

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

公告本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94111106

※申請日期：94.4.8

※IPC 分類：

C09B35/58, B41J2/01, B41M5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07D231/26, C09D11/00 (2006.01)

偶氮化合物、墨水組成物及著色體

AZO COMPOUND, INK COMPOSITION AND COLORANT

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本化藥股份有限公司

NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文)(簽章) 島田紘一郎 / SHIMADA, KOICHIRO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區富士見一丁目11番2號

11-2, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 松井貴彦 / MATSUI, TAKAHIKO

2. 大野博昭 / OHNO, HIROAKI

3. 米田孝 / YONEDA, TAKASHI

4. 白崎康夫 / SHIRASAKI, YASUO

國籍：(中文/英文)

1. 至 4. 日本國 / JAPAN

## 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2004 年 04 月 09 日；特願 2004-115073（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明為關於一種新穎之偶氮化合物或其鹽，及其中含此等之墨水組成物及其著色體。

[先前技術]

噴墨印表機記錄之方法為各種彩色印出方法中代表性方法之一，為產生墨水小滴使其附著於各種被記錄材料(紙、膜、布等)上加以記錄。此等方法因具有噴墨頭不與被記錄材料接觸，產生之聲音少、安靜，且易於小型化、高速化等特點，近年來已快速普遍化，且今後將可能有更大之發展。另一方面，已往在鋼筆、墨水筆等中之墨水及噴墨印表機印刷用之墨水，係使用水溶性染料溶於水性溶劑中之水性墨水，因此為防止此等水溶性墨水中之墨水堵塞筆尖或墨水噴口，一般均再加入水溶性有機溶劑。因此，此類已往之墨水要以相當之濃度記錄圖像時，須要求其不堵塞筆尖或墨水噴口、且要求在被記錄材料上之乾燥性佳、不易滲透、保存安定性佳等，特別因要對水之溶解度高，且該墨水又要對其中添加之水溶性有機溶劑有高溶解度。此外又要求其形成之圖像要能有耐水性、耐光性、耐臭氧氣體性、耐濕性等，在圖像上之牢固性。

耐臭氧氣體性一般稱為臭氧耐性或耐氣性等，即對因空氣中存在具氧化作用之臭氧氣體與記錄紙中之染料反應，使印刷之圖像變褪色之現象之耐受性。臭氧氣體外其他仍有具此種作用之氧化性氣體如  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  等，此等氣

Ⓢ

化性氣體又成為促進臭氣氣體造成噴墨記錄圖像變褪色現象之原因物質。特別是相片畫質之噴墨專用紙表面上設置之墨水吸收層為促進墨水乾燥及減少高畫質下之滲墨，因此多再使用白色無機物等多孔性材料，導致記錄時臭氣氣體使其發生變褪色更為明顯。

其原因推測可能為空氣中所含之臭氣與記錄紙中所含之氧化矽或氧化鋁等多孔性白色無機物接觸，因此產生具強氧化作用之基(radical)作用在色素，因此發生變色、褪色。此種因氧化性氣體發生變褪色現象為噴墨圖像之特徵，因此如何提高其耐臭氣氣體性成為最重要之課題之一。

另一方面，使用墨水之印出方法今後在使用範圍方面須再擴大，因此對其中噴墨記錄用之墨水組成物及受其著色之著色體方面又須更提高其耐水性、耐光性、耐濕性、耐臭氣氣體性。

各種色調之墨水可由各種染料調製，其中黑色墨水可使用於單彩或全彩圖像兩方面，因此為重要之墨水。此等黑色墨水使用之染料目前為止有許多提案，但仍無法提供可完全滿足市場要求之製品。已往提案之色素大多為雙偶氮類色素，但其有色調太淺(為帶紅色之黑色)，色彩性差(會因光源改變色調之性質)、耐水性及耐濕性亦不佳、耐臭氣氣體性不足等問題。同樣常被提案之偶氮合金色素之場合，因其中含有金屬離子，在對人體安全性及環境方面無法完全令人安心、且有耐臭氣氣體性不足等問題。為加強其色調又再開發延伸其共軛之多元偶氮色素，但其濃度

低、水溶性低造成水溶液及墨水之保存安定性差、耐臭氧氣體性不足等問題。

在近年來最重要之課題即耐臭氧氣體性方面須加以改良之噴墨用黑色墨水色素化合物方面，可例舉如專利文獻 1 中所載之化合物。但此等化合物之耐臭氧氣體性方面，仍無法完全滿足市場之要求。另外專利文獻 2、3 中所載之化合物為構造類似本發明之黑色墨水用色素化合物，但在耐臭氧氣體性方面仍無法完全滿足要求市場之要求。

● 專利文獻 1: 日本專利特開 2003-183545 號公報

專利文獻 2: 日本專利特開昭 62-109872 號公報

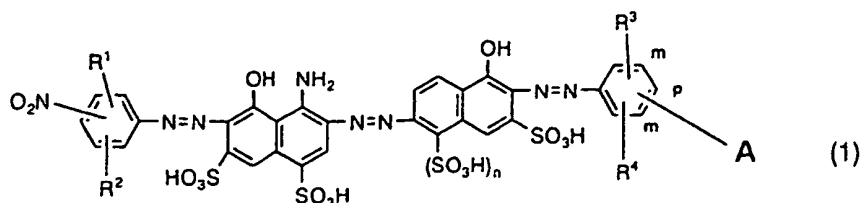
專利文獻 3: 日本專利特開 2003-201412 號公報

[發明內容]

● 本發明之目的在提供一種黑色墨水用色素及以此製成之墨水組成物，其對主成份為水之溶劑之溶解性高，在製成高濃度染料水溶液及墨水在長時間保存之場合亦安定，其黑色記錄圖像佳，印出之圖像濃度高，在印刷之圖像牢固性，特別是其耐臭氧氣體性方面優良，且合成容易又價廉。

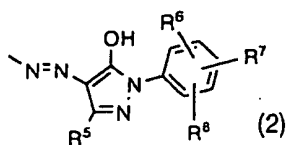
本發明人等為解決前述問題，經一再刻意研究之結果，發明本發明。即，本發明為關於：

(1) 一種如下式(1)所表示之偶氮化合物或其鹽、



{式(1)中，

A 表示下式(2)，A 之取代位置位於偶氮基之間位或對位，



(式(2)中 R<sup>5</sup> 為氰基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基羰基或苯基；R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 及 R<sup>8</sup> 各自獨立，表氫原子；鹵素原子；氰基；羧基；磺基；硝基；(C1-C4)烷基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代之(C1-C4)烷氧基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代之醯基胺基)；

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立，表氫原子；鹵素原子；氰基；羧基；磺基；胺磺醯基；N-烷基胺基磺醯基；N-苯基胺基磺醯基；磷醯基；硝基；醯基；脲基；可由羥基或(C1-C4)烷氧基取代之(C1-C4)烷基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代之(C1-C4)烷氧基；可由(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代之醯基胺基；

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 各自獨立，表氫原子、鹵素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、羥基、可由(C1-C4)烷氧基或磺基取代之(C1-C4)烷氧基；

Ⓢ

$n$  為 0 或 1}；

(2)如上述第(1)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(1)之  $R^1$  為羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基，其  $R^2$  為氫原子或磺基者；

(3)如上述第(1)或第(2)項中之偶氮化合物及其鹽，其中式(1)之  $NO_2$ 、 $R^1$  與  $R^2$  之位置如下： $NO_2$  為對位時， $R^1$  為鄰位、 $R^2$  為間位； $NO_2$  為鄰位時， $R^1$  為對位磺基、 $R^2$  為氫原子者；

(4)如上述第(1)至第(3)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(1)之  $n$  為 1， $R^3$  為磺基或羧基， $R^4$  為氫原子、(C1-C4)烷基、 $NO_2$ 、磺基、(C1-C4)烷氧基、鹵素原子或羧基者；

(5)如上述第(4)項中之偶氮化合物及其鹽，其中式(1)之  $n$  為 1， $R^3$  為磺基， $R^4$  為氫原子、磺基、氯原子或羧基者；

(6)如上述第(1)至第(5)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(2)之  $R^5$  為羧基， $R^6$  為氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基， $R^7$  為羧基或磺基， $R^8$  為氫原子、鹵素原子、羧基或磺基者；

(7)如上述第(1)至第(6)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(2)之  $R^5$  為羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基為對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基者；

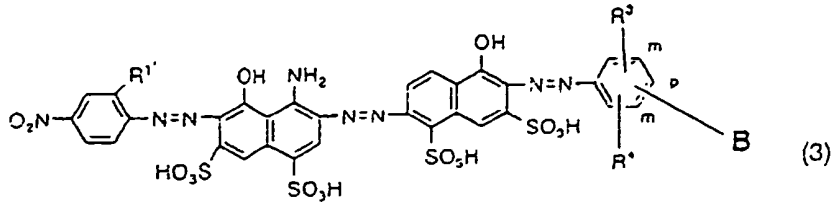
(8)如上述第(1)至第(7)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(1)之  $R^2$  為氫原子， $R^1$  為羧基或磺基者；

(9)如上述第(1)至第(8)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(1)之  $R^1$  為羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  為氫原子或磺基， $NO_2$ 、 $R^1$  及  $R^2$  之位置， $NO_2$  為對位時， $R^1$  為鄰位、 $R^2$  為間位，或  $NO_2$  為鄰位時， $R^1$  為對位磺基、 $R^2$  為氫原子， $n$  為 1， $R^3$  為磺基， $R^4$  為氫原子、磺基、氯或羧基；

Ⓢ

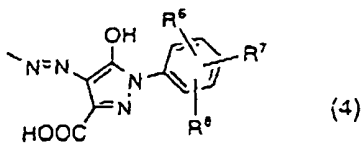
式(2)中之  $R^5$  為羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基為對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基者；

(10)如上述第(1)項中之偶氮化合物或其鹽，為如式(3)者；



[式(3)中，

B 如下式(4)，B 之取代位置位於偶氮基之間位或對位，



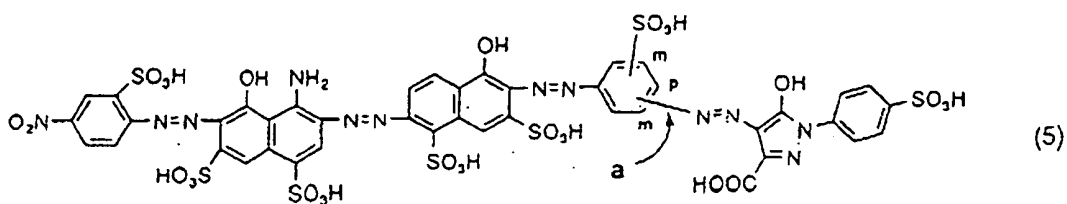
(式(4)中  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  如同在上述第(1)項之式(2)中者之意義)；

$R^{1'}$  為磺基或羧基；

$R^3$  及  $R^4$  如同在上述第(1)項之式(1)中者之意義]；

(11)如第(10)項中之偶氮化合物或其鹽，其中  $R^3$  為氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、硝基或(C1-C4)烷基， $R^4$  為氫原子、磺基或硝基， $R^6$  為氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基， $R^7$  為磺基或羧基， $R^8$  為氫原子、鹵素原子、羧基或磺基者；

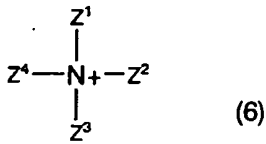
(12)如第(1)項中之偶氮化合物或其鹽，為如式(5)者：





(式(5)中鍵結 a 之鍵結位置位於偶氮基之間位或對位)；

(13)如上述第(1)至第(12)項中任一項之偶氮化合物之鹽，其中鹽為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽或如式(6)之銨鹽者、



(式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  各為獨立，表氫原子、烷基、羥基烷基或羥基烷氧基烷基)；

● (14)一種墨水組成物，其特徵為其中含至少 1 種如上述第(1)至第(13)項中任一項之偶氮化合物或其鹽者；

(15)一種噴墨記錄方法，適用於以噴墨印表機將上述第(14)項之墨水組成物記錄於被記錄材；

(16)如第(15)項之噴墨記錄方法，其中被記錄材為資料傳達用紙者；

(17)一種噴墨記錄方法，其特徵為其中如上述第(16)項中之資料傳達用紙中含白色無機物者；

● (18)一種噴墨印表機，係裝填有墨水容器，該墨水容器充填有上述第(14)項之墨水組成物；

(19)一種著色體，為由如上述第(1)至第(13)項中任一項之偶氮化合物或其鹽而著色者；

(20)如上述第(1)項中之偶氮化合物或其鹽，其中式(1)之 A 之取代位置位於偶氮基之間位或對位， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立，表氫原子、羧基、磺基、可由磺基取代之(C1-C4)烷氧基， $R^3$  及  $R^4$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、

Ⓢ

硝基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基， $n$  為 0 或 1；其式(2)中  $R^5$  為氰基、羧基、(C1-C4)烷基或苯基， $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、(C1-C4)烷基者；

(21)如上述第(1)至第(13)項中之化合物，其中式(1)之取代基 A、式(3)中之取代基 B 及對應於其取代基之基之取代位置位於偶氮基之對位者；

(22)如上述第(10)項中之偶氮化合物或其鹽，其中  $R^{1'}$  為磺基，B 之取代位置位於偶氮基之對位， $R^3$  為在間位上取代之磺基， $R^4$  為在與  $R^3$  不同之間位上取代之鹵素原子或羧基， $R^6$ 、 $R^8$  為氫原子， $R^7$  為磺基者；

(23)如上述第(11)項中之偶氮化合物或其鹽，其中  $R^7$  為磺基者；

(24)一種墨水組成物，其特徵為至少含 1 種如第(20)、第(22)及第(23)項中任一項之偶氮化合物或其鹽者；

(25)一種噴墨印表記錄方法，適用於以噴墨印表機將第(24)項中之墨水組成物記錄於被記錄材。

本發明之偶氮化合物因水溶性佳，因此在製成墨水組成物過程中可良好地由過濾膜過濾，記錄液保存時之安定性及噴墨安定性亦佳。本發明含此偶氮化合物之墨水組成物，經長期間保存後亦不會有結晶析出、物性變化、顏色變化等，因此其保存之安定性優良。此外，含本發明偶氮化合物之墨水組成物，在使用為噴墨記錄用、筆記用具用時，在記錄於普通紙及噴墨專用紙之場合，其記錄之圖像

印字濃度高，且其各種牢固性，特別是其耐臭氣氣體性亦優良。其與洋紅(magnet)、靛藍(cyan)及黃色染料共用時之各種牢固性優良，因此可用於全彩噴墨記錄上。因此本發明之墨水組成物，為極有用之噴墨記錄用黑色墨水。

#### [實施方式]

以下即詳細說明本發明。

本發明中「烷基」及「烷氧基」單獨提及之場合，其碳原子數並無特別之限制，一般為碳原子數 1 至 10 程度為佳，碳原子數 1 至 4 程度更佳。「醯基」之場合，可任意為脂族或芳族，在脂族之場合，其碳原子數以 1 至 10 程度為佳，碳原子數 1 至 6 程度更佳，碳原子數 1 至 4 程度又更佳。芳族之場合，其碳原子數以 6 至 10 程度為佳。「磺基」之場合表示磺酸基。

式(1)中  $R^1$  及  $R^2$  中之 N-烷基胺基磺醯基可舉如單或二 C1-C4 烷基胺基磺醯基，例如 N-甲基胺基磺醯基、N-乙基胺基磺醯基、N-(正丁基)胺基磺醯基、N,N-二甲基胺基磺醯基、N,N-二(正丙基)胺基磺醯基等。

式(1)中  $R^1$  及  $R^2$  中醯基之例可舉如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、苯甲醯基、萘甲醯基等。

式(1)中  $R^1$  及  $R^2$  中可由羥基或(C1-C4)烷氧基取代之(C1-C4)烷基之例可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-羥基乙基、2-羥基丙基、3-羥基丙基、甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、正丙氧基乙基、異丙氧基乙基、正丁氧基乙基、甲氧基丙基、



乙氧基丙基、正丙氧基丙基、異丙氧基丁基、正丙氧基丁基等。

式(1)及式(2)中  $R^1$  至  $R^4$  及  $R^6$  至  $R^8$  中可由羥基、(C1-C4)烷氧基或磺基或羧基取代之(C1-C4)烷氧基之例可舉如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、2-羥基乙氧基、2-羥基丙氧基、3-羥基丙氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基乙氧基、異丙氧基乙氧基、正丁氧基乙氧基、甲氧基丙氧基、乙氧基丙氧基、正丙氧基丙氧基、異丙氧基丁氧基、正丙氧基丁氧基、2-羥基乙氧基乙氧基、羧基甲氧基、2-羧基乙氧基、3-羧基丙氧基、3-磺基丙氧基、4-磺基丁氧基等。

式(1)及式(2)中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^6$  至  $R^8$  中醯基胺基之例可舉如乙醯基胺基、丙醯基胺基、丁醯基胺基、異丁醯基胺基、苯甲醯基胺基、萘甲醯基胺基等。

式(1)及式(2)中  $R^3$  至  $R^8$  中(C1-C4)烷基之例可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

式(2)之  $R^5$  中(C1-C4)烷氧基羧基之例可舉如甲氧基羧基、乙氧基羧基、正丙氧基羧基、異丙氧基羧基、正丁氧基羧基、第二丁氧基羧基、第三丁氧基羧基等。

式(1)中  $R^1$  及  $R^2$  之較佳例可舉如氫原子、氯原子、溴原子、氟基、羧基、磺基、胺磺醯基、N-甲基胺基磺醯基、N-苯基胺基磺醯基、磷酸基、硝基、乙醯基、苯甲醯基、脲基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2-

⑤

羥基乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、3-磺基丙氧基、4-磺基丁氧基、羧基甲氧基、2-羧基乙氧基、乙醯基胺基、苯甲醯基胺基等為佳，氫原子、氯原子、氟基、胺基磺醯基、乙醯基、硝基、羧基、磺基、磷酸基更佳，氫原子、羧基、磺基又更佳。

$R^1$  與  $R^2$  之組合以  $R^1$  為羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  為氫原子或磺基為佳，其中以  $R^1$  為羧基或磺基， $R^2$  為氫原子更佳。其取代位置方面在式(1)中之  $\text{NO}_2$  基在苯基上為任意鄰位、間位或對位均可，對位或鄰位較佳。 $\text{NO}_2$  在對位(4位)時，以  $R^1$  為鄰位(2位)、 $R^2$  為間位(5位)為佳。 $\text{NO}_2$  在鄰位(2位)時，以  $R^1$  為對位(4位)為佳，其取代基以磺基為佳。此場合  $R^2$  以氫原子為佳。

式(1)中  $R^3$  及  $R^4$  之較佳例可舉如氫原子、氟基、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2-羥基乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、3-磺基丙氧基、4-磺基丁氧基、羧基甲氧基、2-羧基乙氧基為佳，其中以氫原子、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基更佳，特別以氫原子、磺基、硝基又更佳。其組合以  $R^3$  為磺基或羧基、 $R^4$  為氫原子、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、磺基、硝基、鹵素原子或羧基較佳， $R^3$  為磺基、 $R^4$  為氫原子、磺基、氯或羧基更佳。

式(2)中  $R^5$  之較佳例可舉如氟基、羧基、甲基、乙基、丙基、甲氧基羧基、乙氧基羧基、苯基，又以羧基、甲基、甲氧基羧基、苯基更佳，特別以羧基又更佳。

Ⓢ

式(2)中之  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各為獨立，表氫原子、氯原子、溴原子、氟基、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、3-磺基丙氧基、乙醯基胺基，又以氫原子、氯原子、羧基、磺基、硝基、甲基更佳，以氫原子、羧基、磺基、硝基又更佳。 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  之組合以  $R^6$  為氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基為佳，以氫原子更佳； $R^7$  為羧基、磺基或硝基為佳，以羧基或磺基更佳； $R^8$  為氫原子、鹵素原子、羧基或磺基為佳。

$R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  之取代位置並無特別之限定，以吡啶環鍵結之位置為 1 時， $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  均為氫原子以外之基時，以 2、4 及 6 位或 2、4 及 5 位為佳， $R^6$  及  $R^8$  中任意一方為氫原子，另一方為氫原子以外之基時，以 2 及 4 位、2 及 5 位及 3 及 5 位之取代位置為佳。

式(2)中由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基以對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基等為佳。

式(1)之化合物中， $R^1$  以羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基較佳，羧基或磺基更佳； $R^2$  以氫原子或磺基較佳，氫原子更佳； $n$  以 0 或 1 較佳，1 更佳； $R^3$  以磺基或羧基較佳，磺基更佳； $R^4$  以氫原子、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、磺基、硝基、鹵素原子或羧基較佳，氫原子、磺基、氯或羧基更佳；式(2)之化合物中， $R^5$  以氟基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、(C1-C4)烷氧基羧基或苯基較佳，羧基更佳； $R^6$  以氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基較佳，氫原子更佳； $R^7$  以羧基、磺基或硝基較佳，羧基或磺基更

佳； $R^8$  以氫原子、鹵素原子、羧基或磺基較佳，氫原子或羧基更佳；式(2)之化合物，以  $R^5$  為羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基為對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基之化合物更佳。

前述式(1)、(3)及(5)化合物之鹽可為無機或有機之陽離子鹽。其中之無機鹽具體之例可舉如鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽，無機鹽以鋰、鈉、鉀之鹽及銨鹽較佳，有機陽離子之鹽可例舉如前述式(6)化合物之鹽，但並不限定於此。

式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及  $Z^4$  之烷基可例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等，羥基烷基之例可舉如羥基甲基、羥基乙基、3-羥基丙基、2-羥基丙基、4-羥基丁基、3-羥基丁基、2-羥基丁基等羥基-(C1-C4)烷基，羥基烷氧基烷基之例可舉如羥基乙氧基甲基、2-羥基乙氧基乙基、3-羥基乙氧基丙基、2-羥基乙氧基丙基、4-羥基乙氧基丁基、3-羥基乙氧基丁基、2-羥基乙氧基丁基等羥基-(C1-C4)烷氧基-(C1-C4)烷基，其中以羥基乙氧基-(C1-C4)烷基較佳。特別以氫原子、甲基、羥基甲基、羥基乙基、3-羥基丙基、2-羥基丙基、4-羥基丁基、3-羥基丁基、2-羥基丁基等羥基-(C1-C4)烷基，羥基乙氧基甲基、2-羥基乙氧基乙基、3-羥基乙氧基丙基、2-羥基乙氧基丙基、4-羥基乙氧基丁基、3-羥基乙氧基丁基、2-羥基乙氧基丁基等羥基乙氧基-(C1-C4)烷基更佳。

式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及  $Z^4$  之具體例可舉如(表 1)中所

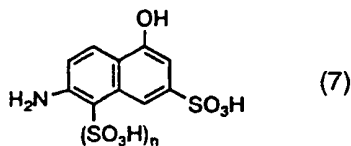
Ⓢ

表示者。

(表 1)

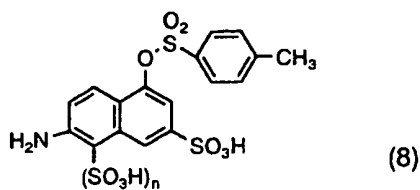
化合物 No.	Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>
1-1	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-2	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-3	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-4	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-5	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-6	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-7	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-8	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-9	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-10	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

式(1)、(3)及(5)之本發明偶氮化合物可以例如以下之方法合成。各步驟中化合物之構造式為其游離酸形式。即由下列式(7)



(式中之 n 與式(1)中為相同之意。)

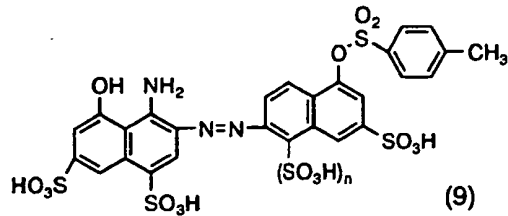
與對甲苯磺醯氯在鹼存在下反應製成式(8)化合物，



(式中之 n 與前述為相同之意。)

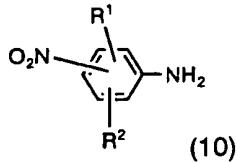


再依一般方法二偶氮化，製成 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸，再於酸性下進行偶合反應，製成式(9)化合物，



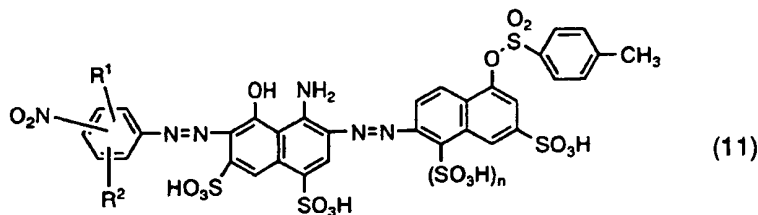
(式中之 n 與前述為相同之意。)

再與式(10)化合物



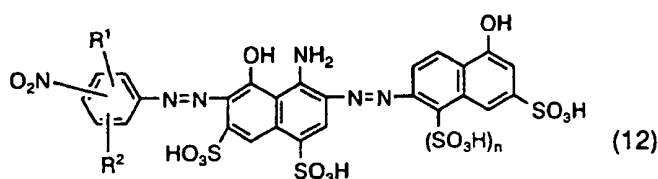
(式中之 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 與式(1)中為相同之意。)

依一般方法二偶氮化，製成之化合物再進行偶合反應，製成式(11)化合物，



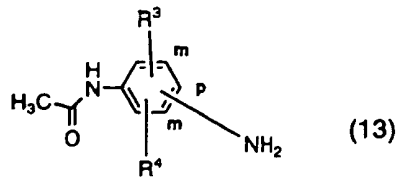
(式中之 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及 n 與前述為相同之意。)

再於鹼性條件下水解反應製成式(12)化合物。



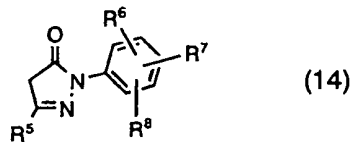
(式中之  $R^1$ 、 $R^2$  及  $n$  與前述為相同之意。)

另外，亦可由式(13)化合物



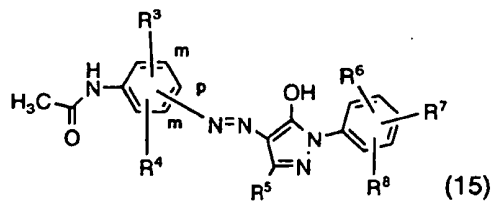
(式中之  $R^3$  及  $R^4$  與式(1)中為相同之意。)

依一般方法二偶氮化製成之化合物與式(14)化合物，



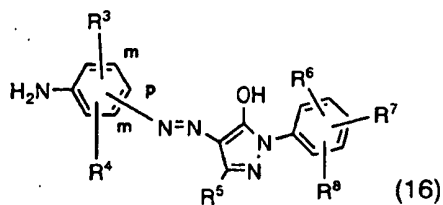
(式中之  $R^5$  至  $R^8$  與式(1)及式(2)中為相同之意。)

進行偶合反應，製成式(15)化合物，



(式中之  $R^3$  至  $R^8$  與前述為相同之意。)

於酸性或鹼性條件下水解反應製成式(16)化合物。



(式中之  $R^3$  至  $R^8$  與前述為相同之意。)



即以此依一般方法二偶氮化製成之化合物，與式(12)化合物進行偶合反應，即可製成如式(1)之本發明之偶氮化合物或其鹽。

如式(1)之化合物之較佳例並無特別之限定，其具體例如下列構造之化合物。

表 2.

化合物 No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

表 3.

化合物 No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

表 4.

化合物 No.	構造式
15	
16	
17	
18	
19	
20	



表 5.

化合物 No.	構造式
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	

以下再更具體說明本發明式(1)化合物之製造方法。

式(7)化合物與對甲苯磺醯氯之酯化反應可以其本身一般所知之方法操作，即在水性或水性有機溶劑中，在例如 20 至 100°C 或更好在 30 至 80°C 溫度下，並在中性至鹼

性 pH 值下反應為佳。其中以中性至弱鹼性較佳，如在 pH7 至 10 下反應。該 pH 值之調整可添加鹼操作。其中鹼可使用之例如氫氧化鋰、氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化物，如碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀之鹼金屬碳酸鹽，如乙酸鈉之乙酸鹽等。式(7)化合物與對甲苯磺醯氯之酯化反應可大致使用其化學理論量。

式(8)化合物之二偶氮化反應可以其本身一般所知之方法操作，即在例如無機酸溶劑中，在例如 -5 至 30°C 或更好在 5 至 15°C 溫度下，使用亞硝酸鹽反應，例如亞硝酸鈉之亞硝酸鹼金屬鹽。式(8)化合物中二偶氮化物與 4-胺基-5-萘酚-1,7-二磺酸之偶合反應可各以本身一般所知之條件反應。在水性或水性有機溶劑中，以在例如 -5 至 30°C 或更好是 5 至 25°C 之溫度下，及酸性至中性 pH 值下反應為佳。其中以酸性至弱酸性 pH 值為佳，例如 pH1 至 4。反應進行中產生之酸是以鹼中和，其中之鹼如氫氧化鋰、氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化物，如碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀之鹼金屬碳酸鹽，如乙酸鈉之乙酸鹽，銨或有機胺等。式(8)化合物與 4-胺基-5-萘酚-1,7-二磺酸之偶合反應可大致使用其化學理論量。

式(10)化合物之二偶氮化反應可以其本身一般所知之方法操作，即在例如無機酸溶劑中，在例如 -5 至 30°C 或更好在 0 至 15°C 溫度下，使用亞硝酸鹽反應，例如亞硝酸鈉之亞硝酸鹼金屬鹽。式(10)化合物中二偶氮化物與式(9)化合物之偶合反應可各以本身一般所知之條件反應。在水性





或水性有機溶劑中，以在例如  $-5$  至  $30^{\circ}\text{C}$  或更好是  $10$  至  $25^{\circ}\text{C}$  之溫度下，及弱酸性至鹼性 pH 值下反應為佳。其中以弱酸性至弱酸性 pH 值為佳，例如 pH5 至 10，pH 值可加入鹼調整。

其中之鹼如氫氧化鋰、氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化物，如碳酸鋰、碳酸鈉或碳酸鉀之鹼金屬碳酸鹽，如乙酸钠之乙酸鹽，銨或有機胺等。式(9)與式(10)化合物可大致使用其化學理論量。

式(11)化合物水解反應製成式(12)化合物之反應可以其本身一般所知之方法操作。即在例如水性鹼性溶劑中加熱反應之方法，例如在含式(11)化合物之溶液中加入氫氧化鈉或氫氧化鉀調整為 pH9.5 以上，再於例如  $20$  至  $150^{\circ}\text{C}$  或更好是  $30$  至  $100^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱反應。反應溶液之 pH 值以維持於  $9.5$  至  $11.5$  為佳。該 pH 值可加鹼加以調整。其中之鹼可使用如前述之物。

式(13)化合物之二偶氮化反應可以其本身一般所知之方法操作，即在例如無機酸溶劑中，在例如  $-5$  至  $30^{\circ}\text{C}$  或更好在  $0$  至  $15^{\circ}\text{C}$  溫度下，使用亞硝酸鹽反應，例如亞硝酸鈉之亞硝酸鹼金屬鹽。式(13)化合物中二偶氮化物與式(14)化合物之偶合反應可各以本身一般所知之條件反應。在水性或水性有機溶劑中，以在例如  $5$  至  $40^{\circ}\text{C}$  或更好是  $10$  至  $25^{\circ}\text{C}$  之溫度下，及弱酸性至鹼性 pH 值下反應為佳。其中以中性至鹼性 pH 值為佳，例如 pH6 至 10，pH 值可加入鹼調整。其中之鹼如氫氧化鋰、氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化



物，如碳酸鋰、碳酸鈉或碳酸鉀之鹼金屬碳酸鹽，如乙酸鈉之乙酸鹽，銨或有機胺等。式(13)與式(14)化合物可大致使用其化學理論量。

式(15)化合物水解反應製成式(16)化合物之反應可以其本身一般所知之方法操作。即在例如水性酸性或鹼性溶劑中加熱反應之方法，例如在含式(15)化合物之溶液中加入鹽酸或硫酸為 pH1.0 以下或 13 以上，再於例如 20 至 150 °C 或更好是 40 至 100°C 之溫度加熱反應。反應溶液之 pH 值以維持於 1.0 以下或 13 以上為佳。該 pH 值可加酸或鹼加以調整。其中之酸及鹼可使用如前述之物。

式(16)化合物之二偶氮化反應可以其本身一般所知之方法操作，即在例如無機酸溶劑中，在例如 -5 至 30°C 或更好在 5 至 25°C 溫度下，使用亞硝酸鹽反應，例如亞硝酸鈉之亞硝酸鹼金屬鹽。式(13)化合物中二偶氮化物與式(12)化合物之偶合反應可各以本身一般所知之條件反應。在水性或水性有機溶劑中，以在例如 5 至 30°C 或更好是 10 至 25°C 之溫度下，及弱酸性至鹼性 pH 值下反應為佳。其中以中性至鹼性 pH 值為佳，例如 pH6 至 10，pH 值可加入鹼調整。其中之鹼如氫氧化鋰、氫氧化鈉之鹼金屬氫氧化物，如碳酸鋰、碳酸鈉或碳酸鉀之鹼金屬碳酸鹽，如乙酸鈉之乙酸鹽，銨或有機胺等。式(12)與式(16)化合物可大致使用其化學理論量。

本發明中製成之式(1)、(3)或(5)之偶氮化合物或其鹽(以下若無特別之限定化合物或其鹽均單稱為化合物。)在



偶合反應後，可加入無機酸使其成游離酸形態分離，再以水或調成酸性之水洗淨，去除其中之無機鹽。其次，再將其中製成之低含鹽率酸型色素，再於水性溶劑中依其所須經無機或有機鹼中和製成相對之鹽溶液。無機鹼之例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，氫氧化銨或如碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽等，有機鹼之例如有機胺，其例如二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺等，但並不限定於此。

如上製成本發明之化合物可作為黑色染料，即將其溶於水或水溶性溶劑(水與水混合性溶劑之混合溶劑)等液體溶劑中，再於必要時添加染色用所使用之添加劑，製成染色用所使用之液狀組成物，或水性組成物更佳。該組成物可染色含纖維素之材料。此外，亦可染色含醯胺鍵結之材料，因此可廣泛使用在皮革、紡織物、紙方面之染色。此組成物之較佳例如墨水組成物，特別是噴墨印刷中可使用之墨水組成物。

含如前述式(1)、(3)或(5)之本發明偶氮化合物之反應液，可直接用以製成墨水組成物。但亦可先將其加以乾燥，例如經噴霧乾燥再分離，或經氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣、硫酸鈉等無機鹼類鹽析，或經鹽酸、硫酸、硝酸等無機酸酸析，或經前述鹽析與酸析組合之酸鹽析製成本發明之偶氮化合物，再依其須要加以脫鹽處理後用以製成墨水組成物。

本發明之墨水組成物為以如式(1)、(3)或(5)之本發明之偶氮化合物以水為主要溶劑之水性組成物，其含量一般



為 0.1 至 20 重量%、或 1 至 10 重量%更佳、2 至 8 重量%又更佳。本發明之墨水組成物中亦可再含例如 0 至 30 重量%之水溶性有機溶劑、例如 0 至 5 重量%之墨水調製劑。墨水組成物之 pH 在提高保存安定性之觀點上以 pH6 至 10 為佳、pH7 至 10 更佳。墨水組成物之表面張力以 25 至 70mN/m 為佳、25 至 60mN/m 更佳。墨水組成物之黏度以 30 mPa·s 以下為佳，或 20mPa·s 以下更佳。

本發明之墨水組成物為將前述式(1)、(3)或(5)之本發明之偶氮化合物溶於水或水溶性有機溶劑(可與水混合之有機溶劑)與水之混合液中，再於必要時添加墨水調製劑製成。本發明之墨水組成物之 pH 以 5 至 11 程度為佳。該墨水組成物在使用在噴墨印表機中為墨水之場合，本發明之化合物以使用金屬陽離子鹽化物、硫酸鹽等無機物含量少者為佳，其含量之標準以例如 1 重量%以下(對色素原體)程度為佳。因此為製成無機物含量少之本發明之化合物，可再經例如逆滲透膜之一般方法、或將本發明之化合物之乾燥品或含水物(wet cake)再於甲醇等醇與水之混合溶劑中，經攪拌、過濾、乾燥等方法使含水物溶於水中，再經甲醇、乙醇等水溶性醇類晶析之方法處理脫鹽。

調製前述墨水組成物中所使用之水溶性有機溶劑可例舉如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇等 C1-C4 烷醇，N,N-二甲基甲醯胺或 N,N-二甲基乙醯胺等羧酸醯胺，2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷-2-酮等內醯胺，1,3-二甲基咪唑烷-2-酮或 1,3-二甲基六氫嘧



啉-2-酮等環脲類，丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-氫戊烷-4-酮等酮類或酮醇、四氫呋喃、二噁烷等環醚類，乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二乙二醇、二硫二乙二醇等含(C2-C6)伸烷基單位之單體、寡聚體或聚烷二醇或硫二醇、丙三醇、己烷-1,2,6-三醇等多元醇(三元醇)，乙二醇單甲醚或乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚或二乙二醇單乙醚或三乙二醇單甲醚或三乙二醇單乙醚等多元醇之(C1-C4)烷基醚， $\gamma$ -丁內酯或二甲基亞砷等。此等有機溶劑可以單獨或以其 2 種以併用。

調製前述墨水組成物時，依其須要可再使用之墨水調製劑可舉如防腐、抗黴劑、pH 調整劑、螯合劑、防銹劑、水溶性紫外線吸收劑、水溶性高分子化合物、染料溶解劑、抗氧化劑、界面活性劑等。以下再以具體例說明。

前述防腐、抗黴劑可舉如有機硫化物類、有機含氮硫化物類、有機鹵化物類、鹵化烯丙基砷類、碘丙炔類、N-鹵化烷基硫代物類、腈類、吡啶類、8-氧化喹啉類、苯并噻唑類、異噻唑啉類、二硫醇類、氧化吡啶類、硝化丙烷類、有機錫類、酚類、第 4 銨鹽類、三嗪類、噻嗪類、醯替苯胺類、金剛烷類、二硫代胺基甲酸酯類、溴化茛滿酮類、溴化乙酸苯甲酯類、無機鹽類等化合物。有機鹵化合物類可舉如五氯酚化鈉，氧化吡啶化合物類可舉如 2-吡啶硫醇-1-氧化鈉，無機鹽類可舉如乙酸酐化鈉，異噻唑啉化

合物類可舉如 1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、氯化-5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鎂、氯化-5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鈣、氯化-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鈣等。

其他之防腐、抗黴劑可舉如己二烯酸鈉、苯甲酸鈉等。

pH 調整劑可使用任意在調整墨水中對其無不良影響、且可調控墨水之 pH 在例如 5 至 11 範圍之物質。可舉如二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等烷基醇胺，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，氫氧化銨(氨水)、或碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽，乙酸鉀、矽酸鈉、磷酸二鈉等無機鹼等。

螯合劑可舉如乙二胺四乙酸鈉、硝化三乙酸鈉、羥乙基乙二胺三乙酸鈉、二乙三胺五乙酸鈉、尿嘧啶二乙酸鈉等。

防銹劑可舉如酸性亞硫酸鹽、硫代硫酸鈉、硫代乙酸銨、硝酸二異丙銨、四硝酸季戊四醇、硝酸二環己基銨等。

水溶性紫外線吸收劑可舉如氫化二苯基酮(benzophenone)類化合物、苯并三唑類化合物、水楊酸類化合物、肉桂酸類化合物、三嗪類化合物等。

水溶性高分子化合物可舉如聚乙烯醇、纖維素衍生物、聚胺、聚亞胺等。

染料溶解劑可舉如  $\epsilon$ -己內醯胺、乙烯碳酸酯、尿素等。

抗氧化劑可舉如各種有機及金屬錯合物類防褪色劑。前述有機類防褪色劑可舉如對苯二酚類、烷氧基酚類、二烷氧基酚類、酚類、苯胺類、胺類、茛滿類、色滿類、烷



氧基苯胺類、雜環類等。

界面活性劑可舉如陰離子類、陽離子類、非離子類等一般已知之界面活性劑。陰離子界面活性劑可舉如烷基磺酸、烷基羧酸鹽、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽、聚環氧乙烷-烷基醚乙酸鹽、N-醯基胺基酸或其鹽、N-醯基甲基胺基乙磺酸鹽、烷基硫酸鹽聚氧烷基醚硫酸鹽、烷基硫酸鹽聚環氧乙烷-烷基醚磷酸鹽、香茅酸皂、蓖麻油硫酸酯鹽、月桂醇硫酸酯鹽、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基烯丙基磺酸鹽、二乙基磺基琥珀酸鹽、二乙基己基磺基琥珀酸二辛基磺基琥珀酸鹽等。陽離子界面活性劑可舉如2-乙烯基吡啶衍生物、聚4-乙烯基吡啶衍生物等。兩性離子界面活性劑可舉如月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑鎊甜菜鹼、椰子油脂肪醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、聚辛基聚胺基乙基甘胺酸及其他咪唑啉衍生物等。

非離子界面活性劑可舉如聚環氧乙烷壬基苯基醚、聚環氧乙烷辛基苯基醚、聚環氧乙烷十二碳烷基苯基醚、聚環氧乙烷油基醚、聚環氧乙烷月桂基醚、聚環氧乙烷-烷基醚等醚類，聚環氧乙烷油酸、聚環氧乙烷油酸酯、聚環氧乙烷二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚環氧乙烷單油酸酯、聚環氧乙烷硬脂酸酯等酯類，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等乙炔二醇類(例如日信化學

公司製造之 Surfynol-104、105、82、465、Olfyn STG 等) 等。此等界面活性劑可以單獨或混合使用。

本發明之墨水組成物可將前述各成份以任意順序混合、攪拌製成。其製成之墨水組成物可再經過濾膜等過濾去除其中之夾雜物。為調整其黑色色調，亦可再混合其他各種色相色素。該場合中，本發明之式(1)、(3)或(5)之本發明之偶氮化合物之外，亦可再使用含其他色相之黑色、或黃色、洋紅、靛藍、及其他色之色素。

本發明之墨水組成物可使用在各方面，如適於作為筆記用水性墨水、水性印刷墨水、資料傳達墨水等，含該墨水組成物中使用之噴墨印表機用墨水並無特別之偏好，但如後述較適於使用於噴墨印表記錄方法方面。

其次再說明本發明之噴墨記錄方法(著色亦相同)。本發明之噴墨記錄方法，其特徵為以噴墨印表機將含前述墨水組成物之噴墨用墨水記錄於受印材料。本發明之噴墨記錄方法，是以噴墨印表機將前述噴墨用墨水噴於受印材料(含被著色材料、圖像材料等)上進行記錄。此時使用之墨水噴嘴等並無特別之限定，但可依其目的適當選擇，再使用一般所知之方法，例如利用靜電引力噴出墨水之電荷控制方式、利用壓電元件之振動壓力之噴點式列印方式(壓力噴嘴方式)、利用電氣訊號變換為音響聲波之放射壓投射於墨水噴出墨水之音響噴墨方式、加熱墨水形成氣泡，再利用其產生之壓力之熱感應式噴墨(氣泡式噴墨(登錄商標))方式等。前述噴墨記錄方式，亦包含以稱為 Photo-ink 以





低濃度墨水、小體積、複數射出之方式；以實質上相同色相但濃度相異之複數墨水之方式改良畫質，及使用無色透明墨水之方式。

本發明之噴墨印表機，其中含充填前述墨水組成物之墨水匣，因此可使用上述噴墨方法記錄。

本發明之著色體(含記錄物)即以含前述本發明化合物或含此等組成物之例如墨水組成物著色之物，其較佳者為以本發明之墨水組成物經噴墨印表機著色。被著色之材料(被記錄材)為如前述可染色之含纖維素之材料。亦可染色其他含醯胺鍵結之材料，因此可廣泛使用在皮革、紡織物、紙如紙、膜等資料傳達用紙、纖維或布(纖維素、尼龍、羊毛等)、皮革、彩色過濾用基材等。資料傳達用紙為經表面處理者，具體之例為紙、合成紙、膜等基材上設有墨水吸收層者為佳。墨水吸收層為例如將上述基材浸漬或塗布陽離子類聚合物，或將多孔氧化矽、氧化鋁氣膠、或特殊陶瓷等可吸收墨水中之色素之白色無機物之微粒子與聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮等親水性聚合物一起塗布於上述基材表面者。設有此墨水吸收層者，一般稱為噴墨專用紙(膜)、光面紙(膜)等，其代表例如市售之比克多麗(旭硝子(株)製造)、照相專用紙、超級照相用紙、無光面照相用紙(Matte photo paper)(以上均為佳能(株)公司製造)、PM 照相用紙(光面)、PM 無光面紙(以上均為精工-愛普生(株)公司製造)、HP 超優質照相光面(Premium Plus Photo Paper Glossy)用紙、優質光面紙、照相用紙(以上均為日本 Hewlett-

Parkard(株)公司製造)、PhotoRack QP(為 Konica(株)公司製造)等。當然亦可使用一般之普通紙。

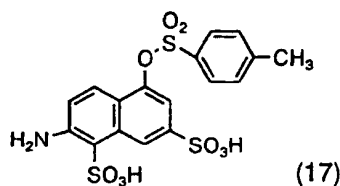
本發明之偶氮化合物水溶性佳，含此偶氮化合物之本發明墨水組成物經長期間保存後不會發生結晶析出、物性變化、顏色變化等，其保存安定性佳。含本發明之偶氮化合物之記錄用黑色墨水液(組成物)，在使用於噴墨記錄用、筆記用具時，以該墨水液記錄於普通紙及噴墨專用紙之場合，其記錄物之印刷字體呈高濃度之黑色，且具優良之耐臭氧氣體性、耐光性、耐濕性及顯色性。

(實施例)

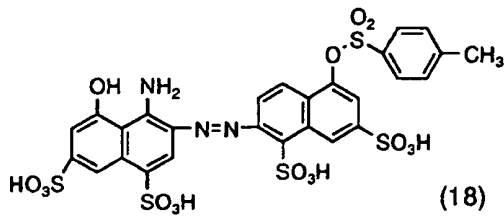
以下以實施例更具體說明本發明，但本發明並不受以下實施例之任何限定。其中之「份」及「%」，除非特別指明，均為重量標準。

### 實施例 1

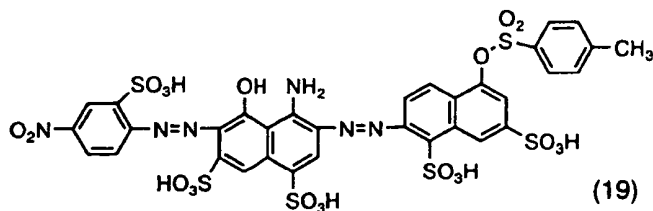
(1)在 pH8.0 至 8.5、70°C 下使 20.1 份之 2-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸與 12.6 份之對甲苯磺醯氯反應 1 小時，再將其調成酸性並經鹽析、過濾，該製成之式(17)化合物 28.4 份，再一面以碳酸鈉調成 pH6.0 至 8.0 一面將其溶於 300 份水中，再於其中加入 18.7 份之 35%鹽酸，於 0 至 5°C 下加入 10.7 份之 40%亞硝酸鈉水溶液使其二偶氮化。



再於懸浮該二偶氮之 200 份水懸浮液之溶液中加入 19.1 份之 4-氨基-5-羥基萘-1,7-二磺酸，溶液再於 10 至 20 °C 下一面以碳酸鈉保持 pH 值 2.4 至 2.8，一面攪拌 12 小時。攪拌後又再以碳酸鈉調成 pH 值 7.0 至 8.5 使其溶解，即製成含式(18)之單偶氮化合物之溶液。

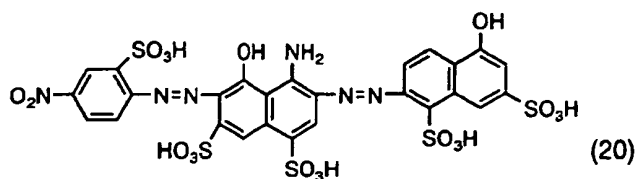


(2)再將 14.4 份之 4-硝基苯胺-2-磺酸鈉溶於 150 份水中，於 0 至 5°C 下在其中加入 18.8 份 35% 鹽酸、10.6 份 40% 亞硝酸鈉水溶液使其二偶氮化。再於 10 至 20°C 下，一面以碳酸鈉保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0，一面將該二偶氮之懸浮液滴入含上述式(18)之單偶氮化合物之溶液中。在滴入終了後，再於 15 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，加入氯化鈉鹽析後過濾，即製成含式(19)化合物之含水物。

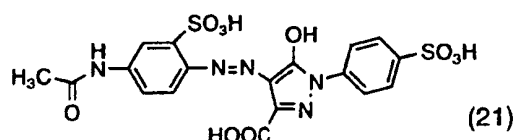


將如上製成之含水物溶於 400 份之水中，再加熱至 70 °C 後，一面加入氫氧化鈉保持 pH 值在 10.5 至 11.0，一面攪拌 1 小時。使其冷卻至室溫後，以 35% 鹽酸調其為 pH7.0 至 8.0，並加入氯化鈉鹽析後過濾，即製成含式(20)化合物

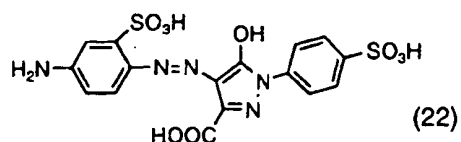
之含水物。



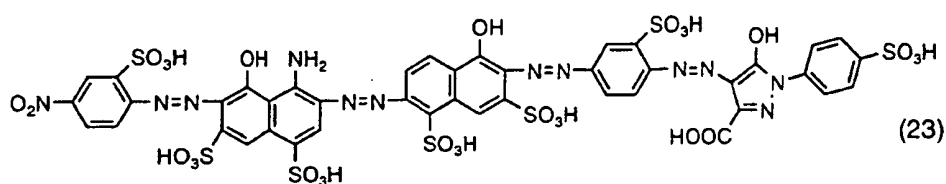
(3) 在含 11.5 份之 2-氨基-5-乙醯基氨基苯磺酸之 100 份水中加入氫氧化鈉調其 pH 為 4.0 至 6.0 使其溶解，再於 0 至 5°C 下在其中加入 15.8 份之 35% 鹽酸、9.0 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液使其二偶氮化。再於該二偶氮懸浮液之 100 份水中加入氫氧化鈉溶解成 pH8.0 至 9.0 之溶液，一面於 10 至 20°C 下以碳酸鈉保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0 下，一面滴入 14.2 份之 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮。在滴入終了後，再於 15 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，即製成含式(21)化合物之溶液。



再於含上述反應中製成之式(21)化合物之溶液中加入 27.0 份之 35% 鹽酸，於 90°C 下加熱攪拌 1 小時。冷卻至室溫後再添加氫氧化鈉成 pH4.0 至 5.0，並加入氯化鈉使其鹽析，過濾後即製成含式(22)化合物之含水物。

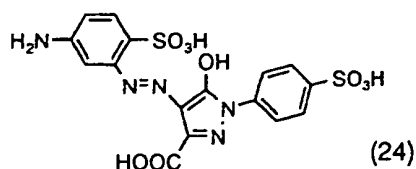


(4)在含上述式(22)化合物含水物之 300 份水中以氫氧化鋰調整其為 pH6.0 至 8.0 使其溶解之溶液中，於 10 至 20°C 下加入 19.8 份之 35% 鹽酸、9.2 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液，使其二偶氮化。再於 10 至 25°C 下於該二偶氮懸浮液中，一面以氫氧化鋰保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0 下，一面滴入在 400 份水中溶解含式(20)化合物含水物之溶液。在滴入終了後，再於 15 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，並加入氯化鋰使其鹽析並加以過濾。如此製成之含水物再溶於 400 份水中，並加入 1000 份乙醇使其結晶，再加以過濾。之後將製成之含水物溶於 200 份水中，再加入 1000 份乙醇使其結晶，再加以過濾、乾燥，即製成 46.0 份之本發明式(23)偶氮化合物(表 2 中之化合物 No.1)。該化合物在水中之最大吸收波長( $\lambda_{\max}$ )為 602nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l 以上。該化合物應該為鋰鹽與鈉鹽之混合鹽。(以下同)

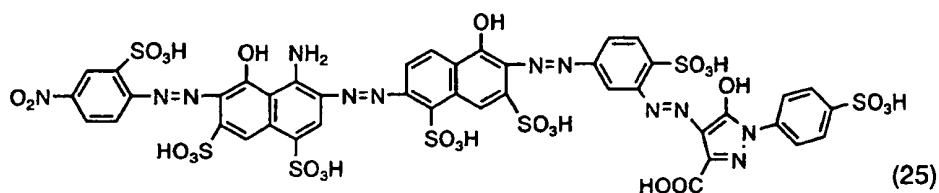


## 實施例 2

在實施例 1 之(3)步驟中，以 11.5 份之 2-胺基-4-乙醯基胺基苯磺酸取代 11.5 份之 2-胺基-5-乙醯基胺基苯磺酸，其他如實施例 1 之(3)同樣操作，即製成含式(24)單偶氮化合物之含水物。



再於含上述式(24)化合物含水物之 300 份水中以氫氧化鈉調整其為 pH6.0 至 8.0 使其溶解之溶液中，於 10 至 20°C 下加入 19.8 份之 35% 鹽酸、9.2 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液，使其二偶氮化。再於 10 至 25°C 下於該二偶氮懸浮液中，一面以碳酸鈉保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0，一面滴入在 400 份水中溶解含以實施例 1 之(1)、(2)步驟相同之方法製成之式(20)化合物含水物之溶液。在滴入終了後，再於 15 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，並加入氯化鈉使其鹽析並加以過濾。如此製成之含水物再溶於 400 份水中，並加入 1000 份乙醇結晶，再加以過濾。之後將製成之水合物溶於 200 份水中，再加入 1000 份乙醇結晶，再加以過濾、乾燥，即製成 52.0 份之本發明式(25)偶氮化合物(表 3 中之化合物 No.13)。該化合物在水中之最大吸收波長 ( $\lambda_{max}$ ) 為 590nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l 以上。

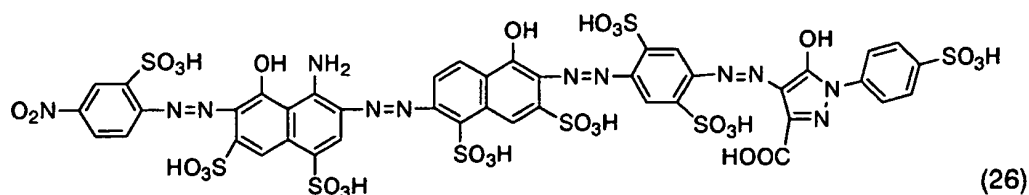


### 實施例 3

在實施例 1 之(3)步驟中，以 15.5 份之 2-胺基-5-乙醯

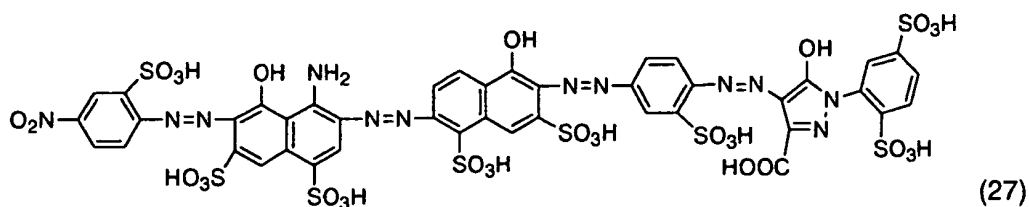


基胺基苯-1,4-二磺酸取代 11.5 份之 2-胺基-5-乙醯基胺基  
 苯磺酸，其他如實施例 1 同樣操作，即製成 54.0 份如式(26)  
 之偶氮化合物(表 3 中之化合物 No.9)。2-胺基-5-乙醯基胺基  
 苯-1,4-二磺酸可容易地由 2,5-二胺基苯-1,4-二磺酸與乙  
 酸酐反應製成。該化合物在水中之最大吸收波長為  
 597nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l  
 以上。



#### 實施例 4

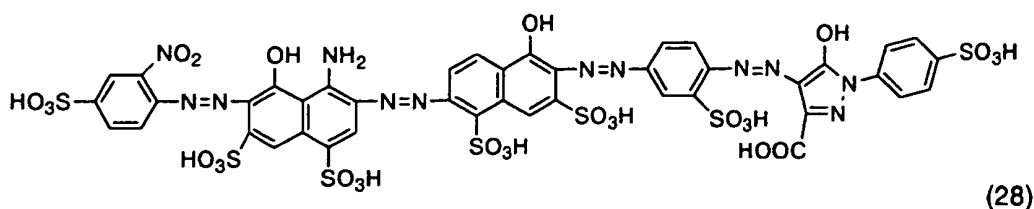
在實施例 1 之(3)步驟中，以 18.2 份之 3-羧基-1-(2',5'-  
 二磺基苯基)-5-吡唑啉酮取代 14.2 份之 3-羧基-1-(4'-磺基  
 苯基)-5-吡唑啉酮，其他如實施例 1 同樣操作，即製成如  
 式(27)之偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.21)。該化合物在  
 水中之最大吸收波長為 600nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨  
 鹼)之溶解度為 100g/l 以上。



#### 實施例 5

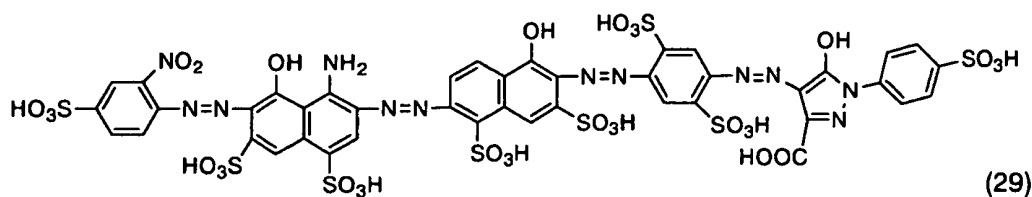
在實施例 1 之(2)步驟中，以 14.4 份之 2-硝基苯胺-4-

磺酸鈉取代 14.4 份之 4-硝基苯胺-2-磺酸鈉，其他如實施例 1 同樣操作，即製成如式(28)之偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.22)。該化合物在水中之最大吸收波長為 602nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l 以上。



### 實施例 6

在實施例 1 之(2)步驟中，以 14.4 份之 2-硝基苯胺-4-磺酸鈉取代 14.4 份之 4-硝基苯胺-2-磺酸鈉，在(3)之步驟中，以 15.5 份之 2-氨基-5-乙醯基胺基苯-1,4-二磺酸取代 11.5 份之 2-氨基-5-乙醯基胺基苯磺酸，其他如實施例 1 同樣操作，即製成如式(29)之偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.23)。該化合物在水中之最大吸收波長為 599nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l 以上。

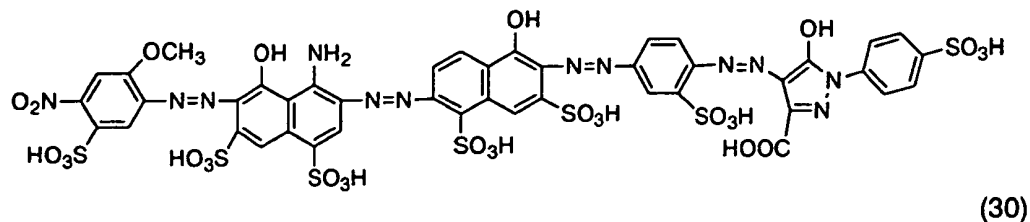


### 實施例 7

在實施例 1 之(2)步驟中，以 16.2 份之 6-甲氧基-4-硝基苯胺-3-磺酸鈉取代 14.4 份之 4-硝基苯胺-2-磺酸鈉，其他如實施例 1 同樣操作，即製成如式(30)之偶氮化合物(表

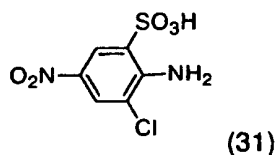


5 中之化合物 No.24)。該化合物在水中之最大吸收波長為 610nm，滴在濾紙上測驗其對水(鉍鹼)之溶解度為 100g/l 以上。

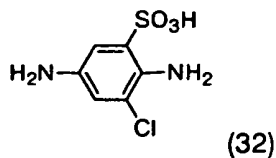


### 實施例 8

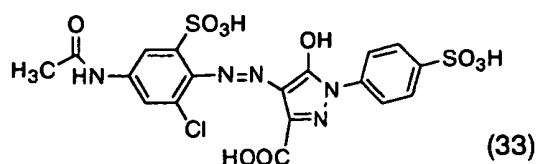
(1) 在 300 份水中加入 24.0 份之 4-硝基苯胺-2-磺酸鈉及 36.5 份之 35% 鹽酸，再於 60°C 下加熱溶解後，再於 1 小時內滴入 24.9 份之 30% 過氧化氫水溶液。再於相同溫度下攪拌 6 小時，經過濾去除其中之不溶物後，濾液再冷卻至 30°C，並加入氯化鈉使其鹽析。析出物經過濾分離後，即製成含式(31)化合物之含水物。



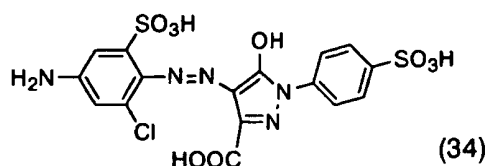
(2) 在 180 份水中加入含上述製成之式(31)化合物之含水物加以分散，並加入氫氧化鈉調 pH 為 7.0 至 8.0。再於其中加入 0.2 份之氯化亞鐵及 2.2 份之活性碳後於加熱至 85°C，於 30 分鐘下滴入 13.4 份之 80% 聯胺水合物。滴入後於同溫度下攪拌 3 小時後冷卻至 30°C，過濾去除其中之不溶物。再於其濾液中加入 20 份之 35% 鹽酸，過濾分離其中之析出物後即製成含如式(32)化合物之含水物。



(3) 在 180 份水中加入含上述製成之式(32)化合物之含水物加以分散，並加入氫氧化鈉調 pH 為 7.0 至 8.0。再於 20 至 30°C 下，在 5 分鐘中在其中加入 5.9 份之乙酸酐後，於相同溫度下攪拌 1 小時。經冷卻至 0 至 5°C 後，再加入 15.0 份之 35% 鹽酸、9.5 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液使其二偶氮化。再於 10 至 20°C 下，一面以碳酸鈉保持溶液在 pH 值 8.0 至 9.0 下，一面於該二偶氮懸浮液中滴入在 80 份水中溶解 14.7 份之 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮，並加入氫氧化鈉使其在 pH 8.0 至 9.0 之溶液。滴下終了後再於 15 至 30°C、pH 8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，即製成含如式(33) 化合物之溶液。



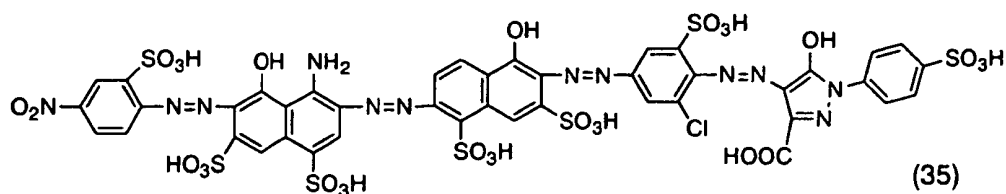
(4) 再於含上述反應中製成之如式(33)化合物之溶液中加入 25.0 份之 35% 鹽酸，加熱至 90°C 並攪拌 2 小時。再冷卻至室溫後，過濾後即製成含如式(34)化合物之含水物。



(5) 以氫氧化鋰調整 pH 為 6.0 至 8.0，於 300 份之水中



溶解上述中製成之如式(34)化合物之含水物，再加入 9.2 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液。再於 10 至 20°C 下在該溶液中滴入在 100 份水中加入 19.8 份之 35% 鹽酸之溶液，使其二偶氮化。再於 20 至 30°C 下於該二偶氮懸浮液中，一面以氫氧化鋰保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0 下，一面滴入在 400 份水中溶解含式(20)化合物含水物之溶液。在滴入終了後，再於 20 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，並加入氫化鋰使其鹽析並加以過濾。如此製成之含水物再溶於 600 份水中，並加入 1200 份 2-丙醇使其結晶，再加以過濾分離。之後將製成之水合物溶於 550 份水中，再加入 1200 份 2-丙醇使其結晶，再加以過濾、乾燥，即製成 48.0 份之本發明式(35)偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.25)。該化合物在水中之最大吸收波長( $\lambda_{\max}$ )為 591 nm，滴在濾紙上測驗其對水(銨鹼)之溶解度為 100g/l 以上。

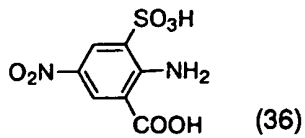


### 實施例 9

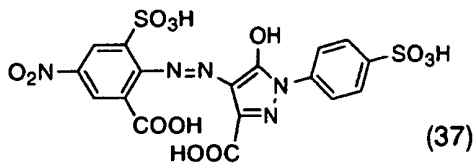
(1)在 60.0 份之 N-甲基吡咯烷酮中加入 18.1 份之 5-硝基鄰胺基苯甲酸及 32.0 份之胺基磺酸，於 130°C 下攪拌 8 小時。該溶液再冷卻至 30°C 後，再滴入 400 份之水。攪拌 1 小時後，過濾去除其中之不溶物，加入 35% 之鹽酸使其 pH 值為 0.5 以下後，再加入氫化鈉使其鹽析，並過濾分



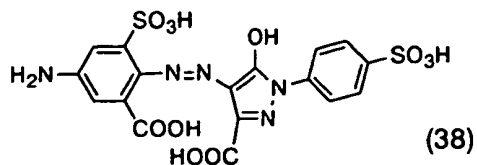
離。再將其製成之含水物懸浮於 300 份水中，並加入氫氧化鈉使其 pH 值為 3.5 至 4.0，於 60°C 下攪拌 1 小時。經冷卻至 30°C 後，過濾去除其中之不溶物，即製成含下述式 (36) 化合物之溶液。



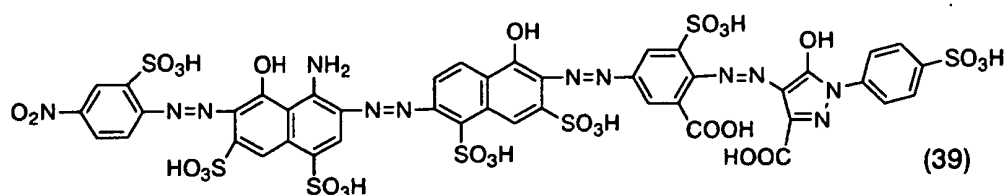
(2)再將其中含上述製成之如式(36)化合物之溶液冷卻至 0 至 5°C，並加入 17.5 份之 35% 鹽酸、10.8 份之 40% 亞硝酸鈉水溶液使其二偶氮化。再於 10 至 20°C 下在該二偶氮懸浮液中，一面加入碳酸鈉保持溶液之 pH 值在 8.0 至 9.0 下，一面滴入在 80 份水中溶解 16.7 份之 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮，並加入氫氧化鈉使其為 pH8.0 至 9.0 之溶液。滴入終了後，再於 15 至 30°C、pH8.0 至 9.0 下攪拌 2 小時，即製成含如式(37)化合物之溶液。



(3)再於 15 至 30°C 下，在其中含如上述製成之如式(37)化合物之溶液中，滴入在 70 份水中溶解 22.6 份之硫化鈉 9 水合物之溶液。滴入後於 15 至 30°C 下攪拌 2 小時，並加入 35% 鹽酸使其 pH 為酸性後，過濾去除其中之不溶物，再加入氯化鈉使其鹽析，過濾分離後即製成含式(38)化合物之含水物。

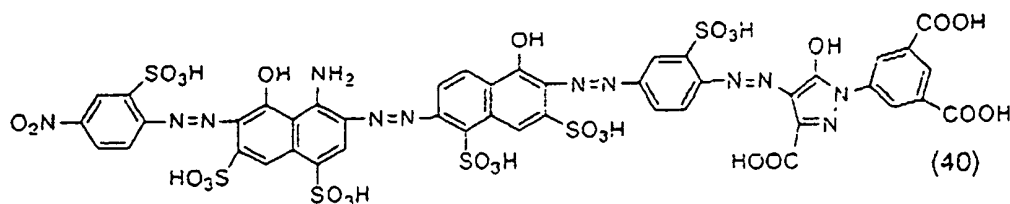


(4)在實施例 8 之步驟(5)中，以上述反應中製成之含如式(38)化合物之水合物取代含如式(34)化合物之水合物，其他如實施例 8 同樣操作，即製成如式(39)之偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.26)。該化合物在水中之最大吸收波長為 592nm，滴在濾紙上測驗其對水(鉍鹼)之溶解度為 100g/l 以上。



### 實施例 10

在實施例 1 之(3)步驟中，以 14.8 份之 3-羧基-1-(3',5'-二羧基苯基)-5-吡唑啉酮取代 14.2 份之 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮，其他如實施例 1 同樣操作，即製成含式(40)偶氮化合物(表 5 中之化合物 No.27)。該化合物在水中之最大吸收波長( $\lambda_{max}$ )為 603nm，滴在濾紙上測驗其對水(鉍鹼)之溶解度為 100g/l 以上。



實施例 11 至 20

## (A)墨水之製作

將下述成分混合調製成墨水組成物，再經  $0.45 \mu\text{m}$  濾膜過濾，即製成噴墨印刷用之本發明之水性墨水組成物。其中之水使用離子交換水。墨水組成物之 pH 由加入之水、氫氧化銨調整為 pH=8 至 9。

表 6

上述實施例中製成之化合物 (經脫鹽處理後使用)	5.0 份
甘油醇	5.0 份
尿素	5.0 份
N-甲基-2-吡咯烷酮	4.0 份
異丙醇	3.0 份
丁基卡必醇	2.0 份
界面活性劑 (Surfynol 105, 日信化學公司製造)	0.1 份
水+氫氧化銨	75.9 份
總計	100.0 份

表 5 中，上述實施例中製成之化合物，在實施例 11 中為實施例 1 中製成之式(23)化合物，在實例 12 中為實施例 2 中製成之式(25)化合物，在實施例 13 中為實施例 3 中製成之式(26)化合物，在實施例 14 中為實施例 4 中製成之式(27)化合物，在實施例 15 中為實施例 5 中製成之式(28)



化合物，在實施例 16 中為實施例 6 中製成之式(29)化合物，在實施例 17 中為實施例 7 中製成之式(30)化合物，在實施例 18 中為實施例 8 中製成之式(35)化合物，在實施例 19 中為實施例 9 中製成之式(39)化合物，在實施例 20 中為實施例 10 中製成之式(40)化合物。該水性墨水組成物在保存中不產生沉澱、分離，且長期保存後不會發生物性之變化。

### (B)噴墨印刷

使用上述製成之各墨水組成物，以噴墨印表機(商品名 Canon 公司 BJ-S630)在普通紙(佳能(株)公司製造之 LBP PAPER LS-500)、專用光面紙 PR(佳能(株)公司製造之照相專用紙 PR-101)及專用光面紙 PM(EPSON 公司製造之 PM 照相用紙(光面) KA420PSK)3 種紙上噴墨記錄。

印刷是以數階段之反射濃度之階段色調組成之畫像圖樣，印成灰階黑色印刷品。印刷時使用灰色色調，因此並不併用黑色記錄液以外之其他各黃色、靛藍、洋紅記錄液。在以下之試驗方法中，使用測色機評定印字濃度之評定項目為以測定印刷品反射濃度 D 值時，該 D 值之最高部份。在以同樣測色機評定耐光性試驗、耐臭氧氣體性試驗之評定項目，為以測定前印刷品之反射濃度 D 值為 1.0，以最接近之階段色調部份測定。

### (C)記錄圖像之評定

對本發明之水性墨水組成物所記錄之圖像，評定其印字濃度、耐光性試驗後之色相變化、耐臭氧氣體性試驗後



之色相變化 3 項。耐臭氧氣體性試驗、耐濕性試驗只使用專用光面紙 PR、PM。其結果如(表 7-1 及表 7-2)。試驗方法如下。

### (1) 印字濃度評定

記錄圖像之色相濃度是以 GRETAG SPM50(GRETAG 公司製造)測定，再計算其印字濃度 D 值。以下為其判定標準。

- 普通紙:  $1.2 \leq D$ ，光面紙:  $2.0 \leq D$
- △ 普通紙:  $1.0 \leq D \leq 1.2$ ，光面紙:  $1.8 \leq D \leq 2.0$
- × 普通紙:  $D < 1.0$ ，光面紙:  $D < 1.8$

### (2) 耐光性試驗

以 Xenon Weatherometer Ci4000(ATLAS 公司製造)，在印刷試驗紙上以 0.36W/平方公尺照射 50 小時。測定終了後以上述測色系統測定試驗前後色相濃度殘餘率。再依以下之標準判定。

- 殘餘率: 95%以上
- △ 殘餘率不滿 95%且在 90%以上
- × 殘餘率: 不滿 90%

### (3) 耐臭氧氣體性試驗

印刷試驗紙使用 Ozon Weatherometer (SUGA 試驗儀器公司製造)以臭氧濃度 40ppm、濕度 60%RH、溫度 24℃處理 6 小時。試驗終了後再以上述測色系統測定試驗前後濃度之殘餘率。再依以下之標準判定。

- 試驗時間 6 小時  $\Delta E$  不滿 15



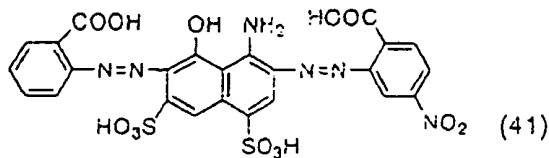


△ 試驗時間 6 小時  $\Delta E$  為 15 以上不滿 30

× 試驗時間 6 小時  $\Delta E$  為 30 以上

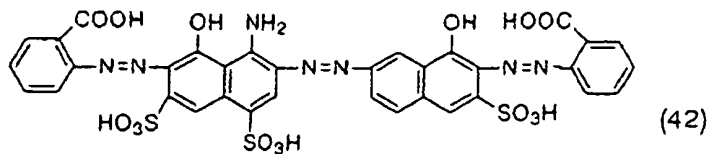
### 比較例 1

比較對象之水溶性噴墨使用之色素為以專利文獻 1 之表 1-1 之色素 1(下述式(41))如實施例 11 至 20 之墨水組成製成墨水組成物。該製成之記錄圖像再進行印字濃度評定、耐光性評定、耐臭氧氣體性評定，結果如(表 7-2)中所示。



### 比較例 2

比較對象之水溶性噴墨用色素，是以專利文獻 3 之實施例 1 中所說明之色素 AN-250(下述式(42))製成如實施例 11 至 20 相同之墨水組成之墨水組成物。該製成之記錄圖像再進行印字濃度評定、耐光性評定、耐臭氧氣體性評定，結果如(表 7-2)。



(表 7-1)

	印字濃度	耐光性	耐臭氣性
實施例 11(式(23))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 12(式(25))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 13(式(26))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 14(式(27))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 15(式(28))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	△	○	○
實施例 16(式(29))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○

(表 7-2)

	印字濃度	耐光性	耐臭氣性
實施例 17(式(30))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 18(式(35))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	○
實施例 19(式(39))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	△
專用光面紙 PM	○	○	△
實施例 20(式(40))			
普通紙	○	○	—
專用光面紙 PR	○	○	○
專用光面紙 PM	○	○	○
比較例 1(式(41))			
普通紙	○	△	—
專用光面紙 PR	○	△	×
專用光面紙 PM	○	○	○
比較例 2(式(42))			
普通紙	○	△	—
專用光面紙 PR	○	△	×
專用光面紙 PM	○	○	×

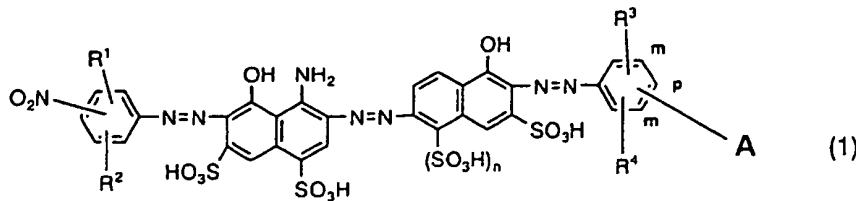
由表 7-1 及表 7-2 可知，含本發明偶氮化合物之墨水組成物之印字濃度高，與已往之黑色染料(比較例)比較，其耐光性、耐臭氣氣體性均佳。且本發明之偶氮化合物可設計製成溶解度高、安定之高濃度墨水組成物。

產業上的可利用性

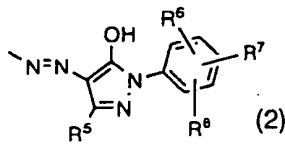
含本發明偶氮化合物之墨水組成物適於使用於噴墨記錄用、筆記用具上作為黑色墨水液。

### 五、中文發明摘要：

本發明為關於一種如式(1)之新穎之偶氮化合物，可作為黑色染料，特別是噴墨印表機等中之墨水組成物用之黑色染料，含該化合物之墨水組成物保存安定性優良，且以該墨水記錄之記錄物耐光性、耐臭氣性、耐受潮牢固性等均佳。



(式(1)中之 A 如下式(2)，A 之取代位置以位於偶氮基之間位或對位為佳，



(式(2)中  $R^5$  為氰基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基羰基或苯基； $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各為獨立，表氫原子、鹵素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、醯基胺基)；

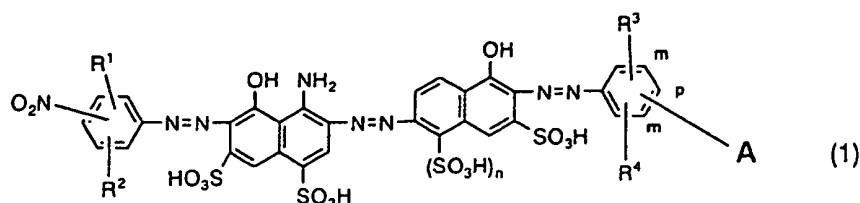
$R^1$  及  $R^2$  各自獨立，表氫原子、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷氧基等；

$R^3$  及  $R^4$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、羥基、(C1-C4)烷氧基等；

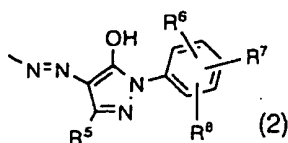
n 為 0 或 1)。

## 六、英文發明摘要：

This invention provides a novel azo compound represented by the following formula (1)



(in formula (1), A represents following formula (2), and is preferably at meta- or para- position relative to azo group, and  $R^1$  and  $R^2$  each independently represents a hydrogen atom, carboxyl group, sulfo group, nitro group, (C1~C4)alkoxyl group and the like,  $R^3$  and  $R^4$  each independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, cyano group, carboxyl group, sulfo group, nitro group, (C1~C4)alkyl group, hydroxyl group, (C1~C4)alkoxyl group, n is 0 or 1);



(in formula (2),  $R^5$  represents a cyano group, carboxyl group, (C1~C4)alkyl group, (C1~C4)alkoxycarbonyl group or phenyl,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  each independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, carboxyl group, sulfo group, nitro group, (C1~C4)alkyl group, (C1~C4)alkoxyl group, acylamino group).

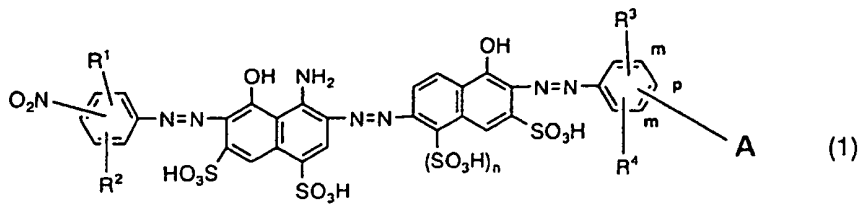
The azo compound is useful as a black dye, especially as a black dye in an ink composition for use in ink jet print and the like. The composition containing said compound has excellent storage stability, and the material recorded by said ink has excellent light-resistance and ozon gas resistance and has excellent fastness under wet condition.

七、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

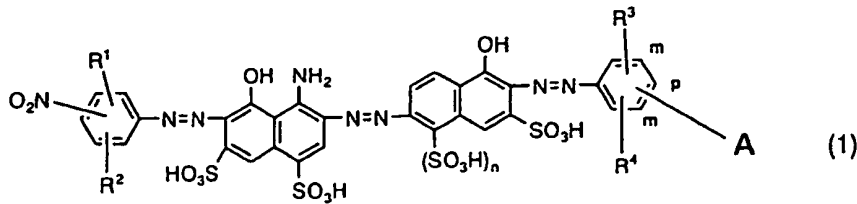
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 十、申請專利範圍：

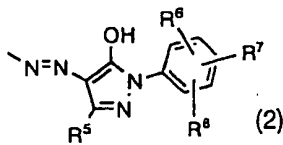
100 年 9 月 28 日修正替換頁

1. 一種如下式(1)所表示之偶氮化合物或其鹽，



式(1)中，

A 表示下式(2)，A 之取代位置位於偶氮基之間位或對位，



式(2)中  $R^5$  為氫基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、羰基或苯基； $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自獨立，表氫原子；鹵素原子；氫基；羧基；磺基；硝基；(C1-C4)烷基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代之(C1-C4)烷氧基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代之醯基、胺基；

$R^1$  及  $R^2$  各自獨立，表氫原子；鹵素原子；氫基；羧基；磺基；胺磺醯基；N-烷基胺基磺醯基；N-苯基胺基磺醯基；磷醯基；硝基；醯基；脲基；可由羥基或(C1-C4)烷氧基取代之(C1-C4)烷基；可由羥基、(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代之(C1-C4)烷氧基；可由(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代之醯基、胺基；

$R^3$  及  $R^4$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、氫基、

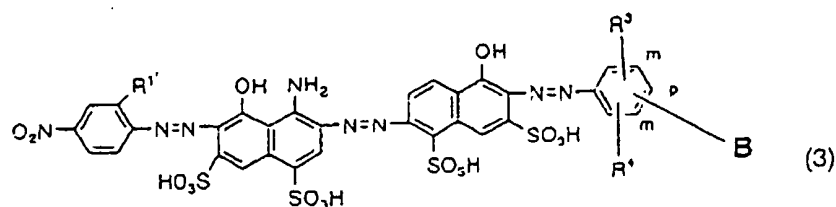


羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、羥基、可由(C1-C4)烷氧基或磺基取代之(C1-C4)烷氧基；

n 為 0 或 1。

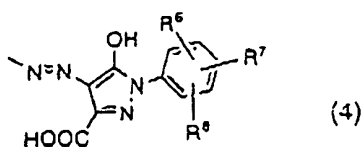
2. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)中之  $R^1$  為羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  為氫原子或磺基。
3. 如申請專利範圍第 2 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)中之  $NO_2$ 、 $R^1$  與  $R^2$  之位置如下： $NO_2$  為對位時， $R^1$  為鄰位、 $R^2$  為間位； $NO_2$  為鄰位時， $R^1$  為對位磺基、 $R^2$  為氫原子。
4. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)中之 n 為 1， $R^3$  為磺基或羧基， $R^4$  為氫原子、(C1-C4)烷基、 $NO_2$  基、磺基、(C1-C4)烷氧基、鹵素原子或羧基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)中之 n 為 1， $R^3$  為磺基， $R^4$  為氫原子、磺基、氯原子或羧基。
6. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(2)中之  $R^5$  為羧基， $R^6$  為氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基， $R^7$  為羧基或磺基， $R^8$  為氫原子、鹵素原子、羧基或磺基。
7. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式(2)中之  $R^5$  為羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基為對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基。

8. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式 (1) 中之  $R^2$  為氫原子， $R^1$  為羧基或磺基。
9. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，式 (1) 中之  $R^1$  為羧基、磺基或 (C1-C4) 烷氧基， $R^2$  為氫原子或磺基， $NO_2$ 、 $R^1$  及  $R^2$  之位置如下： $NO_2$  為對位時， $R^1$  為鄰位、 $R^2$  為間位，或  $NO_2$  為鄰位時， $R^1$  為對位磺基、 $R^2$  為氫原子， $n$  為 1， $R^3$  為磺基， $R^4$  為氫原子、磺基、氯原子或羧基；式 (2) 中之  $R^5$  為羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代之苯基為對磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基。
10. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，為如下述式 (3) 者，



式 (3) 中，

B 表示下式 (4)，B 之取代位置位於偶氮基之間位或對位，



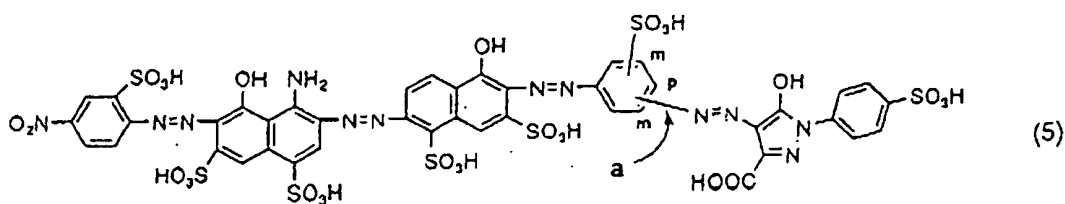
式 (4) 中  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  如同在申請專利範圍第 1 項之式 (2) 中者之意義；

$R^1$  為磺基或羧基；

$R^3$  及  $R^4$  如同在申請專利範圍第 1 項之式(1)中者之意義。

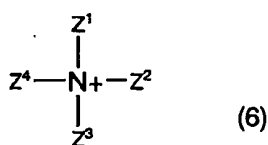
11. 如申請專利範圍第 10 項之偶氮化合物或其鹽，其中， $R^3$  為氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、硝基或(C1-C4)烷基， $R^4$  為氫原子、磺基或硝基， $R^6$  為氫原子、鹵素原子或(C1-C4)烷基， $R^7$  為磺基或羧基， $R^8$  為氫原子、鹵素原子、羧基或磺基。

12. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其為如式(5)者，



式(5)中鍵結 a 之鍵結位置位於偶氮基之間位或對位。

13. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其係為偶氮化合物之鹽，該鹽為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽或如式(6)之銨鹽，



式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  各自獨立，表氫原子、烷基、羥基烷基或羥基烷氧基烷基。

14. 如申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽，其中，

式(1)中，A 之取代位置位於偶氮基之間位或對位， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立，表氫原子、羧基、磺基、可由磺基取代之(C1-C4)烷氧基， $R^3$  及  $R^4$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基，n 為 0 或 1；

式(2)中， $R^5$  為氰基、羧基、(C1-C4)烷基或苯基， $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自獨立，表氫原子、鹵素原子、羧基、磺基、(C1-C4)烷基。

15. 如申請專利範圍第 1、10 或 14 項之偶氮化合物或其鹽，其係為偶氮化合物，其中，式(1)中之取代基 A 或式(3)中之取代基 B 之取代位置位於偶氮基之對位者。
16. 如申請專利範圍第 10 項之偶氮化合物或其鹽，其中， $R^{1'}$  為磺基，B 之取代位置位於偶氮基之對位， $R^3$  為在間位上取代之磺基， $R^4$  為在與  $R^3$  不同之間位上取代之鹵素原子或羧基， $R^6$ 、 $R^8$  為氫原子， $R^7$  為磺基。
17. 如申請專利範圍第 11 項中之偶氮化合物或其鹽，其中， $R^7$  為磺基。
18. 一種墨水組成物，其特徵為至少含有 1 種如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之偶氮化合物或其鹽。
19. 一種噴墨記錄方法，係適用於以噴墨印表機將申請專利範圍第 18 項之墨水組成物記錄於被記錄材。
20. 如申請專利範圍第 19 項之噴墨記錄方法，其中，被記錄材為資料傳達用紙。
21. 如申請專利範圍第 20 項之噴墨記錄方法，其中，資料

傳達用紙含白色無機物。

22. 一種噴墨印表機，係裝填有墨水容器，該墨水容器充填有申請專利範圍第 18 項之墨水組成物。
23. 一種著色體，為由申請專利範圍第 1 項之偶氮化合物或其鹽而著色者。
24. 一種墨水組成物，其特徵為至少含 1 種如申請專利範圍第 14、16 及 17 項中任一項之偶氮化合物或其鹽。
25. 一種噴墨記錄方法，適用於以噴墨印表機將申請專利範圍第 24 項之墨水組成物記錄於被記錄材。