

發明專利說明書 200530345

(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： 93129659

※ 申請日期： 93-9-30

※IPC 分類： C09D11/02

一、發明名稱：(中文/英文)

偶氮化合物、使用其之染料水溶液、墨水及其用途

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本化藥公司

NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文)

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 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 北山 弘和

KITAYAMA, HIROKAZU

2. 白崎 康夫

SHIRASAKI, YASUO

3. 松井 貴彥

MATSUI, TAKAHIKO

4. 大野 博昭

OHNO, HIROAKI

國籍：(中文/英文)

1.-4.均日本 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；2003年10月01日；特願2003-343484

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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】

本發明係關於一種偶氮化合物，使用其之墨水、染料水溶液、墨水組合，使用該墨水或墨水組合之噴墨記錄方法、著色體以及該偶氮化合物之製造方法。

【先前技術】

近年來，作為圖像記錄材料，特別是用以形成彩色圖像之材料成為主流，具體的是，廣為利用有噴墨方式記錄材料、感熱轉印型圖像記錄材料、使用電子相片方式之記錄材料、轉印式鹵化銀感光材料、印刷墨水以及記錄筆等。又，顯示器之LCD或PDP，攝影機器中CCD等之電子零件中，使用有彩色濾光器。該等之彩色圖像記錄材料或彩色濾光器中，為再現或記錄全彩圖像，使用有所謂加法混色法或減法混色法之三原色色素(染料或顏料)，但現實狀況為還未有具有可實現較好的色彩再現域之吸收特性且可耐於各種使用條件的色素，從而強烈期待有所改善。

噴墨記錄方法係由於材料費便宜，可高速記錄，記錄時之噪音較少，進而容易實行彩色記錄之情形，故而急速普及且進一步得到發展。噴墨記錄方法中存有連續性飛濺液滴之連續方式，根據圖像資訊信號而飛濺液滴之遵循需求方式；其吐出方式中，存有藉由壓電元件施加壓力從而吐出液滴之方式，藉由熱力於墨水中產生氣泡從而吐出液滴之方式，使用超聲波之方式，或藉由靜電力吸引吐出液滴之方式等。又，作為適用於噴墨記錄之墨水例，可列舉出

水性墨水、油性墨水或固體(熔融型)墨水等。

對於使用於如此之噴墨記錄所適用之墨水的色素，存有下列之要求：對於溶劑之溶解性或分散性良好，可實行高濃度記錄，色相良好，對於光、熱、環境中之活性氣體(NO_x 、臭氧等之氧化性氣體以外的其他 SO_x 等)耐性較強，對於水或藥品之耐久性優良，對於被記錄材料固著性良好且較難滲透，作為墨水之保存性優良，無毒性，進而可便宜獲取。

又，由於近年來噴墨印表機之印刷品質提高，印刷相片之機會增加，因此印刷如此之相片畫質時使用之所謂光澤紙的表面塗層紙中，由於環境中之活性氣體(特別是臭氧氣體)而造成所謂變褪色的問題。該變褪色係由於使用各種黃色、深紅色、藍綠色、黑色染料而變褪色級別會有所不同，提高長期保存後所產生之各色耐臭氧性以及使各色臭氧氣體所造成之變褪色級別均勻化，已經成為近年來較為重要之課題。

作為使用於噴墨記錄用水性墨水之黃色色素之構架，偶氮系為代表性者，可使用C.I.酸性黃色17、C.I.酸性黃色23、C.I.直接黃色86以及C.I.直接黃色132等。但是，關於現在所使用之偶氮系，雖然存有色相以及耐水性良好者，但耐光性一般比較差。特別是，與由銅酞菁系所代表之藍綠色染料等之染料進行比較，其耐光性水平較差。但是，關於耐臭氧性，黃色較多係非常良好者，因此成為相片印刷中深紅色、藍綠色、黑色之變褪色受到關注的原因。作

為解決該問題之方法，較好是一種染料，其可調和黃色與其他顏色且具有耐臭氣性，並且於WO 02/081580A1號小冊子(專利文獻1)中已有報告。並且，該染料之合成方法係於日本專利特公昭47-18548號公報(專利文獻2)中已有報告。但是，使用此處所報告之方法所合成之化合物因於三唑化反應中大量使用硫酸銅，故而含有大量銅離子。另一方面，日本專利特開2000-355665號公報(專利文獻4)中報告有於噴墨用途之墨水中，較好是將墨水中之游離銅離子濃度設為10 ppm以下。因此，藉由專利文獻2所示之方法所合成之化合物為了滿足專利文獻4之條件，為了去除銅離子，因此另行需要酸析、鹽析，進而需要使用離子交換樹脂之處理等，故而製造上較為不利。

文獻列表：

[專利文獻1]WO 02/081580A1號小冊子

[專利文獻2]日本專利特公昭47-18548號公報

[專利文獻3]日本專利特公昭55-11708號公報

[專利文獻4]日本專利特開2000-355665號公報

【發明內容】

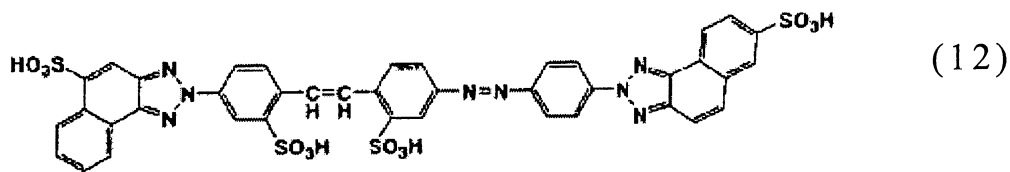
本發明之目的在於提供一種偶氮化合物，含有其之墨水及墨水組合，使用該等之噴墨記錄方法、著色體以及如此之偶氮化合物之製造方法，上述偶氮化合物係具有適於噴墨記錄之色相與鮮明性，保存穩定性優良，耐光性、耐濕性等對記錄物之堅牢度較強，對於耐臭氣性可調節為深紅色、藍綠色以及黑色級別。

本發明者們為解決相關課題而反覆積極討論後，達成本發明。

即，本發明係關於

(1)一種以下述式(12)表示之偶氮化合物或其鹽，該偶氮化合物含有作為雜質之銅離子之含有量為100 ppm以下；

[化1]



(2)一種染料水溶液，其特徵在於：含有10質量%以上如第(1)項之式(12)表示之偶氮化合物或其鹽，pH值為6~11；

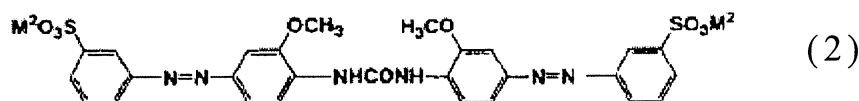
(3)如第(2)項之染料水溶液，其中無機陰離子含有量為1質量%以下；

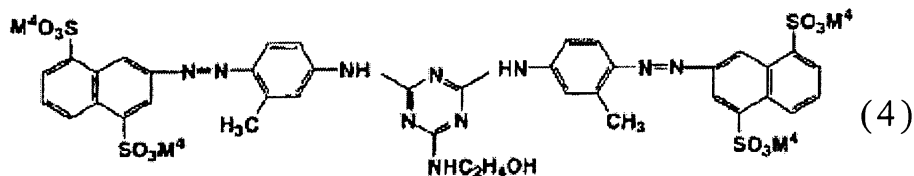
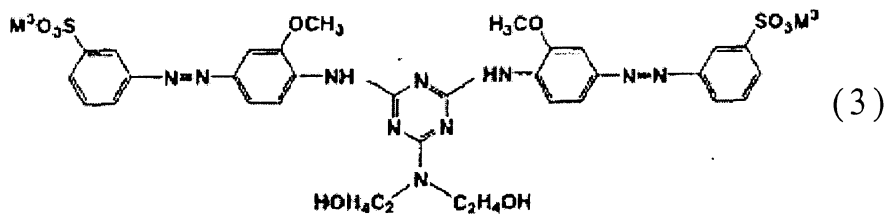
(4)一種墨水，其特徵在於：含有如第(1)項之式(12)表示之偶氮化合物或其鹽作為色素成分；

(5)一種墨水，其特徵在於：含有如第(1)項之式(12)表示之偶氮化合物或其鹽，以及偶氮系黃色染料(B)；

(6)如第(5)項之墨水，其中偶氮系黃色染料(B)係以下述一般式(2)、(3)或(4)表示之化合物；

[化2]





(式(2)~(4)中， $M^2 \sim M^4$ 係各自獨立表示氫原子、鹼金屬、鹼土金屬、有機胺之陽離子或銨離子)

(7)如第(6)項之墨水，其中偶氮系黃色染料(B)包含以一般式(2)~(4)表示之兩種以上之化合物；

(8)如第(4)至(7)項中任一項之墨水，其中含有水及水溶性有機溶劑；

(9)如第(4)至(8)項中任一項之墨水，其用於噴墨記錄；

(10)一種墨水組合，其特徵在於：使用如第(4)至(9)項中任一項之墨水作為黃色墨水，使用至少含有一種水溶性噁吡啶酮系染料之墨水作為深紅色墨水，使用至少含有一種水溶性銅酞菁系染料之墨水作為藍綠色墨水；

(11)一種噴墨記錄方法，其係根據記錄信號吐出墨水液滴從而向被記錄材料實行記錄者，其特徵在於使用如第(4)至(9)項中任一項之墨水，或使用如第(10)項之墨水組合；

(12)如第(11)項之噴墨記錄方法，其中被記錄材料係資訊傳達用薄層；

(13)如第(12)項之噴墨記錄方法，其中資訊傳達用薄層係經過表面處理之薄層，且係具有於支持體上含有白色無

機顏料粒子之墨水受像層的薄層；

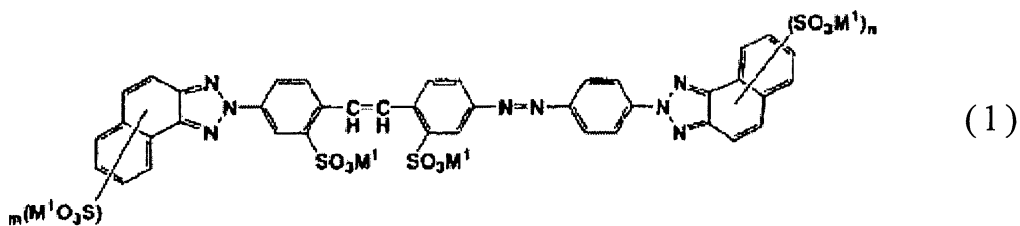
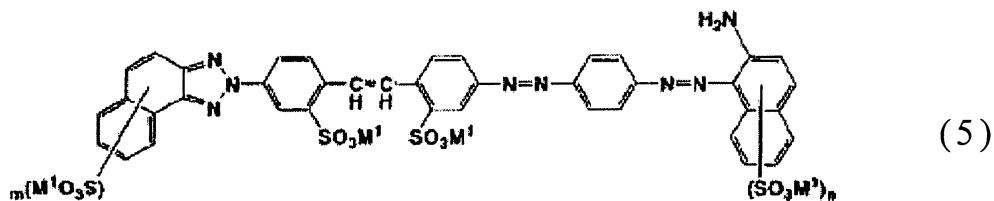
(14)一種墨水容器，其特徵在於：含有如第(4)至(9)項中任一項之墨水，或含有如第(10)項之墨水組合中之各墨水；

(15)一種噴墨印表機，其具備如第(14)項之墨水容器；

(16)一種著色體，其特徵在於：藉由如第(4)至(9)項中任一項之墨水或如第(10)項之墨水組合得以著色者；

(17)一種一般式(1)之化合物之製造方法，其特徵在於：使下述一般式(5)之二重氮化合物與次氯酸鈉於水中反應；

[化3]



(式(5)以及式(1)中，m及n係分別獨立表示1或2，M¹係分別表示氫原子、鹼金屬、鹼土金屬、有機胺之陽離子或銨離子)。

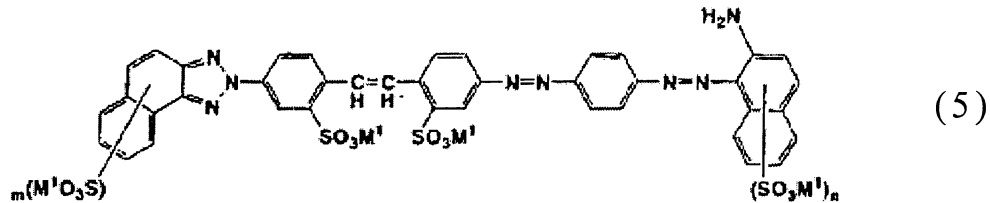
【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

說明上述一般式(1)之化合物或其鹽之製造方法。首先，根據專利文獻2所揭示之方法等，合成一般式(5)之二

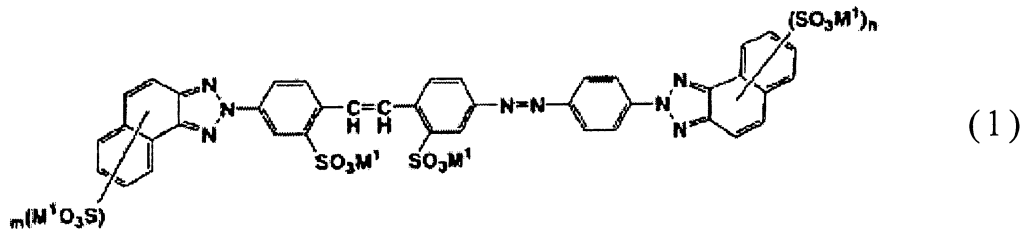
重氮化合物。再者，眾所周知式中之三唑環係存在有互變異性體之情形。

[化4]



接著，使一般式(5)之二重氮化合物與次氯酸鈉於水中通常為pH值8~13、30°C~100°C條件下反應0.1~12小時，藉此可獲得經過三唑化之一般式(1)之化合物。

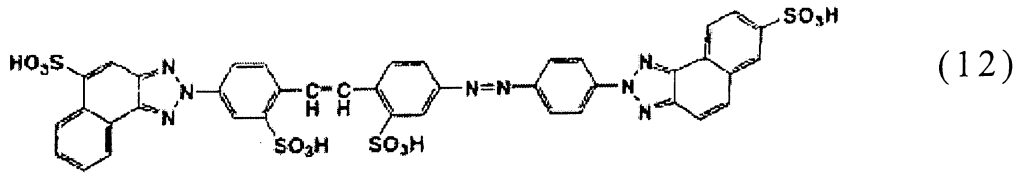
[化5]



自一般式(5)之化合物獲得一般式(1)之化合物的三唑化反應，其於專利文獻2所揭示之方法中，由於大量使用硫酸銅，因此於所獲得之一般式(1)之化合物中大量含有銅離子。

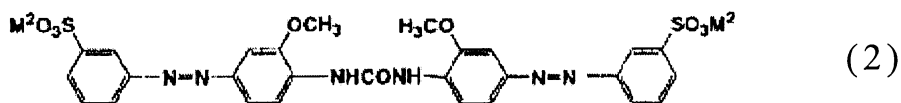
但是，藉由上述本發明之方法所獲得之一般式(1)之化合物，其係因藉由次氯酸鈉實行三唑化反應，且因銅離子係除作為原料中之雜質混入以外再無混入之情形，故而適用於噴墨用途。相關銅離子含有量較少之一般式(1)之化合物中，特別好的是可使用式(12)之偶氮化合物或其鹽，上述偶氮化合物含有作為雜質之銅離子含有量為100 ppm以下。

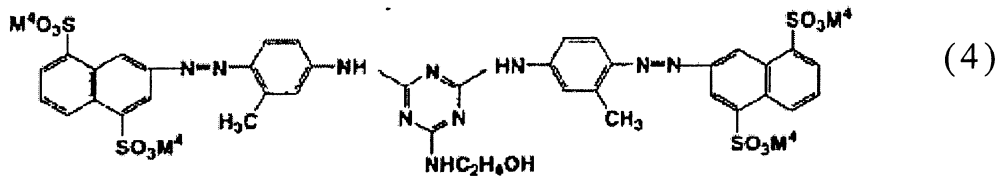
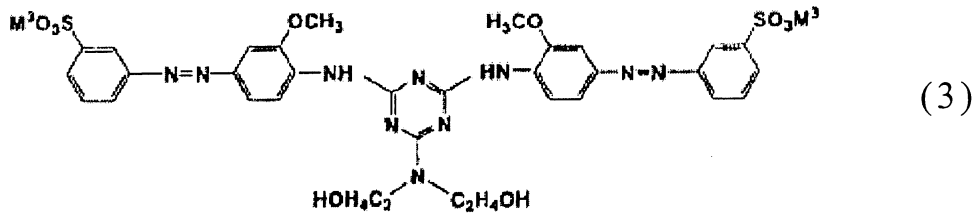
[化 6]



於本發明中，可併用式(12)之化合物或其鹽與偶氮系黃色染料(B)。作為可使用之偶氮系黃色染料，可列舉出一種偶氮系黃色染料，其於D65光源、2°視野、透過光路長度10 mm之測定條件下，藉由離子交換水以pH值為7~8且自300 nm至800 nm範圍中，以吸收峰值之吸光度處於自1至2Abs範圍之方式實行調整時之分光光度計之吸收光譜中，吸收峰值包含於350 nm至450 nm範圍中。至於具體例，根據下述以一般式(2)~(4)所示之化合物或色度指數，可列舉出C.I.直接黃色27、C.I.直接黃色28、C.I.直接黃色33、C.I.直接黃色34、C.I.直接黃色39、C.I.直接黃色44、C.I.直接黃色87、C.I.直接黃色100、C.I.直接黃色120、C.I.直接黃色173、C.I.酸性黃色3、C.I.酸性黃色17、C.I.酸性黃色19、C.I.酸性黃色23、C.I.酸性黃色25、C.I.酸性黃色29、C.I.酸性黃色38、C.I.酸性黃色42、C.I.酸性黃色49、C.I.酸性黃色59、C.I.酸性黃色61以及C.I.酸性黃色72等，較好是以一般式(2)~(4)所示之化合物。

[化 7]





與式(12)之化合物併用之色素成分亦可係兩種成分以上。實行添加之情形時之比率標準係例如於質量比為：式(12)與其他色素成分係自 99:1 至 1:99，較好是自 90:10 至 10:90。

一般式(2)之化合物係作為 C.I. 直接黃色 132 而眾所周知，一般式(4)之化合物係作為 C.I. 直接黃色 86 而眾所周知，並且可容易獲得。又，一般式(3)之化合物係可藉由例如專利文獻 3 中所揭示之方法製造。

又，於上述一般式(1)~(5)中 $M^1 \sim M^4$ 係氫原子、鹼金屬、鹼土金屬、有機胺之陽離子或銨離子。至於鹼金屬，例如可列舉鈉、鉀、鋰等。至於鹼土金屬，例如可列舉鈣、鎂等。至於有機胺，例如可列舉甲基胺、乙基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺以及三異丙醇胺等。至於較好的 $M^1 \sim M^4$ ，例如可列舉出氫原子、鈉、鉀、鋰等之鹼金屬，銨離子、單乙醇胺離子、二乙醇胺離子、三乙醇胺離子、單異丙醇胺離子、二異丙醇胺離子以及三異丙醇胺離子等之烷醇胺離子等。又，作為式(12)之偶氮化合物之鹽，可列舉出如上所述之鹽。

為製造該等鹽，例如鈉鹽之情形時，藉由於反應液中添加食鹽且經過鹽析、過濾之處理，可獲得鈉鹽。進而，將鈉鹽溶解於水中且添加酸，從而以酸性析出結晶後實行過濾，以游離酸形態獲得色素濾餅。其次，將該游離酸形態之色素溶解或懸浮於水中，添加、溶解對應於目的鹽之鹼，例如胺類、Na以外之鹼金屬化合物等，藉此可獲得各種鹽溶液。自該溶液可根據常法藉由析出、過濾、乾燥各鹽，可獲得鈉鹽以外之鹽。

本發明之黃色墨水包含藉由上述方法所製造之式(12)之偶氮化合物或其鹽，較好是將水作為媒介實行調製。使用該墨水作為噴墨記錄用墨水之情形時，較好是包含於化合物中之 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等之無機陰離子含有量為較少者。該含有量之標準係於化合物中作為無機陰離子即 Cl^- 及 SO_4^{2-} 之總含量為5質量%以下，較好是3質量%以下，更好是1質量%以下，於墨水中係1質量%以下。為製造 Cl^- 及 SO_4^{2-} 較少之本發明化合物，若以例如藉由通常之逆滲透膜之方法，或將本發明之化合物之乾燥品或濕濾餅於醇及水之混合溶劑中實行攪拌、過濾、乾燥等之方法實行脫鹽處理即可。此處所使用之醇係碳數為1~4之低級醇，較好是碳數為1~3之醇，更好是甲醇、乙醇或2-丙醇。又，於醇中實行脫鹽處理時，亦可採用加熱至接近所使用之醇之沸點後，冷卻從而脫鹽之方法。 Cl^- 及 SO_4^{2-} 之含有量係藉由例如離子色譜法得以測定。

使用本發明之黃色墨水作為噴墨記錄用墨水之情形時，

含於化合物中之作為雜質之金屬離子含有量係如上所述，對於銅離子係100 ppm以下，較好是10 ppm以下，但對於銅離子以外的鋅、鐵等重金屬離子，或鈣、二氧化矽等金屬離子等，較好是亦使用含有量較少者。該含有量標準係例如於化合物之精製乾燥品中，鋅、鐵等重金屬(離子)，鈣、二氧化矽等金屬(陽離子)分別為500 ppm以下左右。重金屬(離子)以及金屬(陽離子)之含有量係藉由離子色譜法、原子吸光法或ICP(Inductively Coupled Plasma，感應偶合電漿)發光分光分析法實行測定。

本發明之墨水較好是將水作為媒介實行調製。於本發明之墨水中，如上所述獲得且具備上述條件之式(12)之偶氮化合物或其鹽，其通常含有0.3~10質量%。

進而，於本發明之墨水中根據需要，可含有不妨礙本發明效果之範圍內之水溶性有機溶劑。水溶性有機溶劑係可作為染料溶解劑、乾燥防止劑(濕潤劑)、黏度調整劑、浸透促進劑、表面張力調整劑以及消泡劑等使用。至於其他墨水調整劑，例如可列舉出防腐防黴劑、pH值調整劑、螯合試劑、防銹劑、紫外線吸收劑、黏度調整劑、染料溶解劑、褪色防止劑、乳化穩定劑、表面張力調整劑、消泡劑、分散劑以及分散穩定劑等之眾所周知的添加劑。上述水溶性有機溶劑之含有量係0~60質量%，較好是10~50質量%，上述墨水調整劑之含有量係0~20質量%，較好是0~15質量%。

至於本發明中可使用之水溶性有機溶劑，例如可列舉甲

醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、第二丁醇以及第三丁醇等之C1~C4烷醇；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之羧酸醯胺；2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉-2-酮以及1,3-二甲基六氫嘧啶-2-酮等之雜環式酮，丙酮，甲基乙基酮，2-甲基-2-羥基戊烷-4-酮等之酮或酮醇；四氫呋喃以及二氧雜環己烷等之環狀醚；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、硫代雙二醇、聚乙二醇以及聚丙二醇等之具有(C2~C6)伸烷基單位之單體，低聚體或聚烷二醇或硫甘醇，丙三醇，己烷-1,2,6-三醇等之多元醇(三醇)；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、三乙二醇單甲基醚以及三乙二醇單乙基醚等之多元醇之(C1~C4)烷基醚； γ -丁內酯以及二甲基亞砷等。

上述水溶性有機溶劑中，較好是異丙醇、丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、2-吡咯烷酮以及N-甲基-2-吡咯烷酮，更好是異丙醇、丙三醇、二乙二醇以及2-吡咯烷酮。該等水溶性有機溶劑可單獨使用，亦可混合使用。

至於防腐防黴劑，例如可列舉有機硫磺系、有機氮硫系、有機鹵素系、鹵代丙烯磺酸系、碘丙炔基系、N-鹵代烷硫系、苯并噻唑系、氮川系、吡啶系、8-羥基喹啉系、苯并噻唑系、異噻唑啉系、二硫醇系、氧化吡啶系、硝丙

烷系、有機錫系、苯酚系、第四銨鹽系、三嗪系、噻二嗪系、醯替苯胺系、金剛烷系、二硫代胺基甲酸酯系、溴化茚滿酮系、苯基溴代乙酸鹽系以及無機鹽系等之化合物。至於有機鹵素化系化合物，例如可列舉五氯苯酚鈉，至於氧化吡啶系化合物，例如可列舉2-吡啶硫醇-1-氧化鈉，至於無機鹽系化合物，例如可列舉醋酸鈉，至於異噻唑啉系化合物，例如可列舉1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-n-辛基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鎂氯化物、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鈣氯化物以及2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮鈣氯化物等。至於其他防腐防黴劑，可列舉山梨酸鈉、苯甲酸鈉等(例如，阿貝西亞公司製造普羅庫賽而GXL(S)、普羅庫賽而XL-2(S)等)。

pH值調整劑若以提高墨水之保存穩定性為目的，則可將墨水pH值控制為6~11範圍內，即可使用任意物質。例如，可列舉二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物，氫氧化銨或碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬碳酸鹽等。

至於螯合試劑，例如可列舉乙二胺四醋酸鈉、氮川三醋酸鈉、羥基乙基乙二胺三醋酸鈉、二乙三胺五醋酸鈉以及尿咪二醋酸鈉等。至於防銹劑，例如可列舉酸性亞硫酸鹽、硫代硫酸鈉、硫甘醇酸銨、二異丙基銨氮化物、季戊四醇四硝酸酯以及二環己基銨氮化物等。

至於紫外線吸收劑，除可使用例如二苯甲酮系化合物、

苯并三唑系化合物、肉桂酸系化合物、三嗪系化合物、芪系化合物等以外，亦可使用苯并噁唑系化合物所代表之吸收紫外線從而發出螢光之化合物，即所謂螢光增白劑。

至於黏度調整劑，除水溶性有機溶劑以外，還可列舉水溶性高分子化合物，例如聚乙烯醇、纖維素衍生物、聚胺以及聚亞胺等。

至於染料溶解劑，例如可列舉尿素、 ϵ -己內醯胺以及碳酸乙二酯等。

褪色防止劑係以提高圖像之保存性為目的所使用。至於褪色防止劑，可使用各種有機系以及金屬錯合物系之褪色防止劑。至於有機褪色防止劑，存有對苯二酚類、烷氧酚類、二烷氧酚類、苯酚類、苯胺類、胺類、茛滿類、色滿類、烷氧苯胺類以及雜環類等，至於金屬錯合物，存有鎳錯合物以及鋅錯合物等。

至於表面張力調整劑，可列舉界面活性劑，例如可列舉陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑、陽離子界面活性劑以及非離子界面活性劑等。至於陰離子界面活性劑，可列舉烷基磺基羧酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚醋酸鹽、N-醯胺酸及其鹽、N-醯基甲基牛磺酸鹽、烷硫酸鹽聚氧烷基醚硫酸鹽、烷硫酸鹽聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、玫瑰酸鈉、蓖麻油硫酸酯鹽、月桂醇硫酸酯鹽、烷酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基烯丙基磺鹽酸、二乙基磺基琥珀酸鹽以及二乙基己基磺基琥珀酸二辛基磺基琥珀酸鹽等。

至於陽離子界面活性劑，存有2-乙基吡啶衍生物、聚4-

乙烯基吡啶衍生物等。至於兩性界面活性劑，存有月桂二甲基胺醋酸甜菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基甜菜鹼咪唑鎊鹽、椰子油脂肪酸醯胺丙基二甲基胺基醋酸甜菜鹼、聚辛基聚胺基乙基甘胺酸以外，還有咪唑啉衍生物等。至於非離子界面活性劑，可列舉聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚以及聚氧乙烯烷基醚等之聚氧伸烷基烷基醚等之醚系，聚氧乙烯油精酸、聚氧乙烯油精酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯、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、聚氧乙烯單油酸酯以及聚氧乙烯硬脂酸酯等之酯系，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇以及3,5-二甲基-1-己炔-3醇等之乙炔二醇系(例如，日信化學公司製造之表面活性劑(註冊商標)104E、104PG50、82、465、olfinSTG等)等。該等表面張力調整劑亦可單獨使用或混合使用。再者，本發明之墨水之表面張力通常為25~70 mN/m，更好是25~60 mN/m。又，本發明之墨水之黏度較好是30 mPa·s以下。更好是進而調整為20 mPa·s以下。

至於消泡劑，可根據需要使用氟系、聚矽氧烷系化合物。

製造本發明之墨水時，未特別限制溶解各藥劑之順序。調製墨水時，所使用之水較好是離子交換水或蒸餾水等雜質較少者。進而，所獲得之墨水亦可根據需要使用薄膜過

濾器等實行精密過濾從而去除夾雜物，作為噴墨印表機用之墨水使用之情形時，特別好的是實行精密過濾。實行精密過濾之過濾器之孔徑通常為 $1\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，較好是 $0.8\ \mu\text{m}\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 。

本發明之墨水並非僅使用於單色圖像形成中，亦可使用於全彩圖像形成中。為形成全彩圖像，亦可作為深紅色墨水、藍綠色墨水、黑色墨水的墨水組合所使用。進而，為形成更高精細之圖像，亦可作為與淡紅色墨水、淡藍綠色墨水、藍色墨水、綠色墨水、橙色墨水、黑黃色墨水以及灰色墨水等併用之墨水組合所使用。

至於可適用之深紅色墨水之色素，可使用各種染料。例如作為偶合成分，可列舉具有苯酚類殘基、萘酚類殘基、苯胺類殘基等之芳基或雜偶氮染料；例如作為偶合成分，可列舉具有吡唑酮類、吡唑三唑類等之偶氮甲基染料；例如烯丙叉染料、苯乙烯基染料、份菁染料、菁染料以及氧喏染料等之次甲基染料；二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料、氧雜蔥染料等之碳鎘離子染料，例如萘醌系、蔥醌系、蔥吡啶酮系等之醌染料，例如二噁嗪染料等之縮合多環染料等。較好是蔥吡啶酮系染料。

至於可適用之藍綠色墨水之色素，可使用各種染料。可列舉例如酞菁染料；例如烯丙叉染料、苯乙烯基染料、份菁染料、菁染料以及氧喏染料等之次甲基染料；二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料、氧雜蔥染料等之碳鎘離子染料，例如萘醌、蔥醌等之醌染料等。較好是酞菁染料，更

好是銅酞菁染料。

上述各色素亦可係發色團之一部分得以解離從而首次呈現黃色、深紅色、藍綠色之各色者，該情形之平衡陽離子亦可係鹼金屬或銨之無機陽離子，亦可係吡啶鎊、四級銨鹽之有機陽離子，進而亦可係將該等包含於部分構造之陽離子聚合物。至於可適用之黑色色素，除二重氮、三偶氮以及四偶氮染料以外，還可列舉碳黑之分散體。

本發明之墨水係適用於列印、複寫、標記、筆記、製圖、戳記或記錄法，特別適用於噴墨列印法。

本發明之噴墨記錄方法係供給能量至藉由上述方法所製作之墨水，從而可於被記錄材料(受像材料)，例如普通紙、樹脂塗層紙、噴墨專用紙、光澤紙、光澤膠片、電子相片共用紙、纖維或布(纖維素、尼龍、羊毛等)、玻璃、金屬、陶瓷器以及皮革等上形成圖像。

形成圖像時，為給予光澤性或耐水性，或為改善耐氣候性，亦可併用有聚合物微粒子分散物(亦可稱為聚合物乳膠)。關於聚合物乳膠賦予至被記錄材料之時間，亦可係賦予著色劑之前，亦可係賦予著色劑之後，亦可同時進行，因此所添加之位置亦可係於被記錄材料中，亦可係於墨水中，或亦可作為聚合物乳膠之單獨液狀物所使用。

就使用本發明之墨水實行噴墨列印時所使用之被記錄材料(特別是記錄紙以及記錄膠片)加以說明。於記錄紙以及記錄膠片中之支持體，其通常可使用包含LBKP、NBKP等之化學紙漿，GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、

CGP等之機械紙漿，DIP等之廢紙紙漿等，且根據需要混合顏料、黏合劑、填料劑、定著劑、陽離子劑、紙力增強劑等之添加劑，以長網式抄紙機、圓網式抄紙機等之各種裝置所製造者等。除該等支持體以外，亦可係合成紙、塑膠膠片薄層，較好是支持體厚度為10~250 μm ，坪量為10~250 g/m^2 。支持體上亦可直接設置墨水受容層以及後塗層，亦可以澱粉、聚乙烯醇等設置上漿壓膜或增黏塗層後，設置墨水受容層以及後塗層。進而，於支持體中，亦可藉由紙機壓光機、TG壓光機以及軟壓光機等之壓光機裝置，實行平坦化處理。本發明中作為支持體，更好是使用有將兩面藉由聚烯烴(例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚丁烯以及該等聚合物)實行層壓之紙及塑膠膠片。於聚烯烴中，較好是添加白色顏料(例如氧化鈦、氧化鋅)或帶有顏色之染料(例如氧化鈷、佛頭青、氧化鈹)。

設置於支持體上之墨水受容層中，亦可含有顏料或親水性黏合劑。至於顏料，較好是白色顏料，至於白色顏料，可列舉碳酸鈣、陶土、滑石、黏土、矽藻土、合成非晶質二氧化矽、矽酸鋁、矽酸鎂、矽酸鈣、氫氧化鋁、氧化鋁、鋅鋇白、佛石、硫酸鋇、硫酸鈣、二氧化鈦、硫化鋅以及碳酸鋅等之白色無機顏料，苯乙烯系顏料、丙烯酸系顏料、尿素樹脂以及三聚氰胺樹脂等之有機顏料等。至於包含於墨水受容層之白色顏料，較好是多孔性無機顏料，特別好的是細孔面積較大的合成非晶質二氧化矽等。合成

非晶質二氧化矽亦可任意使用藉由乾式製造法所獲得之無水矽酸以及藉由濕式製造法所獲得之含水矽酸，但較好是使用含水矽酸。

至於包含於墨水受容層之親水性黏合劑，可列舉聚乙烯醇、矽烷醇變性聚乙烯醇、澱粉、陽離子化澱粉、酪蛋白、白明膠、羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、聚乙烯吡咯烷酮、聚伸烷氧化物以及聚伸烷氧化物衍生物等之水溶性高分子，苯乙烯丁二烯乳膠、丙烯酸系乳液等之水分散性高分子等。該等親水性黏合劑亦可單獨使用或併用兩種以上使用。於本發明中，該等之中特別是聚乙烯醇、矽烷醇變性聚乙烯醇，於對於顏料之附著性、墨水受容層之耐剝離性方面較好適用。墨水受容層除顏料以及水性結著劑以外，還可含有媒染劑、耐水化劑、耐光性提高劑、界面活性劑以及其他添加劑。

至於添加至墨水受容層中之媒染劑，例如可使用聚合物媒染劑。

耐水化劑係對於圖像之耐水化較為有效，至於該等耐水化劑，特別好的是陽離子樹脂。至於如此之陽離子樹脂，可列舉聚醯胺聚胺環氧氯丙烷、聚乙烯亞胺、聚胺磺酸、二甲基二烯丙基銨氯化物聚合物、陽離子聚丙烯醯胺以及膠質二氧化矽等，該等陽離子樹脂中，特別好的是聚醯胺聚胺環氧氯丙烷。該等陽離子樹脂之含有量對於墨水受容層之全部固形份，較好是1~15質量%，特別好的是3~10質量%。

至於耐光性提高劑，可列舉硫酸鋅，氧化鋅，受阻胺系氧化防止劑，二苯甲酮系、苯并三唑系等之紫外線吸收劑等。該等之中，較好是硫酸鋅。

界面活性劑係作為塗敷助劑、剝離性改良劑、潤滑性改良劑或帶電防止劑發揮功能。代替界面活性劑，亦可使用有機氟化合物。有機氟化合物較好是具有疏水性。有機氟化合物之例中，包含有氟系界面活性劑、油狀氟系化合物(例如氟油)以及固體狀氟化合物樹脂(例如四氟化乙烯樹脂)。至於其他添加至墨水受容層之添加劑，可列舉顏料分散劑、增黏劑、消泡劑、染料、螢光增白劑、防腐劑、pH值調整劑、褪光劑以及硬膜劑等。再者，墨水受容層亦可係一層，亦可係兩層。

於記錄紙及記錄膠片中，亦可設置後塗層，至於可添加至該層之成分，可列舉白色顏料、親水性黏合劑以及其他成分。至於包含於後塗層中之白色顏料，例如可列舉輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、陶土、滑石、硫酸鈣、硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、硫化鋅、碳酸鋅、緞光白、矽酸鋁、矽藻土、矽酸鈣、矽酸鎂、合成非晶質二氧化矽、膠質二氧化矽、膠質氧化鋁、假勃姆石、氫氧化鋁、氧化鋁、鋅鋁白、沸石、加水埃洛石、碳酸鎂以及氫氧化鎂等之白色無機顏料，苯乙烯系塑膠顏料、丙烯基系塑膠顏料、聚乙烯、微膠囊、尿素樹脂以及三聚氰胺樹脂等之有機顏料等。

至於包含於後塗層之親水性黏合劑，可列舉苯乙烯/馬

來酸鹽共聚合物、苯乙烯/丙烯酸鹽共聚合物、聚乙烯醇、矽烷醇變性聚乙烯醇、澱粉、陽離子化澱粉、酪蛋白、白明膠、羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素以及聚乙烯吡咯烷酮等之水溶性高分子，苯乙烯丁二烯乳膠、丙烯酸系乳液等之水分散性高分子等。至於包含於後塗層之其他成分，可列舉消泡劑、抑泡劑、染料、螢光增白劑、防腐劑以及耐水化劑等。

於噴墨記錄紙及記錄膠片之構成層(包含後塗層)中，亦可添加聚合物乳膠。聚合物乳膠係以如尺寸穩定化、防止捲縮、防止接著以及防止膜裂紋之改良膜物性為目的所使用。若將玻璃轉移溫度較低(40°C以下)之聚合物乳膠添加至包含媒染劑之層中，則可防止層之裂紋或捲縮。又，即使將玻璃轉移溫度較高之聚合物乳膠添加至後塗層中，亦可防止捲縮。

該等記錄紙及記錄膠片一般係稱為噴墨專用紙、光澤紙或光澤膠片，例如作為Pictorico(旭硝子(株式)製造)、彩色BJ紙、高品位專用紙、彩色BJ相片膠片薄層、超級相片紙、專業相片紙(均由佳能(株式)製造)、彩色噴墨用紙(夏普(株式)製造)、PM相片用紙、超精細專用光澤膠片(均由愛普生(株式)製造)以及超級相片光澤紙(日立麥克賽爾(株式)製造)等有所零售。特別是，於使用有本發明之墨水之噴墨記錄方法中，於支持體上含有包含白色無機顏料粒子之墨水受像層的記錄紙及記錄膠片係作為被記錄材料而發揮特別有效的功能。再者，當然亦可利用於普通紙。

使用有本發明之墨水之著色體，其係使用藉由上述方法所製作之墨水，且藉由噴墨印表機得以印刷、著色者。

為藉由本發明之噴墨記錄方法記錄至被記錄材料中，例如若將含有上述墨水之墨水容器設置於噴墨印表機之特定位置，且藉由通常方法記錄至被記錄材料中即可。至於噴墨印表機，例如可列舉利用機械性振動之壓電方式之印表機，或利用由於加熱所產生之泡之bubble jet(註冊商標)方式之印表機等。

藉由本發明所製作之墨水，其於儲存時不會產生沉澱、分離。又，將藉由本發明所製作之墨水使用於噴墨印捺之情形時，亦不會產生阻塞噴射器(噴墨頭)之情形。藉由本發明所製作之墨水即使於連續式噴墨印表機中較長時間固定再循環情形下，或於遵循需求式噴墨打印機中斷續性使用，亦不會引起物理性質之變化。

本發明之墨水係鮮明且彩色度較高之黃色，藉由與其他深紅色、藍綠色墨水共同使用，可顯色較廣可視區域之色調。又，藉由與耐光性、耐水性、耐濕性優良之現有深紅色、藍綠色、黑色共同使用，可獲得耐光性、耐水性、耐濕性優良之記錄物。進而，關於耐臭氧性，對照深紅色、藍綠色、黑色等之其他顏色級別，可實行調節。

調製本發明之黃色墨水時，可使用上述式(12)之偶氮化合物或其鹽實行調製。偶氮化合物或其鹽亦可係粉體狀，但亦可預先調製該色素之高濃度之染料水溶液，且於其中添加水、水溶性有機溶劑、墨水調整劑從而調製墨水，工

業上通常採用後者之方法。

至於高濃度染料水溶液之濃度，只要係於染料水溶液中添加水溶性有機溶劑、墨水調整劑從而可調製為目的色素濃度墨水的濃度，則無特別限制，通常為10質量%以上，較好是10~15質量%。

該等染料水溶液即使未添加尿素等之可溶化劑，經時穩定性亦較為良好，進而即使於低溫下未進行結晶析出以及於水溶液上下間未給予黏度梯度，亦可穩定地存在。若使用尿素作為可溶化劑，則墨水調整劑之選擇範圍受到限制，又儲存中尿素會慢慢地分解從而產生碳酸氣體以及氨，藉此存有造成pH值移位至鹼性側，產生氨臭味，生成氣泡等之諸多問題的可能性。因此，未使用尿素作為可溶化劑就是較大的優點。若考慮到墨水之調整，則染料水溶液之pH值較好的是於6~11之間。

(實施例)

以下，藉由實施例進一步詳細說明本發明之具體態樣，但本發明並非藉由以下實施例作任何限定者。又，此處各步驟中之化合物構造式以游離酸形態表示。再者，本文中「份」以及「%」若無特別揭示，即表示質量基準。

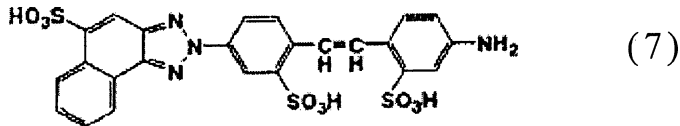
[實施例1]

(合成)

使經過二偶氮化之4-硝基-4'-胺基芪-2,2-二磺酸與3-胺基萘-1-磺酸實行偶合，且將其氧化、三唑化，將以還原硝基之眾所周知之方法所獲得之式(7)之化合物150.5份，藉

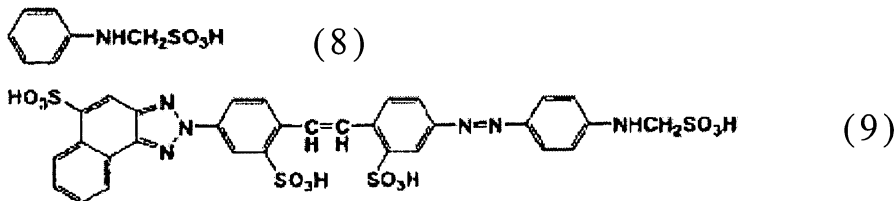
由碳酸鈉調整為pH值6.0~8.0並且溶解於水800份後，添加40%亞硝酸鈉水溶液47.4份，將該溶液滴液至以水600份所稀釋之35%鹽酸78.2份之溶液中，實行二偶氮化。

[化8]



於水100份中溶解亞硫酸氫鈉31.2份，於此中添加30%福馬林溶液30.0份後，滴液苯胺27.9份。滴液後，升溫至50℃，於同溫度中攪拌3小時後，冷卻至5℃。將所析出之結晶過濾、乾燥而獲得之式(8)之化合物52.5份，以藉由碳酸鈉設為pH值7.0~8.0之方式溶解於水300份中，於該溶液中，於室溫下藉由添加碳酸鈉從而將pH值保持為7.0~8.0，並且滴液上述反應中所獲得之二偶氮懸浮液。藉由以相同pH值、室溫下攪拌5小時，可獲得包含式(9)之化合物的溶液。

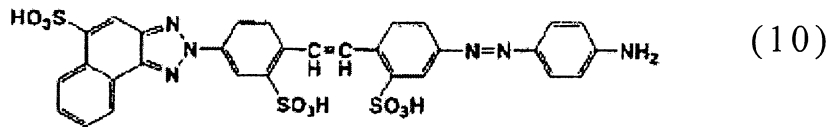
[化9]



於以上述方式獲得之溶液中添加水1000份後加熱至75℃，藉由添加氫氧化鈉而將pH值設為11.5。藉由添加氫氧化鈉而將pH值保持為11.0~11.5，並且於同溫度下攪拌4小時後，藉由添加鹽酸而將pH值設為9.0，且藉由氯化鈉

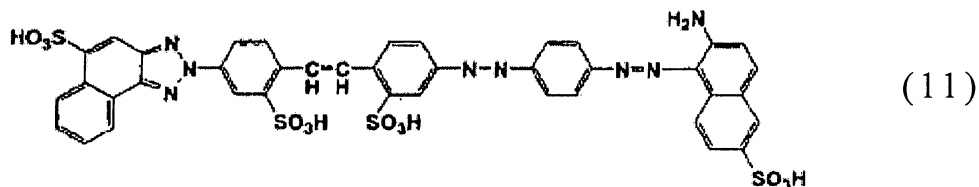
實行鹽析後過濾從而獲得式(10)之化合物117.5份。

[化10]



將以上述方式獲得之式(10)之化合物溶解於水3500份後，添加40%亞硝酸鈉水溶液40.0份，將該溶液滴液至以水700份稀釋35%鹽酸100.4份之溶液中，實行二偶氮化。於該懸浮液中添加將6-氨基萘-2-磺酸37.0份懸浮於水120份之液體後，藉由添加碳酸鈉而將pH值保持為4.6~5.2，並且攪拌1小時。其後，藉由添加碳酸鈉而將pH值設為7.0~8.0，且藉由氯化鈉實行鹽析，過濾後獲得式(11)之化合物140.6份。

[化11]



將以上述方式獲得之式(11)之化合物溶解於水3000份後升溫至60°C，且藉由添加氫氧化鈉而將pH值設為11.5。於此中添加12%次氯酸鈉水溶液240份，升溫至70°C。於70°C下攪拌1小時後，藉由添加35%鹽酸而將pH值設為8.0，藉由氯化鈉實行鹽析後過濾。將所獲得之濾餅溶解於水1500份中，藉由添加2-丙醇1000份，實行晶析、過濾、乾燥從而獲得式(12)之化合物100.5份。

該化合物於水中之最大吸收波長(λ_{\max})係404 nm。

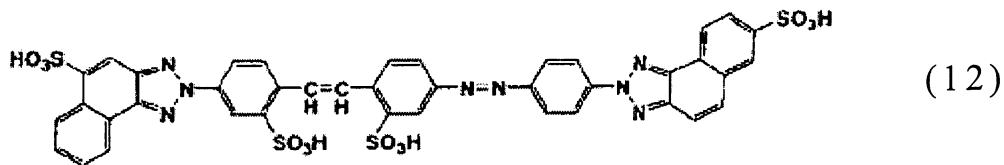
金屬(離子)含有量：

ICP發光分光分析法：銅10 ppm以下、鈣160 ppm、鎂100 ppm、鋁10 ppm以下、鐵10 ppm以下、二氧化矽10 ppm以下。

陰離子含有量：

離子色譜法：氯離子380 ppm、硫酸離子400 ppm。

[化12]



(參考例)

上述一般式(3)之染料係藉由專利文獻3之實施例1所揭示之方法而合成。所獲得之化合物係使用逆滲透膜實行脫鹽處理，從而減少無機物之含有量。以此方式獲得之化合物係於一般式(3)中 M^3 為鈉。上述一般式(2)之染料係使用作為 M^2 為鈉鹽之KST Yellow J-GX(日本化藥公司製造)，上述一般式(4)之染料係使用作為 M^4 為鈉鹽之KST Yellow J-005(日本化藥公司製造)，且使用逆滲透膜實行脫鹽處理從而減少無機物之含有量。

[實施例2]

(儲存穩定性試驗)

使用實施例1中所合成之式(12)之化合物，藉由氫氧化鈉調整pH值為9，從而調製10%染料水溶液。

又，至於比較例，使用一般式(2)之化合物(Na鹽)作為比較例1，使用一般式(3)之化合物(Na鹽)作為比較例2，使用專利文獻1之實施例1所揭示之化合物作為比較例3，且藉由氫氧化鈉調整pH值為9，從而調製10%染料水溶液。將所獲得之各染料水溶液分別放置於0°C與15°C下。將結果示於表1。

[表1]

表1

	放置於0°C下	放置於15°C下
實施例1	一個月後無沉澱析出	一個月後無沉澱析出
比較例1	20日後沉澱析出	一個月後無沉澱析出
比較例2	3日後沉澱析出	7日後沉澱析出
比較例3	3日後沉澱析出	7日後沉澱析出

根據表1之結果，可知比較例1~3之染料水溶液放置於0~15°C之間時，產生沉澱之析出或異物，儲存穩定性不良，但使用有實施例1之銅離子含有量較少之式(12)之偶氮化合物的染料水溶液，其放置於0~15°C之間時，未產生沉澱之析出或異物，且長時間非常穩定。

[實施例3]

(墨水組合物之調製以及試驗例)

(A)墨水之調製

調製下述組合之液體，以0.45 μm 薄膜過濾器實行過濾，藉此獲得各噴墨用水性墨水組合物。又，使用離子交換水作為水。再者，以墨水組合物之pH值成為pH=8~10且總量100份之方式，添加氫氧化鈉。

作為墨水組合物中之色素成分，使用混合為下述表2之(a)~(f)比率者，以墨水中之色素總質量成為2.0份之方式製作墨水。將色素成分之組合為(a)之墨水設為(a)墨水，以下藉由同樣方式，設為(b)墨水~(f)墨水。又，關於墨水之組合示於表3中。

[表2]

表2

色素成分之組合

- (a)僅實施例1中所獲得之式(12)之化合物
 (b)式(12)之化合物：式(3)之化合物(Na鹽)=4:1
 (c)式(12)之化合物：式(3)之化合物(Na鹽)=1:1
 (d)式(12)之化合物：式(3)之化合物(Na鹽)=1:4
 (e)式(12)之化合物：式(3)之化合物(Na鹽)：式(4)之化合物(Na鹽)=5:3:2
 (f)式(12)之化合物：式(2)之化合物(Na鹽)=4:1

[表3]

表3

表2所示之色素成分(固體換算)	2.0份
水+氫氧化鈉	78.9份
丙三醇	5.0份
尿素	5.0份
N-甲基-2-吡咯烷酮	4.0份
IPA	3.0份
丁基卡必醇	2.0份
Surfynol(表面活性劑)104PG50 (界面活性劑 日信化學公司製造)	0.1份
合計	100.0份

(B)噴墨印表機

使用噴墨打印機(佳能公司製造; BJ S630), 於光澤紙A(專業相片紙PR-101(佳能公司製造))、光澤紙B(PM相片用紙KA420PSK(愛普生公司製造))之兩種被記錄材料上實行噴墨記錄。將本發明之水性黃色墨水組合物之記錄圖像之色相、鮮明性、耐光性、耐臭氣性以及耐濕性試驗結果示於表4。

作為比較對象, 使用式(2)(Na鹽)之色素與式(3)(Na鹽)之色素, 調製相同之墨水組合。將墨水分別設為H-(2)墨水、H-(3)墨水, 且將記錄圖像之色相、鮮明性、耐光性、耐臭氣性以及耐濕性試驗結果示於表4。

(C)記錄圖像之評估方法

1. 色相評估

記錄圖像之色相、鮮明性: 使用Gretag Macbeth Spectro Eye(GRETAG(株式)製造)測色記錄紙, 藉由反射濃度(D值)為1.15~1.36範圍之圖案, 算出 L^* 、 a^* 、 b^* 值。

2. 耐光性試驗

使用氙氣耐氣候機(ATLAS公司製造; 型號Ci4000), 且以0.36 W/平方米之照度、槽內溫度24°C、濕度60%RH之條件, 將記錄圖像之試驗片照射50個小時。試驗後, 於反射濃度(D值)為1.15~1.36之範圍中, 使用測色系統測色試驗前後之反射濃度。測定後, 藉由(試驗後之反射濃度/試驗前之反射濃度) $\times 100(\%)$ 計算, 從而求得色素殘存率。

3. 耐臭氣性試驗

使用臭氧耐氣候機(斯加試驗機公司製造 型號 OMS-H)，且以臭氧濃度 12 ppm、槽內溫度 24°C、濕度 60%RH，將記錄圖像之試驗片放置 3 小時。試驗後，於反射濃度(D 值)為 1.15~1.36 範圍中，使用測色系統測色試驗前後之反射濃度。測定後，藉由(試驗後之反射濃度/試驗前之反射濃度) \times 100(%)計算，從而求得色素殘存率。

4.耐濕性試驗

使用恒溫恒濕器(應用技研產業公司製造)，且以槽內溫度 50°C、濕度 90%RH，將記錄圖像之試驗片放置 3 天。試驗後，目測試驗片之滲透情勢，分為 3 個階段實行評估。

評估基準：

○：確認未滲透

△：確認些許滲透

×：確認較大滲透

[表 4]

表 4

	L*	色相		耐光性殘 存率 (%)	耐臭氧性 殘存率(%)	耐濕性
		a*	b*			
(a)墨水						
光澤紙A	90.4	-2.7	77.1	96.0%	50.0%	○
光澤紙B	89.9	-3.8	80.2	97.8%	69.9%	○
(b)墨水						
光澤紙A	91.0	-3.7	73.3	94.4%	59.5%	○
光澤紙B	90.3	-5.1	78.1	96.3%	72.8%	○
(c)墨水						
光澤紙A	91.4	-5.7	73.0	92.6%	70.2%	○
光澤紙B	91.1	-6.8	75.2	96.1%	80.6%	○
(d)墨水						
光澤紙A	92.0	-7.1	68.5	91.4%	79.3%	○
光澤紙B	91.4	-8.6	70.6	92.6%	88.5%	○
(e)墨水						
光澤紙A	91.1	-5.1	74.6	93.5%	73.2%	○
光澤紙B	90.6	-6.1	76.4	94.0%	81.3%	○
(f)墨水						
光澤紙A	90.7	-3.7	76.9	94.0%	58.0%	○
光澤紙B	90.2	-4.9	79.8	95.8%	71.8%	○
H-(2)墨水						
光澤紙A	92.0	-7.9	76.0	88.3%	88.3%	○
光澤紙B	91.4	-9.2	78.3	88.2%	95.6%	×
H-(3)墨水						
光澤紙A	92.5	-8.7	68.4	90.4%	87.0%	○
光澤紙B	92.1	-9.5	67.4	92.4%	96.6%	○

根據表 4，可知使用本發明之式(12)之偶氮化合物所製作之(a)墨水若與 H-(2)或 H-(3)比較，則其耐光性極優，耐水性亦為同等以上之情形。又，根據(f)墨水之結果，可知即使混合式(12)之化合物與式(2)之化合物，其耐濕性亦良好之情形。另一方面，根據(b)~(e)墨水之結果，可知藉由變更式(12)之化合物與特定黃色染料之混合比率，可控制

耐臭氣性級別之情形。又，可知本發明之水性墨水係色相亦為良好且鮮明，彩色度較高之黃色。

根據以上情形，使用藉由本發明之製造方法所合成之化合物之情形時，可製作使用用途範圍廣且非常優良之噴墨用黃色墨水。

[產業上之可利用性]

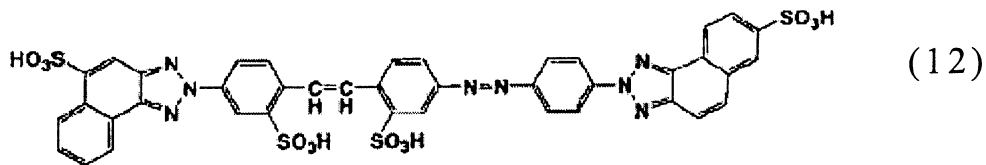
本發明之銅離子含有量較少之偶氮化合物，其係水溶性極其優良，又，即使係以較高濃度所製作之10質量%染料水溶液，即使於所謂0~15°C之嚴峻條件下長時間放置後，亦未產生沉澱或異物，作為高濃度染料水溶液之儲存穩定性優良。又，使用有本發明之銅離子含有量較少之偶氮化合物的墨水，其長時間保存後亦無結晶析出、物性變化、色彩變化等，儲存穩定性良好。又，具有所謂墨水製造過程中對於薄膜過濾器之過濾性良好的特徵，從而可製作高濃度墨水作為噴墨用色素。進而，彩色值亦較高。又，使用本發明之墨水作為噴墨記錄用之黃色墨水的印刷物，其耐光性、耐臭氣性以及耐濕性優良，藉由與深紅色、藍綠色及黑色染料共同使用，可實行耐光性、耐臭氣性以及耐濕性優良之噴墨記錄。進而，藉由與其他黃色染料併用，可控制其變褪色級別。進而，由於印刷面係作為黃色色相較為適用，又較為鮮明，因此藉由與其他深紅色、藍綠色墨水共同使用，可顯色較廣可視區域之色調。因此，本發明之墨水作為噴墨記錄用之黃色墨水極為有用。

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種偶氮化合物、使用其之水性黃色墨水，該偶氮化合物係銅離子含有量較少，具有適用於噴墨記錄之色相與鮮明性，並且記錄物之耐光性、耐水性以及耐濕性優良，對於耐臭氣性可控制變褪色程度者。

一種以下述式(12)表示之偶氮化合物或其鹽、以及含有其之墨水，上述偶氮化合物係作為雜質之銅離子含有量為100 ppm以下者。

[化1]

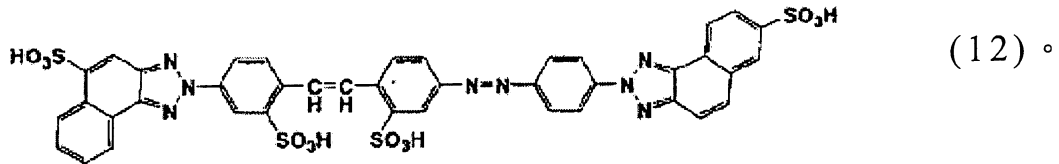


六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

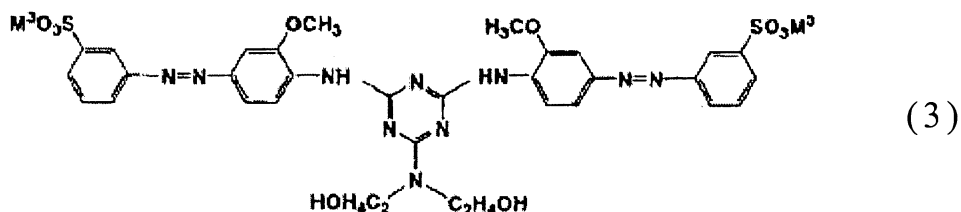
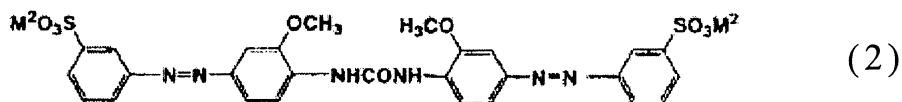
1. 一種偶氮化合物或其鹽，係以下述式(12)表示且作為雜質之銅離子含有量為100 ppm以下，

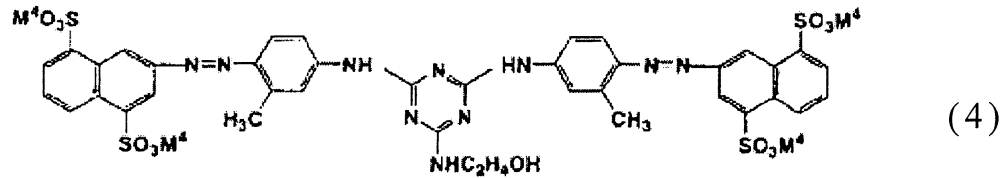
[化1]



2. 一種染料水溶液，其特徵在於：含有以請求項1之式(12)所示之偶氮化合物或其鹽10質量%以上，其pH值為6~11。
3. 如請求項2之染料水溶液，其中無機陰離子含有量係1質量%以下。
4. 一種墨水，其特徵在於：含有以請求項1之式(12)所示之偶氮化合物或其鹽作為色素成分。
5. 一種墨水，其特徵在於：含有以請求項1之式(12)所示之偶氮化合物或其鹽、以及偶氮系黃色染料(B)。
6. 如請求項5之墨水，其中偶氮系黃色染料(B)係以下述一般式(2)、(3)或(4)表示之化合物：

[化2]



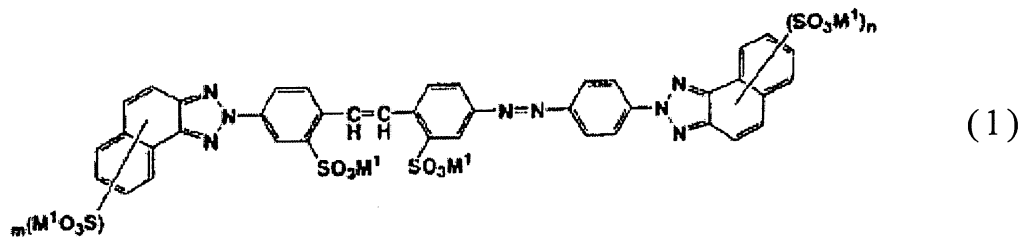
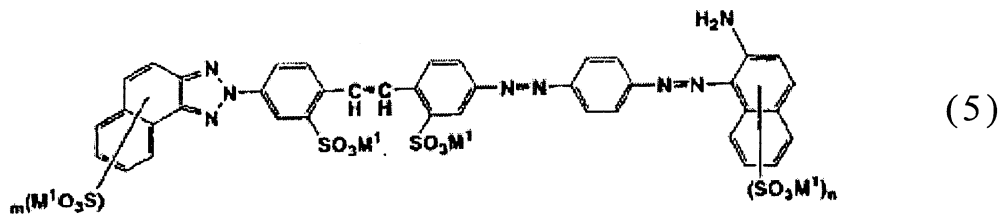


(式(2)~(4)中， $M^2 \sim M^4$ 係分別獨立表示氫原子、鹼金屬、鹼土金屬、有機胺之陽離子或銨離子)。

7. 如請求項6之墨水，其中偶氮系黃色染料(B)包含以一般式(2)~(4)表示之化合物之兩種以上。
8. 如請求項4至7中任一項之墨水，其中含有水及水溶性有機溶劑。
9. 如請求項4至8中任一項之墨水，其係用於噴墨記錄。
10. 一種墨水組合，其特徵在於：使用如請求項4至9中任一項之墨水作為黃色墨水，使用至少含有一種水溶性蔥吡啶酮系染料之墨水作為深紅色墨水，使用至少含有一種水溶性銅酞菁系染料之墨水作為藍綠色墨水。
11. 一種噴墨記錄方法，其係對應記錄信號吐出墨水液滴而向被記錄材料實行記錄者，其特徵在於使用如請求項4至9中任一項之墨水或如請求項10之墨水組合。
12. 如請求項11之噴墨記錄方法，其中被記錄材料係資訊傳達用薄層。
13. 如請求項12之噴墨記錄方法，其中資訊傳達用薄層係經過表面處理之薄層，且係具有於支持體上含有白色無機顏料粒子之墨水受像層的薄層。
14. 一種墨水容器，其特徵在於：含有如請求項4至9中任一項之墨水或如請求項10之墨水組合中之各墨水。

15. 一種噴墨印表機，其具備如請求項14之墨水容器。
16. 一種著色體，其特徵在於：藉由如請求項4至9中任一項之墨水或如請求項10之墨水組合被著色者。
17. 一種一般式(1)之化合物之製造方法，其特徵在於：使下述一般式(5)之二重氮化合物與次氯酸鈉於水中反應：

[化3]



(式(5)以及式(1)中， m 以及 n 係分別獨立表示1或2； M^1 係分別表示氫原子、鹼金屬、鹼土金屬、有機胺陽離子或銨離子)。

七、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：(無)
- (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：

