

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580012221.X

C09B 35/58 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C07D 231/26 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月16日

[11] 授权公告号 CN 100569862C

[22] 申请日 2005.4.6

[21] 申请号 200580012221.X

[30] 优先权

[32] 2004.4.9 [33] JP [31] 115073/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/006780 2005.4.6

[87] 国际公布 WO2005/097912 日 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.9

[73] 专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 松井贵彦 大野博昭 米田孝

白崎康夫

[56] 参考文献

JP2003-183545A 2003.7.3

US6632932B1 2003.10.14

JP62-109872A 1987.5.21

CN1243475A 2000.2.2

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王海川 樊卫民

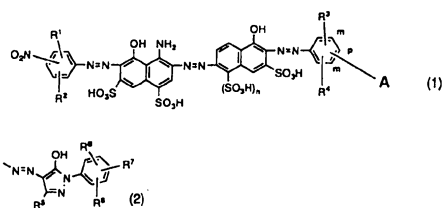
权利要求书5页 说明书42页

[54] 发明名称

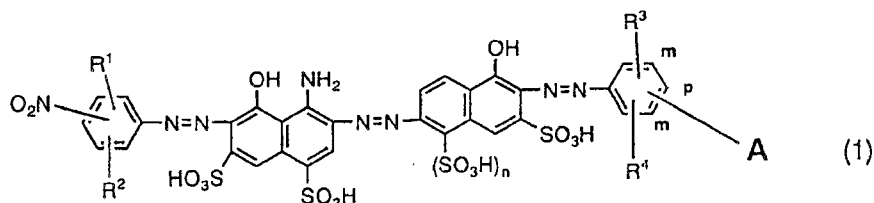
偶氮化合物、油墨组合物及着色体

[57] 摘要

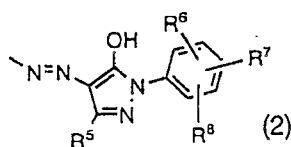
本发明涉及一种如式(1) [式(1)中, A表示下式(2), A的取代位置优选位于偶氮基的间位或对位, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自独立地表示氢原子、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷氧基等; R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、羟基或(C1-C4)烷氧基; n为0或1; 式(2)中R<sup>5</sup>为氰基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧羰基或苯基; R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及R<sup>8</sup>各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基或酰胺基] 的新颖的偶氮化合物, 可作为黑色染料, 特别是喷墨印刷等的油墨组合物用的黑色染料, 含该化合物的油墨组合物保存稳定性优良, 且以该油墨记录的记录物耐光性、耐臭氧气体性、耐湿坚牢性等均佳。



1. 一种如下式(1)所表示的偶氮化合物或其盐，



式(1)中，A表示下式(2)，A的取代位置位于偶氮基的间位或对位， $R^1$ 及 $R^2$ 各自独立地表示氢原子；卤素原子；氰基；羧基；磺基；氨基磺酰基；单或二(C1-C4)烷基氨基磺酰基；N-苯基氨基磺酰基；磷酸基；硝基；乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、苯甲酰基、萘甲酰基；脲基；可由羟基或C1-C4烷氧基取代的C1-C4烷基；可由羟基、C1-C4烷氧基、磺基或羧基取代的C1-C4烷氧基；或可由C1-C4烷氧基、磺基或羧基取代的乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、异丁酰胺基、苯甲酰胺基、萘甲酰胺基； $R^3$ 及 $R^4$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、C1-C4烷基、羟基或可由C1-C4烷氧基或磺基取代的C1-C4烷氧基；n为0或1，



式(2)中 $R^5$ 为氰基、羧基、C1-C4烷基、C1-C4烷氧羰基或苯基； $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 各自独立地表示氢原子；卤素原子；氰基；羧基；磺基；硝基；C1-C4烷基；可由羟基、C1-C4烷氧基或磺基取代的C1-C4烷氧基；或可由羟基、C1-C4烷氧基或磺基取代的乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、异丁酰胺基、苯甲酰胺基、萘甲酰胺基。

2. 如权利要求1的偶氮化合物或其盐，其中，式(1)中 $R^1$ 为羧基、磺基或C1-C4烷氧基， $R^2$ 为氢原子或磺基。

3. 如权利要求 2 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(1)中  $\text{NO}_2$ 、 $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  的位置如下:  $\text{NO}_2$  为对位,  $\text{R}^1$  为邻位,  $\text{R}^2$  为间位; 或者  $\text{NO}_2$  为邻位时,  $\text{R}^1$  为对位的磺基,  $\text{R}^2$  为氢原子。

4. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(1)中  $n$  为 1,  $\text{R}^3$  为磺基或羧基,  $\text{R}^4$  为氢原子、C1-C4 烷基、 $\text{NO}_2$  基、磺基、C1-C4 烷氧基、卤素原子或羧基。

5. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(1)中  $n$  为 1,  $\text{R}^3$  为磺基,  $\text{R}^4$  为氢原子、磺基、氯原子或羧基。

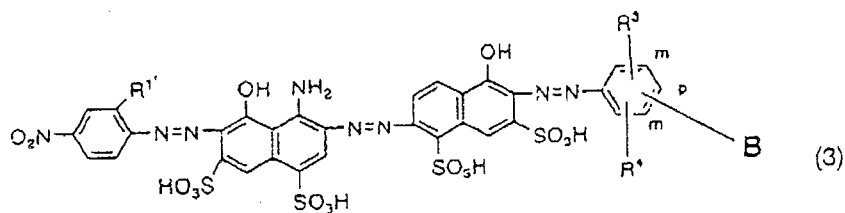
6. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(2)中  $\text{R}^5$  为羧基,  $\text{R}^6$  为氢原子、卤素原子或 C1-C4 烷基,  $\text{R}^7$  为羧基或磺基,  $\text{R}^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基。

7. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(2)中  $\text{R}^5$  为羧基, 由  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  取代的苯基为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基。

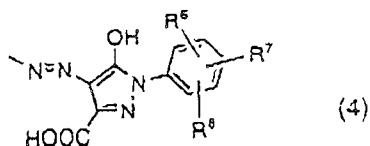
8. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(1)中  $\text{R}^2$  为氢原子,  $\text{R}^1$  为羧基或磺基。

9. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 式(1)中  $\text{R}^1$  为羧基、磺基或 C1-C4 烷氧基,  $\text{R}^2$  为氢原子或磺基;  $\text{NO}_2$ 、 $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  的位置如下:  $\text{NO}_2$  为对位,  $\text{R}^1$  为邻位,  $\text{R}^2$  为间位, 或者  $\text{NO}_2$  为间位时,  $\text{R}^1$  为对位的磺基,  $\text{R}^2$  为氢原子;  $n$  为 1,  $\text{R}^3$  为磺基,  $\text{R}^4$  为氢原子、磺基、氯原子或羧基; 式(2)中  $\text{R}^5$  为羧基, 由  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  取代的苯基为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基。

10. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其由下式(3)表示:



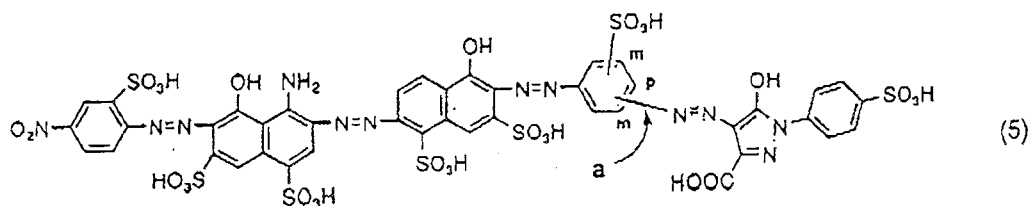
式(3)中, B 表示下式(4), B 的取代位置位于偶氮基的间位或对位,  $R^1$  为磺基或羧基;  $R^3$  及  $R^4$  表示与权利要求 1 的式(1)中相同的含义,



式(4)中  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  表示与权利要求 1 的式(2)中相同的含义。

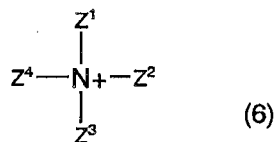
11. 如权利要求 10 的偶氮化合物或其盐, 其中,  $R^3$  为氢原子、卤素原子、羧基、磺基、硝基或 C1-C4 烷基,  $R^4$  为氢原子、磺基或硝基,  $R^6$  为氢原子、卤素原子或 C1-C4 烷基,  $R^7$  为磺基或羧基,  $R^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基。

12. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其由下式(5)表示:



式(5)中键 a 的键合位置位于偶氮基的间位或对位。

13. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐, 其中, 盐为锂盐、钠盐、钾盐或由通式(6)表示的铵盐,



式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  各自独立地表示氢原子、C1-C4 烷基、羟基-(C1-C4)烷基或羟基-(C1-C4)烷氧基-(C1-C4)烷基。

14. 一种油墨组合物，其特征为，含有至少 1 种如权利要求 1 至 13 中任一项的偶氮化合物或其盐。

15. 一种喷墨记录方法，其中通过以喷墨印刷机将权利要求 14 的油墨组合物应用于被记录材料进行记录。

16. 如权利要求 15 的喷墨记录方法，其中，被记录材料为信息传递用片材。

17. 如权利要求 16 的喷墨记录方法，其中，信息传递用片材含白色无机物。

18. 一种着色体，其由权利要求 1 所述的偶氮化合物或其盐着色。

19. 如权利要求 1 的偶氮化合物或其盐，其中，

式(1)中，A 的取代位置位于偶氮基的间位或对位， $R^1$  及  $R^2$  各自独立地表示氢原子、羧基、磺基或可由磺基取代的 C1-C4 烷氧基， $R^3$  及  $R^4$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、羧基、磺基、硝基、C1-C4 烷基或 C1-C4 烷氧基，n 为 0 或 1；

式(2)中， $R^5$  为氰基、羧基、C1-C4 烷基或苯基， $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、羧基、磺基或 C1-C4 烷基。

20. 如权利要求 1、10 或 19 的偶氮化合物或其盐，其中，式(1)

中的取代基 A 或式(3)中的取代基 B 的取代位置位于偶氮基的对位。

21. 如权利要求 10 的偶氮化合物或其盐, 其中,  $R^{1'}$  为磺基, B 的取代位置位于偶氮基的对位,  $R^3$  为在间位上取代的磺基,  $R^4$  为在与  $R^3$  不同的间位上取代的卤素原子或羧基,  $R^6$ 、 $R^8$  为氢原子,  $R^7$  为磺基。

22. 如权利要求 11 的偶氮化合物或其盐, 其中,  $R^7$  为磺基。

23. 一种油墨组合物, 其特征为, 含有至少 1 种如权利要求 19、21 及 22 中任一项的偶氮化合物或其盐。

24. 一种喷墨记录方法, 其中通过以喷墨印刷机将如权利要求 23 的油墨组合物应用于被记录材料进行记录。

## 偶氮化合物、油墨组合物及着色体

### 技术领域

本发明涉及一种新颖的偶氮化合物或其盐，及其中含该偶氮化合物或其盐的油墨组合物及着色体。

### 背景技术

喷墨印刷机记录的方法为各种彩色记录方法中代表性方法之一，通过产生油墨小滴，使其附着于各种被记录材料(纸、膜、布等)上进行记录。该方法因具有记录头不与被记录材料接触，产生的声音少、安静，且易于小型化、高速化等特点，近年来已快速普遍化，且今后将可能有更大的发展。另一方面，已往作为钢笔、尖头万能笔等中的墨水及喷墨印刷记录用的油墨，使用水溶性染料溶于水性溶剂中的水性油墨，因此为防止这些水性油墨中的油墨堵塞笔尖或油墨喷口，一般添加水溶性有机溶剂。因此，此类已往的油墨要求提供充分浓度的记录图像、不堵塞笔尖或油墨喷口、在被记录材料上的干燥性佳、污点少、保存稳定性佳等，特别要求在水中的溶解度高，且该油墨又要在其中添加的水溶性有机溶剂中有高溶解度。此外又要求其形成的图像要能有耐水性、耐光性、耐臭氧气体性、耐湿性等图像坚牢性。

耐臭氧气体性一般称为臭氧耐性或耐气性等，即对因空气中存在的具氧化作用的臭氧气体作用于记录纸中的染料，使印刷的图像变褪色的现象的耐受性。臭氧气体外其它仍具此种作用的氧化性气体如 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等，这些氧化性气体中臭氧气体是进一步促进喷墨记录图像变褪色现象的主要原因物质。特别是照片图像质量喷墨专用纸表面上设置的油墨接受层为促进油墨干燥及减少高图像质量下的渗墨，因此多使用白色无机物等的多孔性材料，导致在这样的记录纸上因臭氧气体导致的变褪色更为明显。

其原因推测可能为空气中所含的臭氧与记录纸中所含的氧化硅或氧化铝等多孔性白色无机物接触，产生具强氧化作用的自由基，其作用于色素，因此发生变色、褪色。此种因氧化性气体发生变褪色现象为喷墨图像的特征，因此如何提高其耐臭氧气体性成为本领域最重要的课题之一。

另一方面，使用油墨的印刷方法今后在使用范围方面须再扩大，因此对喷墨记录用的油墨组合物及由其着色的着色体，要求进一步提高其耐水性、耐光性、耐湿性、耐臭氧气体性。

各种色调的油墨可由各种染料调制，其中黑色油墨是可适用于单彩或全彩图像两方面的重要油墨。这些黑色油墨使用的染料目前为止提出了许多，但仍无法提供可充分满足市场要求的制品。已往提出的色素大多为双偶氮类色素，但其有色调太浅(为带红色的黑色)，演色性(色调因光源而改变的性质)差、耐水性及耐湿性差、耐臭氧气体性不足等问题。同样大量提出的偶氮含金色素的情况下，因其中含有金属离子，在对人体安全性及环境方面的考虑不充分、且有耐臭氧气体性不足等问题。为加深其色调又再开发了延伸其共轭体系的多偶氮色素，但其浓度低、水溶性低，造成水溶液及油墨的保存稳定性差、耐臭氧气体性不足等问题。

在近年来最重要的课题即耐臭氧气体性方面须加以改良的喷墨用黑色油墨用色素化合物方面，可例举如专利文献 1 中所载的化合物。但这些化合物的耐臭氧气体性方面，仍无法充分满足市场的要求。另外专利文献 2、3 中所载的化合物为构造类似本发明的黑色油墨用色素化合物，但在耐臭氧气体性方面仍无法充分满足要求市场的要求。

专利文献 1: 特开 2003-183545 号公报

专利文献 2: 特开昭 62-109872 号公报

专利文献 3: 特开 2003-201412 号公报

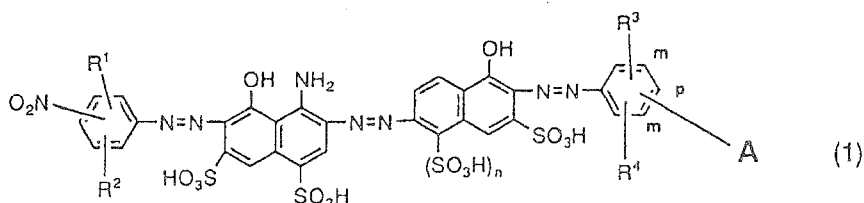


## 发明内容

本发明的目的是提供一种黑色油墨用色素，其对主成分为水的介质的溶解性高，在制成高浓度染料水溶液及在长时间保存油墨时亦安定，其提供印刷的图像浓度高、印刷的图像坚牢性特别是其耐臭氧气体性优良的黑色记录图像，且合成容易又价廉，以及提供其油墨组合物。

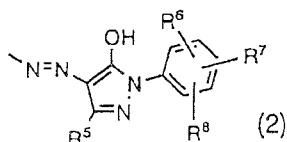
本发明人等为了解决前述问题，经一再刻意研究的结果，发明本发明。即，本发明涉及：

(1)一种如下式(1)所表示的偶氮化合物或其盐：



{式(1)中，

A 表示下式(2)，A 的取代位置位于偶氮基的间位或对位，



(式(2)中 R<sup>5</sup> 为氰基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧羰基或苯基；R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 及 R<sup>8</sup> 各自独立地表示氢原子；卤素原子；氰基；羧基；磺基；硝基；(C1-C4)烷基；可由羟基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代的(C1-C4)烷氧基；可由羟基、(C1-C4)烷氧基或磺基取代的酰胺基)；

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自独立地表示氢原子；卤素原子；氰基；羧基；磺基；氨基磺酰基；N-烷基氨基磺酰基；N-苯基氨基磺酰基；磷酸基；硝基；酰基；脲基；可由羟基或(C1-C4)烷氧基取代的(C1-C4)烷基；可由羟基、(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代的(C1-C4)烷氧基；可由(C1-C4)烷氧基、磺基或羧基取代的酰胺基；

$R^3$  及  $R^4$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、羟基、可由(C1-C4)烷氧基或磺基取代的(C1-C4)烷氧基；

n 为 0 或 1}；

(2)如上述第(1)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(1)中  $R^1$  为羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  为氢原子或磺基；

(3)如上述第(1)或第(2)项中的偶氮化合物及其盐，其中式(1)中  $NO_2$ 、 $R^1$  和  $R^2$  的位置如下： $NO_2$  为对位， $R^1$  为邻位， $R^2$  为间位；或者  $NO_2$  为间位时， $R^1$  为对位的磺基， $R^2$  为氢原子；

(4)如上述第(1)至第(3)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(1)中 n 为 1， $R^3$  为磺基或羧基， $R^4$  为氢原子、(C1-C4)烷基、 $NO_2$ 、磺基、(C1-C4)烷氧基、卤素原子或羧基；

(5)如上述第(4)项中的偶氮化合物及其盐，其中式(1)中 n 为 1， $R^3$  为磺基， $R^4$  为氢原子、磺基、氯原子或羧基；

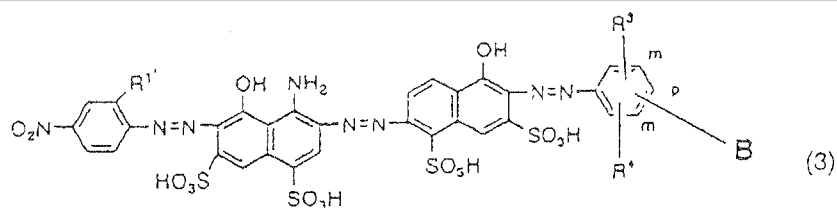
(6)如上述第(1)至第(5)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(2)中  $R^5$  为羧基， $R^6$  为氢原子、卤素原子或(C1-C4)烷基， $R^7$  为羧基或磺基， $R^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基；

(7)如上述第(1)至第(6)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(2)中  $R^5$  为羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代的苯基为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基；

(8)如上述第(1)至第(7)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(1)中  $R^2$  为氢原子， $R^1$  为羧基或磺基；

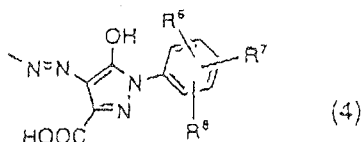
(9)如上述第(1)至第(8)项中的偶氮化合物或其盐，其中式(1)中  $R^1$  为羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  为氢原子或磺基； $NO_2$ 、 $R^1$  和  $R^2$  的位置是： $NO_2$  为对位， $R^1$  为邻位， $R^2$  为间位，或者  $NO_2$  为间位时， $R^1$  为对位的磺基， $R^2$  为氢原子；n 为 1， $R^3$  为磺基， $R^4$  为氢原子、磺基、氯原子或羧基；式(2)中的  $R^5$  为羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代的苯基为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基；

(10)如上述第(1)项中的偶氮化合物或其盐，其由下式(3)表示：



[式(3)中,

B 表示下式(4), B 的取代位置位于偶氮基的间位或对位,



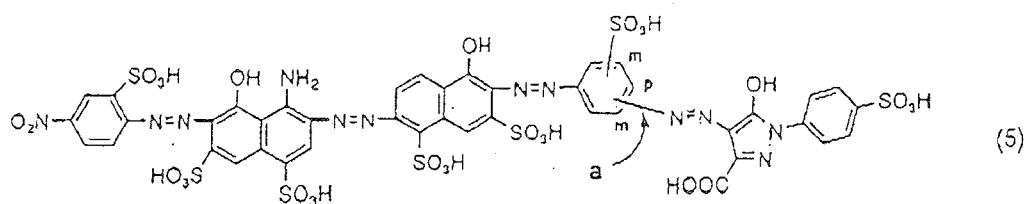
(式(4)中  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  如同在上述第(1)项的式(2)中的含义);

$R^1$  为磺基或羧基;

$R^3$  及  $R^4$  如同在上述第(1)项的式(1)中的含义];

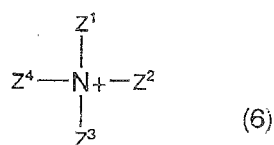
(11)如第(10)项中的偶氮化合物或其盐, 其中  $R^3$  为氢原子、卤素原子、羧基、磺基、硝基或(C1-C4)烷基,  $R^4$  为氢原子、磺基或硝基,  $R^6$  为氢原子、卤素原子或(C1-C4)烷基,  $R^7$  为磺基或羧基,  $R^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基;

(12)如第(1)项中的偶氮化合物或其盐, 其由下式(5)表示:



(式(5)中键 a 的键合位置位于偶氮基的间位或对位);

(13)如上述第(1)至第(12)项中任一项的偶氮化合物的盐, 其中盐为锂盐、钠盐、钾盐、铵盐或由通式(6)表示的铵盐,



(式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  各为独立地表示氢原子、烷基、羟烷基或羟基烷氧基烷基);

(14)一种油墨组合物,其特征为其中含至少 1 种如上述第(1)至第(13)项中任一项的偶氮化合物或其盐;

(15)一种喷墨记录方法,其中通过以喷墨印刷机将上述第(14)项的油墨组合物应用于被记录材料料进行记录;

(16)如第(15)项的喷墨记录方法,其中喷墨记录方法中的被记录材料为信息传递用片材;

(17)一种喷墨记录方法,其特征为,如上述第(16)项中的信息传递用片材含白色无机物;

(18)一种喷墨印刷机,其安装有油墨容器(インクホルダー),该油墨容器充填有上述第(14)项的油墨组合物;

(19)一种着色体,由如上述第(1)至第(13)项中任一项的偶氮化合物或其盐着色;

(20)如上述第(1)项中的偶氮化合物或其盐,其中式(1)中 A 的取代位置位于偶氮基的间位或对位,  $R^1$  及  $R^2$  各自独立地表示氢原子、羧基、磺基、可由磺基取代的(C1-C4)烷氧基,  $R^3$  及  $R^4$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、羧基、磺基、硝基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基, n 为 0 或 1; 式(2)中  $R^5$  为氰基、羧基、(C1-C4)烷基或苯基,  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、羧基、磺基、(C1-C4)烷基;

(21)如上述第(1)至第(13)项中的化合物,其中式(1)中的取代基 A、式(3)中的取代基 B 及对应于这些取代基的基的取代位置位于偶氮基的对位;

(22)如上述第(10)项中的偶氮化合物或其盐,其中  $R^{1'}$  为磺基, B 的取代位置位于偶氮基的对位,  $R^3$  为在间位上取代的磺基,  $R^4$  为在与  $R^3$  不同的间位上取代的卤素原子或羧基,  $R^6$ 、 $R^8$  为氢原子,  $R^7$  为磺基;

(23)如上述第(11)项中的偶氮化合物或其盐,其中  $R^7$  为磺基;

(24)一种油墨组合物,其特征为含至少 1 种如第(20)、第(22)及第(23)项中任一项的偶氮化合物或其盐;

(25)一种喷墨记录方法,其中通过以喷墨印刷机将第(24)项中的油

墨组合物应用于被记录材料进行记录。

本发明的偶氮化合物因水溶性佳，因此在制成油墨组合物过程中可良好地由膜滤器过滤，记录液保存时的稳定性及喷墨稳定性亦佳。本发明含此偶氮化合物的油墨组合物，经长期间保存后亦不会有结晶析出、物性变化、颜色变化等，因此其保存的稳定性优良。此外，含本发明偶氮化合物的油墨组合物，在使用为喷墨记录用、书写用具用时，在记录于普通纸及喷墨专用纸时，记录的图像印刷浓度高，且其各种坚牢性，特别是其耐臭氧气体性亦优良。通过与洋红(magenta)、青色(cyan)及黄色染料共用可以进行各种坚牢性优良的全彩喷墨记录。因此本发明的油墨组合物作为喷墨记录用黑色油墨极其有用。

#### [具体实施方式]

以下详细说明本发明。

本发明中“烷基”及“烷氧基”单独提及的场合，其碳原子数并无特别的限制，一般优选碳原子数为1至10左右，更优选碳原子数为1至4左右。“酰基”的场合，可任意为脂族或芳族，在脂族的场合，优选其碳原子数为1至10左右，更优选碳原子数为1至6左右，一般优选碳原子数为1至4左右。芳族的场合，优选芳香环的碳原子数为6至10左右。“磺基”表示磺酸基。

通式(1)中的  $R^1$  及  $R^2$  中，N-烷基氨基磺酰基的例子可举如单或二(C1-C4)烷基氨基磺酰基，例如N-甲基氨基磺酰基、N-乙基氨基磺酰基、N-(正丁基)氨基磺酰基、N,N-二甲基氨基磺酰基、N,N-二(正丙基)氨基磺酰基等。

通式(1)中的  $R^1$  及  $R^2$  中，酰基的例子可举如乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、苯甲酰基、萘甲酰基等。

通式(1)中的  $R^1$  及  $R^2$  中,可由羟基或(C1-C4)烷氧基取代的(C1-C4)烷基的例子可举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、正丙氧基乙基、异丙氧基乙基、正丁氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、正丙氧基丙基、异丙氧基丁基、正丙氧基丁基等。

通式(1)及式(2)中的  $R^1$  至  $R^4$  及  $R^6$  至  $R^8$  中,可由羟基、(C1-C4)烷氧基或磺基或羧基取代的(C1-C4)烷氧基的例子可举如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2-羟基乙氧基、2-羟基丙氧基、3-羟基丙氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基乙氧基、异丙氧基乙氧基、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、异丙氧基丁氧基、正丙氧基丁氧基、2-羟基乙氧基乙氧基、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。

通式(1)及通式(2)中的  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^6$  至  $R^8$  中,酰胺基的例子可举如乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、异丁酰胺基、苯甲酰胺基、萘甲酰胺基等。

通式(1)及通式(2)中的  $R^3$  至  $R^8$  中,(C1-C4)烷基的例子可举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

通式(2)中的  $R^5$  中,(C1-C4)烷氧羰基的例子可举如甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基、异丙氧羰基、正丁氧羰基、仲丁氧羰基、叔丁氧羰基等。

通式(1)中的优选  $R^1$  及  $R^2$  为氢原子、氯原子、溴原子、氰基、羧基、磺基、氨基磺酰基、N-甲基氨基磺酰基、N-苯基氨基磺酰基、磷酸基、硝基、乙酰基、苯甲酰基、脲基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2-羟基乙氧基、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、乙酰胺基、苯甲酰胺基等，进一步优选氢原子、氯原子、氰基、氨基磺酰基、乙酰基、硝基、羧基、磺基、磷酸基，更优选氢原子、羧基、磺基。

$R^1$  与  $R^2$  的组合优选  $R^1$  为羧基、磺基或(C1-C4)烷氧基， $R^2$  为氢原子或磺基，其中更优选  $R^1$  为羧基或磺基， $R^2$  为氢原子。关于取代位置，式(1)中的  $\text{NO}_2$  基可以在苯基上的邻位、间位或对位的任意位置，优选对位或邻位。 $\text{NO}_2$  在对位(4位)时，优选  $R^1$  为邻位(2位)、 $R^2$  为间位(5位)。 $\text{NO}_2$  在邻位(2位)时，优选  $R^1$  为对位(4位)，取代基优选为磺基。此时  $R^2$  优选为氢原子。

通式(1)中的优选  $R^3$  及  $R^4$  为氢原子、氰基、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2-羟基乙氧基、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，其中进一步优选氢原子、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基，特别优选氢原子、磺基、硝基。优选组合是  $R^3$  为磺基或羧基， $R^4$  为氢原子、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、磺基、硝基、卤素原子或羧基，更优选  $R^3$  为磺基， $R^4$  为氢原子、磺基、氯或羧基。

通式(2)中的优选  $R^5$  为氰基、羧基、甲基、乙基、丙基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯基，进一步优选羧基、甲基、甲氧基羰基、苯基，特别优选羧基。

通式(2)中的优选  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  各自独立地为氢原子、氯原子、溴原子、氰基、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、3-磺基丙氧基、乙酰胺基，进一步优选氢原子、氯原子、羧基、磺基、硝基、甲基，更优选氢原子、羧基、磺基、硝基。 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  的组合优选为： $R^6$  为氢原子、卤素原子或(C1-C4)烷基，优选氢原子； $R^7$  为羧基、磺基或硝基，优选羧基或磺基； $R^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基。

$R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  的取代位置并无特别的限定，以在吡唑环上的键合位置为 1 位时， $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  的任意一个表示氢原子以外的基时，优选 2、4 和 6 位、或者 2、4 和 5 位， $R^6$  及  $R^8$  中任意一方为氢原子，另一方为氢原子以外的基时，优选 2 和 4 位、2 和 5 位、3 和 5 位等的取代位置。

通式(2)中由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代的苯基优选为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基等。

通式(1)中的优选化合物可以列举以下化合物： $R^1$  为羧基、磺基或 (C1-C4)烷氧基，优选羧基或磺基； $R^2$  为氢原子或磺基，优选氢原子； $n$  为 0 或 1，优选 1； $R^3$  为磺基或羧基，优选磺基； $R^4$  为氢原子、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、磺基、硝基、卤素原子或羧基，优选氢原子、磺基、氯或羧基；式(2)的  $R^5$  为氰基、羧基、(C1-C4)烷基、(C1-C4)烷氧基、(C1-C4)烷氧羰基或苯基，优选羧基； $R^6$  为氢原子、卤素原子或 (C1-C4)烷基，优选氢原子； $R^7$  为羧基、磺基或硝基，优选羧基或磺基； $R^8$  为氢原子、卤素原子、羧基或磺基，优选氢原子或羧基；更优选以下化合物：式(2)的  $R^5$  为羧基，由  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  取代的苯基为对磺基苯基、2,5-二磺基苯基或 3,5-二羧基苯基的化合物。

前述式(1)、(3)及(5)表示的化合物的盐可为无机或有机的阳离子的盐。其中的无机盐具体的例子可举如碱金属盐、碱土金属盐、铵盐等，无机盐优选锂、钠、钾的盐及铵盐，有机阳离子的盐可例举如前述式(6)所示化合物的盐，但并不限于于此。

式(6)中的  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及  $Z^4$  的烷基可例举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等，羟烷基的例子可举如羟基甲基、羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基丁基等羟基-(C1-C4)烷基，羟基烷氧基烷基的例子可举如羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧



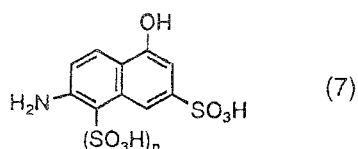
基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等羟基-(C1-C4)烷氧基-(C1-C4)烷基，其中优选羟基乙氧基-(C1-C4)烷基。特别优选氢原子；甲基；羟基甲基、羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基丁基等羟基-(C1-C4)烷基；羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等羟基乙氧基-(C1-C4)烷基。

式(6)中  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及  $Z^4$  的具体例可举如(表 1)中所示。

(表 1)

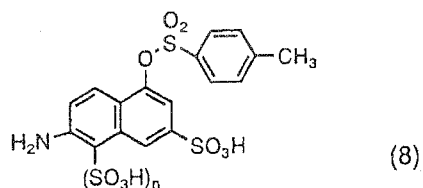
化合物 No.	$Z^1$	$Z^2$	$Z^3$	$Z^4$
1-1	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-2	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-3	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</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>

通式(1)、(3)及(5)表示的本发明偶氮化合物可以例如以下的方法合成。各步骤中化合物的构造式为游离酸形式。即由下列通式(7)

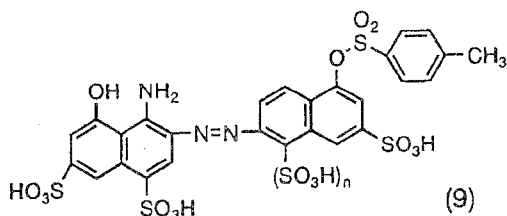


(式中的  $n$  具有与式(1)中相同的含义。)与对甲苯磺酰氯在碱存在

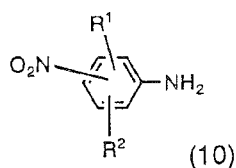
下反应得到式(8)化合物,



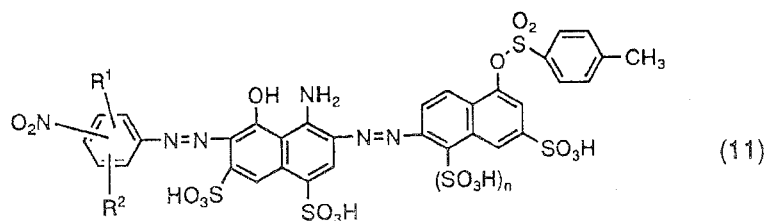
(式中的  $n$  具有与前述相同的含义。), 再通过常规方法将该化合物重氮化, 并与 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸于酸性下进行偶合反应, 制成式(9)化合物,



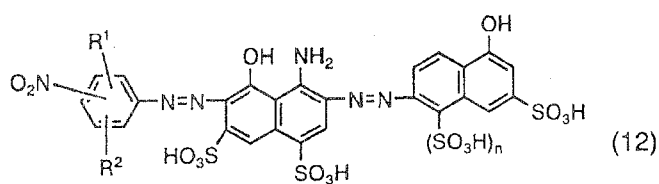
(式中的  $n$  具有与前述相同的含义。), 再与将式(10)化合物



(式中的  $R^1$  及  $R^2$  具有与式(1)中相同的含义。)通过常规方法重氮化制成的化合物进行偶合反应, 制成式(11)化合物,

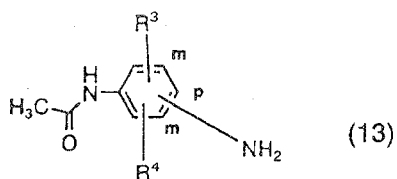


(式中的  $R^1$ 、 $R^2$  及  $n$  具有与前述相同的含义。), 将该化合物于碱性条件下水解, 制成式(12)化合物。

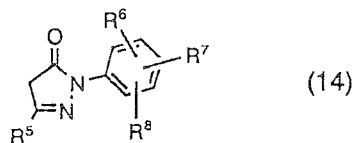


(式中的  $R^1$ 、 $R^2$  及  $n$  具有与前述相同的含义。)

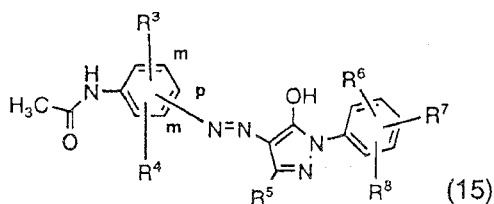
另外，亦可由将通式(13)表示的化合物：



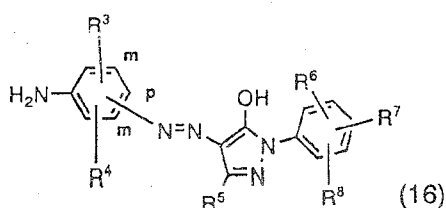
(式中的  $R^3$  及  $R^4$  具有与式(1)中相同的含义。)通过常规方法重氮化制成的化合物与式(14)化合物：



(式中的  $R^5$  至  $R^8$  具有与式(1)及式(2)中相同的含义。)进行偶合反应，制成式(15)化合物，



(式中的  $R^3$  至  $R^8$  具有与前述相同的含义。)，于酸性或碱性条件下将该化合物水解，制成式(16)化合物。



(式中的  $R^3$  至  $R^8$  具有与前述相同的含义。)。通过常规方法将其重氮化，并将重氮化物与式(12)化合物进行偶合反应，即可制成如式(1)的本发明的偶氮化合物或其盐。

通式(1)表示的化合物的优选例并无特别的限定，其具体例可以列举如下列构造的化合物。

表 2.

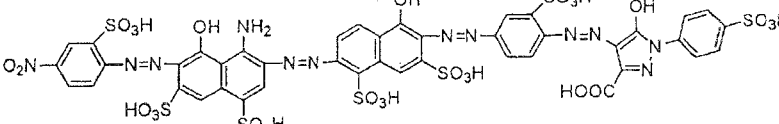
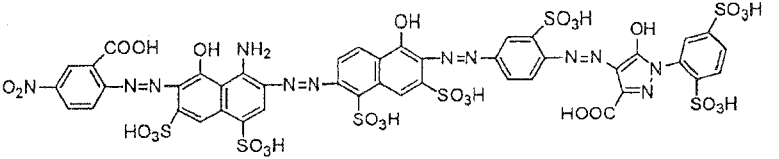
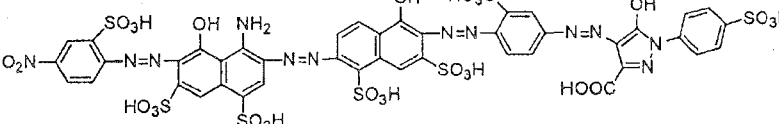
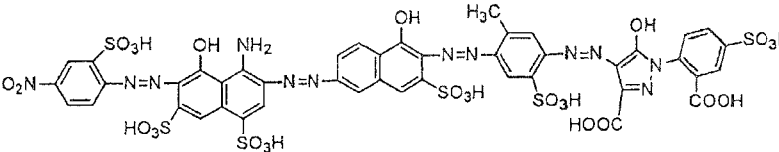
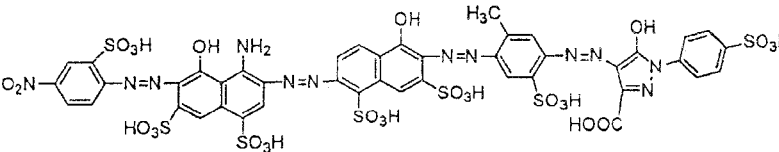
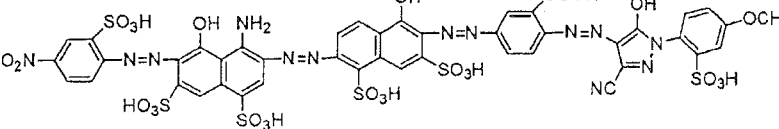
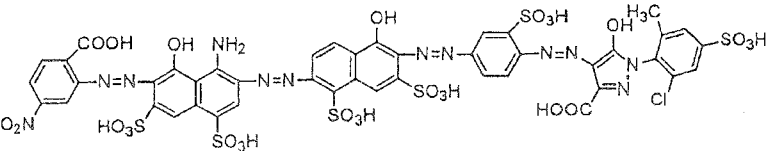
化合物 No.	结构式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

表 3.

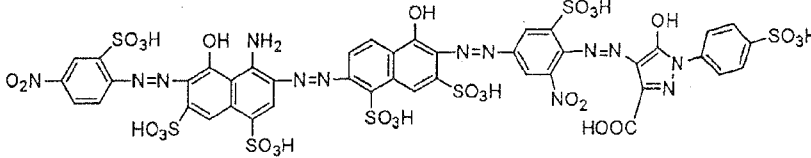
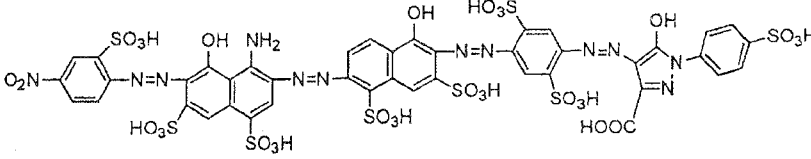
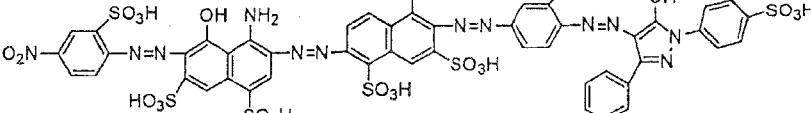
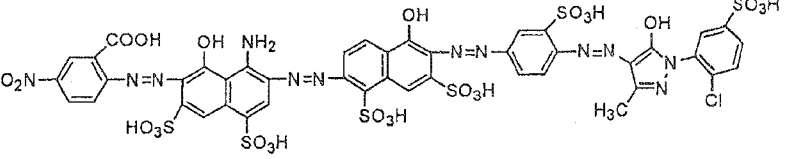
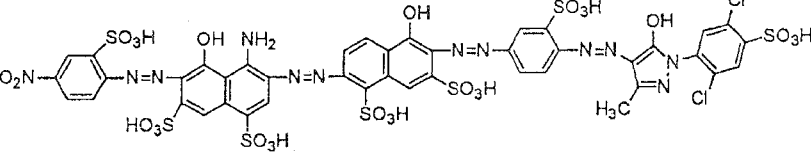
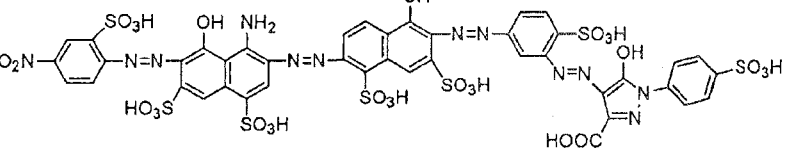
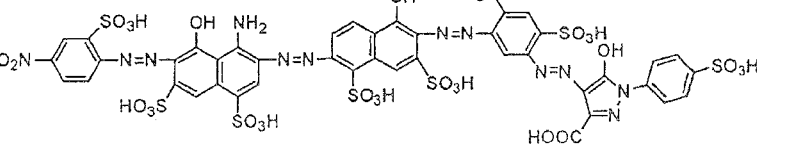
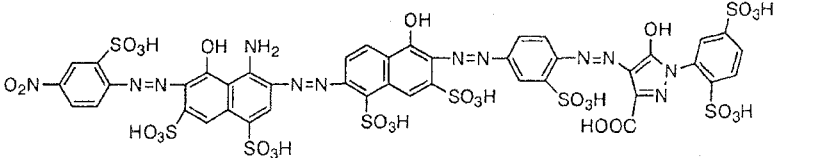
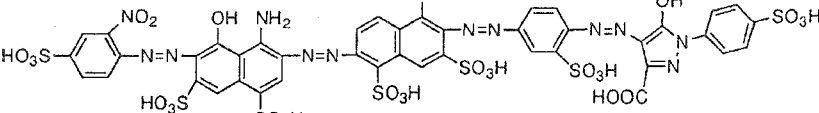
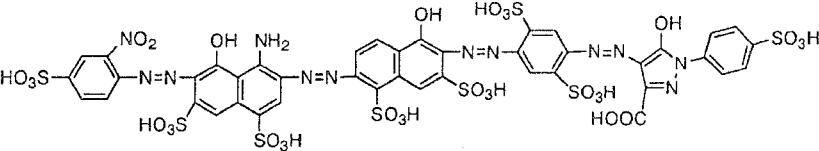
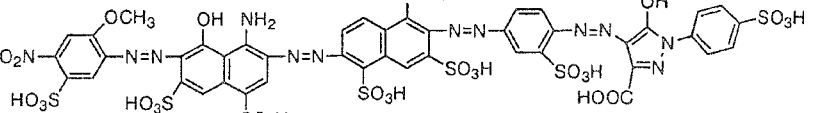
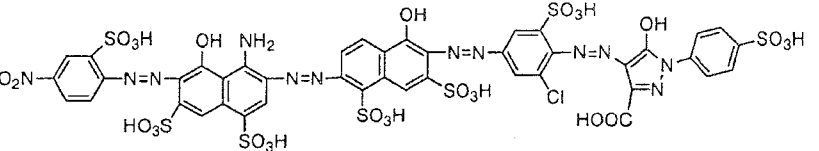
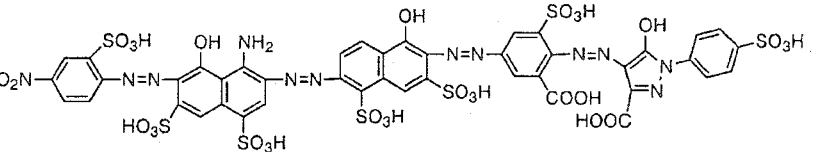
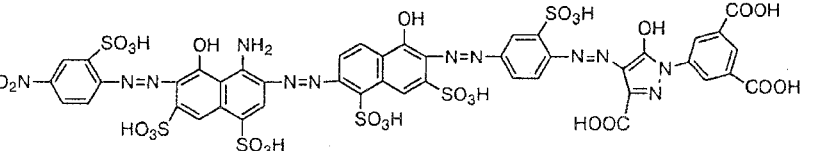
化合物 No.	结构式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

表 4.

化合物 No.	结构式
1 5	
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

表 5.

化合物 No.	结构式
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	

以下再更具体说明本发明式(1)化合物的制造方法。

式(7)化合物与对甲苯磺酰氯的酯化反应可以通过本身公知的方法进行，在水性或水性有机介质中，在例如 20 至 100℃、优选 30 至 80



℃温度下，并在中性至碱性 pH 值下进行是有利的。优选在中性至弱碱性 pH，如在 pH7 至 10 下进行。该 pH 值的调整可通过添加碱实施。碱可使用例如，如氢氧化锂、氢氧化钠等的碱金属氢氧化物，如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾的碱金属碳酸盐，如乙酸钠的乙酸盐等。式(7)化合物与对甲苯磺酰氯以大致化学计量量使用。

式(8)化合物的重氮化反应可以通过本身公知的方法进行，例如在无机酸介质中，在例如-5 至 30℃、优选 5 至 15℃温度下，使用亚硝酸盐，例如，如亚硝酸钠的亚硝酸盐金属盐进行。式(8)化合物的重氮化物与 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸的偶合反应也可以在本身公知的条件下进行。在水性或水性有机介质中，在例如-5 至 30℃、优选 5 至 25℃的温度下，及酸性至中性 pH 值下进行是有利的。优选在酸性至弱酸性 pH 值，例如 pH1 至 4 下进行。反应进行中产生的酸以碱中和，其中的碱可以使用例如，如氢氧化锂、氢氧化钠的碱金属氢氧化物，如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾的碱金属碳酸盐，如乙酸钠的乙酸盐，铵或有机胺等。式(8)化合物与 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸以大致化学计量量使用。

式(10)化合物的重氮化反应可以通过本身公知的方法进行，例如，在无机酸介质中，在例如-5 至 30℃、优选 0 至 15℃温度下，使用亚硝酸盐，例如，如亚硝酸钠的亚硝酸盐金属盐进行。式(10)化合物的重氮化物与式(9)化合物的偶合反应可以在本身公知的条件下进行。在水性或水性有机介质中，在例如-5 至 30℃、优选 10 至 25℃的温度下，及弱酸性至碱性 pH 值下进行是有利的。优选在弱酸性至弱酸性 pH 值，例如 pH5 至 10 下进行，pH 值可通过加入碱调整。

碱可以使用例如，如氢氧化锂、氢氧化钠的碱金属氢氧化物，如碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾的碱金属碳酸盐，如乙酸钠的乙酸盐，或者铵或有机胺等。式(9)与式(10)化合物以大致化学计量量使用。

通过式(11)化合物的水解制备式(12)化合物可以通过本身公知的

方法进行。有利的是在水性碱性介质中加热的方法，例如，在含通式(11)化合物的溶液中加入氢氧化钠或氢氧化钾调整 pH 为 9.5 以上，加热到例如 20 至 150°C、优选 30 至 100°C 的温度而进行。此时，优选反应溶液的 pH 值维持于 9.5 至 11.5。该 pH 值可通过添加碱进行调整。碱可使用如前述的那些。

通式(13)化合物的重氮化反应可以通过本身公知的方法进行，例如，在无机酸介质中，在例如 -5 至 30°C、优选 0 至 15°C 温度下，使用亚硝酸盐，例如，如亚硝酸钠的亚硝酸盐金属盐进行。通式(13)化合物的重氮化物与式(14)化合物的偶合反应可以在本身公知的条件下进行。在水性或水性有机介质中，在例如 5 至 40°C、优选 10 至 25°C 的温度下，及弱酸性至碱性 pH 值下进行是有利的。优选在中性至碱性 pH 值，例如 pH6 至 10 下进行，pH 值可通过加入碱进行调整。碱可以使用例如，如氢氧化锂、氢氧化钠的碱金属氢氧化物，如碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾的碱金属碳酸盐，如乙酸钠的乙酸盐，或者铵或有机胺等。通式(13)与式(14)化合物以大致化学计量量使用。

通过式(15)化合物水解制造式(16)化合物可以通过本身公知的方法进行。有利的是在水性酸性或碱性介质中加热的方法，例如，在含通式(15)化合物的溶液中加入盐酸或硫酸调整 pH 为 1.0 以下或 13 以上，然后加热到例如 20 至 150°C、优选 40 至 100°C 的温度而进行。此时，优选反应溶液的 pH 值维持于 1.0 以下或 13 以上。该 pH 值可通过加酸或碱加以调整。酸及碱可使用如前述的那些。

通式(16)化合物的重氮化反应可以通过本身公知的方法进行，例如，在无机酸介质中，在例如 -5 至 30°C、优选 5 至 25°C 温度下，使用亚硝酸盐，例如，如亚硝酸钠的亚硝酸盐金属盐进行。通式(13)化合物的重氮化物与式(12)化合物的偶合反应可以在本身公知的条件下进行。在水性或水性有机介质中，在例如 5 至 30°C、优选 10 至 25°C 的温度下，及弱酸性至碱性 pH 值下进行是有利的。优选在中性至碱性 pH 值，

例如 pH6 至 10 下进行, pH 值可通过加入碱调整。碱可以使用例如, 如氢氧化锂、氢氧化钠的碱金属氢氧化物, 如碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾的碱金属碳酸盐, 如乙酸钠的乙酸盐, 或者铵或有机胺等。式(12)与式(16)化合物以大致化学计量量使用。

本发明中制成的式(1)、(3)或(5)的偶氮化合物或其盐(以下若无特别的限定, 化合物或其盐均仅称为化合物)在偶合反应后, 可加入无机酸将其以游离酸形式分离, 再以水或调成酸性的水洗净, 去除其中的无机盐。其次, 可以将这样得到的低含盐率的酸型色素于水性介质中经所需的无机或有机碱中和, 制成对应的盐溶液。无机碱的例子, 例如可以列举, 如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属氢氧化物, 氢氧化铵, 或如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐等, 有机碱的例子可以列举有机胺, 例如二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺等, 但并不限于此。

如上得到的本发明的化合物可作为黑色染料使用, 将其溶于水或水性溶剂(水与水混溶性溶剂的混合溶剂)等液体介质中, 根据必要添加染色所使用的添加剂, 制成染色用的液状组合物, 优选水性组合物。该组合物可染色含纤维素的材料。此外, 亦可染色含酰胺键的材料, 因此可广泛使用于皮革、织物、纸的染色。此组合物的优选例可以列举油墨组合物, 特别是喷墨印刷中使用的油墨组合物。

含如前述通式(1)、(3)或(5)的本发明偶氮化合物的反应液, 可直接用于制备油墨组合物。但是, 亦可先将其加以干燥, 例如经喷雾干燥再分离, 或经氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸钠等无机碱类盐析, 或经盐酸、硫酸、硝酸等无机酸酸析, 或经前述盐析与酸析组合的酸盐析取出本发明的偶氮化合物, 根据需要进行脱盐处理, 将其用于油墨组合物。

本发明的油墨组合物为含有如通式(1)、(3)或(5)表示的本发明的偶

氮化合物的以水为主要介质的水性组合物，该偶氮化合物含量一般为0.1至20质量%、优选1至10质量%、更优选2至8质量%。本发明的油墨组合物中根据需要可以进一步含有例如0至30质量%的水溶性有机溶剂、例如0至5质量%的油墨调制剂。油墨组合物的pH从提高保存稳定性的观点考虑优选pH6至10、更优选pH7至10。油墨组合物的表面张力优选25至70mN/m、更优选25至60mN/m。油墨组合物的粘度优选30 mPa·s以下，更优选20mPa·s以下。

本发明的油墨组合物通过将前述通式(1)、(3)或(5)表示的本发明的偶氮化合物溶于水或水溶性有机溶剂(可与水混合的有机溶剂)与水的混合液中，并且根据需要添加油墨调制剂而制成的。本发明的油墨组合物的pH优选5至11左右。该油墨组合物作为喷墨印刷机用的油墨使用时，本发明的化合物中优选金属阳离子的盐化物、硫酸盐等无机物的含量少，其含量的标准为例如1质量%以下(对色素原体)左右。为制成无机物含量少的本发明的化合物，可以通过例如使用反渗透膜的一般方法、或将本发明的化合物的干燥品或湿滤饼于甲醇等醇与水的混合溶剂中，经搅拌、过滤、干燥等方法使湿滤饼溶于水中，再用甲醇、乙醇等水溶性醇类晶析的方法进行脱盐处理。

可以用于调制前述油墨组合物的水溶性有机溶剂可以列举，例如，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等C1-C4烷醇，如N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺，如2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷-2-酮等内酰胺，如1,3-二甲基咪唑烷-2-酮或1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等环脲类，如丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羟基戊烷-4-酮等酮类或酮醇，如四氢呋喃、二噁烷等环醚类，如乙二醇、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、硫代二甘醇、二硫代二甘醇等含(C2-C6)亚烷基单元的单体、寡聚体或聚烷撑二醇或硫代二醇，如丙三醇、己烷-1,2,6-三醇等多元醇(三元醇)，如乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚或二乙二醇单乙醚

或三乙二醇单甲醚或三乙二醇单乙醚等多元醇的(C1-C4)烷基醚,如 $\gamma$ -丁内酯或二甲基亚砷等。这些有机溶剂可以单独或以其2种以并用。

调制前述油墨组合物时,作为根据需要可以使用的油墨调制剂,可以列举,例如防腐防霉剂、pH调整剂、螯合剂、防锈剂、水溶性紫外线吸收剂、水溶性高分子化合物、染料溶解剂、抗氧化剂、表面活性剂等。

前述防腐防霉剂可以列举,例如有机硫类、有机氮硫类、有机卤类、卤化烯丙基砷类、碘丙炔类、N-卤化烷基硫代物类、腈类、吡啶类、8-羟基喹啉类、苯并噻唑类、异噻唑啉类、二硫醇类、氧化吡啶类、硝基丙烷类、有机锡类、酚类、季铵盐类、三嗪类、噻嗪类、酰替苯胺类、金刚烷类、二硫代氨基甲酸酯类、溴化茛满酮类、溴化乙酸苯甲酯类、无机盐类等化合物。有机卤类化合物可以列举例如五氯苯酚钠,氧化吡啶类化合物可以列举例如2-吡啶硫酚-1-氧化钠,无机盐类化合物可以列举例如无水乙酸钠,异噻唑啉类化合物可以列举例如1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮镁氯化物、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮钙氯化物、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮钙氯化物等。

其它的防腐防霉剂可以列举例如山梨酸钠、苯甲酸钠等。

pH调整剂可使用任意对调制的油墨无不良影响、且可调控油墨的pH在例如5至11范围的物质。可举如二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等烷基醇胺,氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物,氢氧化铵(氨水)、或碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐,乙酸钾、硅酸钠、磷酸氢二钠等无机碱等。

螯合剂可举如乙二胺四乙酸钠、次氨基三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二乙撑三胺五乙酸钠、尿嘧啶二乙酸钠等。

防锈剂可举如酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵、二异丙基亚硝酸铵、四硝酸季戊四醇、二环己基亚硝酸铵等。

水溶性紫外线吸收剂可举如磺化二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸类化合物、肉桂酸类化合物、三嗪类化合物等。

水溶性高分子化合物可举如聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

染料溶解剂可举如  $\epsilon$ -己内酰胺、碳酸亚乙酯、尿素等。

抗氧化剂可举如各种有机类及金属络合物类防褪色剂。前述有机类防褪色剂可举如对苯二酚类、烷氧基酚类、二烷氧基酚类、酚类、苯胺类、胺类、茛菪类、色满类、烷氧基苯胺类、杂环类等。

表面活性剂可举如阴离子类、阳离子类、非离子类等公知的表面活性剂。阴离子界面活性剂可举如烷基磺酸、烷基羧酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、聚氧亚乙基烷基醚乙酸盐、N-酰基氨基酸及其盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧亚乙基烷基醚磷酸盐、松香酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基烯丙基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸二辛基磺基琥珀酸盐等。阳离子表面活性剂可举如 2-乙炔基吡啶衍生物、聚 4-乙炔基吡啶衍生物等。两性离子表面活性剂可举如月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、2-烷基-N-羧基甲基-N-羟基乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂肪酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸及其它咪唑啉衍生物等。非离子表面活性剂可以列举，例如，如聚氧亚乙基壬基苯基醚、聚氧亚乙基辛基苯基醚、聚氧亚乙基十二烷基苯基醚、聚氧亚乙基油基醚、聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基烷基醚等醚类，如聚氧亚乙基油酸、聚氧亚乙基油酸

酯、聚氧亚乙基二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚氧亚乙基单油酸酯、聚氧亚乙基硬脂酸酯等酯类，如 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-醇等炔二醇类(例如日信化学公司制造的サーフィノール 104、105、82、465、オルフィン STG 等)等。这些表面活性剂可以单独或混合使用。

本发明的油墨组合物可通过将前述各成分以任意顺序混合、搅拌制成。制成的油墨组合物可再经膜滤器等过滤去除其中的夹杂物。为调整黑色色调，亦可混合其它各种色调的色素。此时，本发明的通式(1)、(3)或(5)表示的本发明的偶氮化合物以外，可以混合使用具有其它色调的黑色、或黄色、洋红、青色、及其它色的色素。

本发明的油墨组合物可使用在各种领域，适于作为书写用水性油墨、水性印刷油墨、信息记录油墨等，可以作为含该油墨组合物的喷墨印刷用油墨使用，特别优选适于在后述的本发明的喷墨记录方法中使用。

其次再说明本发明的喷墨记录方法(着色亦相同)。本发明的喷墨记录方法，其特征为，通过以喷墨印刷机将含前述油墨组合物的喷墨用油墨记录应用于被记录材料进行记录。本发明的喷墨记录方法，是以喷墨印刷机将前述喷墨用油墨喷吹于被记录材料(包括被着色材料、图像接受材料等)上进行记录。此时使用的油墨喷嘴等并无特别的限定，可以根据目的适当选择，可以使用公知的方法，例如利用静电引力喷出油墨的电荷控制方式、利用压电组件的振动压力的按需喷墨(drop-on-demand)方式(压力脉冲方式)、利用电信号变换为声束并照射到油墨上并利用放射压喷出油墨的声喷墨方式、加热油墨形成气泡并利用其产生的压力的热喷墨(バブルジェット(注册商标))方式等。前述喷墨记录方式，亦包含将称为 Photo-ink 的低浓度油墨以小体积大量射出的方式；使用实质上相同色相但浓度相异的多种油墨改良图像质

量的方式；及使用无色透明油墨的方式。

本发明中的喷墨印刷机，其具有充填前述油墨组合物的油墨容器，因此可用于上述喷墨记录方法。

本发明的着色体(也包含记录物)是以前述本发明化合物或含该化合物的组合物例如油墨组合物着色的物体，更优选为使用本发明的油墨组合物经喷墨印刷机着色的物体。作为被着色材料(图像接受材料)，可以将如前述含纤维素的材料染色。亦可染色其它含酰胺键的材料，因此可广泛使用于皮革、织物、纸的染色，例如纸、膜等信息传递用片材、纤维或布(纤维素、尼龙、羊毛等)、皮革、滤色片用基材等。信息传递用片材为经表面处理的那些，具体地，优选在纸、合成纸、膜等基材上设有油墨接受层的那些。油墨接受层例如通过将上述基材浸渍或涂布阳离子类聚合物而设置、或者通过将多孔氧化硅、氧化铝溶胶或特殊陶瓷等可吸收油墨中的色素的白色无机物的微粒子与聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮等亲水性聚合物一起涂布于上述基材表面而设置。设有此油墨接受层的材料，一般称为喷墨专用纸(膜)、光泽纸(膜)等，其代表例如市售的ピクトリコ(旭硝子(株)制造)、プロフェッショナルフォトペーパー、スーパーフォトペーパー、マットフォトペーパー(以上均为佳能(株)公司制造)、PM 写真用纸(光泽)、PM マット紙(以上均为精工-爱普生(株)公司制造)、プレミアムプラスフォト用紙、プレミアム光沢フィルム、フォト用紙(以上均为日本 Hewlett-Parkard(株)公司制造)、フォトライク QP(为 Konica(株)公司制造)等。当然亦可使用普通纸。

本发明的偶氮化合物水溶性佳，含此偶氮化合物的本发明油墨组合物经长期间保存后不会发生结晶析出、物性变化、颜色变化等，保存稳定性佳。含本发明的偶氮化合物的记录用黑色油墨液(组合物)，在使用于喷墨记录、书写用具时，以该油墨液记录于普通纸及喷墨专用纸时，所得记录物呈现印刷浓度高的黑色，且具优良的耐臭氧气体性、



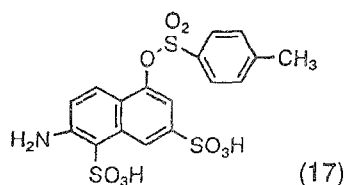
耐光性、耐湿性及演色性。

### (实施例)

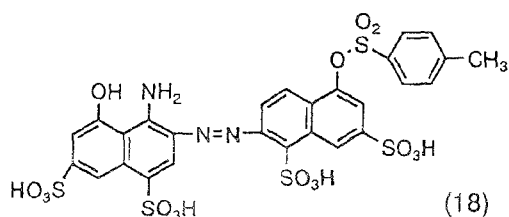
以下以实施例更具体说明本发明，但本发明并不受以下实施例的任何限定。其中的“份”及“%”，除非特别指明，均为质量基准。

#### 实施例 1

(1)在 pH8.0 至 8.5、70℃下使 20.1 份的 2-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸与 12.6 份的对甲苯磺酰氯反应 1 小时，然后将其调成酸性，并经盐析、过滤，将由此制成的式(17)化合物 28.4 份溶于 300 份水中同时用碳酸钠调成 pH6.0 至 8.0，再于其中加入 18.7 份的 35%盐酸，于 0 至 5℃下加入 10.7 份的 40%亚硝酸钠水溶液，进行重氮化。

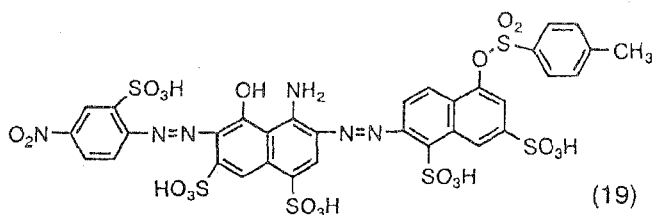


再于该重氮悬浮液中添加将 19.1 份的 4-氨基-5-羟基萘-1,7-二磺酸悬浮于 200 份水中形成的悬浮液，然后溶液再于 10 至 20℃下一面以碳酸钠保持 pH 值 2.4 至 2.8，一面搅拌 12 小时。搅拌后以碳酸钠调成 pH 值 7.0 至 8.5 使其溶解，即得到含式(18)的单偶氮化合物的溶液。

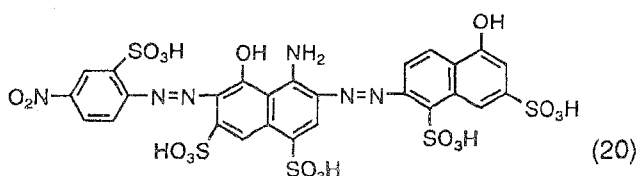


(2)将 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠溶于 150 份水中，于 0 至 5℃下在其中加入 18.8 份 35%盐酸、10.6 份 40%亚硝酸钠水溶液进行重氮化。再于 10 至 20℃下，一面以碳酸钠保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0，一面将该重氮悬浮液滴入通过上述反应得到的含式(18)的单偶氮化合物的溶液中。在滴加终了后，再于 15 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2

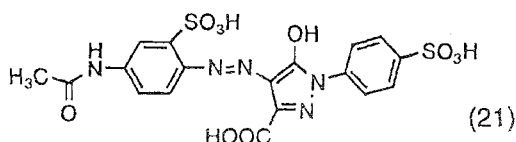
小时，加入氯化钠盐析后过滤，即得到含式(19)化合物的湿滤饼。



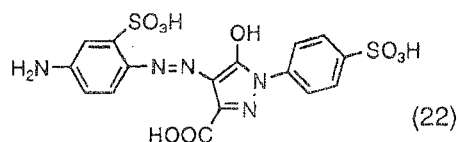
将如上得到的湿滤饼溶于 400 份的水中，再加热至 70℃ 后，一面加入氢氧化钠保持 pH 值在 10.5 至 11.0，一面搅拌 1 小时。使其冷却至室温后，以 35% 盐酸调其为 pH7.0 至 8.0，并加入氯化钠盐析后过滤，即得到含式(20)化合物的湿滤饼。



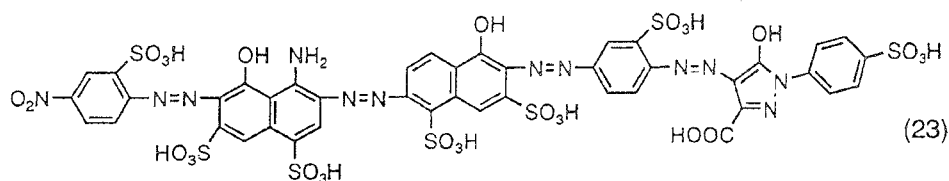
(3) 在 100 份水中加入 11.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯磺酸并添加氢氧化钠调 pH 为 4.0 至 6.0 使其溶解，再于 0 至 5℃ 下在其中加入 15.8 份的 35% 盐酸、9.0 份的 40% 亚硝酸钠水溶液进行重氮化。再将该重氮悬浮液向在 100 份水中加入氢氧化钠调成 pH8.0 至 9.0 而溶解了 14.2 份的 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮的溶液于 10 至 20℃ 下在以碳酸钠保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0 的同时滴入。在滴加終了后，于 15 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时，即得到含式(21)化合物的溶液。



在含上述反应中得到的式(21)化合物的溶液中加入 27.0 份的 35% 盐酸后，于 90℃ 下加热搅拌 1 小时。冷却至室温后添加氢氧化钠成 pH4.0 至 5.0，并加入氯化钠进行盐析，过滤后即得到含式(22)化合物的湿滤饼。

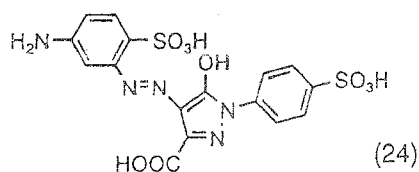


(4)在将含上述得到的式(22)化合物的湿滤饼在以氢氧化锂调整 pH 为 6.0 至 8.0 的同时溶解于 300 份水中而形成的溶液中, 于 10 至 20℃ 下加入 19.8 份的 35%盐酸、9.2 份的 40%亚硝酸钠水溶液, 进行重氮化。再于 10 至 25℃ 下将该重氮悬浮液向在 400 份水中溶解含式(20)化合物的湿滤饼而形成的溶液中在以氢氧化锂保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0 的同时滴入。在滴加终了后, 于 15 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时, 并加入氯化锂进行盐析并加以过滤。将如此得到的湿滤饼溶于 400 份水中, 并加入 1000 份乙醇使其结晶, 再加以过滤。将得到的湿滤饼溶于 200 份水中, 再加入 1000 份乙醇使其结晶, 再加以过滤、干燥, 即得到 46.0 份的本发明的式(23)偶氮化合物(表 2 中的化合物 No.1)。该化合物在水中的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )为 602nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



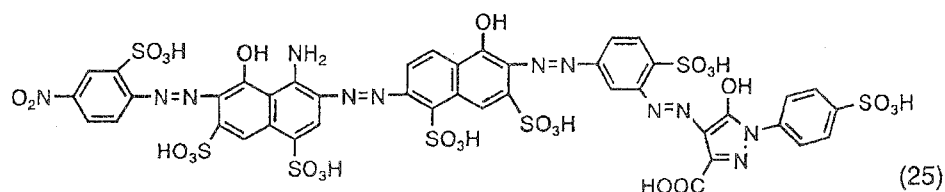
### 实施例 2

在实施例 1 的(3)步骤中, 以 11.5 份的 2-氨基-4-乙酰胺基苯磺酸取代 11.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯磺酸, 其它如实施例 1 的(3)同样操作, 即得到含式(24)的单偶氮化合物的湿滤饼。



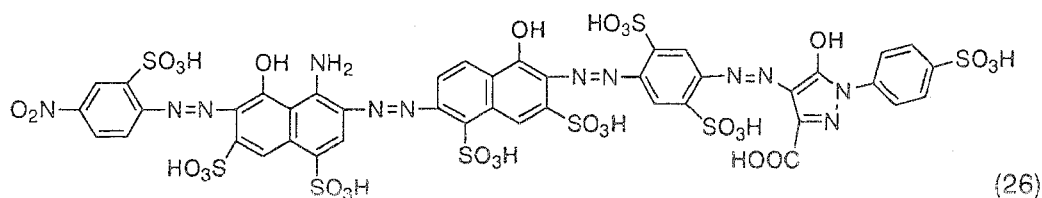
再于将含上述式(24)化合物的湿滤饼在 300 份水中在以氢氧化钠调整 pH 为 6.0 至 8.0 同时溶解而形成的溶液中, 于 10 至 20℃ 下加入

19.8 份的 35% 盐酸、9.2 份的 40% 亚硝酸钠水溶液，进行重氮化。再于 10 至 25℃ 下将该重氮悬浮液向在 400 份水中溶解含以与实施例 1 的(1)、(2)步骤相同的方法得到的式(20)化合物的湿滤饼而形成的溶液中以碳酸钠保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0 的同时滴入。在滴加终了后，于 15 至 30℃、pH 8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时，并加入氯化钠盐析并加以过滤。将如此得到的湿滤饼溶于 400 份水中，并加入 1000 份乙醇结晶，再加以过滤。将得到的湿滤饼溶于 200 份水中，然后加入 1000 份乙醇结晶，再加以过滤、干燥，即得到 52.0 份的本发明的式(25)偶氮化合物(表 3 中的化合物 No.13)。该化合物在水中的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )为 590nm，通过滤纸斑点试验，其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



### 实施例 3

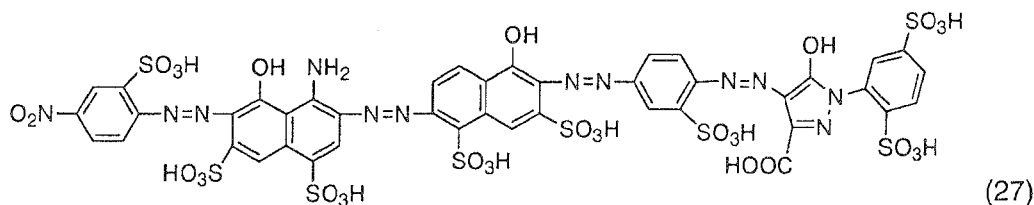
在实施例 1 的(3)步骤中，以 15.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯-1,4-二磺酸取代 11.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯磺酸，其它如实施例 1 同样操作，即得到 54.0 份如式(26)的偶氮化合物(表 3 中的化合物 No.9)。另外，2-氨基-5-乙酰胺基苯-1,4-二磺酸可容易地由 2,5-二氨基苯-1,4-二磺酸与乙酸酐反应制成。该化合物在水中的最大吸收波长为 597nm，通过滤纸斑点试验，其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



### 实施例 4

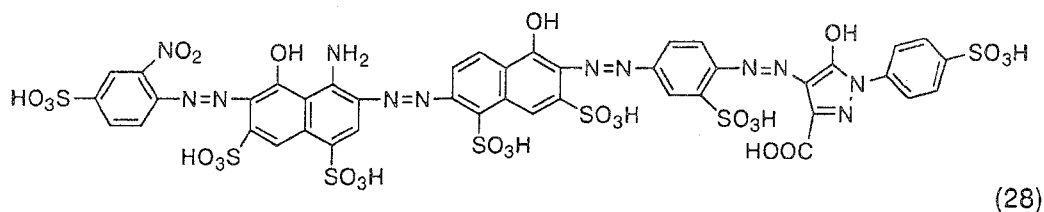
在实施例 1 的(3)步骤中，以 18.2 份的 3-羧基-1-(2',5'-二磺基苯基)-5-吡唑啉酮取代 14.2 份的 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮，其

它如实施例 1 同样操作, 即得到如式(27)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.21)。该化合物在水中的最大吸收波长为 600nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



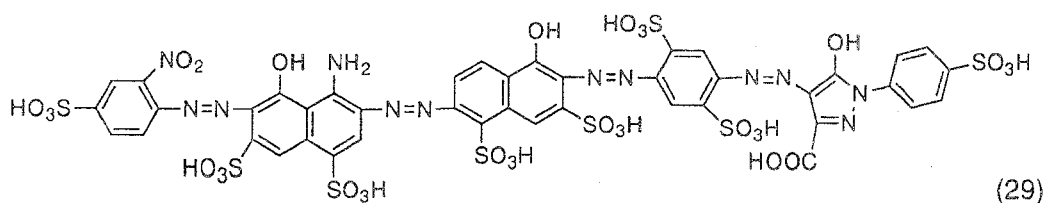
### 实施例 5

在实施例 1 的(2)步骤中, 以 14.4 份的 2-硝基苯胺-4-磺酸钠取代 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠, 其它如实施例 1 同样操作, 即得到如式(28)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.22)。该化合物在水中的最大吸收波长为 602nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



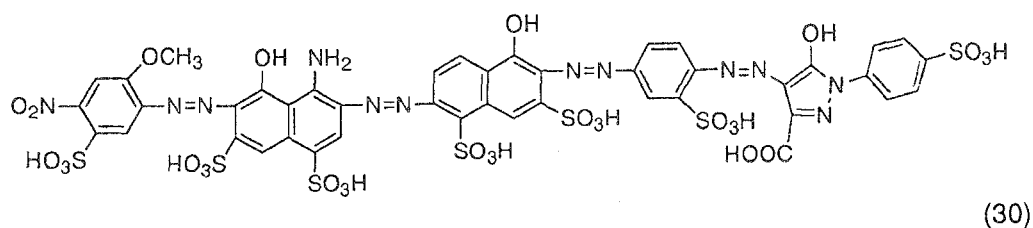
### 实施例 6

在实施例 1 的(2)步骤中, 以 14.4 份的 2-硝基苯胺-4-磺酸钠取代 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠, 在(3)的步骤中, 以 15.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯-1,4-二磺酸取代 11.5 份的 2-氨基-5-乙酰胺基苯磺酸, 其它如实施例 1 同样操作, 即得到如式(29)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.23)。该化合物在水中的最大吸收波长为 599nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



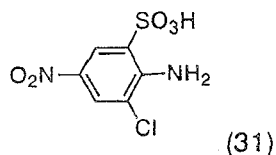
### 实施例 7

在实施例 1 的(2)步骤中, 以 16.2 份的 6-甲氧基-4-硝基苯胺-3-磺酸钠取代 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠, 其它如实施例 1 同样操作, 即得到如式(30)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.24)。该化合物在水中的最大吸收波长为 610nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。

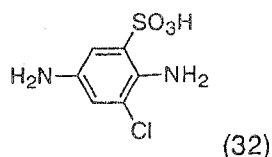


### 实施例 8

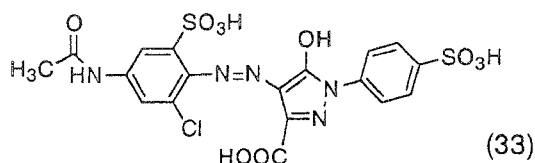
(1)在 300 份水中加入 24.0 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠及 36.5 份的 35%盐酸, 于 60℃加热溶解后, 用 1 小时滴入 24.9 份的 30%过氧化氢水溶液。然后, 于相同温度下搅拌 6 小时, 经过滤去除其中的不溶物后, 滤液冷却至 30℃, 并加入氯化钠盐析。析出物经过滤分离后, 即得到含式(31)化合物的湿滤饼。



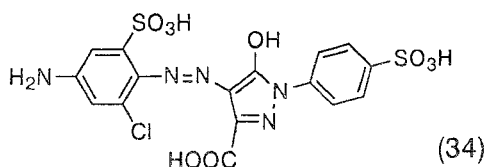
(2)将上述得到的含式(31)化合物的湿滤饼分散在 180 份水中, 并加入氢氧化钠调 pH 为 7.0 至 8.0。于其中加入 0.2 份的氯化铁及 2.2 份的活性碳后加热至 85℃, 用 30 分钟滴入 13.4 份的 80%胂水合物。滴入后于同一温度下搅拌 3 小时, 然后冷却至 30℃, 过滤去除其中的不溶物。向滤液中加入 20 份的 35%盐酸, 过滤分离其中的析出物, 即得到含如式(32)化合物的湿滤饼。



(3)将上述得到的含式(32)化合物的湿滤饼分散在 180 份水中，并加入氢氧化钠调 pH 为 7.0 至 8.0。于 20 至 30℃下，用 5 分钟在其中滴加 5.9 份的乙酸酐，然后于相同温度下搅拌 1 小时。冷却至 0 至 5℃后，加入 15.0 份的 35%盐酸、9.5 份的 40%亚硝酸钠水溶液进行重氮化。将该重氮悬浮液于 10 至 20℃下向在 80 份水中加入氢氧化钠调整 pH 为 8.0 至 9.0 而溶解 14.7 份的 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮而形成的溶液中以碳酸钠保持溶液在 pH 值 8.0 至 9.0 的同时滴入。滴加结束后，于 15 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时，即得到含如式(33)化合物的溶液。

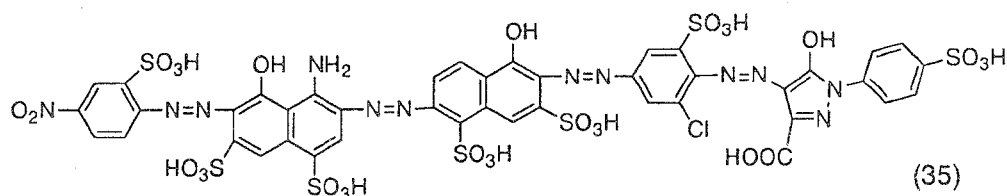


(4)于通过上述反应得到的含式(33)化合物的溶液中加入 25.0 份的 35%盐酸，加热至 90℃并搅拌 2 小时。冷却至室温后，过滤，即得到含如式(34)化合物的湿滤饼。



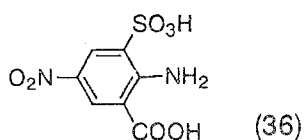
(5) 将上述得到的含式(34)化合物的湿滤饼在以氢氧化锂调整 pH 为 6.0 至 8.0 的同时溶解于 300 份的水中，再加入 9.2 份的 40%亚硝酸钠水溶液。于 10 至 20℃下将该溶液滴加到在 100 份水中加入 19.8 份的 35%盐酸形成的溶液中，进行重氮化。将该重氮悬浮液于 20 至 30

℃下向在 400 份水中溶解含式(20)化合物的湿滤饼形成的溶液中在以氢氧化锂保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0 的同时滴加。在滴加终了后,于 20 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时,并加入氯化锂盐析并加以过滤。将如此得到的湿滤饼溶于 600 份水中,并加入 1200 份 2-丙醇进行结晶,再加以过滤分离。将得到的湿滤饼溶于 550 份水中,加入 1200 份 2-丙醇结晶,再加以过滤、干燥,即得到 48.0 份的本发明式(35)偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.25)。该化合物在水中的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )为 591 nm,通过滤纸斑点试验,其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



### 实施例 9

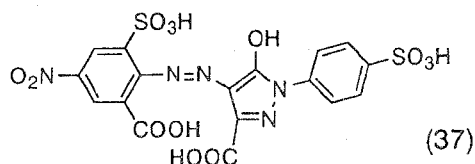
(1)在 60.0 份的 N-甲基吡咯烷酮中加入 18.1 份的 5-硝基邻氨基苯甲酸及 32.0 份的氨基磺酸,于 130℃下搅拌 8 小时。该溶液冷却至 30℃后,滴加到 400 份水中。搅拌 1 小时后,过滤去除其中的不溶物,加入 35%的盐酸使其 pH 值为 0.5 以下后,加入氯化钠盐析,并过滤分离。将得到的湿滤饼悬浮于 300 份水中,并加入氢氧化钠使其 pH 值为 3.5 至 4.0,于 60℃下搅拌 1 小时。冷却至 30℃后,过滤去除其中的不溶物,即得到含下述式(36)化合物的溶液。



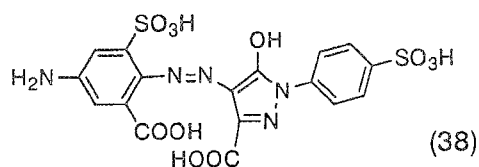
(2)将上述得到的含式(36)化合物的溶液冷却至 0 至 5℃,并加入 17.5 份的 35%盐酸、10.8 份的 40%亚硝酸钠水溶液进行重氮化。将该重氮悬浮液于 10 至 20℃下向在 80 份水中加入氢氧化钠调整 pH 为 8.0 至 9.0 而溶解 16.7 份的 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮而形成的溶



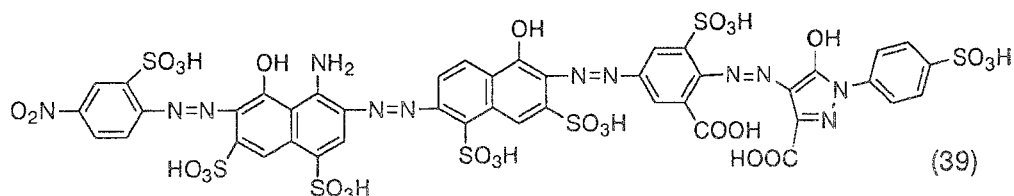
液中在通过碳酸钠保持溶液的 pH 值在 8.0 至 9.0 的同时滴加。滴加终了后, 于 15 至 30℃、pH8.0 至 9.0 下搅拌 2 小时, 即得到含如式(37)化合物的溶液。



(3)于 15 至 30℃下向上述得到的含式(37)化合物的溶液中滴加在 70 份水中溶解 22.6 份的硫化钠 9 水合物而成的溶液。滴加后于 15 至 30℃下搅拌 2 小时, 并加入 35%盐酸使其 pH 为酸性后, 过滤去除其中的不溶物, 加入氯化钠盐析, 过滤分离, 即得到含式(38)化合物的湿滤饼。



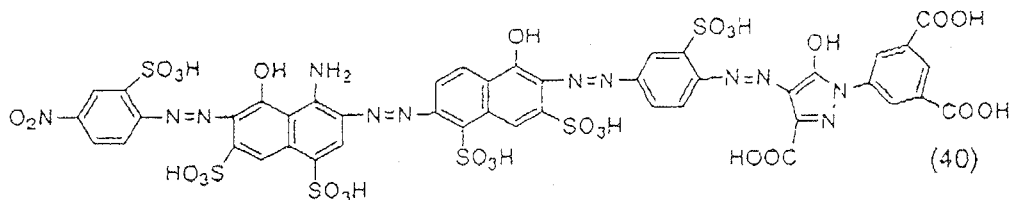
(4)在实施例 8 的步骤(5)中, 以通过上述反应得到的含式(38)化合物的湿滤饼取代含式(34)化合物的湿滤饼, 其它如实施例 8 同样操作, 即得到式(39)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.26)。该化合物在水中的最大吸收波长为 592nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



### 实施例 10

在实施例 1 的(3)步骤中, 以 14.8 份的 3-羧基-1-(3',5'-二羧基苯基)-5-吡唑啉酮取代 14.2 份的 3-羧基-1-(4'-磺基苯基)-5-吡唑啉酮, 其

它如实施例 1 同样操作, 即得到式(40)的偶氮化合物(表 5 中的化合物 No.27)。该化合物在水中的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )为 603nm, 通过滤纸斑点试验, 其在水(铵碱)中的溶解度为 100g/l 以上。



### 实施例 11 至 20

#### (A) 油墨的制作

将下述成分混合, 调制成油墨组合物, 并经  $0.45 \mu\text{m}$  膜滤器过滤, 由此得到喷墨印刷用的本发明的水性油墨组合物。其中的水使用离子交换水。加入水、氢氧化铵将油墨组合物的 pH 调整为  $\text{pH}=8$  至  $9$ 。

表 6

上述实施例中得到的化合物 (经脱盐处理后使用)	5.0 份
甘油	5.0 份
尿素	5.0 份
N-甲基-2-吡咯烷酮	4.0 份
异丙醇	3.0 份
丁基卡必醇	2.0 份
表面活性剂 (サーフィノール 105, 日信化学公司制造)	0.1 份
水+氢氧化铵	75.9 份
总计	100.0 份

表 6 中, 所谓上述实施例中得到的化合物, 在实施例 11 中为实施例 1 中得到的式(23)化合物, 在实施例 12 中为实施例 2 中得到的式(25)化合物, 在实施例 13 中为实施例 3 中得到的式(26)化合物, 在实施例

14 中为实施例 4 中得到的式(27)化合物, 在实施例 15 中为实施例 5 中得到的式(28)化合物, 在实施例 16 中为实施例 6 中得到的式(29)化合物, 在实施例 17 中为实施例 7 中得到的式(30)化合物, 在实施例 18 中为实施例 8 中得到的式(35)化合物, 在实施例 19 中为实施例 9 中得到的式(39)化合物, 在实施例 20 中为实施例 10 中得到的式(40)化合物。该水性油墨组合物在保存中不产生沉淀分离, 且长期保存后不会发生物性的变化。

### (B)喷墨印刷

使用上述得到的各油墨组合物, 以喷墨印刷机(商品名 BJ-S630, Canon 公司)在普通纸(佳能(株)公司制造的 LBP PAPER LS-500)、专用光泽纸 PR(佳能(株)公司制造的プロフェッショナルフォトペーパー PR-101)及专用光泽纸 PM(EPSON 公司制造的 PM 写真用紙(光泽) KA420PSK)3 种纸上进行喷墨记录。

印刷时, 以反射浓度得到数阶段浓淡等级的方式制作画像图样, 得到半色调黑色印刷品。印刷时使用灰度方式, 因此不并用黑色记录液以外的各黄色、青色、洋红记录液。在以下的试验方法中, 作为使用测色机进行评价的项目的印刷浓度评价, 在对印刷品反射浓度 D 值进行测色时, 使用该 D 值最高的部分。在作为同样的使用测色机进行评价的项目的耐光性试验、耐臭氧气体性试验的测定时, 使用试验前印刷品的反射浓度 D 值最接近 1.0 的浓淡等级部分进行测定。

### (C)记录图像的评价

对本发明的水性油墨组合物所记录的图像, 评价其印刷浓度、耐光性试验后的色调变化、耐臭氧气体性试验后的色相变化 3 项。耐臭氧气体性试验、耐湿性试验只使用专用光泽纸 PR、PM。其结果如(表 7-1 及表 7-2)。试验方法如下。

#### (1)印刷浓度评价

关于记录图像的色调浓度，以 GRETAG SPM50(GRETAG 公司制造)测色，并记算其印刷浓度 D 值。以下为其判定标准。

- 普通纸:  $1.2 \leq D$ ，光泽纸:  $2.0 \leq D$
- △ 普通纸:  $1.0 \leq D < 1.2$ ，光泽纸:  $1.8 \leq D < 2.0$
- × 普通纸:  $D < 1.0$ ，光泽纸:  $D < 1.8$

### (2)耐光性试验

使用 Xenon Weatherometer Ci4000(ATLAS 公司制造)，在印刷试样上以 0.36W/平方米的照射 50 小时。测定终了后使用上述测色系统测定试验前后色调浓度残存率。再依以下的标准判定。

- 残存率: 95%以上
- △ 残存率: 不满 95%且在 90%以上
- × 残存率: 不满 90%

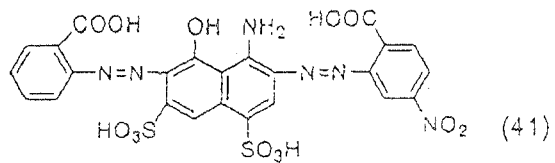
### (3)耐臭氧气体性试验

使用 Ozon Weatherometer (SUGA 试验仪器公司制造)，在臭氧浓度 40ppm、湿度 60%RH、温度 24℃的条件下放置印刷试样 6 小时。试验终了后使用上述测色系统测定试验前后浓度的残存率。再依以下的标准判定。

- 试验时间 6 小时、 $\Delta E$  不满 15
- △ 试验时间 6 小时、 $\Delta E$  为 15 以上但不满 30
- × 试验时间 6 小时、 $\Delta E$  为 30 以上

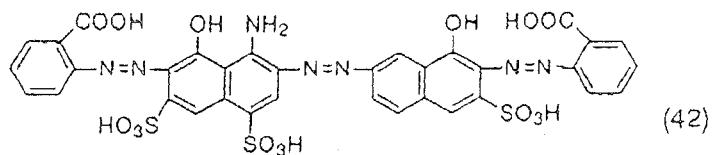
### 比较例 1

作为比较对象，使用专利文献 1 的表 1-1 的一种色素(下述式(41))作为水溶性喷墨用色素以与实施例 11 至 20 同样的油墨组成制备了油墨组合物。得到的记录图像的印刷浓度评价、耐光性评价、耐臭氧气体性评价的结果如(表 7-2)中所示。



### 比较例 2

作为比较对象，使用专利文献 3 的实施例 1 中所说明的色素 AN-250(下述式(42))作为水溶性喷墨用色素以与实施例 11 至 20 相同的油墨组成制备了油墨组合物。得到的记录图像的印刷浓度评价、耐光性评价、耐臭氧气体性评价的结果如(表 7-2)所示。



(表 7-1)

	印刷浓度	耐光性	耐臭氧气体性
实施例 11(式(23))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 12(式(25))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 13(式(26))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 14(式(27))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 15(式(28))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	△	○	○
实施例 16(式(29))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○

(表 7-2)

	印刷浓度	耐光性	耐臭氧气体性
实施例 17(式(30))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 18(式(35))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	○
实施例 19(式(39))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	△
专用光泽纸 PM	○	○	△
实施例 20(式(40))			
普通纸	○	○	—
专用光泽纸 PR	○	○	○
专用光泽纸 PM	○	○	○
比较例 1(式(41))			
普通纸	○	△	—
专用光泽纸 PR	○	△	×
专用光泽纸 PM	○	○	○
比较例 2(式(42))			
普通纸	○	△	—
专用光泽纸 PR	○	△	×
专用光泽纸 PM	○	○	×

由表 7-1 及表 7-2 可知,含本发明偶氮化合物的油墨组合物的印刷浓度高,与已往的黑色染料(比较例)比较,其耐光性、耐臭氧气体性均佳。且本发明的偶氮化合物溶解度高,可设计稳定的高浓度油墨组合

物。

### 产业实用性

含本发明偶氮化合物的油墨组合物适于作为喷墨记录、书写用具用的黑色油墨液。