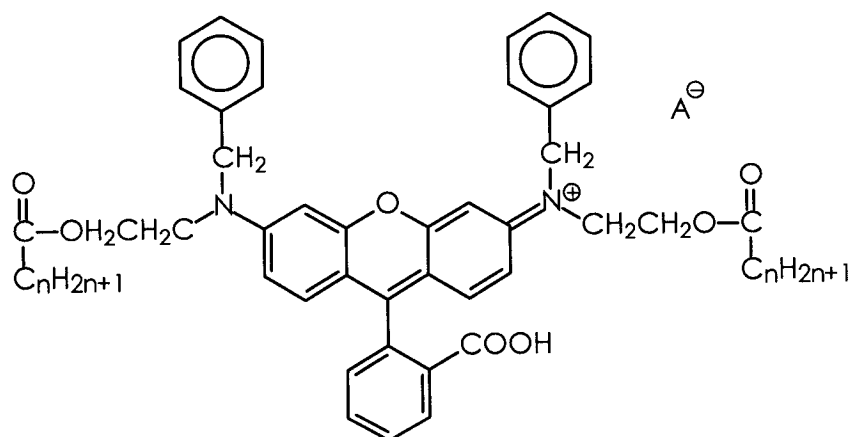
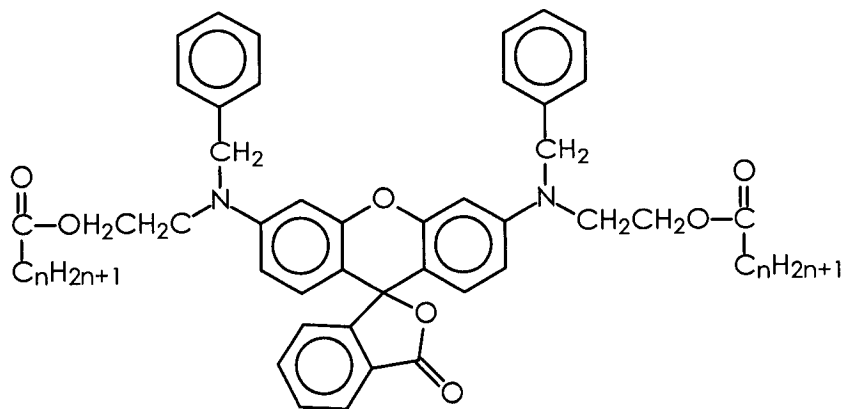
[0276] 和

[0277]



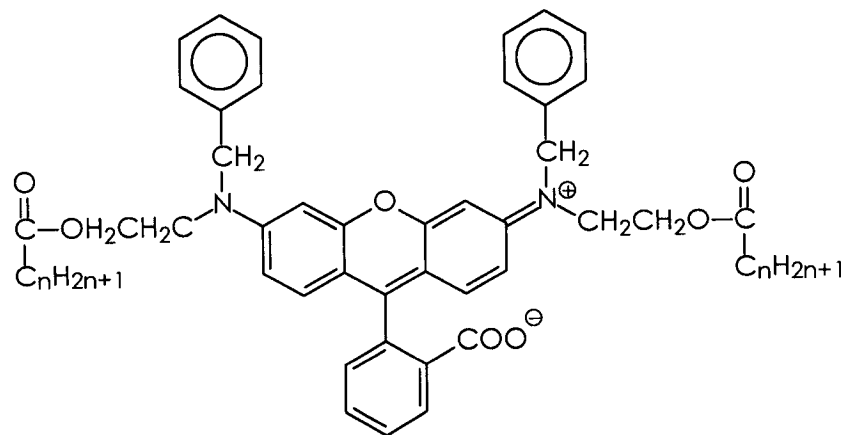
[0278] 其中 n 至少为约 12, (m) 那些以下结构式表示的化合物：

[0279]



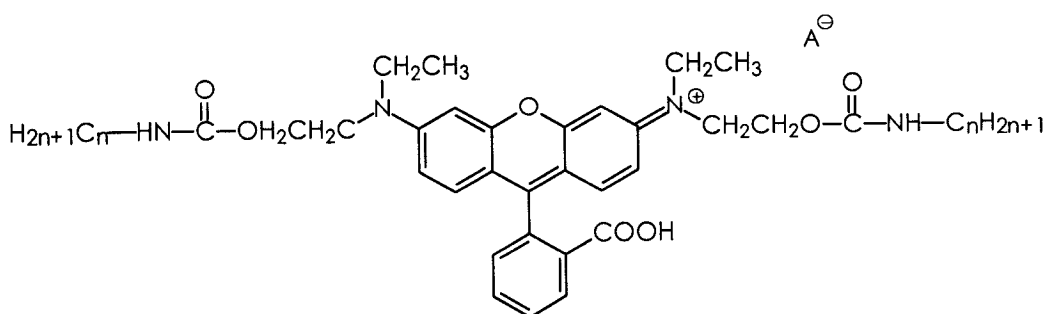
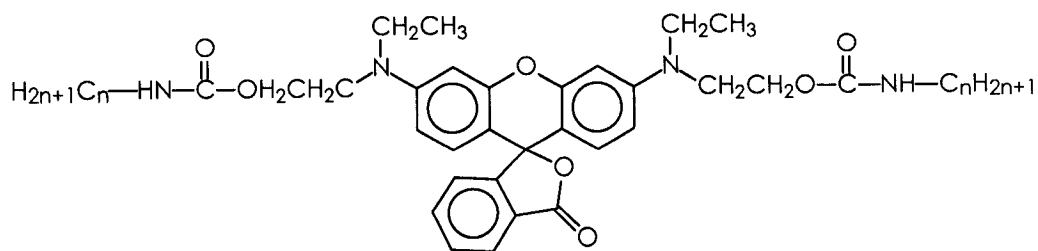
[0280] 和

[0281]



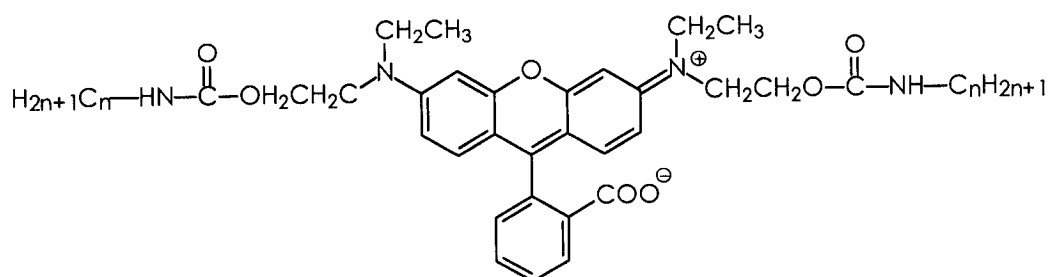
[0282] 其中 n 至少为约 12, (n) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0283]



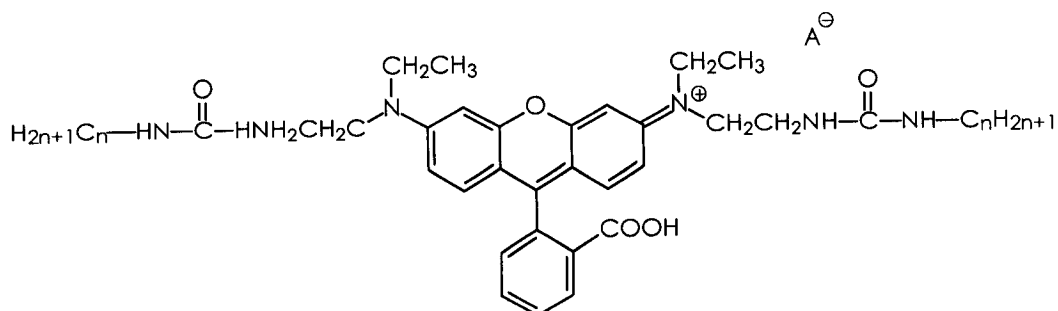
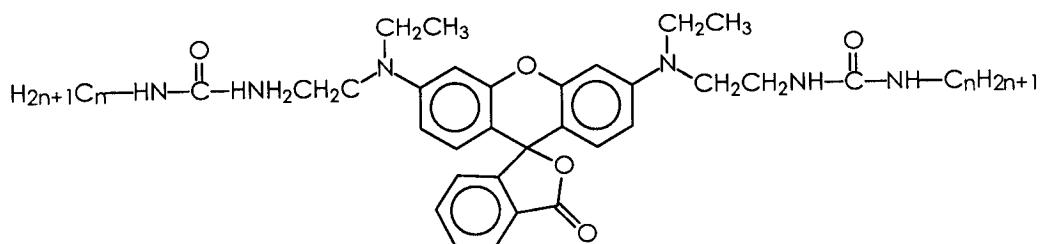
[0284] 和

[0285]



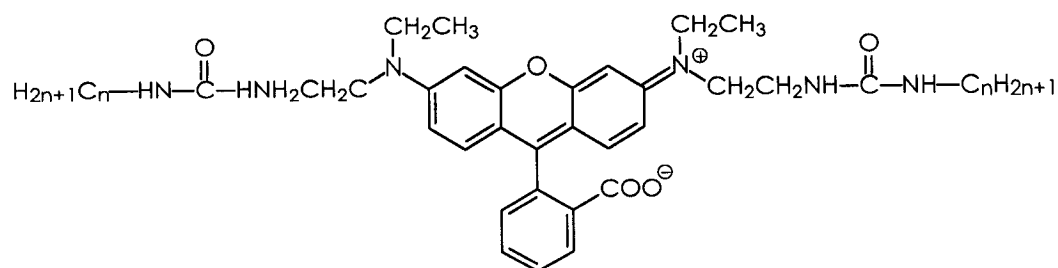
[0286] 其中 n 至少为约 12, (o) 那些以下结构式表示的化合物 :

[0287]



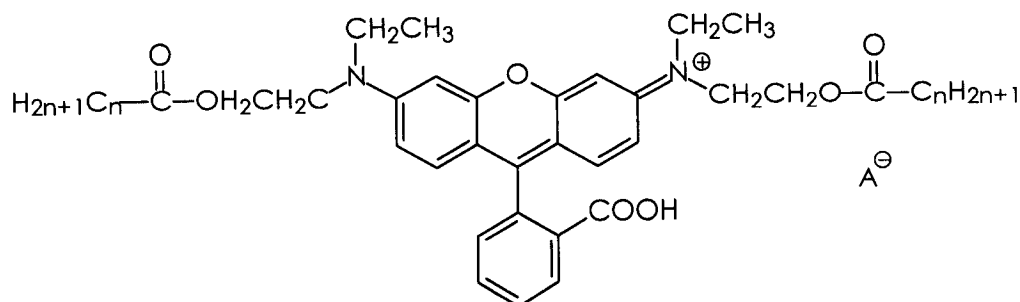
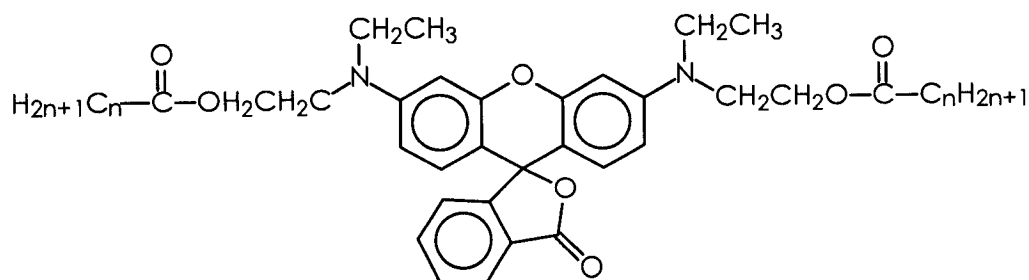
[0288] 和

[0289]



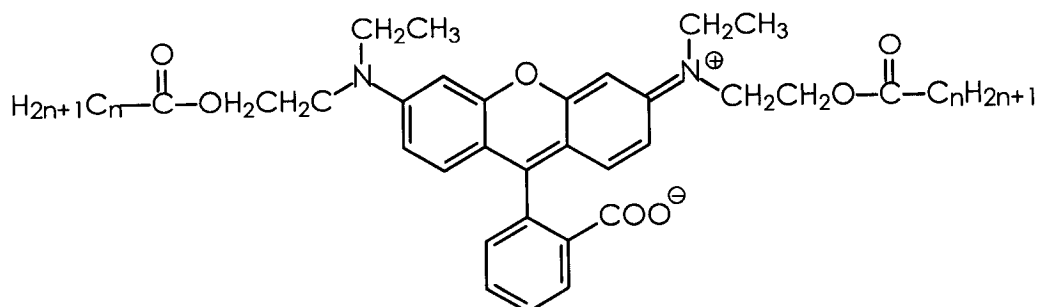
[0290] 其中 n 至少为约 12, (p) 那些以下结构式表示的化合物:

[0291]



[0292] 和

[0293]



[0294] 其中 n 至少为约 12 等等。

[0295] 然后可以任选在溶剂存在下, 通过将色原与合适的金属盐混合使色原形成金属化合物色料, 其中溶剂如丙酮、甲苯、甲基异丁基酮等。合适的金属的实例在上文中已经给出。合适的盐的实例包括那些由所需金属和所需有机阴离子形成的盐。

[0296] 色原和金属盐以任何所需或有效的相对量存在,通常色原至少为约 2 摩尔摩尔金属盐,并且当需要色原与金属或含金属部分的比率更高时,色原的相对量更高,但是相对量可以在这些范围之外。

[0297] 当任选的溶剂存在时,其以任何所需或有效量存在,在一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 /0.01 摩尔色原,在另一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 /0.04 摩尔色原,在又一个实施方案中,溶剂至少为约 1 升 /0.08 摩尔色原,以及在一个实施方案中,溶剂至多为约 1 升 /0.5 摩尔色原,在另一个实施方案中,溶剂至多为约 1 升 /0.1 摩尔色原,以及在又一个实施方案中,每溶剂至多为约 1 升 /0.09 摩尔色原,但是相对量可以在这些范围之外。

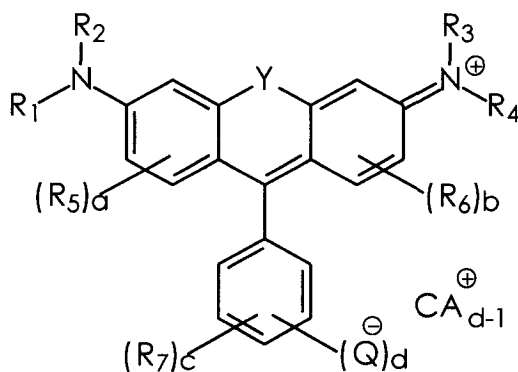
[0298] 色原与金属盐可以反应任何所需或有效的的时间,在一个实施方案中至少为约 0.5 小时,在另一个实施方案中至少为约 8 小时,在又一个实施方案中至少为约 12 小时,以及在一个实施方案中至多为约 96 小时,在另一个实施方案中至多为约 48 小时,以及在又一个实施方案中至多为约 24 小时,但是时间可以在这些范围之外。

[0299] 色原与金属盐可以在任何所需或有效温度下反应,在一个实施方案中至少为约 25°C,在另一个实施方案中至少为约 55°C,在又一个实施方案中至少为约 100°C,以及在一个实施方案中至多为约 190°C,在另一个实施方案中至多为约 150°C,以及在又一个实施方案中至多为约 110°C,但是温度可以在这些范围之外。当使用任选的溶剂时,通常可以使用更低的温度,而当反应纯净地进行时,温度应足够高以使色原熔融。

[0300] 然后通过任何所需或有效方法,例如通过蒸馏出溶剂、冷却反应混合物(当产物在高温可溶于溶剂并且在低温不溶于溶剂时)等将得到的产物分离。

[0301] 另一个实施方案涉及包括 (a) 色原与 (b) 金属盐的反应产物的化合物,其中色原具有以下结构式:

[0302]

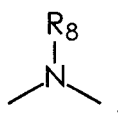
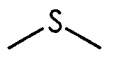
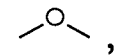


[0303] 其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基, (iii) 芳基, (iv) 芳基烷基或 (v) 烷基芳基, 其中 R₁ 与 R₂ 可以连接在一起形成环, 其中 R₃ 与 R₄ 可以连接在一起形成环, 以及其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 均可以连接到中心结构的苯环, a 和 b 各自彼此独立地是 0、1、2 或 3 的整数, c 是 0、1、2、3 或 4 的整数, R₅、R₆ 和 R₇ 均彼此独立地为 (i) 烷基, (ii) 芳基, (iii) 芳基烷基, (iv) 烷基芳基, (v) 卤素原子, (vi) 酯基, (vii) 酰胺基, (viii) 砜基, (ix) 胺基或铵基, (x) 腈基, (xi) 硝基, (xii) 羟基, (xiii) 氰基, (xiv) 吡啶基或吡啶鎓基, (xv) 醚基, (xvi) 醛基, (xvii) 酮基, (xviii) 羰基, (xix) 硫代羰基, (xx) 硫酸根基, (xxi) 硫化物基, (xxii) 亚砷基, (xxiii) 膦或磷翁基, (xxiv) 磷酸根基, (xxv) 巯基,

(xxvi) 亚硝基, (xxvii) 酰基, (xxviii) 酸酐基, (xxix) 叠氮基, (xxx) 偶氮基, (xxxi) 氰酸根基, (xxxii) 异氰酸根基, (xxxiii) 氰硫基, (xxxiv) 异硫氰酸根合, (xxxv) 氨基甲酸酯基, 或 (xxxvi) 脲基, 其中 R_5 、 R_6 和 R_7 均可以连接到中心结构的苯环,

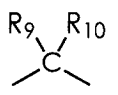
[0304]  是

[0305]



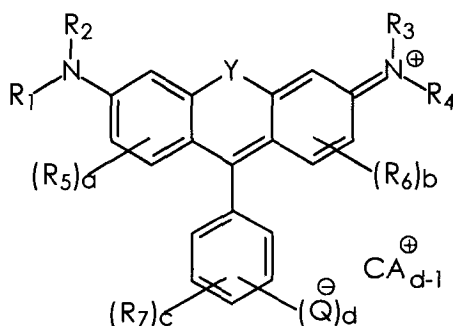
[0306] 或

[0307]



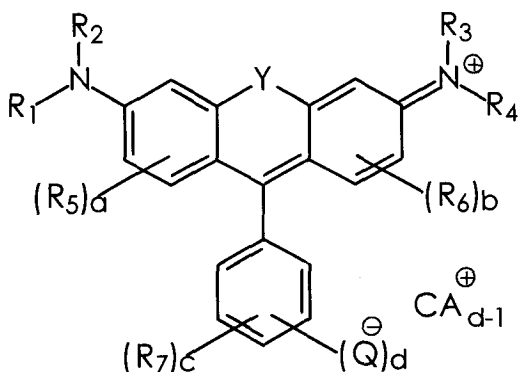
[0308] R_8 、 R_9 和 R_{10} 均彼此独立地为 (i) 氢原子, (ii) 烷基, (iii) 芳基, (iv) 芳基烷基, 或 (v) 烷基芳基, 条件是 $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ 中碳原子数至少为约 16, Q^- 为 COO^- 基或 SO_3^- 基, d 是 1、2、3、4 或 5 的整数, A 是有机阴离子, 并且 CA 是与除一个以外的所有 Q^- 基团缔合的氢原子或阳离子; 金属盐中的金属部分是 (1) 具有 $+y$ 正电荷的金属离子, 其中 y 是至少为 2 的整数, 所述金属离子能够与至少两个以下部分形成化合物:

[0309]



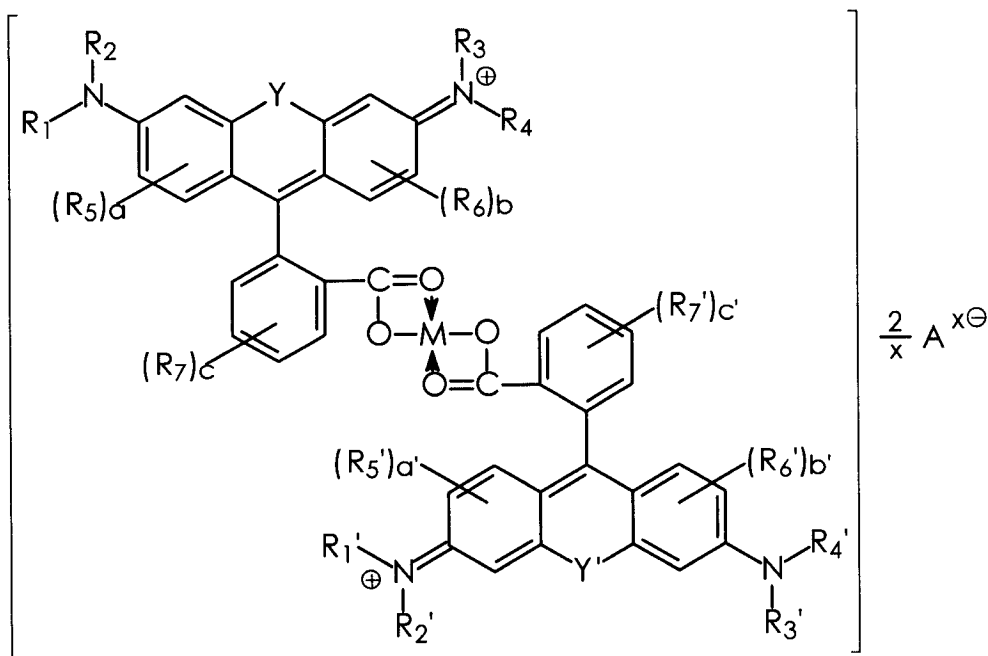
[0310] 或 (2) 能够与至少两个以下部分形成化合物的含金属部分:

[0311]



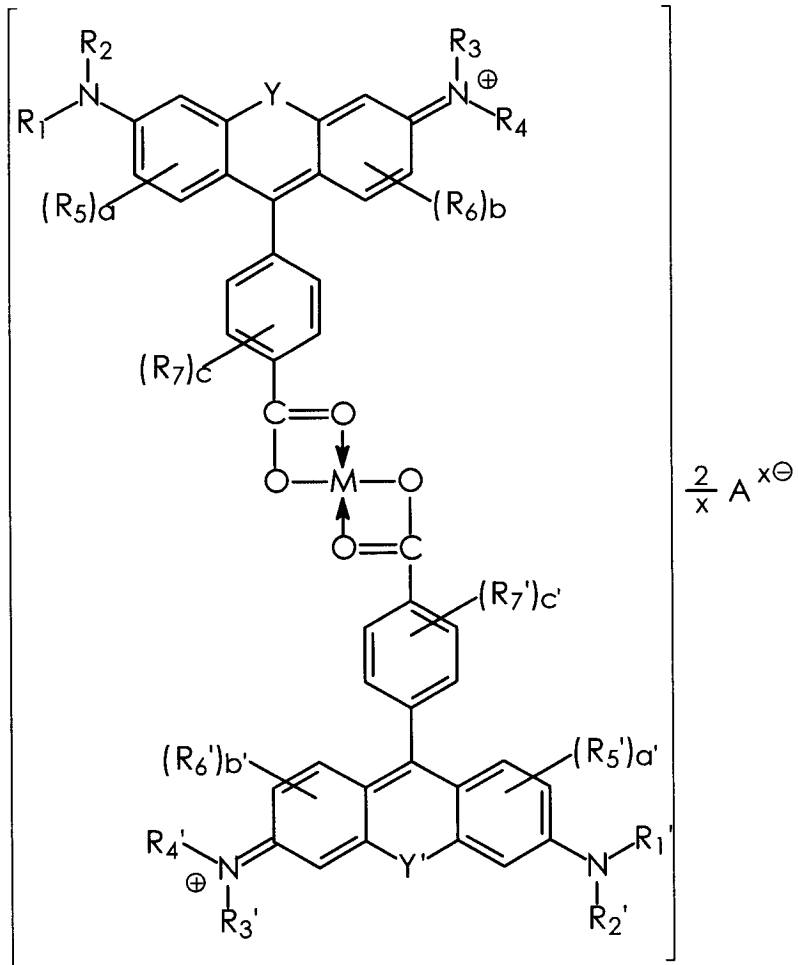
[0312] 不限于任何特定理论,据信在至少一些实施方案中和对于至少一些金属阳离子或含金属的部分来说,可以形成配位化合物。例如,当 Q 是羧酸根阴离子, d 是 1, 以及金属能够与四个配位体配位时,如本发明公开的金属色料化合物可以具有以下结构式:

[0313]



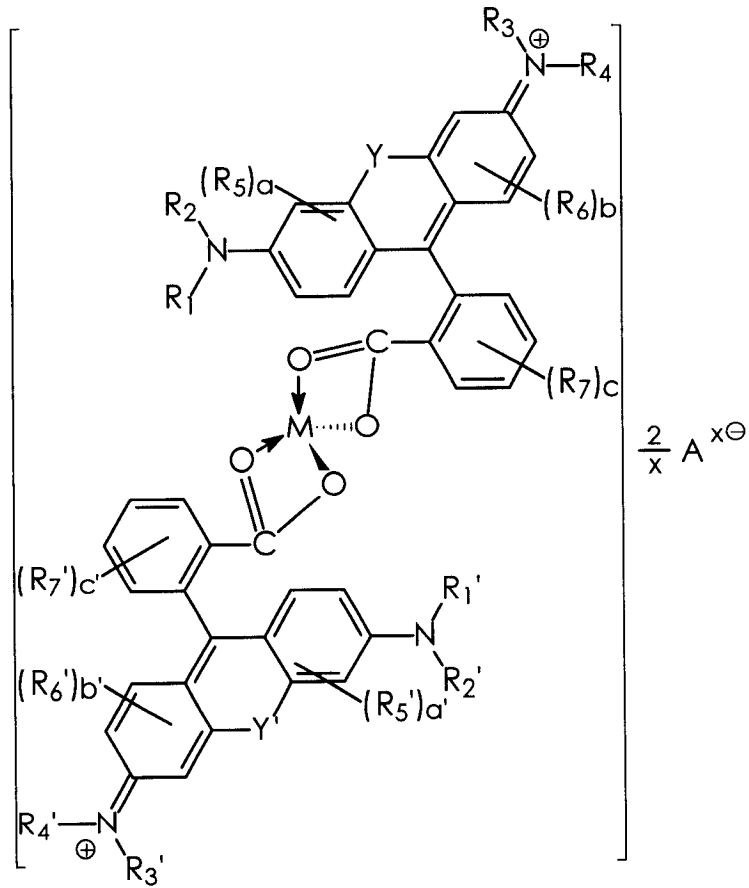
[0314] 其中箭头形键表示羰基上的孤对电子与金属之前的配位键。例如,当 M 是产生正方形平面配位化合物的金属时,金属色料化合物可以具有以下结构:

[0315]



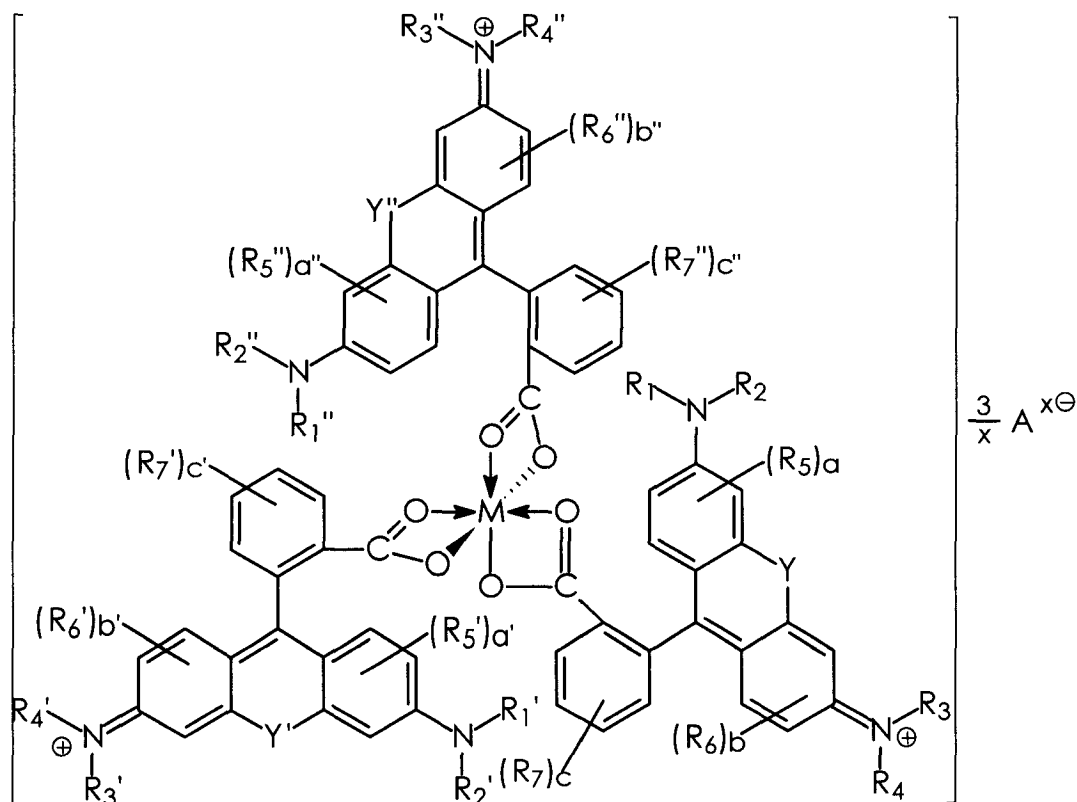
[0316] 当 M 是产生四面体配位化合物的金属时, 金属色料化合物可以具有以下结构:

[0317]



[0318] 当 Q^- 是羧酸根阴离子, d 是 1, 以及金属能够与六个配位体配位, 产生八面体配位化合物时, 金属色料化合物可以具有以下结构:

[0319]



[0320] 据信磺酸根阴离子可以形成类似于那些由羧酸根阴离子形成的络合物。

[0321] 实施例 IA

[0322] 二氯荧光黄的合成

[0323] 将荧光黄 (100 克, 0.331 摩尔; 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee WI) 与 PCl_5 (128.5 克, 0.62 摩尔; 购自 Aldrich Chemical Co.) 在 650 毫升氯苯中的混合物在装有回流冷凝器的 1 升圆底烧瓶中加热到 140°C 。加热 6 小时后, 用蒸馏装置替换回流冷凝器, 并将反应过程中形成的 POCl_3 同氯苯一起蒸馏出。除去所有 POCl_3 和氯苯之后, 添加 300 克 N-甲基吡咯烷酮, 并伴随搅拌将得到的混合物加热到 100°C , 直到所有粗二氯荧光黄都溶解。然后将溶液倒入装 1 升去离子水的 4 升烧杯中。沉淀析出棕黄色固体并用过滤器收集, 在真空烘箱中干燥。最终的棕黄色固体与市售二氯荧光黄的 IR、NMR 和 TLC 均一致。

[0324] 其它合成方法也可以使用。例如, 可以采用使用 DMF 溶剂的单釜法, 其同样沉淀出为白色固体的二氯荧光黄, 其中 POCl_3 中间体不被蒸馏出, 而是通过与甲醇反应除去。还可以采用使用甲苯磺酰氯的方法, 所述甲苯磺酰氯是一种反应活性和腐蚀性比 PCl_5 小的氯化剂。

[0325] 实施例 IB

[0326] 四硬脂酰色料的合成

[0327] 将二氯荧光黄 (105 克, 0.284 摩尔, 如上所述制备)、氧化钙 (24 克, 0.62 摩尔; 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)、 ZnCl_2 (116 克, 0.85 摩尔; 购自 Aldrich

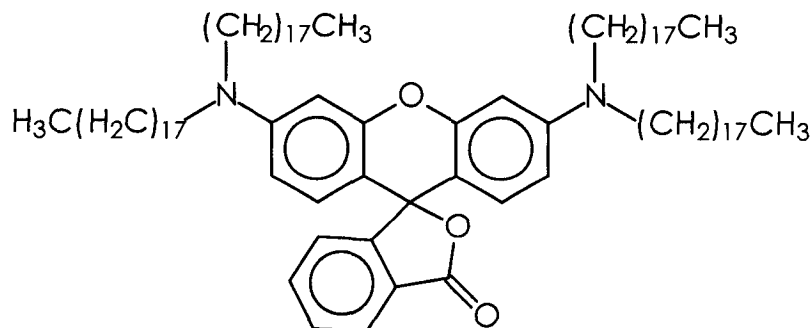
Chemical Co.) 和二硬脂胺 (288 克, 0.585 摩尔; ARMEEN 2HT, 购自 Akzo-Nobel, McCook, IL) 在 650 毫升环丁砜 (购自 Chevron Phillips Chemical Co., LP, The Woodlands, TX) 中的混合物在 1 升圆底烧瓶中搅拌, 并加热到 190°C。加热 10 小时后, 将深品红色混合物冷却到 120°C, 倒入 2.5 升甲基异丁基酮 (MIBK) 中并搅拌直到完全溶解。

[0328] 实施例 IC

[0329] 四硬脂酰色料的提纯

[0330] 然后将 MIBK 中的粗四硬脂酰色料溶液转入 4 升分液漏斗中。随后进行三次 EDTA 水溶液洗涤 (对于每次洗涤, 均使用 1,000 毫升水中有 50 克 EDTA 的四钠盐) 以除去所有粗反应产物中的锌和钙盐。溶于 MIBK 的产物留在顶层, 而排出残留在底层的水 / EDTA 螯合金属废物。然后用去离子水进行两次洗涤 (每次 1 升)。此时, MIBK 溶液不再是品红色, 而是一种隐约的微橙红色的颜色。此时明亮的品红色的消失表明色料为闭环或游离碱的形式, 据信其具有以下结构式:

[0331]



[0332] 实施例 ID

[0333] 四硬脂酰色料的分离

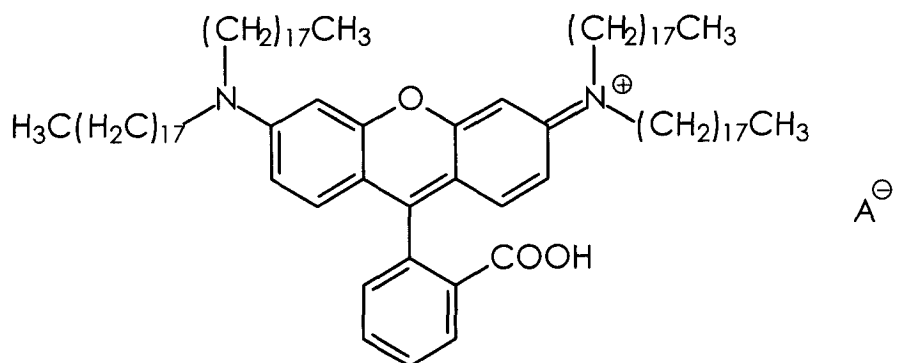
[0334] 然后将 MIBK 中的闭环的提纯四硬脂酰色料移入具有蒸馏装置的 2 升圆底烧瓶中。将 MIBK 和残余水蒸馏出, 以及将当加热时是轻微粘稠的蜡的产物移入罐中并使其硬化。该蜡为深红色, 当冷却到室温时为略微硬质的蜡。

[0335] 实施例 IE

[0336] 四硬脂酰色料的质子化

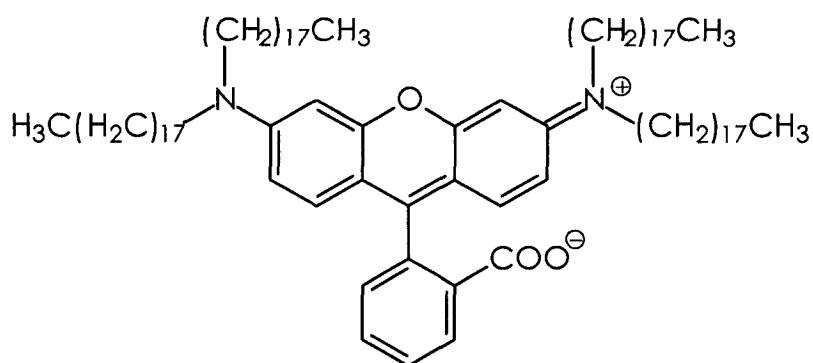
[0337] 然后将 250 克实施例 ID 中制备的提纯的固体闭环四硬脂酰色料移入 1 升烧杯中, 并添加 500 毫升 MIBK, 伴随搅拌使固体溶解。向该溶液中加入化学计量的十二烷基苯磺酸并搅拌 1 小时。随着酸的加入观察到深品红色。然后将溶液移入蒸馏装置并除去 MIBK。然后将熔融的开环蜡状色料移入铝罐并冷却到室温。该色料的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0338]



[0339] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色料的两性离子形式据信具有以下结构式：

[0340]



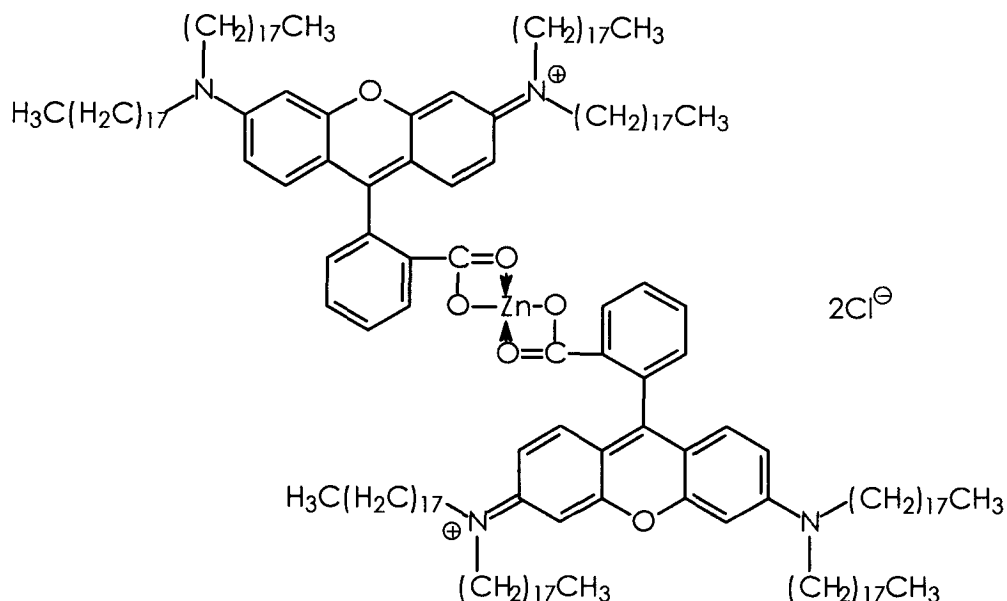
[0341] 用下列酸替代十二烷基苯磺酸重复该方法若干次：对甲苯磺酸；氢氯酸；三氟乙酸；甲磺酸；三氟甲磺酸以及氢溴酸。在所有情况下均观察到类似结果。

[0342] 实施例 1F

[0343] 分离的四硬脂酰锌色料的制备

[0344] 向具有 TEFLON[®] 涂层磁铁和硅油浴的 1 升 3 颈圆底烧瓶中添加 229 克提纯的闭环四硬脂酰色原以及 200 克 MIBK。将混合物加热至回流。其后，以每 2 摩尔四硬脂酰色原 1 摩尔氯化锌的化学计量添加约 12.2 克 $ZnCl_2$ (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)。搅拌溶液约 18 小时。其后，蒸馏出 MIBK。将当受热时是轻微粘稠的蜡的产物移入罐中并使其硬化。在室温下，产物是一种深品红色 / 红色略微硬质的蜡，据信是一种具有以下结构式的配位化合物：

[0345]

[0346] 实施例 IG[0347] 四硬脂酰色原的合成

[0348] 将二氯荧光黄 (105 克, 0.284 摩尔, 如实施例 IA 所述制备)、氧化钙 (24 克, 0.62 摩尔; 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)、 $ZnCl_2$ (116 克, 0.85 摩尔; 购自 Aldrich Chemical Co.) 和二硬脂胺 (288 克, 0.585 摩尔; ARMEEN 2HT, 购自 Akzo-Nobel, McCook, IL) 在 650 毫升环丁酮 (购自 Chevron Phillips Chemical Co., LP, The Woodlands, TX) 中的混合物在 1 升圆底烧瓶中搅拌, 并加热到 $190^\circ C$ 。加热 10 小时后, 将深品红色混合物冷却到 $150^\circ C$ 并倒在一个平盘上进一步冷却和固化。

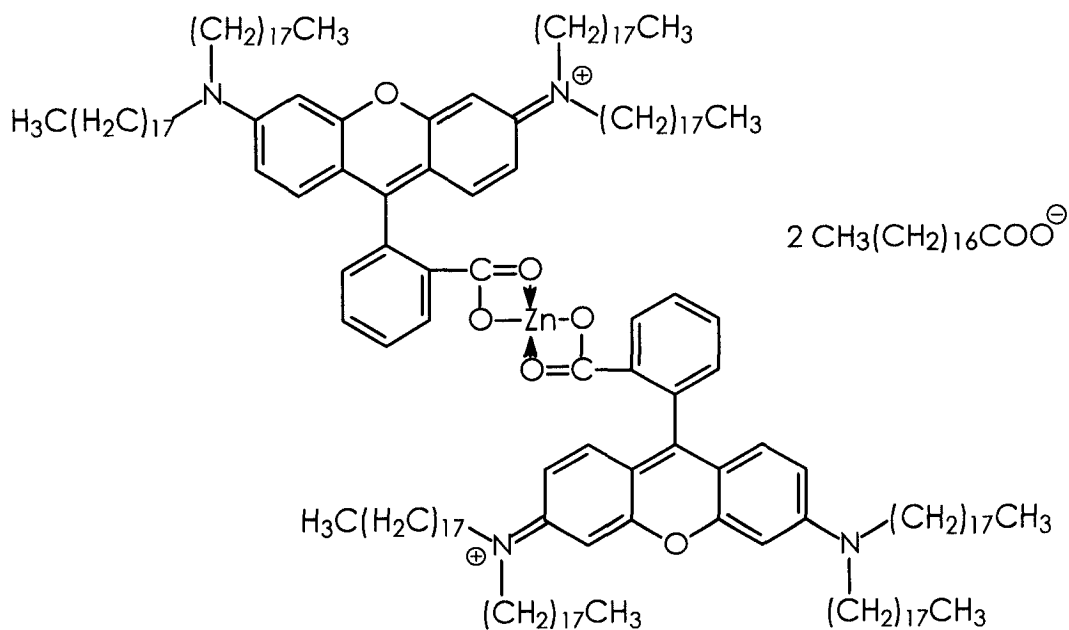
[0349] 实施例 IH[0350] 四硬脂酰色原的提纯

[0351] 然后将实施例 IG 中产生的粗混合物加入 5 升冰醋酸中。搅拌混合物并加热在回流 ($120^\circ C$)。回流 1 小时后, 将混合物冷却到 $80^\circ C$ 。然后伴随搅拌将混合物慢慢倒入 9 升去离子水中。在加入过程中添加冰以使水温保持在 $28^\circ C$ 以下。完全加入时, 搅拌混合物 30 分钟。其后, 用大瓷漏斗和 4 升侧臂真空瓶过滤反应混合物。将过滤的固体加入 12 升去离子水中, 搅拌 30 分钟并过滤。再一次重复该水洗程序。然后将过滤的固体加入 12 升甲醇中, 搅拌 30 分钟并过滤。将回收的品红色粉末置于托盘中风干。

[0352] 实施例 IJ[0353] 四硬脂酰锌颜料的制备

[0354] 向在硅油浴中的具有 TEFLON[®] 涂层磁性搅拌棒的 2 升 3 颈圆底烧瓶中添加 229 克如实施例 ID 所述制备的提纯的闭环四硬脂酰色原以及 600 克 MIBK。将混合物加热至回流。其后, 以每摩尔四硬脂酰色原 2 摩尔硬脂酸锌的化学计量添加约 372 克硬脂酸锌 (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)。搅拌溶液约 18 小时。其后, 蒸馏出 MIBK。将产物移入罐中并使其硬化。据信该产物是一种深品红色 / 红色略微硬质的蜡, 据信是一种具有以下结构式的配位化合物:

[0355]



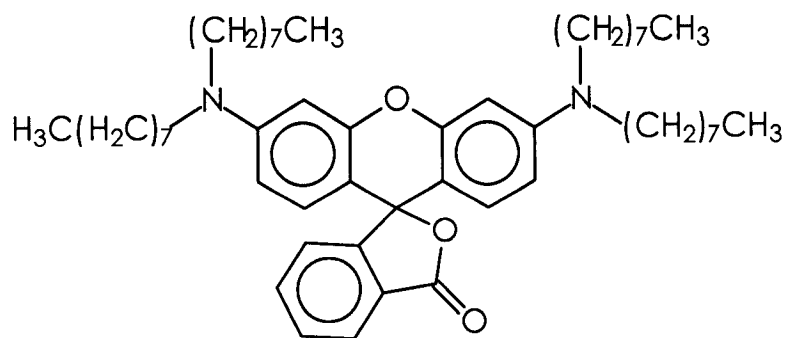
[0356] 实施例 IIB

[0357] 重复实施例 IB 的方法,除了用二辛基胺 ($\text{NH}((\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_2$, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 代替二硬脂胺。该二辛基胺以每摩尔二氯荧光黄 1.95 摩尔二辛基胺的量存在。

[0358] 实施例 IIC

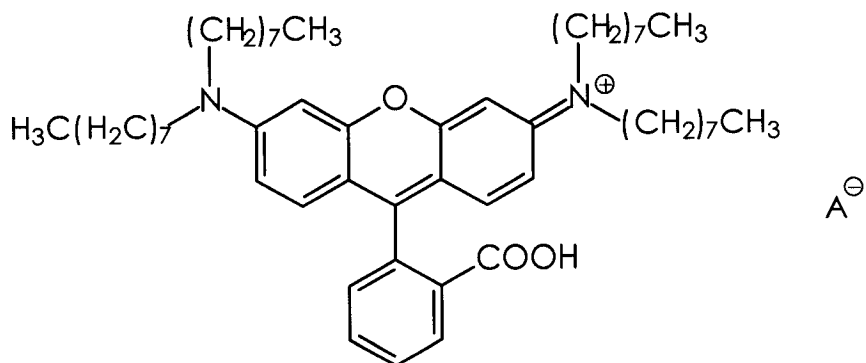
[0359] 使用实施例 IIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法。据信提纯产物具有以下结构式:

[0360]



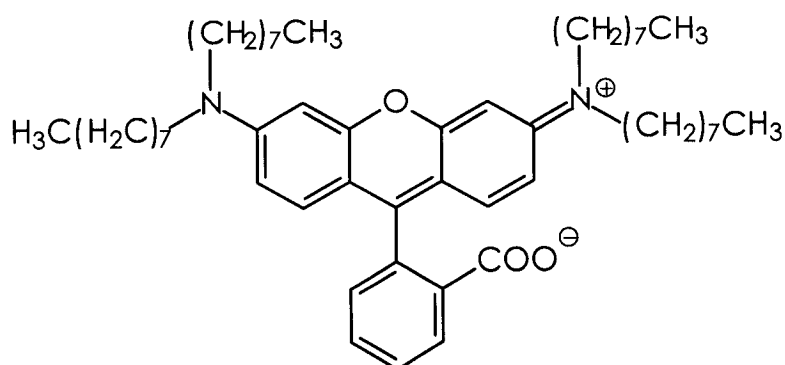
[0361] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式

[0362]



[0363] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

[0364]



[0365] 实施例 IID

[0366] 使用实施例 IIC 中得到的产物重复进行实施例 ID 的方法。

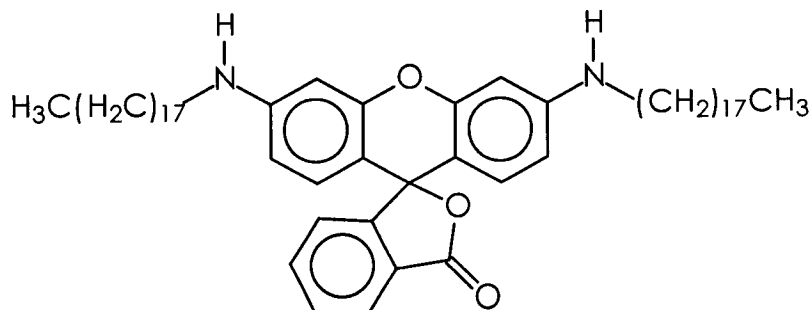
[0367] 实施例 IIIB

[0368] 重复实施例 IB 的方法，除了使用每摩尔二氯荧光黄 2.05 摩尔的硬脂胺进行反应。

[0369] 实施例 IIIC

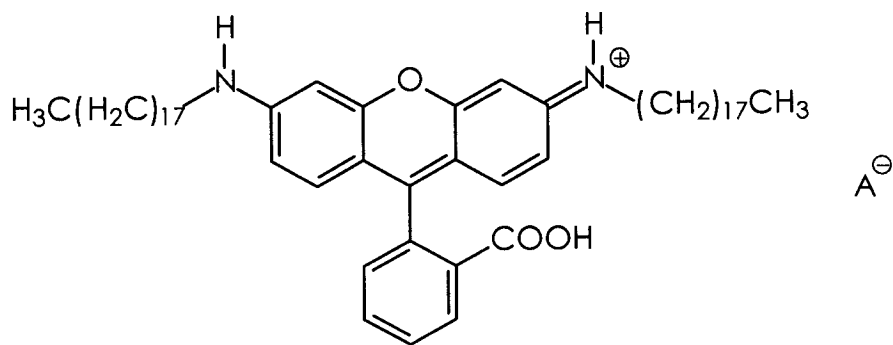
[0370] 使用实施例 IIIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法。据信提纯产物具有以下结构式：

[0371]



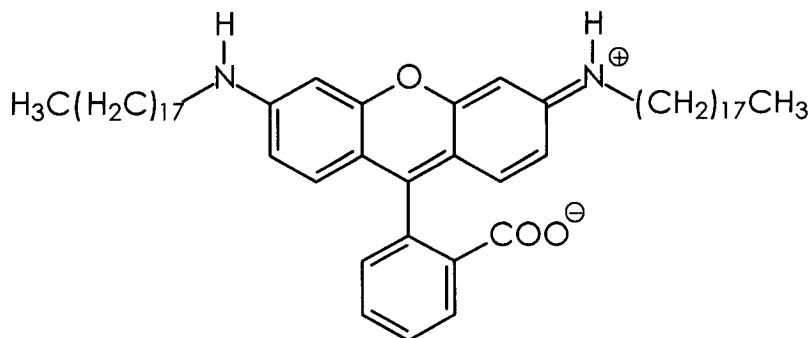
[0372] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式

[0373]



[0374] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

[0375]



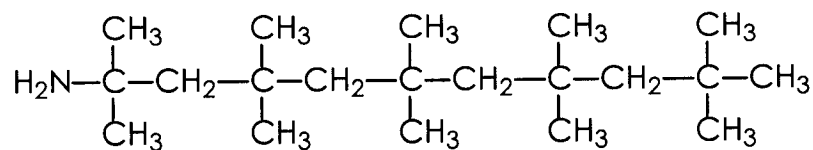
[0376] 实施例 IIID

[0377] 使用实施例 IIIC 中得到的产物重复进行实施例 ID 的方法。

[0378] 实施例 IVB

[0379] 重复实施例 IB 的方法，除了使用具有以下结构式的 PRIMENEJM-T (购自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA) 代替二硬脂胺：

[0380]

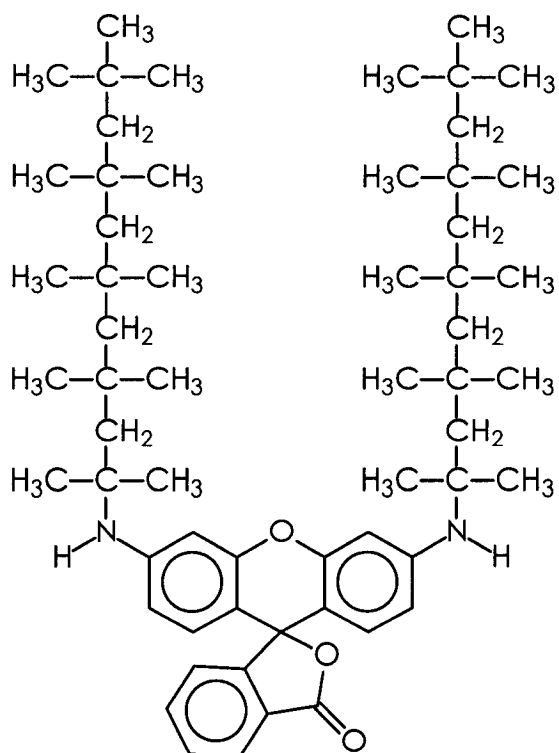


[0381] 该 PRIMENE JM-T 以每摩尔二氯荧光黄 2 摩尔 PRIMENE JM-T 的量存在。

[0382] 实施例 IVC

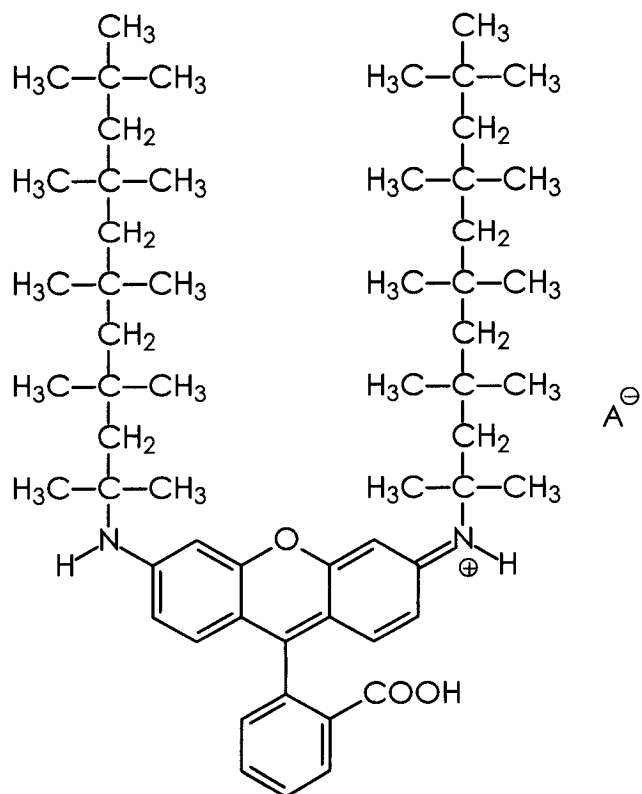
[0383] 使用实施例 IVB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法。据信提纯产物具有以下结构式：

[0384]



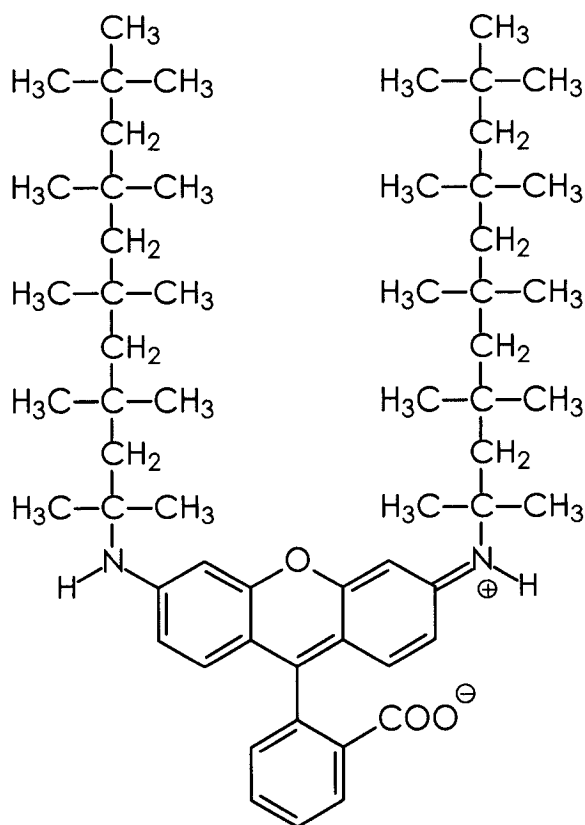
[0385] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式：

[0386]



[0387] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

[0388]



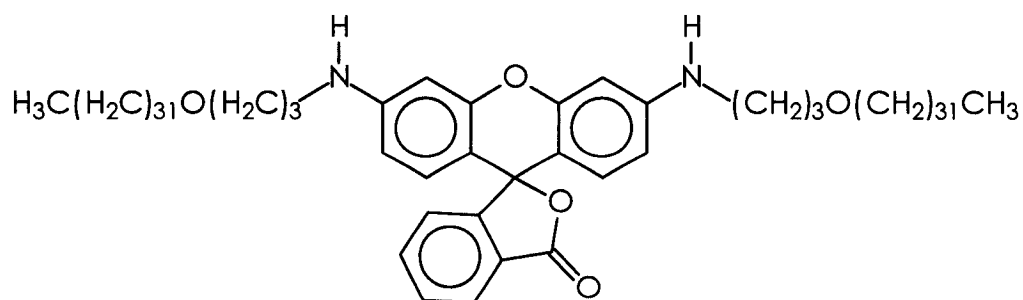
[0389] 实施例 IVD

[0390] 使用实施例 IVC 中得到的产物重复进行实施例 ID 的方法。

[0391] 实施例 VB

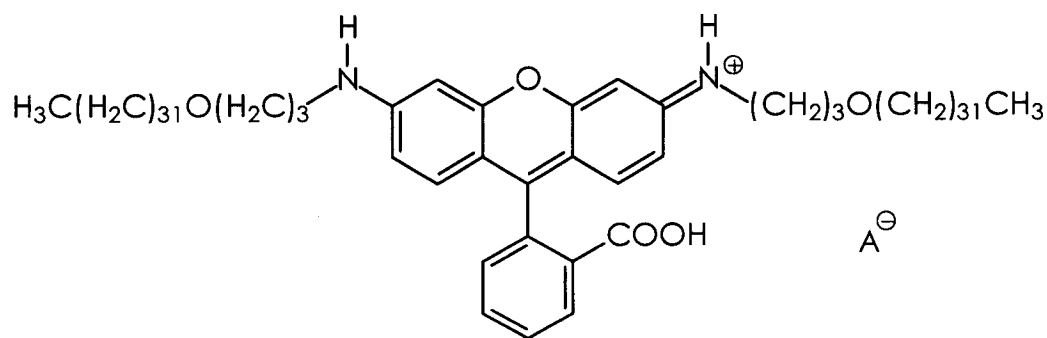
[0392] 重复实施例 IB 的方法,除了使用 UNILIN 425-PA(购自 TomahProducts, Milton, WI, 结构式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 代替二硬脂胺。该 UNILIN 425-PA 以每摩尔二氯荧光黄 2 摩尔 UNILIN425-PA 的量存在。据信提纯产物具有以下结构式:

[0393]



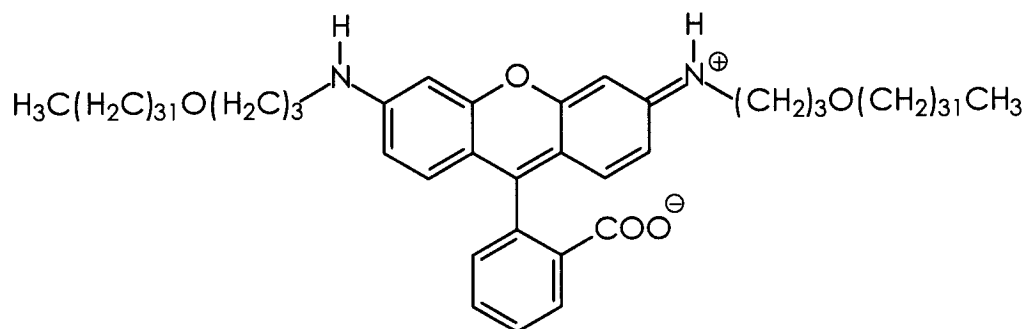
[0394] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0395]



[0396] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式

[0397]



[0398] 实施例 VIB

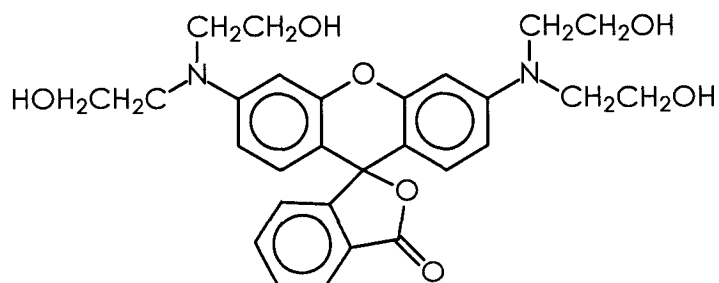
[0399] 重复实施例 IB 的方法,除了用二乙醇胺(购自Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 结构式为 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) 代替二硬脂胺。

[0400] 该二乙醇胺以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔二乙醇胺的量存在。另外,每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮而不是环丁砜,并且将反应混合物加热到 125°C 100 小时。

[0401] 实施例 VIC

[0402] 使用实施例 VIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法,除了将产物倒入甲醇中并添加足够的 EDTA 以除去所有 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信提纯产物具有以下结构式:

[0403]

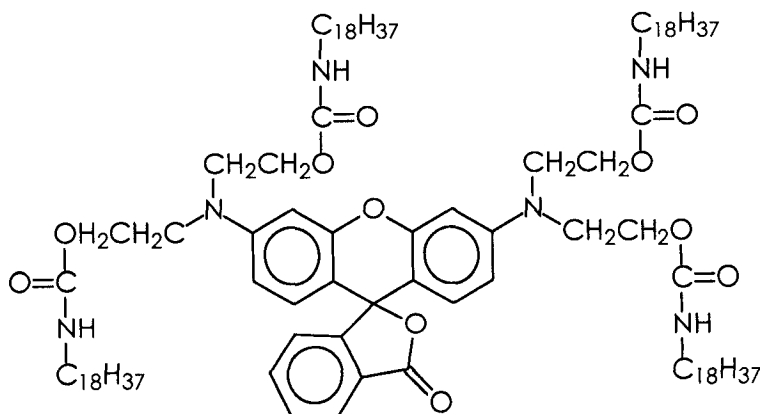


[0404] 实施例 VIC-1

[0405] 在 120°C 下将约 10 克实施例 VIC 中得到的产物加入 23.4 克十八烷基异氰酸酯(购自Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI),之后加入 2 滴二月桂酸二丁基锡催化剂(购自

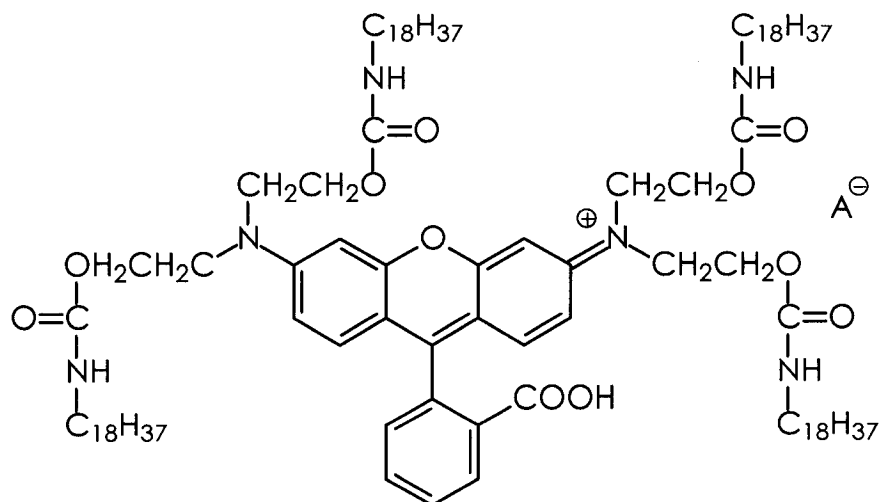
Aldrich Chemical Co.), 伴随搅拌和加热进行反应, 直到在 IR 中观察到异氰酸酯峰消失。将四(氨基甲酸酯)若丹明倒入铝罐中, 据信其具有以下结构式:

[0406]



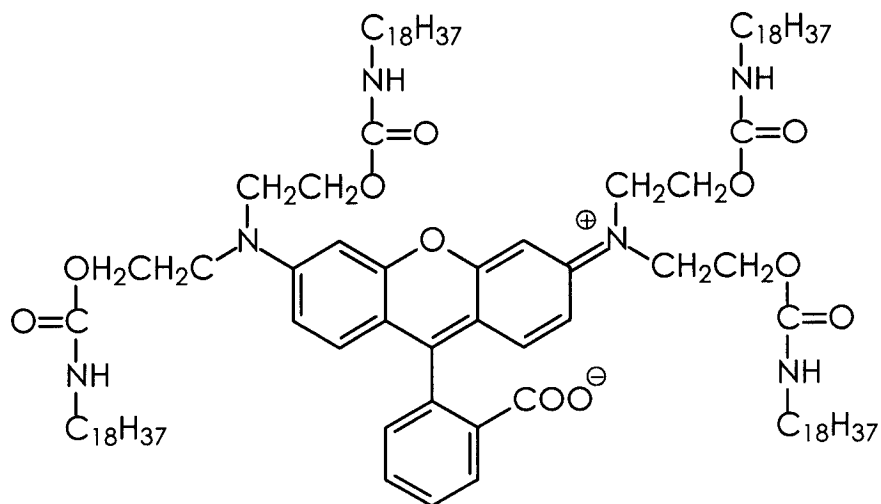
[0407] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0408]



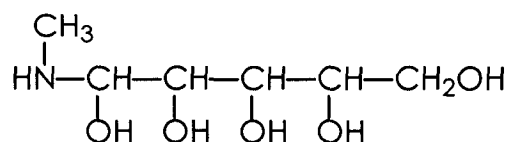
[0409] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式:

[0410]

[0411] 实施例 VIIB

[0412] 重复实施例 IB 的方法,除了用具有以下结构式的 N-甲基-D-葡萄糖胺(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)代替二硬脂胺:

[0413]

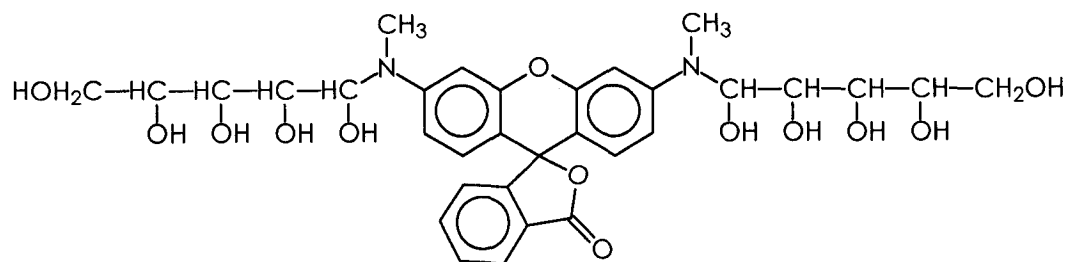


[0414] 该 N-甲基-D-葡萄糖胺以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔 N-甲基-D-葡萄糖胺的量存在。另外,每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1.5 摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮而不是环丁砜,并且将反应混合物加热到 130°C 7 天。

[0415] 实施例 VIIC

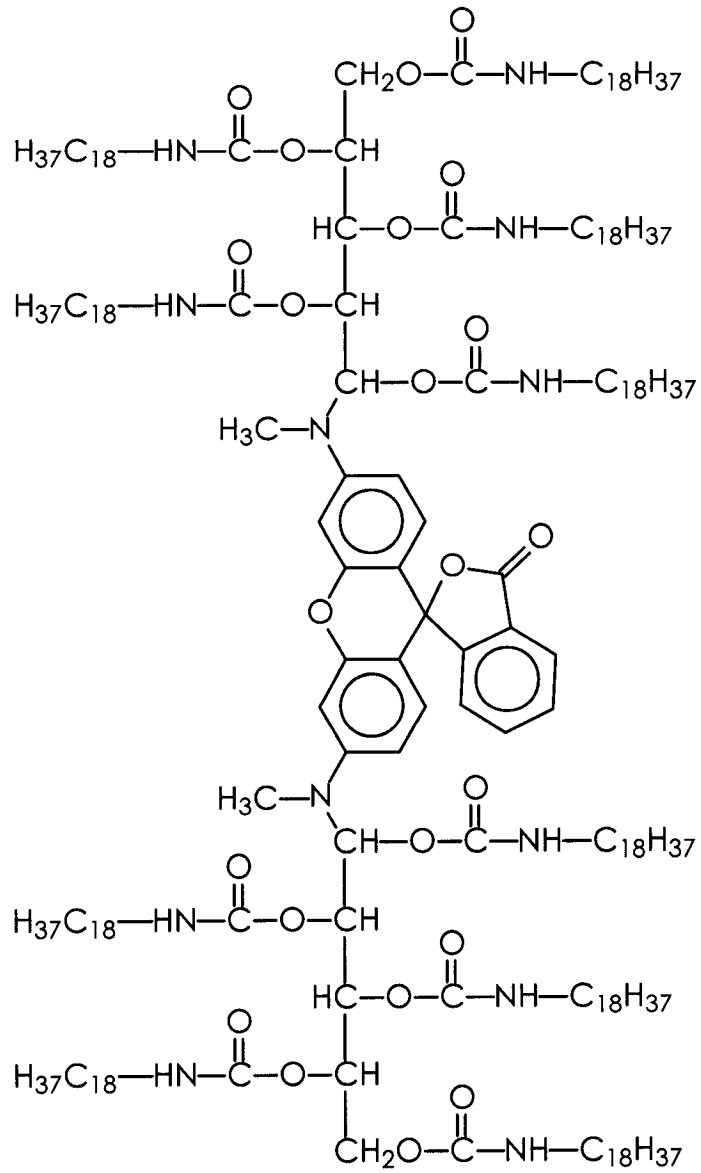
[0416] 使用实施例 VIIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法,除了将产物倒入甲醇中并添加足够的 EDTA 以除去所有 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信提纯产物具有以下结构式:

[0417]

[0418] 实施例 VIIC-1

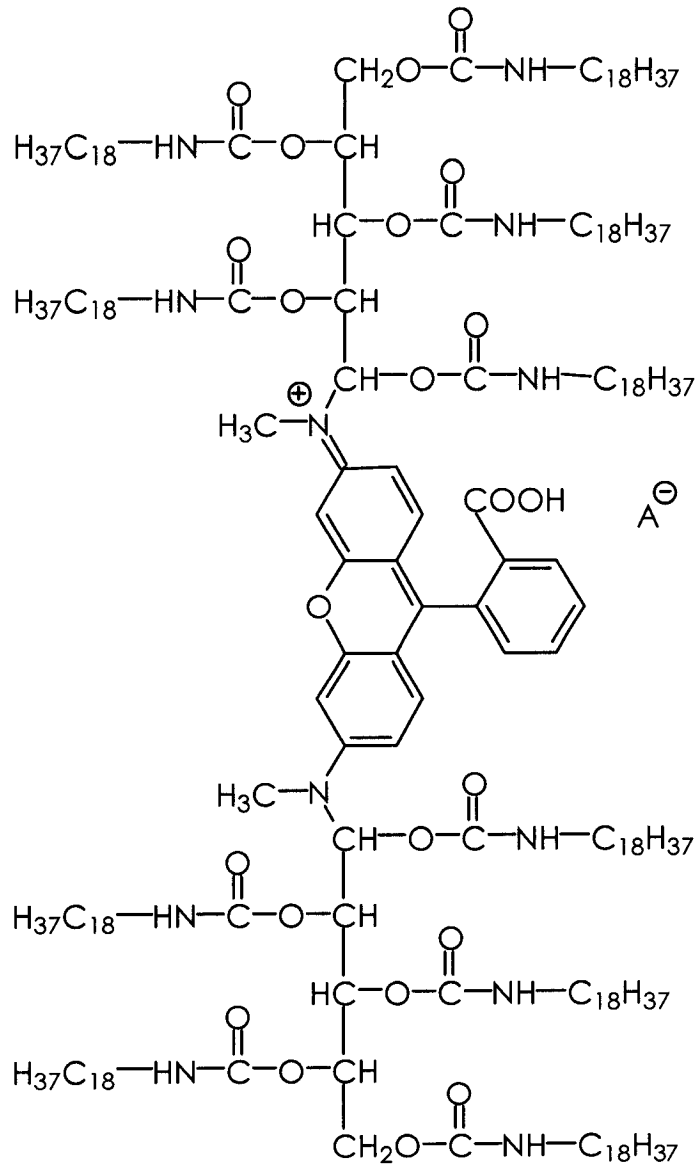
[0419] 在 120°C 下将约 10 克实施例 VIIC 中得到的产物加入 45 克十八烷基异氰酸酯(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI),之后加入 4 滴二月桂酸二丁基锡催化剂(购自 Aldrich Chemical Co.),伴随搅拌和加热进行反应,直到在 IR 中观察到异氰酸酯峰消失。将十(氨基甲酸酯)若丹明倒入铝罐中,据信其具有以下结构式:

[0420]



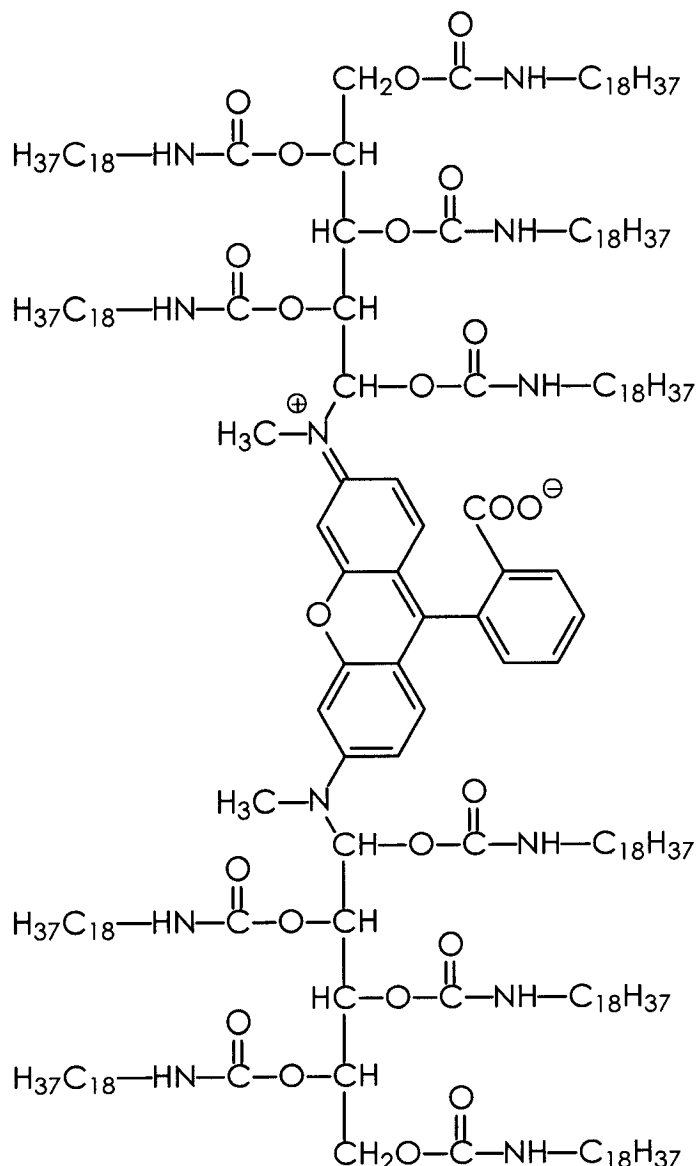
[0421] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式：

[0422]



[0423] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

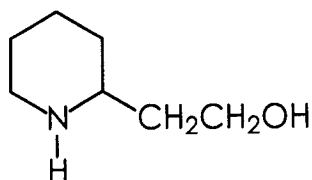
[0424]



[0425] 实施例 VIII B

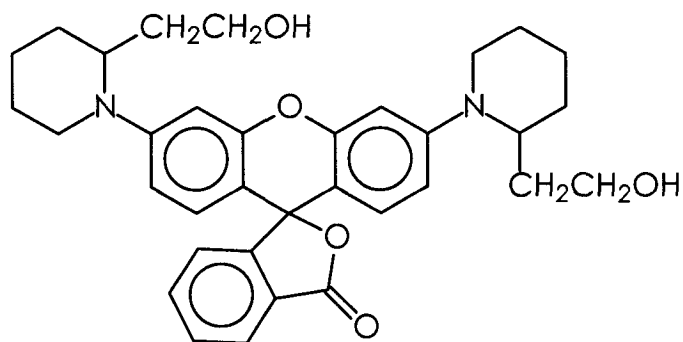
[0426] 重复实施例 IB 的方法，除了用具有以下结构式的 2-哌啶乙醇（购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）代替二硬脂胺：

[0427]



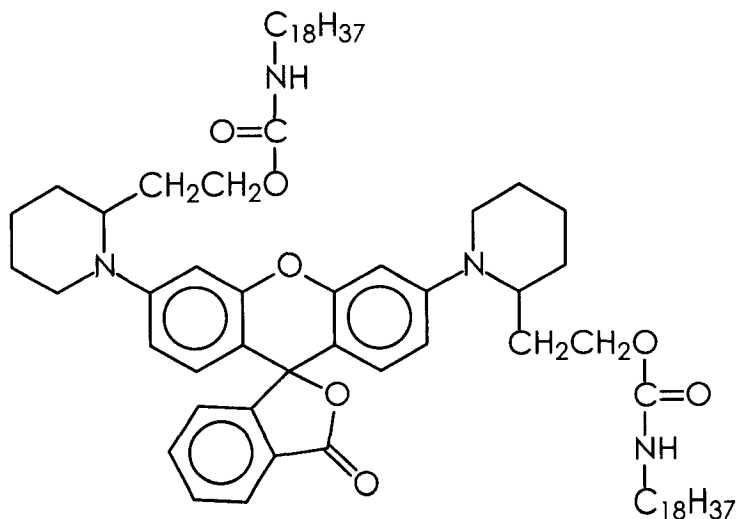
[0428] 该 2-哌啶乙醇以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔 2-哌啶乙醇的量存在。另外，每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙，溶剂是 N-甲基吡咯烷酮而不是环丁酮，并且将反应混合物加热到 160°C 24 小时。然后将反应产物倒入水中并过滤以及用水洗涤。据信产物具有以下结构式：

[0429]

[0430] 实施例 VIII C-1

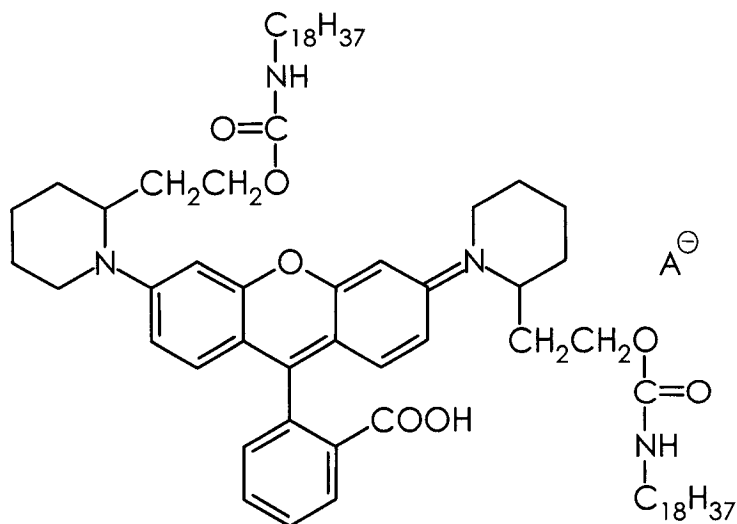
[0431] 在 120°C 下将约 10 克实施例 VIII B 中得到的产物加入 10.7 克十八烷基异氰酸酯 (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂 (购自 Aldrich Chemical Co.), 伴随搅拌和加热进行反应, 直到在 IR 中观察到异氰酸酯峰消失。将二(氨基甲酸酯)若丹明倒入铝罐中, 据信其具有以下结构式:

[0432]



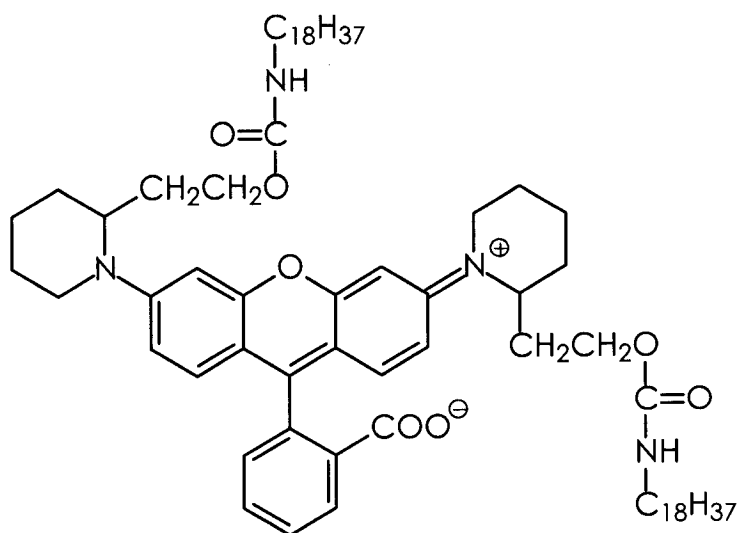
[0433] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0434]



[0435] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

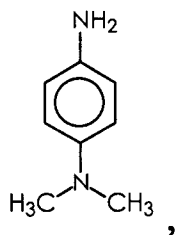
[0436]



[0437] 实施例 IXB

[0438] 重复实施例 IB 的方法，除了用具有以下结构式的 N,N-二甲基-1,4-苯二胺（购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）代替二硬脂胺：

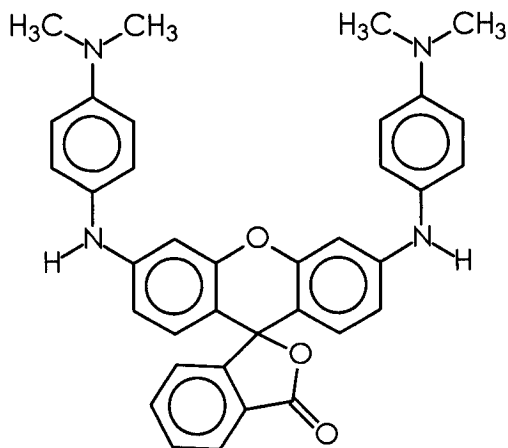
[0439]



[0440] 该 N,N-二甲基-1,4-苯二胺以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔 N,N-二甲基-1,4-苯二胺的量存在。另外，每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1

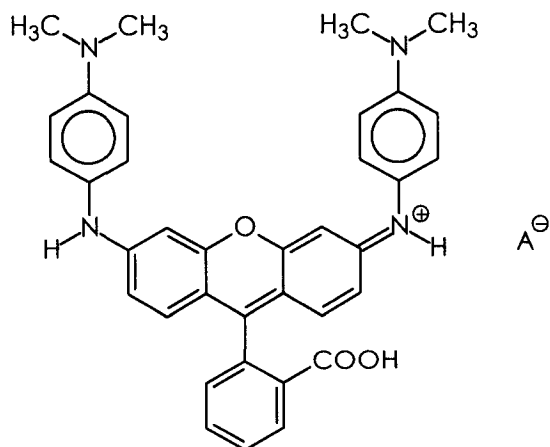
摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮而不是环丁砜,并且将反应混合物加热到 140°C 48 小时。然后将反应产物倒入水中并过滤和用水洗涤。据信产物具有以下结构式:

[0441]



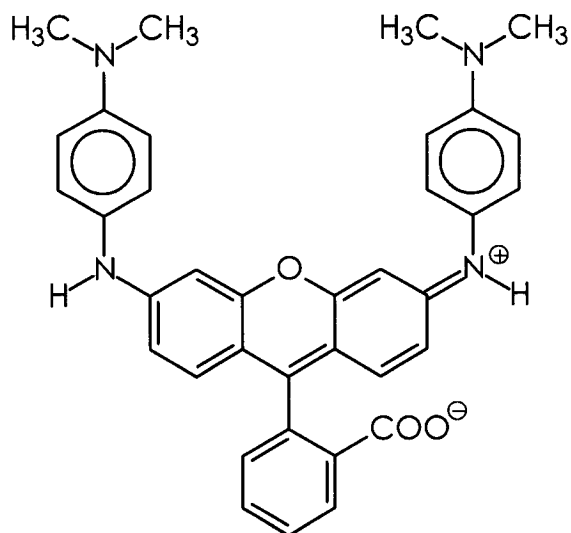
[0442] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0443]



[0444] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式:

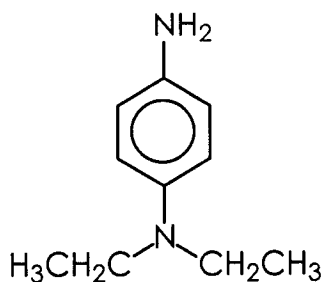
[0445]



[0446] 实施例 XB

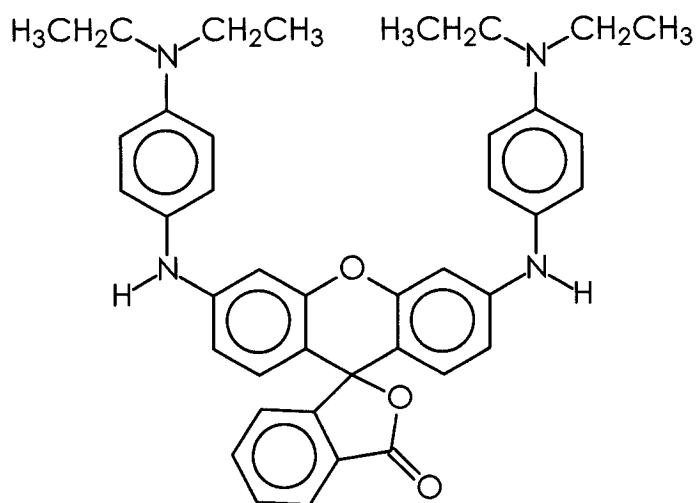
[0447] 重复实施例 IB 的方法,除了用具有以下结构式的 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 代替二硬脂胺:

[0448]



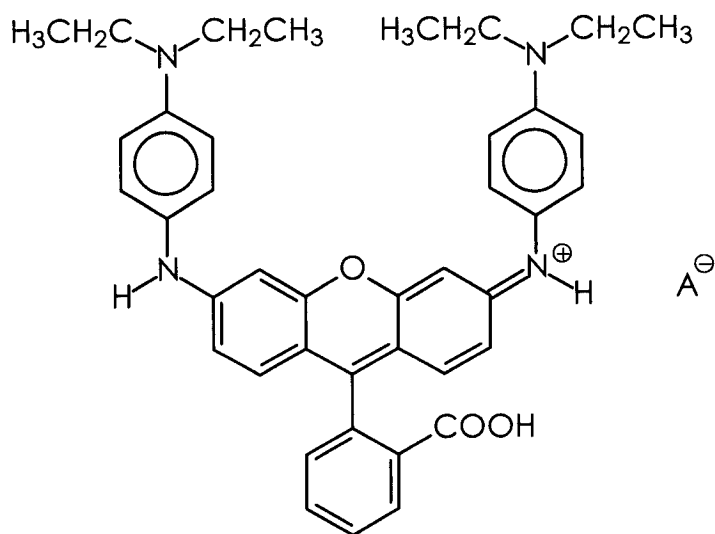
[0449] 该 N,N-二乙基-1,4-苯二胺以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔 N,N-二乙基-1,4-苯二胺的量存在。另外,每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙,溶剂是 N-甲基吡咯烷酮而不是环丁酮,并且将反应混合物加热到 150°C 96 小时。然后将反应产物倒入水中并过滤和用水洗涤。据信产物具有以下结构式:

[0450]



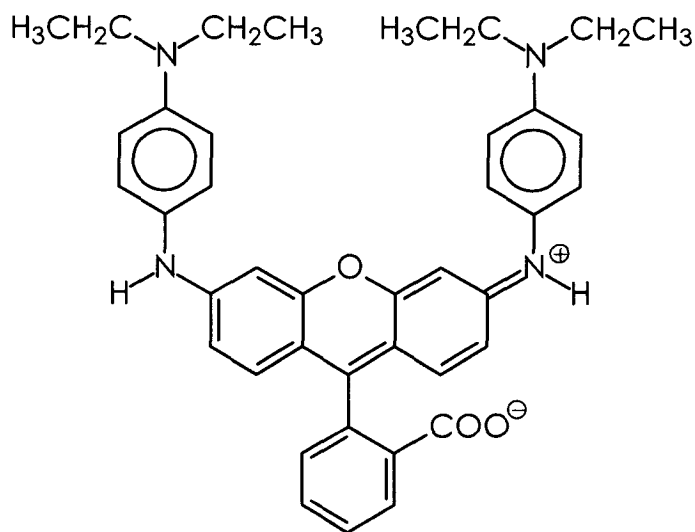
[0451] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式：

[0452]



[0453] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

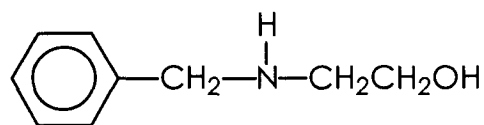
[0454]



[0455] 实施例 XIB

[0456] 重复实施例 IB 的方法，除了用具有以下结构式的 N-苯甲基乙醇胺（购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）代替二硬脂胺：

[0457]

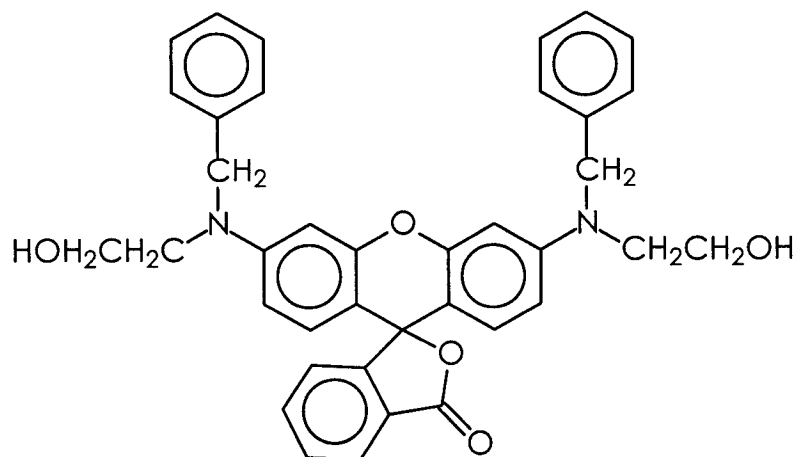


[0458] 该 N-苯甲基乙醇胺以每摩尔二氯荧光黄 2.5 摩尔 N-苯甲基乙醇胺的量存在。另外，每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙，溶剂是二甲基甲酰胺而不是环丁砜，并且将反应混合物加热到 150°C 48 小时。

[0459] 实施例 XIC

[0460] 使用实施例 XIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法,除了将产物倒入甲醇中并添加足够的 EDTA 以除去所有 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信提纯产物具有以下结构式:

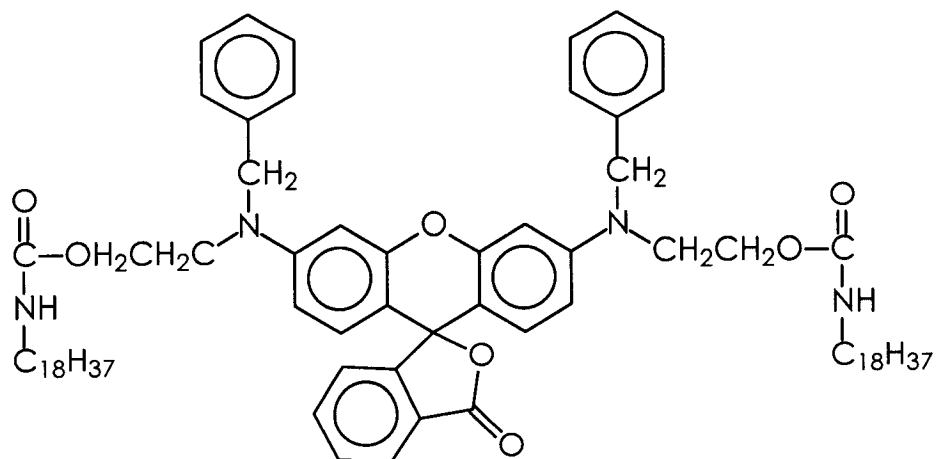
[0461]



[0462] 实施例 XIC-1

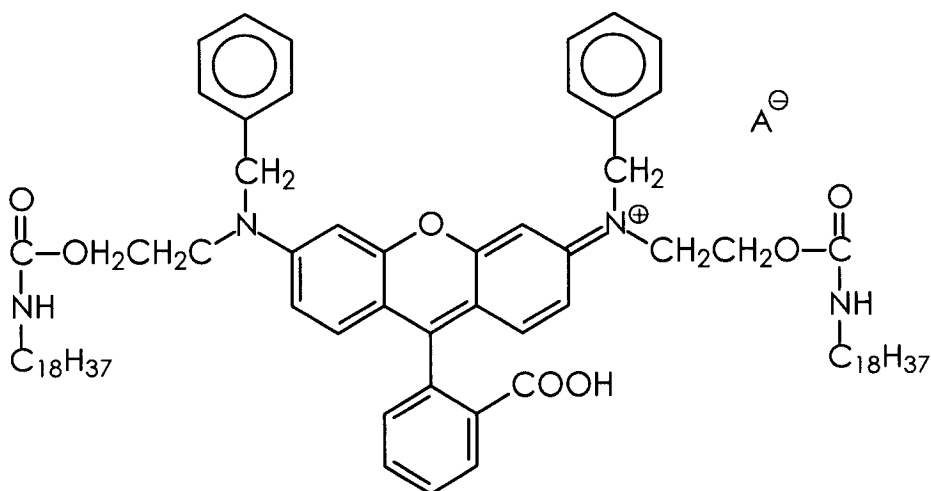
[0463] 在 120°C 下将约 10 克实施例 XIC 中得到的产物加入 9.9 克十八烷基异氰酸酯 (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂 (购自 Aldrich Chemical Co.), 伴随搅拌和加热进行反应, 直到在 IR 中观察到异氰酸酯峰消失。将 (二氨基甲酸酯) 若丹明倒入铝罐中, 据信其具有以下结构式:

[0464]



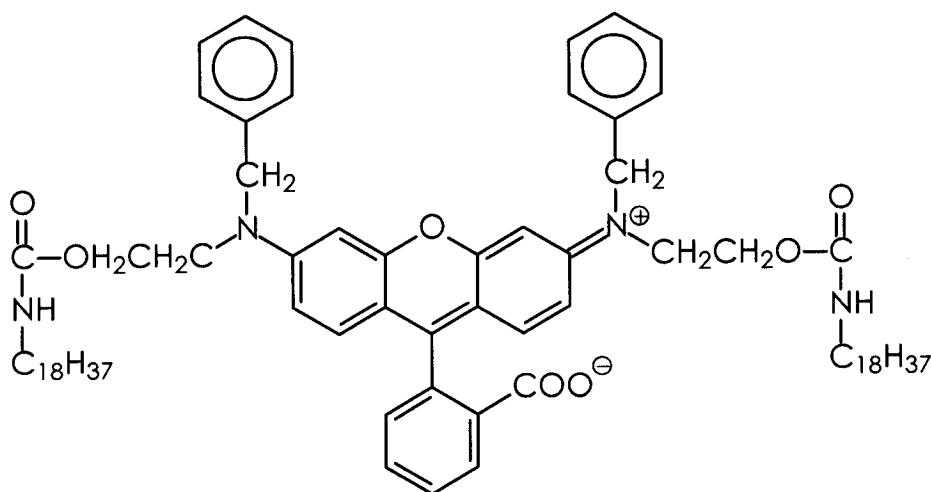
[0465] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式

[0466]



[0467] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

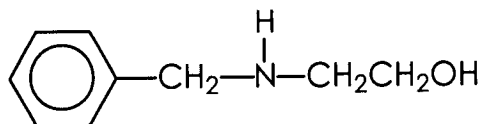
[0468]



[0469] 实施例 XIIB

[0470] 重复实施例 IB 的方法，除了用具有以下结构式的 N-苯甲基乙醇胺（购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）代替二硬脂胺：

[0471]



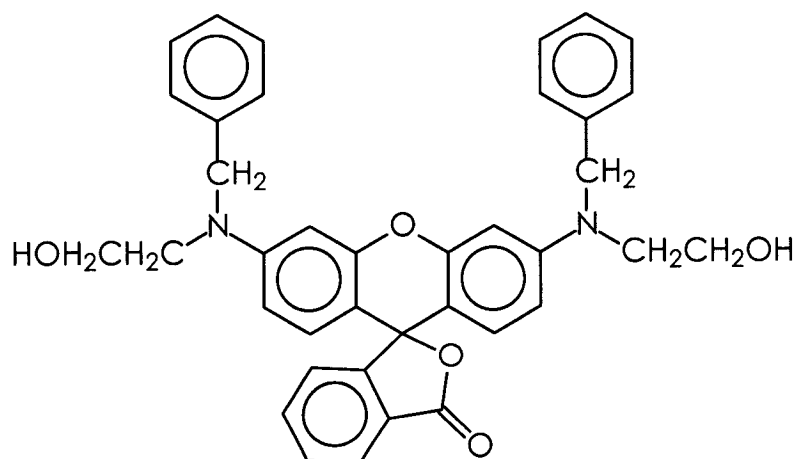
[0472] 该 N-苯甲基乙醇胺以每摩尔二氯荧光黄 10 摩尔 N-苯甲基乙醇胺的量存在。另外，每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙，溶剂是过量 N-苯甲基乙醇胺而不是环丁砜，并且将反应混合物在油浴中回流 48 小时，接着蒸馏出过量胺。

[0473] 实施例 XIIC

[0474] 使用实施例 XIIB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法，除了将产物倒入甲醇

中并添加足够的 EDTA 以除去所有 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信提纯产物具有以下结构式：

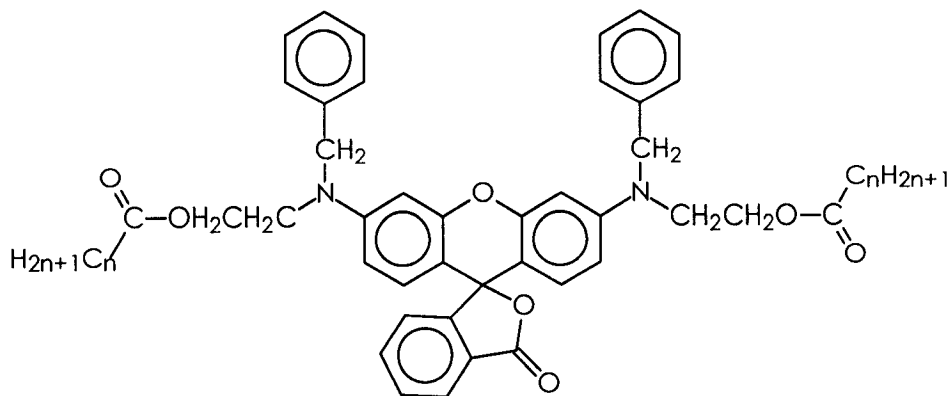
[0475]



[0476] 实施例 XIIC-1

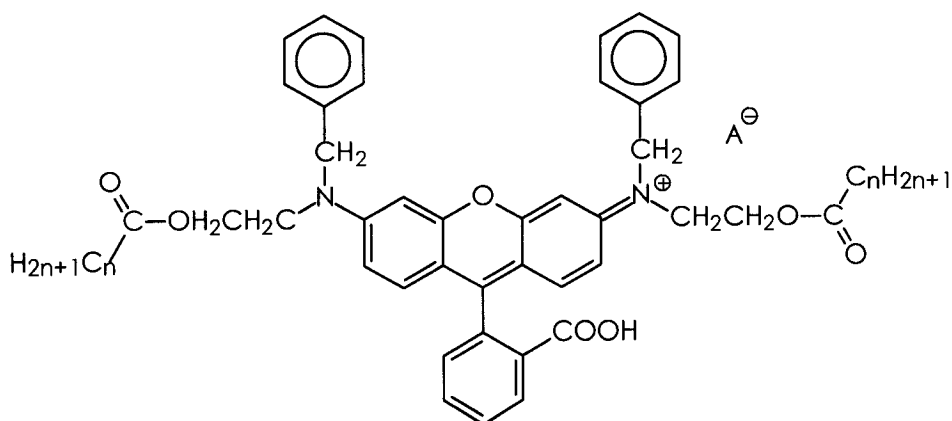
[0477] 在玻璃反应烧瓶中混合 10 克实施例 XIIC 中得到的产物, 29.8 克的 UNICID[®] 700 (一种含结构式 RCOOH 的羧酸的材料, 其中 R 是具有平均约 50 个碳原子的线性烷基, 该材料也以至多约 25 重量% 的量含有其它未官能化蜡材料; 购自 Baker Petrolite, Sugarland, TX), 152 克二甲苯 (购自 Tarr, Inc., Portland, OR) 以及 0.6 克对甲苯磺酸 (购自 Capital Resin Corp., Columbus, OH)。混合这些材料并加热到约 143°C 回流的温度。约 72 小时后, 反应结束。然后将反应混合物冷却到 40°C 并过滤。使滤饼在甲醇中再次成浆并再过滤两次以上, 以除去残余的二甲苯。然后将滤饼在室温下风干。据信滤饼含有以下结构式表示的色原:

[0478]



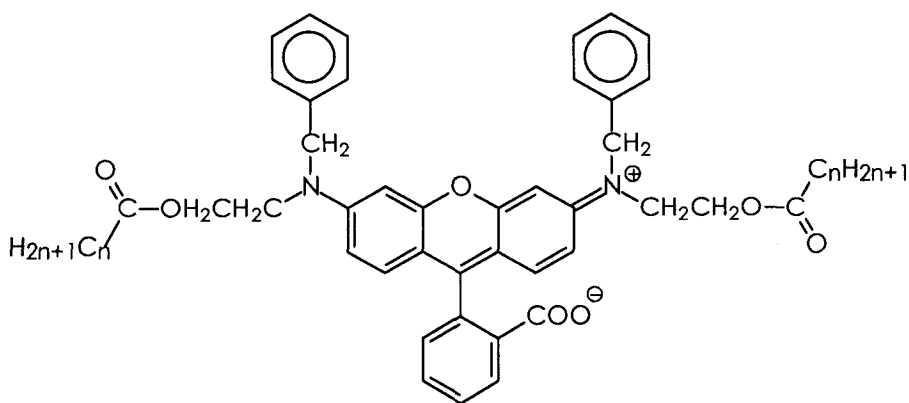
[0479] 其中 n 的平均值为约 50。该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式：

[0480]



[0481] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式：

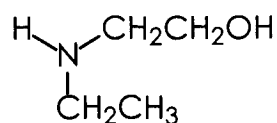
[0482]



[0483] 实施例 XIII B

[0484] 重复实施例 IB 的方法，除了用具有以下结构式的 2-(乙基氨基)乙醇（购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 代替二硬脂胺：

[0485]

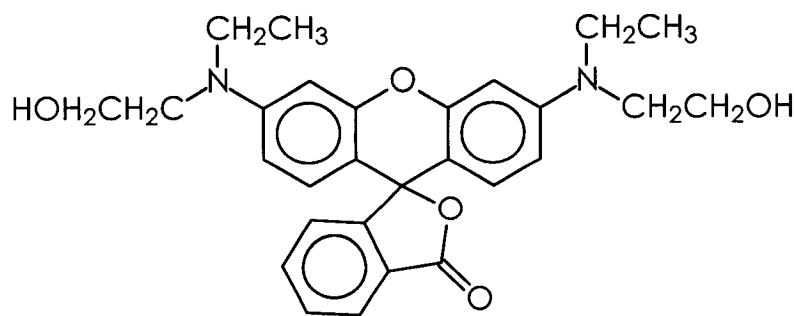


[0486] 该 2-(乙基氨基)乙醇以每摩尔二氯荧光黄 20 摩尔 2-(乙基氨基)乙醇的量存在。另外，每摩尔二氯荧光黄使用 2 摩尔氯化锌以及每摩尔二氯荧光黄使用 1 摩尔氧化钙，溶剂是过量 2-(乙基氨基)乙醇而不是环丁酮，并且将反应混合物在油浴中回流 24 小时，接着蒸馏出过量胺。

[0487] 实施例 XIII C

[0488] 使用实施例 XIII B 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法，除了将产物倒入甲醇中并添加足够的 EDTA 以除去所有 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。据信提纯产物具有以下结构式：

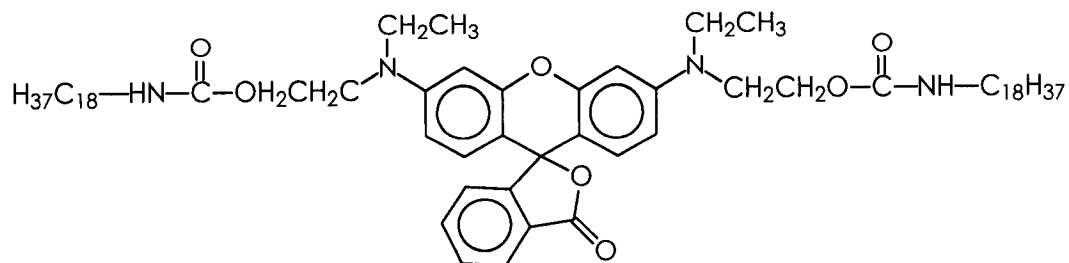
[0489]



[0490] 实施例 XIIIIC-1

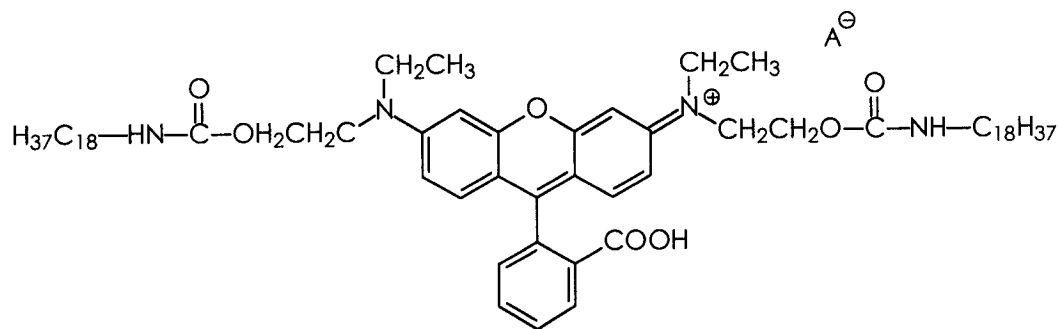
[0491] 在 120°C 下将约 10 克实施例 XIIIIC 中得到的产物加入 12.5 克十八烷基异氰酸酯 (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 之后加入 1 滴二月桂酸二丁基锡催化剂 (购自 Aldrich Chemical Co.), 伴随搅拌和加热进行反应, 直到在 IR 中观察到异氰酸酯峰消失。将二(氨基甲酸酯)若丹明倒入铝罐中, 据信其具有以下结构式:

[0492]



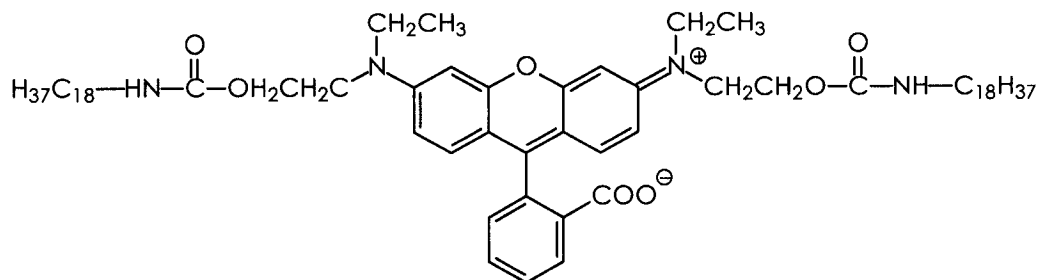
[0493] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0494]



[0495] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式:

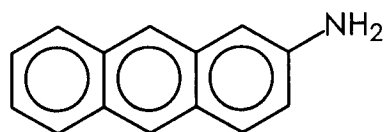
[0496]



[0497] 实施例 XIVB

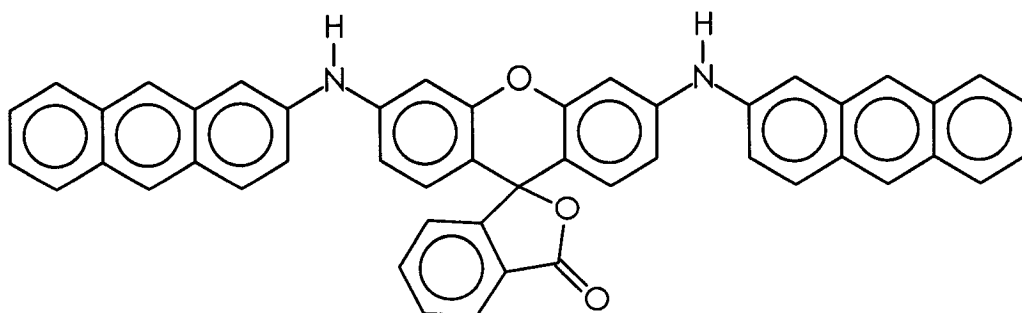
[0498] 重复实施例 IB 的方法,除了用具有以下结构式的 2-氨基蒽(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 代替二硬脂胺:

[0499]



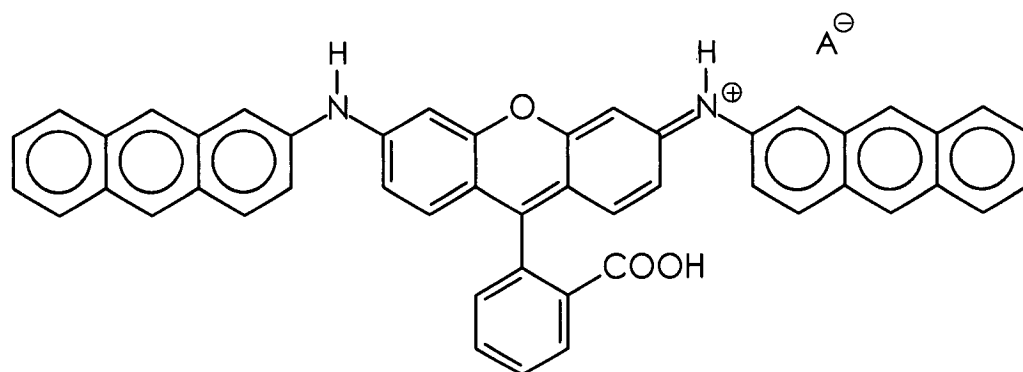
[0500] 该 2-氨基蒽以每摩尔二氯荧光黄 2.05 摩尔 2-氨基蒽的量存在。据信产物具有以下结构式:

[0501]



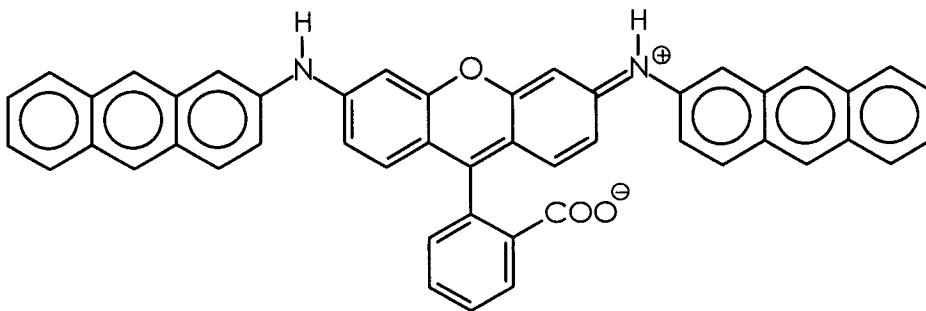
[0502] 该色原的开环或质子化或游离碱形式据信具有以下结构式:

[0503]



[0504] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。该色原的两性离子形式据信具有以下结构式:

[0505]

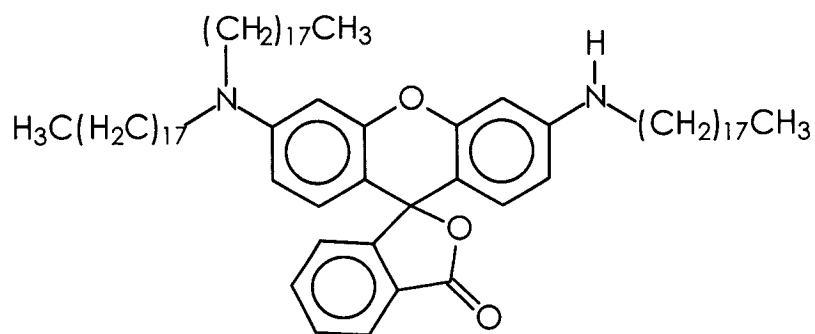
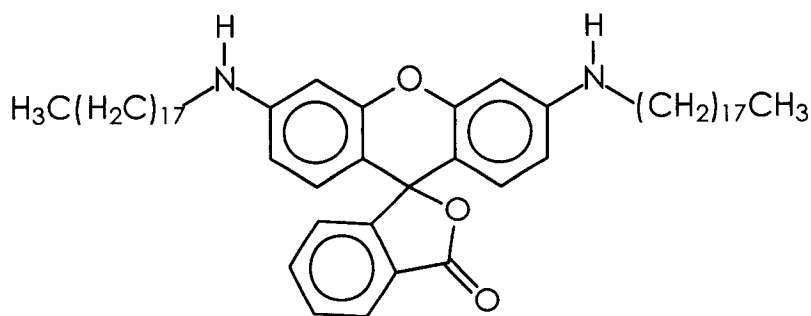
[0506] 实施例 XVB

[0507] 重复实施例 IB 的方法,除了用硬脂胺 (ARMEEN 18D ;购自 Akzo-Nobel, McCook, IL) 与二硬脂胺的混合物代替纯的二硬脂胺。硬脂胺以每摩尔二氯荧光黄 1.02 摩尔硬脂胺的量存在,并且二硬脂胺以每摩尔二氯荧光黄 1.02 摩尔二硬脂胺的量存在。

[0508] 实施例 XVC

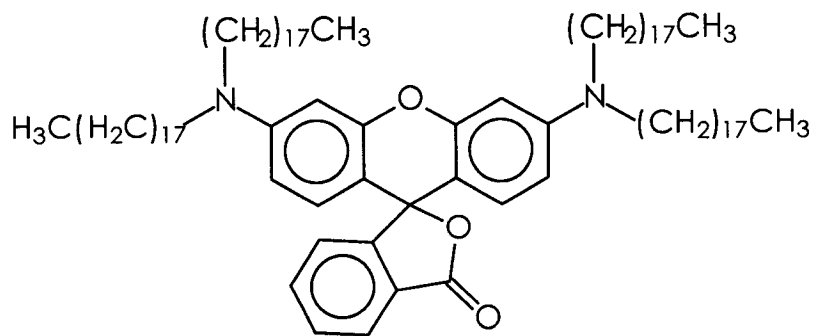
[0509] 使用实施例 XVB 中得到的产物重复进行实施例 IC 的方法。据信提纯产物是具有以下结构式的化合物的混合物:

[0510]



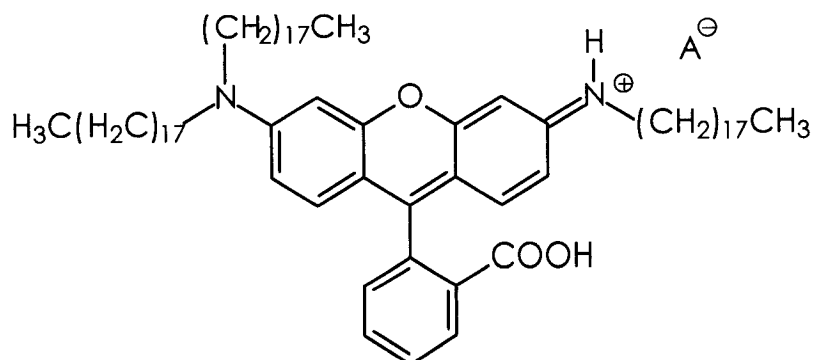
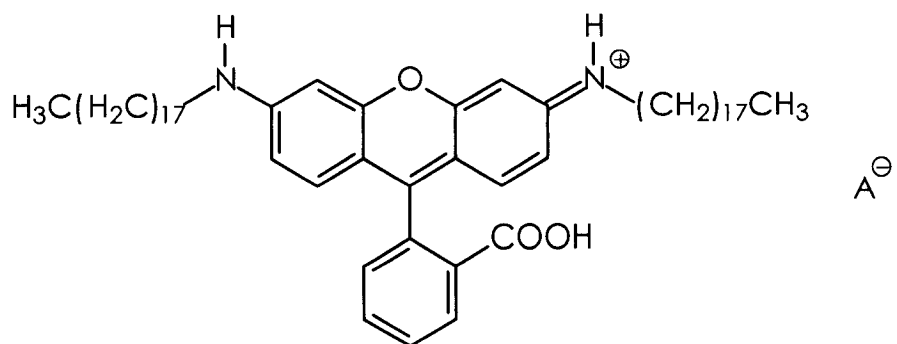
[0511] 和

[0512]



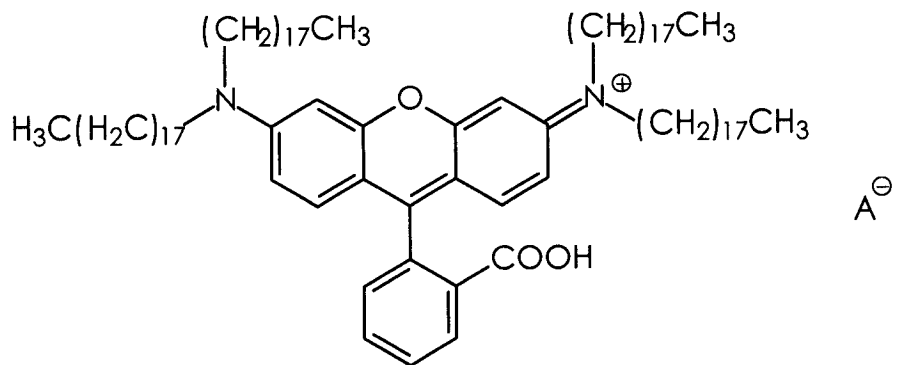
[0513] 这些色原的开环或质子化或游离碱形式据信分别具有以下结构式：

[0514]



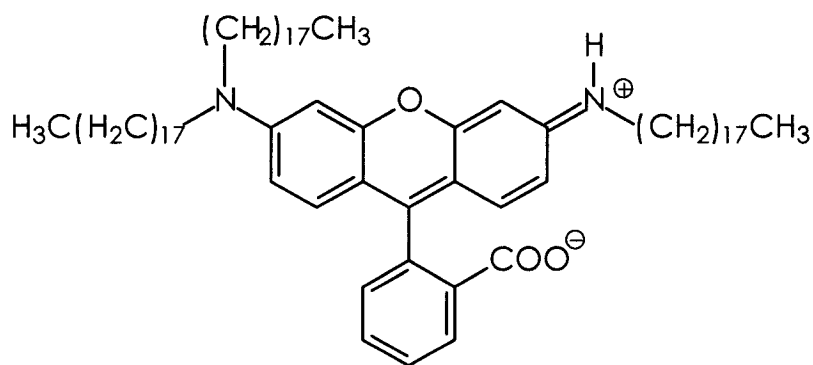
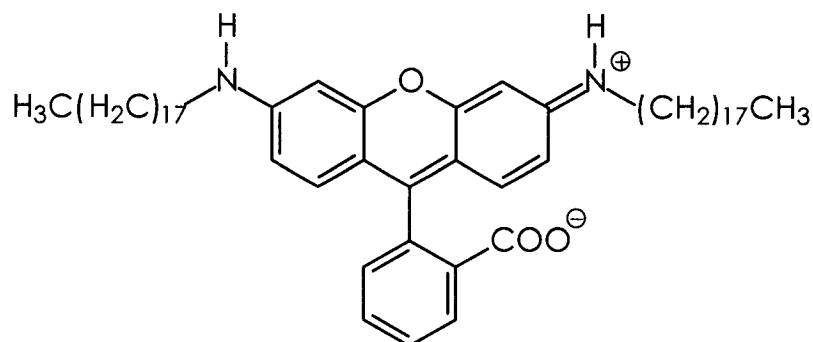
[0515] 和

[0516]



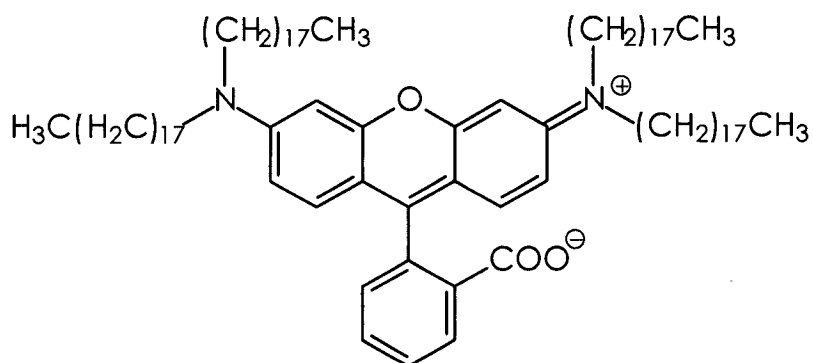
[0517] 其中 A 是用于质子化的酸的对应阴离子。这些色原的两性离子形式据信分别具有以下结构式：

[0518]



[0519] 和

[0520]



[0521] 实施例 XVI

[0522] 四硬脂酰钙色料的制备

[0523] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 80.3 克提纯的闭环四硬脂酰色原、400 克甲苯和 18.18 克二硬脂酸钙。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0524] 实施例 XVII

[0525] 四硬脂酰铋色料的制备

[0526] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 100.2 克提纯的闭环四硬脂酰色原、600 克甲苯和 39.53 克三硬酯酸铋。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0527] 实施例 XVIII

[0528] 四硬脂酰锡色料的制备

[0529] 重复实施例 IF 的方法,除了在一个 2 升 3 颈圆底烧瓶中使用 100 克提纯的闭环四硬脂酰色原、1,000 克 MIBK 和 25.59 克二硬脂酸锡。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0530] 实施例 XIX

[0531] 四硬脂酰铁色料的制备

[0532] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 32.4 克提纯的闭环四硬脂酰色原、400 克 MIBK 和 7.53 克二硬脂酸铁。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0533] 实施例 XX

[0534] 四硬脂酰铜色料的制备

[0535] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 35 克提纯的闭环四硬脂酰色原、400 克 MIBK 和 8.23 克二硬脂酸铜。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0536] 实施例 XXI

[0537] 四硬脂酰铝色料的制备

[0538] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 32.7 克提纯的闭环四硬脂酰色原、400 克 MIBK 和 10.70 克三硬酯酸铝。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0539] 实施例 XXII

[0540] 四硬脂酰镍色料的制备

[0541] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 5.5 克提纯的闭环四硬脂酰色原、100 克 MIBK 和 5.14 克硬脂酸镍 II。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0542] 实施例 XXIII

[0543] 四硬脂酰钛色料的制备

[0544] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 24.3 克提纯的闭环四硬脂酰色原、250 克甲苯和 10.71 克硬脂酸钛 IV。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0545] 实施例 XXIV

[0546] 四硬脂酰铬色料的制备

[0547] 重复实施例 IF 的方法,除了使用 25.2 克提纯的闭环四硬脂酰色原、250 克 MIBK 和 8.48 克硬脂酸铬 III。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0548] 实施例 XXV

[0549] “色淀”四硬脂酰磷钨钼色料的制备

[0550] 重复实施例 I 的方法,除了使用 34.1 克提纯的闭环四硬脂酰色原、约 400 克 MIBK、18.4 克磷钨酸和 11.6 克磷钼酸。据信该产物是一种品红色 / 红色的蜡。

[0551] 实施例 XXVI

[0552] 重复实施例 XVI 至 XXV 的方法,但是用实施例 II 至 XV 中制备的色原代替实施例 I 中制备的色原。据信可以观察到类似结果。

[0553] 实施例 XXVII

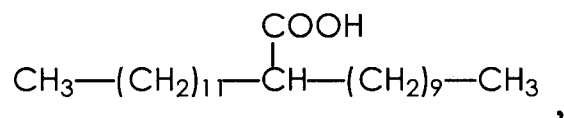
[0554] 重复实施例 XVI 至 XXVI 的方法,但是用乙酸盐代替硬酯酸盐。据信可以观察到类

似结果。

[0555] 实施例 XXVIII

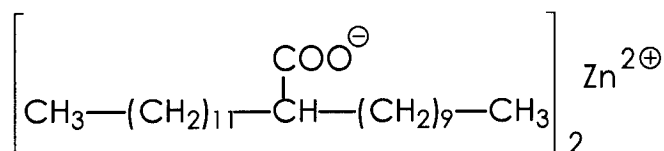
[0556] 将 12.21 克 (0.15 摩尔) 氧化锌 (99+% 纯; 购自 Aldrich Chemical Co.) 和 117.81 克 (0.315 摩尔) ISOCARB 24 (长链脂肪酸或 Guerbet 酸; 据信含有至少一些以下结构式表示的异构体):

[0557]



[0558] 购自 CONDEA Chemie GmbH) 倒入 500 毫升圆底烧瓶, 然后在烧瓶中加入磁性搅拌棒。在 140-150°C 油浴中将混合物加热至熔融, 然后伴随缓慢氮气吹扫搅拌过夜。内部混合物变成均匀浅黄色液体, 将其倒入铝盘中固化为白色固体。据信该产物含有至少一些以下结构式表示的异构体:

[0559]



[0560] 实施例 XXIX

[0561] 重复实施例 XVI 至 XXVI 的方法, 但是用实施例 XXVIII 的脂肪酸盐代替硬脂酸盐。据信可以观察到类似结果。

[0562] 实施例 XXX

[0563] 重复实施例 XVI 至 XXVI 的方法, 但是用 2-乙基己酸盐代替硬脂酸盐。据信可以观察到类似结果。

[0564] 实施例 XXXI

[0565] 重复实施例 XVI 至 XXVI 的方法, 但是使用长链脂肪酸的盐 (C22 羧酸, UNICID 350, 商购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK) 代替硬脂酸盐。据信可以观察到类似结果。

[0566] 实施例 XXXII

[0567] 重复实施例 XVI 至 XXVI 的方法, 但是使用长链脂肪酸的盐 (C28 羧酸, UNICID 425, 商购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK) 代替硬脂酸盐。据信可以观察到类似结果。

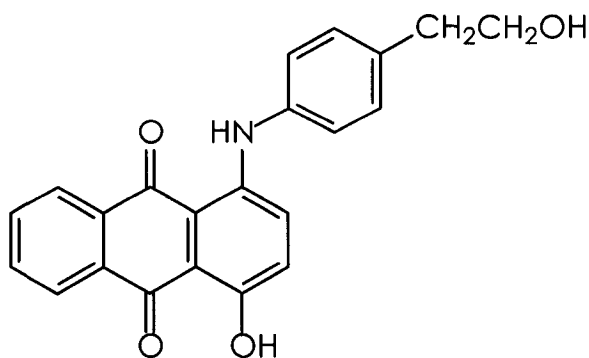
[0568] 油墨制备与测试

[0569] 复色料的制备

[0570] 部分 1

[0571] 如下制备一种复品红色料。在玻璃反应烧瓶中混合 73 克升华的醌茜 (购自 Aceto Corp., Lake Success, NY)、49 克无色醌茜 (购自 Aceto Corp.)、66 克 4-氨基苯乙醇 (购自 Aceto Corp.)、31 克硼酸 (购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 和 780 克甲醇 (购自 JT Baker, Phillipsburg, NJ)。混合这些材料并将其加热直到溶剂在大约 66°C 回流。约 16 小时回流后, 反应结束, 产生一种具有以下结构式的醇取代色料:

[0572]

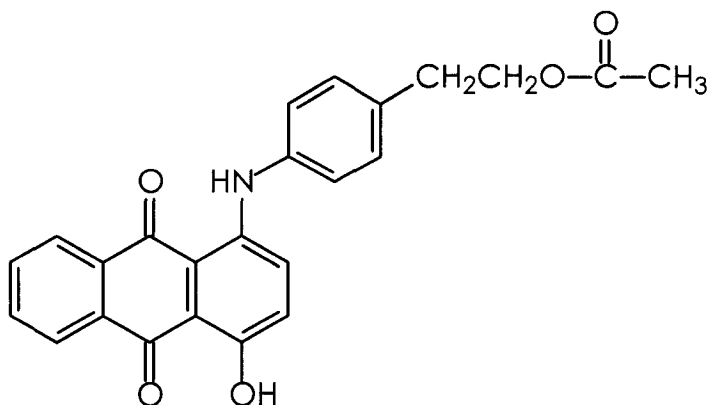


[0573] 将反应混合物冷却并过滤。产物滤饼在室温下风干。使用分光光度法测定醇取代色料的光谱强度,该方法基于溶液中色料的测量,通过在甲苯中溶解色料并使用 Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS 分光光度计测量吸收。测量的醇取代色料的光谱强度在吸收 λ_{\max} 下为约 21,000 毫升吸收单位 / 克,表明纯度为约 80%。

[0574] 部分 2

[0575] 在玻璃反应烧瓶中混合 8 克本实施例部分 1 中制备的醇取代色料、68 克冰醋酸 (购自 JT Baker)、13 克丙酸 (购自 Aldrich Chemical Co.) 和 2.3 克乙酸酐 (购自 Aldrich Chemical Co.)。混合这些材料并加热到回流温度约 121°C。约 4 小时回流后,反应结束并且反应混合物含有一种具有以下结构式的乙酸乙酯取代色料:

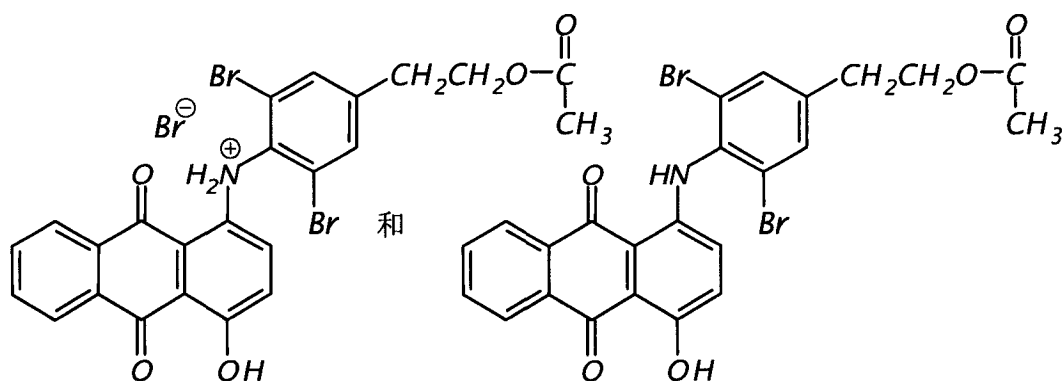
[0576]



[0577] 部分 3

[0578] 将约 91 克本实施例部分 2 制备的含乙酸乙酯取代色料的反应混合物加入玻璃反应烧瓶。将混合物冷却至最低 30°C。混合的同时,将约 9 克溴 (购自 Aldrich Chemical Co.) 以能使温度保持在约 40°C 以下的速度加入混合物。然后将混合物加热到约 40°C。混合约 24 小时后,反应结束。然后使反应混合物在 234 克去离子水中骤冷,使其冷却到室温。然后将反应混合物过滤。使滤饼在去离子水中再次成浆并过滤两次,以除去大多数残余乙酸。然后在 60°C 烘箱中干燥滤饼。该滤饼含有具有以下结构式的溴化乙酸乙酯取代色料的混合物:

[0579]

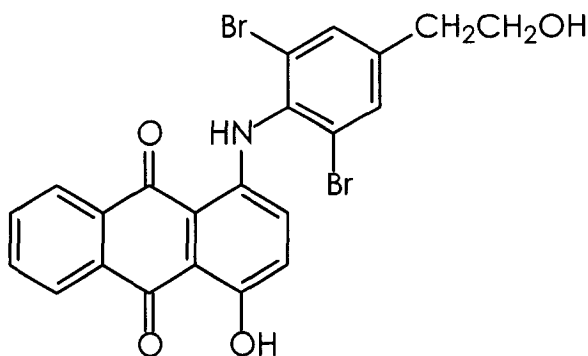


[0580] 使用分光光度法测定溴化乙酸乙酯取代色料的光谱强度,该方法基于溶液中色料的测量,通过在甲苯中溶解色料并使用Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS分光光度计测量吸收。测量的溴化乙酸乙酯取代色料的光谱强度在吸收 λ_{\max} 下为约 15,000 毫升吸收单位/克。该光谱强度表明纯度为约 60%。

[0581] 部分 4

[0582] 在玻璃反应烧瓶中混合 18 克本实施例部分 3 中制备的溴化乙酸乙酯取代色料与其盐的混合物、72 克 N-甲基-2-吡咯烷酮(购自Aldrich Chemical Co.)、4 克氢氧化钠(购自Aldrich Chemical Co.)和 4 克去离子水。将这些材料混合并加热到约 60°C。约 3 小时后,反应结束。然后使反应混合物在 234 克去离子水中骤冷,使其冷却到室温。添加冰醋酸直到溶液的 pH 达到 6-7。然后将反应混合物过滤。使滤饼在去离子水中再次成浆并过滤两次,以除去大多数残余 N-甲基-2-吡咯烷酮。然后在 60°C 烘箱中干燥滤饼。该滤饼含有具有以下结构式的溴化醇取代色料:

[0583]



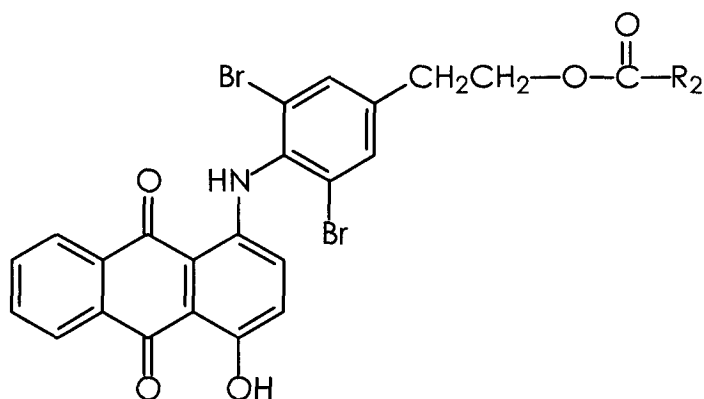
[0584] 使用分光光度法测定溴化醇取代色料的光谱强度,该方法基于溶液中色料的测量,通过在甲苯与四氢呋喃的等量混合物中溶解色料并使用Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS分光光度计测量吸收。测量的该溴化醇取代色料的光谱强度在吸收 λ_{\max} 下为约 16,000 毫升吸收单位/克。该光谱强度表明纯度为约 60%。

[0585] 部分 5

[0586] 在玻璃反应烧瓶中混合 16 克本实施例部分 4 中制备的溴化醇取代色料、31 克 UNICID® 700(一种含有结构式 R_2COOH 表示的羧酸的材料,其中 R_2 是具有平均约 50 个碳原子的线性烷基,所述材料也以至多约 25 重量%的量含有其它未官能化蜡材料;购自 BakerPetrolite, Sugarland, TX)、152 克二甲苯(购自 Tarr, Inc., Portland, OR)和 0.6 克对甲苯磺酸(购自 Capital Resin Corp., Columbus, OH)。混合这些材料并加热到回流温

度约 143°C。约 7 小时后,反应结束。然后将反应混合物冷却到 40°C 并过滤。使滤饼在甲醇中再次成浆并再过滤两次,以除去残余二甲苯。然后将滤饼在室温下风干。该滤饼含有以下结构式表示的色料:

[0587]



[0588] 其中 R_2 是具有平均约 50 个碳原子的线性烷基。使用分光光度法测定该色料的光谱强度,该方法基于溶液中色料的测量,通过在甲苯与四氢呋喃的等量混合物中溶解色料并使用 Perkin Elmer Lambda 2SUV/VIS 分光光度计测量吸收。测量的该色料的光谱强度在吸收 λ_{max} 下为约 5,000 毫升吸收单位/克。该光谱强度表明纯度为约 40%。

[0589] 油墨实施例 1

[0590] 油墨组合物制备如下。在不锈钢烧杯中混合 430 克聚乙烯蜡 (PE655, 购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK, 结构式为 $CH_3(CH_2)_{50}CH_3$)、194 克硬脂基硬脂酰胺蜡 (KEMAMIDE[®] S-180, 购自 Crompton Corporation, Greenwich, CT)、219 克四酰胺树脂 (由一当量购自 Uniqema, New Castle, DE 的 C-36 二聚酸与两当量乙二胺以及 UNICID[®] 700 (购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK, 具有端羧基的长链烃) 反应得到, 如 U. S. 6, 174, 937 实施例 1 中所述制备)、77 克聚氨酯树脂 (由两当量 ABITOL[®] E 氢化枞醇 (购自 Hercules Inc., Wilmington, DE) 与一当量异氟尔酮二异氰酸酯反应得到, 如 U. S. 5, 782, 966 实施例 1 中所述制备)、46 克聚氨酯树脂 (三当量硬脂基异氰酸酯与基于甘油的醇的加合物, 如 U. S. 6, 309, 453 实施例 4 中所述制备) 和 2.0 克 NAUGUARD[®] 445 抗氧化剂 (购自 Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT)。在约 140°C 烘箱中将这此材料一起熔融, 然后在大约 135°C 下在温度控制罩中搅拌混合约 0.5 小时。然后向该混合物中加入约 20 克如实施例 I 至 XXXII 中所述制备的色料。另外, 添加约 18 克如部分 1 至 5 中所述制备的复色料。另外搅拌约 3 小时后, 将由此形成的品红色油墨通过加热的 MOTT[®] 设备 (购自 Mott Metallurgical), 使用 #3 Whatman 滤纸以及约 15 磅/平方英寸的压力过滤。将过滤的相变油墨倒入模具中并固化形成墨块。

[0591] 油墨实施例 2

[0592] 部分 A: 油墨制备

[0593] 制备油墨组合物, 其含有聚乙烯蜡 (PE 655, 购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK, 结构式为 $CH_3(CH_2)_{50}CH_3$, 在表中表示为 PE)、四酰胺树脂 (由一当量购自 Uniqema, New Castle, DE 的 C-36 二聚酸与两当量乙二胺和 UNICID[®] 700 (购自 Baker Petrolite, Tulsa, OK, 具有端羧基的长链烃) 反应得到, 如 U. S. 6, 174, 937 实施例 1 中所述制备, 在表中表示

为 TA)、硬脂基硬脂酰胺蜡 (KEMAMIDE[®] S-180, 购自 Crompton Corporation, Greenwich, CT, 在表中表示为 MA)、聚氨酯树脂 (由两当量 ABITOL[®] E 氢化枞醇 (购自 Hercules Inc., Wilmington, DE) 与一当量异氟尔酮二异氰酸酯反应得到, 如 U. S. 5, 782, 966 实施例 1 所述制备, 在表中表示为 U1)、聚氨酯树脂 (三当量硬脂基异氰酸酯与基于甘油的醇的加合物, 如 U. S. 6, 309, 453 实施例 4 中所述制备, 在表中表示为 U2)、NAUGUARD[®] 445 抗氧化剂 (购自 Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT, 在表中表示为 A0)、复色料 (如部分 1 至 5 中所述制备, 在表中表示为 2°C) 以及各种色料和金属盐, 所有成分的量 (重量百分数) 示于下表中。油墨 1、6、7、8 和 9 含有如实施例 ID 中所述制备和提纯的无金属色原 (在表中表示为 D-MF)。油墨 2 和 5 含有如实施例 IF 中所述制备的四硬脂酰锌色料 (在表中表示为 D-Z1), 所述色料由如实施例 ID 中所述制备和提纯的色原制备。油墨 3 和 4 含有如实施例 IF 中所述制备的四硬脂酰锌色料 (在表中表示为 D-Z2), 所述色料由如实施例 IG 和 IH 中所述制备和提纯的色原制备。油墨 1、2 和 3 含有硬脂酸锌盐 (在表中表示为 Zn-St)。油墨 4 含有 2-乙基己酸锌盐 (ZN HEX-CEM, 购自 OMGAmericas, Inc., Cleveland, OH, 在表中表示为 Zn-eh)。油墨 5 含有如实施例 XXVII 中制备的锌盐 (在表中表示为 Zn-i-24)。油墨 6 含有三氟乙酸锌水合物盐 ((CF₃COO)₂Zn · xH₂O, 购自 Aldrich Chemical Co., 在表中表示为 Zn-tfa)。油墨 7 含有 p-甲苯磺酸锌水合物盐 ((CH₃C₆H₄SO₃)₂Zn · xH₂O, 购自 Aldrich Chemical Co., 在表中表示为 Zn-pts)。油墨 8 含有二乙基二硫代氨基甲酸锌盐 ([(C₂H₅)₂NCS₂]₂Zn, 购自 Aldrich Chemical Co., 在表中表示为 Zn-ddc)。将所有油墨成分熔融并用机械搅拌在钢制烧杯中在 135°C 混合 2 到 3 小时。然后在 135°C 烘箱中将混合物在 Mott 过滤器中用 Whatman#3 纸过滤并固化形成墨块。

[0594]

油墨	1	2	3	4	5	6	7	8
PE	44.44	44.79	44.29	46.54	44.86	42.10	41.79	41.90
TA	16.52	15.92	16.28	16.72	16.12	18.24	18.10	18.15
MA	12.60	13.07	12.62	12.98	12.52	11.30	11.22	11.25
U1	9.26	8.87	9.07	9.18	8.85	14.82	14.71	14.75
U2	7.28	7.07	7.23	7.06	6.81	6.21	6.17	6.18
A0	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19
2°C	1.77	1.85	1.89	1.90	1.90	1.86	1.85	1.85
D-MF	3.27	---	---	---	---	3.37	3.34	3.35
D-Z1	---	3.40	---	---	3.50	---	---	---
D-Z2	---	---	3.47	3.50	---	---	---	---

Zn-St	4.67	4.85	4.96	---	---	---	---	---
Zn-eh	---	---	---	1.94	---	---	---	---
Zn-i-24	---	---	---	---	5.26	---	---	---
Zn-ffa	---	---	---	---	---	1.91	---	---
Zn-pts	---	---	---	---	---	---	2.63	---
Zn-ddc	---	---	---	---	---	---	---	2.38

[0595] 为了对比的目的,用类似方法制备对比油墨,除了该油墨不含有机金属盐。该对比油墨含有示于下表中的量的成分。对比油墨 D 含有商购的溶剂红 49 (SR49 ;购自德国 BASF 的若丹明色料) 和十二烷基苯硫酸 (DDBSA, Bio-soft S-100,购自 Stepan Company, Elwood, IL)。

[0596]

油墨	A	B	C	D
PE	47.00	47.00	47.50	45.67
TA	16.89	16.89	17.07	19.04
MA	13.11	13.11	13.26	13.17
U1	9.28	9.28	9.37	10.68
U2	7.13	7.13	7.21	8.09
A0	0.19	0.19	0.19	0.20
2°C	1.90	1.90	1.90	1.91
D-MF	4.50	---	---	---
D-Z1	---	4.50	---	---
D-Z2	---	---	3.57	---
SR49	---	---	---	0.46
DDBSA	---	---	---	0.80

[0597] 部分 B :印刷测试

[0598] 使用 K 印刷试验机 (由 RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 00Z, U. K. 制造) 在 HAMMERMILL LASERPRINT  纸上用部分 A 中制备的油墨生产

印刷品。在该方法中,测试的油墨在设定为 150℃的印刷版上熔融。然后使装有纸的辊棒在表面上有熔融油墨的板上滚过。纸上的油墨冷却,产生三个分开的矩形方块图像。颜色最强的块含有的沉积在纸上的油墨最多,因此用于得到色值测量结果。对来自 K- 试验机的品红色油墨的印刷样品的彩色特性进行评价,所述彩色特性列于下表。下表列出了 140℃时油墨的粘度 (η , 厘泊)、油墨在 n- 丁醇中的光谱强度 (SS, 毫升 * 克⁻¹ 厘米⁻¹) 和吸收度最大值 (λ_{\max} 最大值, λ_{\max} , 纳米)、玻璃化转变温度 (T_g , °C)、熔点 (mp, °C, 由 DSC 测量) 以及印刷的 CIE L*a*b 色坐标。根据 ASTM 1E805 规定的测量方法 (材料的色彩或色差测量的仪器分析法的标准操作规程),使用 ACS [®] Spectro Sensor [®] II 比色计 (购自 Applied Color Systems Inc.),用由仪器制造商提供的合适的校准标准得到色空间数据。为了验证和定量油墨的全部比色性能,借助三色积分法按照 ASTM E308 (使用 CIE 系统计算物体色彩的标准方法) 将测量数据简化,以计算每个相变油墨样品的 1976 CIEL*(亮度), a*(红色 - 绿色) 和 b*(黄色 - 蓝色) CIELAB 值。

[0599]

油墨	1	2	3	4	5	6	7	8
η	10.58	10.89	10.81	---	---	---	---	---
SS	998	887	1050	---	---	---	---	---
λ_{\max}	545	546	546	---	---	---	---	---
T_g	14.29	16.48	14.27	---	---	---	---	---
mp	83, 103	84, 103	84, 104	---	---	---	---	---
L*	56.48	54.97	54.56	55.53	54.16	54.40	52.54	58.80
a*	72.12	71.40	72.90	71.48	74.66	72.39	72.85	65.06
b*	-34.80	-33.89	-33.80	-35.93	-35.84	-37.61	-39.20	-35.57
C*	80.10	79.00	80.40	80.00	82.81	81.57	82.70	74.15
h*	334.2	334.6	335.1	333.3	333.4	---	---	---

[0600] --- = 未测量或未计算

[0601]

油墨	A	B	C	D
η	10.15	10.35	---	10.77

SS	1497	1239	---	1279
λ_{\max}	545	545	---	555
T_g	---	---	---	21.19
mp	---	---	---	83,104
L^*	57.31	68.66	61.22	60.90
a^*	69.12	53.17	65.54	68.03
b^*	-35.52	-26.33	-31.30	-42.73
C^*	77.62	59.34	72.64	80.33
h^*	332.9	333.7	334.5	---

[0602] --- = 未测量或未计算

[0603] 如数据所示,用另外的金属有机盐制备的油墨与不用另外的金属有机盐制备的油墨相比,平均显示出更强的色度或色强度,这点可由更高的 C^* 值证明。