



(21)申請案號：099129930

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01)

C09B33/18 (2006.01)

B41M5/00 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/04 日本

2009-205356

2010/09/02 日本

2010-197189

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：立石桂一 TATEISHI, KEIICHI (JP)；山本宏 YAMAMOTO, HIROSHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 200936709A

WO 2009/005137A2

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：23 共 151 頁

(54)名稱

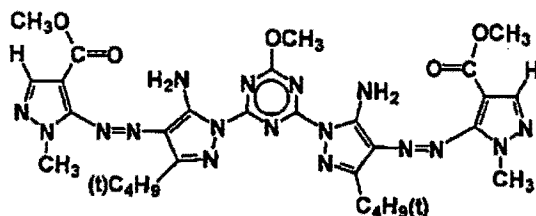
印墨組、記錄方法、記錄物及印刷物

INK SET, RECORDING METHOD, RECORDED ARTICLE AND PRINTED ARTICLE

(57)摘要

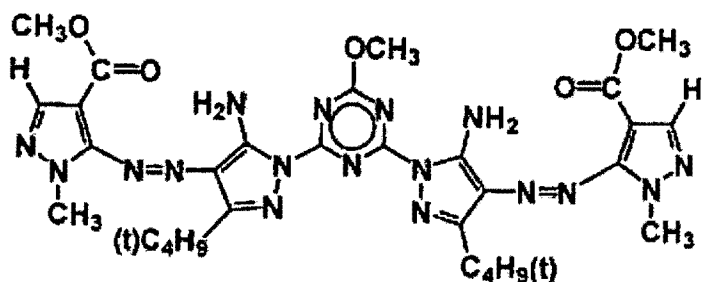
提供廣範圍的色再現性、臭氧氣體堅牢性與耐光性(黃色單色及紅色、綠色等的混合色區域)優異之印墨組以及使用其的記錄方法及記錄物。

一種印墨組，其係含有黃色印墨組成物與由洋紅印墨組成物及青色印墨組成物的至少 1 個所成之印墨組，黃色印墨組成物的著色劑例如係含有下式所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物所成，洋紅印墨組成物係含有由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 選出的至少 1 種當作著色劑，青色印墨組成物係含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑。

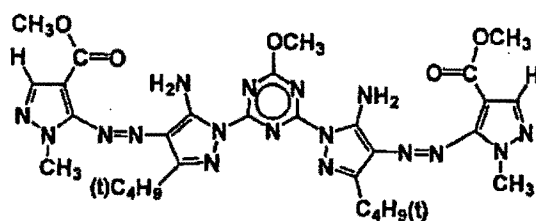


The present invention provides an excellent ink set having wide-range color reproduction, ozone gas fastness property and light fastness (monochrome yellow and a mixed color zone of red and green) and recording method and recorded article of using the same.

The ink set comprises yellow ink composition and at least one of magenta ink composition and cyan ink composition, wherein a colorant of the yellow ink composition comprises an azo pigment represented by the formula, tautomer thereof, salt thereof or hydrate, wherein the magenta ink composition comprises at least one colorant selected from a group consisting of C.I. pigment violet 19, C.I. pigment red 122, C.I. pigment red 202 and C.I. pigment red 209, wherein the cyan ink composition comprises at least one colorant selected from a group consisting of C.I. pigment blue 15:1, C.I. pigment 15:2, C.I. pigment 15:3, C.I. pigment 15:4 and C.I. pigment 15:6.



特徵化學式：



公告本發明專利說明書

PD1106825(3)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99129930

copd 11/60 (2006.01)
(2006.01)

※申請日：99.9.3

※IPC 分類：copd 33/12 (2006.01)

B41M 5/00

一、發明名稱：(中文/英文)

B41J 2/01 (2006.01)

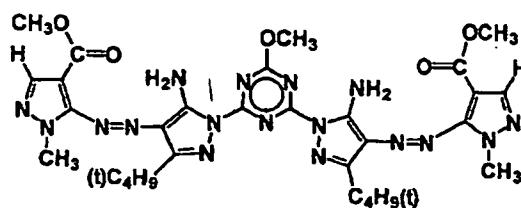
印墨組、記錄方法、記錄物及印刷物

INK SET, RECORDING METHOD, RECORDED ARTICLE AND PRINTED
ARTICLE

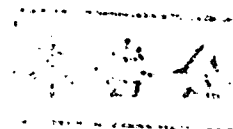
二、中文發明摘要：

提供廣範圍的色再現性、臭氧氣體堅牢性與耐光性(黃色單色及紅色、綠色等的混合色區域)優異之印墨組以及使用其的記錄方法及記錄物。

一種印墨組，其係含有黃色印墨組成物與由洋紅印墨組成物及青色印墨組成物的至少 1 個所成之印墨組，黃色印墨組成物的著色劑例如係含有下式所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物所成，洋紅印墨組成物係含有由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 選出的至少 1 種當作著色劑，青色印墨組成物係含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑。

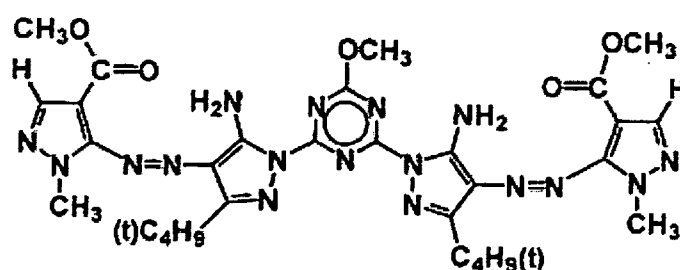


三、英文發明摘要：



The present invention provides an excellent ink set having wide-range color reproduction, ozone gas fastness property and light fastness (monochrome yellow and a mixed color zone of red and green) and recording method and recorded article of using the same.

The ink set comprises yellow ink composition and at least one of magenta ink composition and cyan ink composition, wherein a colorant of the yellow ink composition comprises an azo pigment represented by the formula, tautomer thereof, salt thereof or hydrate, wherein the magenta ink composition comprises at least one colorant selected from a group consisting of C.I. pigment violet 19, C.I. pigment red 122, C.I. pigment red 202 and C.I. pigment red 209, wherein the cyan ink composition comprises at least one colorant selected from a group consisting of C.I. pigment blue 15:1, C.I. pigment 15:2, C.I. pigment 15:3, C.I. pigment 15:4 and C.I. pigment 15:6.



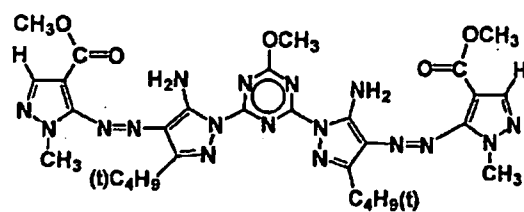
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於含有新穎的黃色顏料之水系顏料印墨組、記錄方法、記錄物及印刷物。

【先前技術】

使用印墨組成物來形成彩色圖像時，一般至少使用黃色印墨、洋紅印墨、青色印墨。而且，將黃色與青色混色時可再現綠色區域的色，將黃色與洋紅混色時可再現紅色區域的色，而且將青色與洋紅混色時可再現藍色區域的色。因此，自以往以來，希望開發出可在廣範圍中良好地再現此等區域的色之印墨組。

各自的印墨必須滿足印墨組成物中所一般要求的性能。例如，要求在記錄介質上得到鮮明的圖像，沒有長期保存所致的圖像之劣化。尤其，有作為由印墨組成物所形成的圖像所要求的性能之一個之耐光性。

為了賦予良好的耐光性，一般於印墨組成物中使用顏料當作著色劑。然而，藉由顏料的選擇會有無法給予感到滿足的耐光性。又，與染料比較下，顏料在著色力之點係差，而且印刷於記錄介質上所得之圖像會缺乏鮮明亮度。

又，以複數的印墨組成物形成彩色圖像時，若在一色有耐光性差者存在，則圖像的色相也變化，而彩色圖像的品質極端地劣化。因此，於彩色印墨組成物的情況，要求更經控制的耐光性。

另一方面，最近噴墨記錄印表機係廣泛普及。此噴墨記錄方法係使印墨組成物的小液滴飛翔，附著於紙等的記錄介質上，而進行印刷的印刷方法。此方法具有特徵為可藉由比較便宜的裝置，以高速印刷高解像度、高品位的圖像。尤其，彩色噴墨記錄裝置係已提高圖像品質，結果亦利用作為照片的輸出機，更且亦利用作為數位印刷機、繪圖機、CAD輸出裝置等。茲認為經由噴墨記錄印表機所印刷的圖像係為各式各樣的利用形態。尤其，照片規格的印刷物等係有作為展示而長時間放置在暴露於螢光燈或屋外等的直射日光下之場所。因此，於經由噴墨記錄方法所得之圖像中，耐光性係極重要的要求性能。

於上述廣範圍的色再現性與耐光性優異之顏料系印墨組中，尤其，良好的色相與高的耐光性並存之黃色顏料印墨，以高水準滿足所要求的性能者係不存在，而自以往以來希望黃色顏料印墨之開發。

於彩色圖像形成中，為了再現黃色區域的色，使用含有黃色顏料的黃色印墨組成物。就黃色顏料的具體例而言，可舉出 C.I.顏料黃 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、139、150、151、154、155、180、185、213 等。

又，專利文獻 1 及 2 中揭示為了廣範圍地再現黃色區域的色，藉由複數地調整組合有上述黃色顏料的黃色顏料組成物而進行改良。

然而，於含有具有良好色再現性的 2 種以上之黃色顏料的黃色印墨組成物中，藉由含有 1 種類的顏料之印墨，可得到廣範圍的色再現性，但是黃色區域中的暗部色再現性係不充分。又，於色相角分離的顏料種之混合中，2 次色的彩度變低的傾向係顯著，例如 C.I.顏料黃 110 由於帶有紅色調，故若使用於印墨組，則有綠色成為低彩度的缺點。

再者，要求不僅在記錄介質上得到鮮明的圖像，而且沒有長期保存所致的圖像之劣化(尤其耐光性)。以複數的顏料印墨組成物來形成彩色圖像時，若在一色有耐光性差者存在，則圖像的色相也變化，而彩色圖像的品質極端地劣化。例如，雖然 C.I.顏料黃 74 具有比較良好的色相，但由於耐光性顯著低，故使用於印墨組時，黃色、紅色、綠色、灰色部的圖像之色相大幅變化，而使得彩色圖像中的品質劣化成為大的問題。

另一方面，為了廣範圍地再現黃色區域的色，專利文獻 3、4、5 及 6 中揭示使用除了高明亮度的黃色印墨以外，更具備稱為暗黃色的低明亮度之黃色印墨當作第 2 印墨組成物之印墨組的方法。

然而，使用暗黃色所代表的第 2 印墨組成物之方法，由於印墨的色數增加，呈色係複雜化，不僅成本亦有變高的傾向，而且其改良水準係未達到可充分滿足所要求的性能之水準。

先 前 技 術 文 獻

專 利 文 獻

專 利 文 獻 1 日 本 特 開 2005-314545 號 公 報

專 利 文 獻 2 日 本 發 明 專 利 第 3911920 號 公 報

專 利 文 獻 3 日 本 發 明 專 利 第 3455764 號 公 報

專 利 文 獻 4 日 本 發 明 專 利 第 3553581 號 公 報

專 利 文 獻 5 日 本 發 明 專 利 第 3882418 號 公 報

專 利 文 獻 6 日 本 特 開 2007-297596 號 公 報

【 發 明 內 容 】

發 明 所 欲 解 決 的 問 題

本發明者等鑒於上述實際狀況，進行專心致力的檢討，結果發現藉由以具有特定構造的偶氮顏料當作黃色印墨組成物，含有特定著色劑的洋紅印墨組成物及青色印墨組成物之至少 1 個的印墨組，可使色再現性與耐光性並存，終於完成本發明。

解 決 問 題 的 手 段

即，本發明係如以下。

[1]一種印墨組，其係含有

黃色印墨組成物與

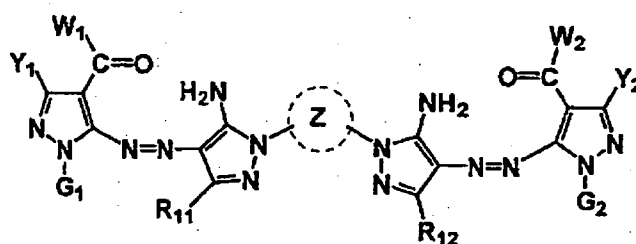
由洋紅印墨組成物及青色印墨組成物的至少 1 個所成之印墨組，

黃色印墨組成物的著色劑係含有下述通式(1)示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物所成，

洋紅印墨組成物係含有由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 選出的至少 1 種當作著色劑，

青色印墨組成物係含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑。

(1):



(通式(1)中，Z 表示 5~8 員含氮雜環，Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂ 各自獨立地表示氫原子或取代基，G₁、G₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基或雜環基，W₁、W₂ 各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)。

[2]如[1]記載的印墨組，其中前述印墨組更含有黑色印墨組成物，該黑色印墨組成物含有碳黑當作著色劑。

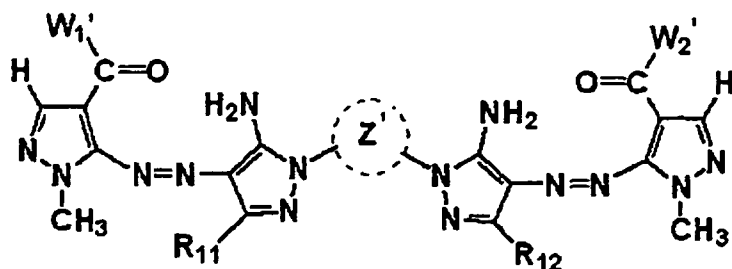
[3]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(1)中的 W₁、W₂ 各自獨立地係總碳數 3 以下的烷氧基、胺基或總碳數 6 以下的烷胺基。

[4]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(1)中的 G₁、G₂ 各自獨立地係總碳數 3 以下的烷基。

[5]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(1)中的 Z 係 6 員含氮雜環。

[6]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(1)所示的偶氮顏料係下述通式(2)所示的偶氮顏料，

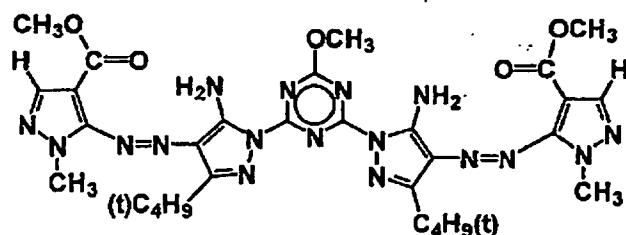
(2):



(通式(2)中，Z'表示 6 員含氮雜環， R_{11} 、 R_{12} 各自獨立地表示氫原子或取代基， W_1' 、 W_2' 各自獨立地表示總碳數 3 以下的烷氧基、胺基或總碳數 6 以下的烷胺基)。

[7]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(2)所示的偶氮顏料係下式(3)所示的偶氮顏料，

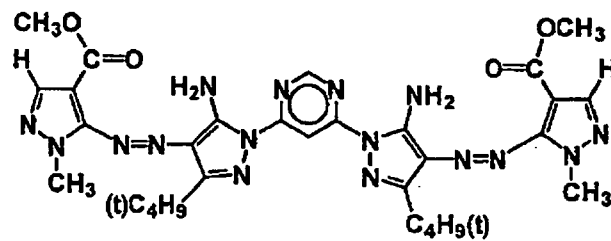
(3):



[8]如[7]記載的印墨組，其中前述式(3)所示的偶氮顏料係在 CuK α 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.2° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。

[9]如[1]記載的印墨組，其中前述通式(2)所示的偶氮顏料係下式(4)所示的偶氮顏料，

(4):



[10]如[9]記載的印墨組，其中前述式(4)所示的偶氮顏料係在 CuK α 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.6° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。

[11]如[1]記載的印墨組，其中前述黃色印墨組成物中的著色劑之添加量為 3~6 質量%。

[12]如[1]記載的印墨組，其中前述洋紅印墨組成物中的著色劑之添加量為 3~6 質量%。

[13]如[1]記載的印墨組，其中前述青色印墨組成物中的著色劑之添加量為 3~6 質量%。

[14]如[2]記載的印墨組，其中前述黑色印墨組成物中的著色劑之添加量為 1~3 質量%。

[15]如[1]記載的印墨組，其中前述印墨組成物更含有分散劑及滲透劑的至少 1 種。

[16]如[15]記載的印墨組，其中前述分散劑係乙烯基聚合物。」

[17]如[15]記載的印墨組，其中前述滲透劑係多元醇的低級烷基醚及乙炔二醇類之至少 1 個。

[18]如[1]記載的印墨組，其中前述洋紅印墨組成物至少含有 γ 型C.I.顏料紫19與C.I.顏料紅202之固溶體。

[19]如[1]記載的印墨組，其中前述青色印墨組成物的著色劑係由C.I.顏料藍15:3、15:4、15:16所組成之群選出的1種或2種以上之顏料。

[20]一種記錄方法，其係使如[1]～[19]中任一項之印墨組的印墨組成物附著於記錄介質而進行印刷之記錄方法。

[21]如[20]記載的記錄方法，其中前述記錄方法係將印墨組成物的液滴吐出，使該液滴附著於記錄介質而進行印刷之噴墨記錄方法。

[22]一種記錄物，其係經由如[20]或[21]記載的記錄方法所印刷。

發明的效果

若依照本發明，可提供廣範圍的色再現性、臭氧氣體堅牢性與耐光性優異之印墨組。尤其，提供在黃色單色及紅色、綠色等的混合色區域中的色再現性與耐光性優異之印墨組。又，藉由本發明的印墨組，所印刷的記錄圖像係除了在黃色單色部的印畫特定(著色性)、堅牢性(尤其臭氧氣體堅牢性及光堅牢性)，還有在混色部分，尤其黃色印墨與青色印墨及黃色印墨與洋紅印墨所印字的綠色及紅色部位中，也可同時以高水準形成已改良色相、印畫特性(著色性)、圖像堅牢性的良好記錄物。

【實施方式】

實施發明的形態

本發明的印墨組係使用於採用印墨組成物的記錄方法。所謂採用印墨組成物的記錄方法，例如可舉出藉由噴墨記錄方法、筆等的筆記用具之記錄方法、其它各種的印刷方式。尤其，本發明的印墨組較宜使用於噴墨記錄方法。

[印墨組]

本發明的印墨組係含有

黃色印墨組成物與

洋紅印墨組成物及青色印墨組成物的至少 1 個之印墨組，

黃色印墨組成物的著色劑含有下述通式(1)示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物，

洋紅印墨組成物含有由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 選出的至少 1 種當作著色劑，

青色印墨組成物含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑。

較佳為前述印墨組更含有黑色印墨組成物，該黑色印墨組成物含有碳黑當作著色劑。

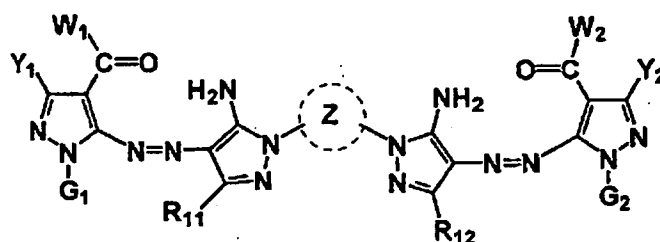
藉由組合含有此等顏料的印墨組成物來形成圖像，可實現色再現性優異的圖像。又，由於上述顏料即使單獨也具有高的臭氧氣體堅牢性及耐光性，故所得之圖像係堅牢性優異。

以下詳細說明本發明。

[黃色印墨組成物]

與本發明的印墨組有關的黃色印墨組成物，係含有下述通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物。

(1):



(通式(1)中，Z表示5~8員含氮雜環，Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂各自獨立地表示氫原子或取代基，G₁、G₂各自獨立地表示氫原子、烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基或雜環基，W₁、W₂各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)

通式(1)中，Z表示5~8員含氮雜環，該等亦可進一步縮環。Z較佳為5~8員雜環基，更佳為5或6員的經取代或未經取代的雜環基，特佳為碳數3至10的6員含氮雜環基。

於前述所示的雜環基之例中，若不限定取代位置而例示，則可舉出吡啶基、吡嗪基、噻吩基、嘧啶基、三嗪基、喹啉基、異喹啉基、喹啉基、吡嗪基、吡啶基、噻吩基、吡咯基、呋喃基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、噻吩基、

唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噻二唑基、異噁唑基、苯并異噁唑基、吡咯啉基、哌啉基、六氫吡嗪基、咪唑啉基、噻唑啉基、環丁砜基等。

更詳細地，若不限取代位置而可舉出 Z 所表示的較佳雜環基之例，則為吡咯環、吡唑環、三唑環、咪唑環、噻唑環、異噻唑環、噁唑環、異噁唑環、噻二唑環、噻吩環、呋喃環、吡啶環、嘧啶環、S-三吡啶環、嗒吡啶環、吡嗪環。

較佳的雜環之例係吡啶環、嘧啶環、S-三吡啶環、嗒吡啶環、吡嗪環、1,2,4-噻二唑環、1,3,4-噻二唑環、咪唑環，更佳為吡啶環、嘧啶環、S-三吡啶環、嗒吡啶環、吡嗪環，尤其從色相、著色力、圖像堅牢性之點來看，較佳為嘧啶環、S-三吡啶環，從色相與圖像堅牢性之點來看，更佳為在 4,6-具有取代基的嘧啶環、在第 2 位具有碳數 1~4 的烷氧基之 S-三吡啶環，其中特別是從良好的色相與光堅牢性提高之點來看，最佳為在 4,6-具有取代基的嘧啶環。

藉由使 Z 成為 6 員含氮雜環，雙型偶氮色素係變成容易與胺基、含氮 6 員雜環形成分子內氫鍵，色素分子排列係變成容易立體地控制(一定距離・角度的排列)。結果，色素分子容易形成具有安定的分子內・分子間相互作用(氫鍵或 π - π 堆疊)之構造，容易構成更安定的分子排列之構造(例如 3 維網絡)，從良好的色相、著色力、高的圖像堅牢性

(例如耐光性、耐臭氧氣體性、耐熱性、耐濕性)之點來看係較佳。

通式(1)中， W_1 、 W_2 各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基。

就 W_1 、 W_2 所示的烷氧基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷氧基，其中特佳為碳數 1 至 8 的經取代或未經取代的烷氧基，更佳為碳數 1 至 4 的經取代或未經取代的烷氧基，例如可舉出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基等。

就 W_1 、 W_2 所示的胺基而言，包含烷胺基、芳胺基、雜環胺基，較佳可舉出胺基、碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷胺基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的苯胺基，其中較佳為胺基、碳數 1 至 8 的經取代或未經取代的烷胺基、碳數 6 至 18 的經取代或未經取代的苯胺基，更佳為胺基、碳數 1 至 4 的經取代或未經取代的烷胺基、碳數 6 至 12 的經取代或未經取代的苯胺基，例如可舉出胺基 ($-NH_2$)、甲胺基 ($-NHCH_3$)、二甲胺基 $\{-N(CH_3)_2\}$ 、苯胺基 ($-NHPh$)、N-甲基-苯胺基 $\{-N(CH_3)Ph\}$ 、二苯基胺基 $\{-N(Ph)_2\}$ 等。

就 W_1 、 W_2 所示的烷基而言，可舉出直鏈、支鏈、環狀的經取代或未經取代的烷基，亦包含環烷基、雙環烷基、還有環構造多的三環構造等者。以下說明的取代基中之

烷基 (例如烷氧基、烷硫基的烷基) 亦表示如此概念的烷基。詳細地，就烷基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正辛基、二十基、2-氯乙基、2-氰乙基、2-乙基己基等，就環烷基而言，較佳可舉出碳數 3 至 30 的經取代或未經取代的環烷基，例如環己基、環戊基、4-正十二基環己基等，就雙環烷基而言，較佳可舉出碳數 5 至 30 的經取代或未經取代的雙環烷基，即由碳數 5 至 30 的雙環烷去掉一個氫原子後的一價基，例如雙環[1,2,2]庚烷-2-基，雙環[2,2,2]辛烷-3-基等。

就 W_1 、 W_2 所示的芳基而言，較佳可舉出碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基，其中較佳為碳數 6 至 18 的經取代或未經取代的芳基，更佳為碳數 6 至 12 的經取代或未經取代的芳基，例如可舉出苯基、對甲苯基、萘基、間氯苯基、鄰十六醯基胺基苯基等。

更詳細的較佳 W_1 、 W_2 ，各自獨立地較佳為烷氧基、胺基或烷基，特佳為烷氧基或胺基，更佳為總碳數 5 以下的烷氧基、胺基 ($-\text{NH}_2$ 基)、總碳數 5 以下的烷胺基，特佳為總碳數 3 以下的烷氧基或總碳數 3 以下的烷胺基，其中尤其最佳為甲氧基 ($-\text{OCH}_3$ 基)。

當 W_1 、 W_2 為總碳數 5 以下的烷氧基、胺基、總碳數 5 以下的烷胺基時，色素分子變成在分子內及分子間容易強固地形成相互作用 (氫鍵或 π - π 堆疊)，容易構成更安定的分

子排列之構造(例如 3 維網絡), 從良好的色相、高堅牢性(例如耐光性、耐臭氧氣體性、耐熱性、耐濕性)之點來看係較佳。再者甲氧基、乙氧基、胺基從色相、光堅牢性、耐溶劑性之點係較佳, 其中甲氧基從色相與光堅牢性提高之點來看係最佳。

通式(1)中, R_{11} 、 R_{12} 各自獨立地表示氫原子或取代基, 作為 R_{11} 、 R_{12} 表示取代基時的取代基, 可舉出碳數 1~12 的直鏈或支鏈烷基、碳數 7~18 的直鏈或支鏈芳烷基、碳數 2~12 的直鏈或支鏈烯基、碳數 2~12 的直鏈或支鏈炔基、碳數 3~12 的直鏈或支鏈環烷基、碳數 3~12 的直鏈或支鏈環烯基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-乙基己基、2-甲基磺醯基乙基、3-苯氧基丙基、三氟甲基、環戊基)、鹵素原子(例如氯原子、溴原子)、芳基(例如苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二第三戊基苯基)、雜環基(例如咪唑基、吡唑基、三唑基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基)、氰基、羥基、硝基、羧基、胺基、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲基磺醯基乙氧基)、芳氧基(例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、3-第三丁氧羰基苯氧基、3-甲氧羰基苯氧基、醯胺基(例如乙醯胺、苯甲醯胺、4-(3-第三丁基-4-羥基苯氧基)苯二甲醯胺)、烷胺基(例如甲胺基、丁胺基、二乙胺基、甲基丁基胺基)、芳胺基(例如苯基胺基、2-氯苯胺基)、脲

基(例如苯基脲基、甲基脲基、N,N-二丁基脲基)、胺磺醯基胺基(例如N,N-二丙基胺磺醯基胺基)、烷硫基(例如甲硫基、辛硫基、2-苯氧基乙硫基)、芳硫基(例如苯硫基、2-丁氧基-5-第三辛基苯硫基、2-羧基苯硫基)、烷氧羰基胺基(例如甲氧羰基胺基)、烷基磺醯基胺基及芳基磺醯基胺基(例如甲基磺醯基胺基、苯基磺醯基胺基、對甲苯磺醯基胺基)、胺甲醯基(例如N-乙基胺甲醯基、N,N-二丁基胺甲醯基)、胺磺醯基(例如N-乙基胺磺醯基、N,N-二丙基胺磺醯基、N-苯基胺磺醯基)、磺醯基(例如甲基磺醯基、辛基磺醯基、苯基磺醯基、對甲苯磺醯基)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、丁氧羰基)、雜環氧基(例如1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫吡喃氧基)、偶氮基(例如苯偶氮基、4-甲氧基苯基偶氮基、4-三甲基乙醯基胺基苯基偶氮基、2-羥基-4-丙醯基苯基偶氮基)、醯氧基(例如乙醯氧基)、胺甲醯氧基(例如N-甲基胺甲醯氧基、N-苯基胺甲醯氧基)、矽烷氧基(例如三甲基矽烷氧基、二丁基甲基矽烷氧基)、芳氧羰基胺基(例如苯氧羰基胺基)、醯亞胺基(例如N-琥珀醯亞胺基、N-苯二甲醯亞基)、雜環硫基(例如2-苯并噻唑基硫基、2,4-二苯氧基-1,3,5-三唑-6-硫基、2-吡啶基硫基)、亞磺醯基(例如3-苯氧基丙基亞磺醯基)、膦醯基(例如苯氧基膦醯基、辛氧基膦醯基、苯基膦醯基)、芳氧羰基(例如苯氧羰基)、醯基(例如乙醯基、3-苯基丙醯基、苯甲醯基)、離子性親水性基(例如羧基、磺酸基、膦醯基及4級銨基)。

通式(1)中，較佳的 R_{11} 、 R_{12} 各自獨立地為經取代或未經取代的總碳數 1~8 的鹽胺基、經取代或未經取代的總碳數 1~12 的烷基、經取代或未經取代的總碳數 6~18 的芳基、或經取代或未經取代的總碳數 4~12 的雜環基，更佳為總碳數 1~8 的直鏈烷基或支鏈烷基、經取代或未經取代的總碳數 6~18 的芳基，其中特佳為總碳數 1~8 的直鏈烷基或支鏈烷基，更詳細地較佳為甲基、異丙基或第三丁基，特佳為異丙基或第三丁基，其中最佳為第三丁基。

藉由使 R_{11} 、 R_{12} 成為總碳數小的 (1~4) 直鏈烷基或支鏈烷基，色素分子排列係變容易立體地控制 (一定距離・角度的排列)。結果，色素分子係容易形成具有安定的分子內・分子間相互作用 (氫鍵或 π - π 堆疊) 之構造，容易構成更安定的分子排列之構造 (例如 3 維網絡)，從色相、著色力、高的圖像堅牢性 (例如耐光性、耐臭氧氣體性、耐熱性、耐濕性) 之點來看係較佳。

G_1 、 G_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基或雜環基，特佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、苄基、2-苯乙基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基、苯基、對甲苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，更佳為氫原子、甲基、苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，其中較佳為總碳數 1~8 的直鏈烷基或支鏈烷基、2-吡啶基、2,6-嘧啶基、2,5-吡嗪基，更佳為總碳數 3 以下的烷基

。再者，從色相與圖像堅牢性之觀點來看，較佳為氫原子、甲基，其中從色相與光堅牢性提高之點來看，特佳為甲基。

Y_1 、 Y_2 表示取代基時之例，可舉出鹵素原子、烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、烷氧基、芳氧基、矽烷氧基、雜環氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、胺基、醯胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、胺磺醯基胺基、烷基或芳基磺醯基胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、胺磺醯基、烷基或芳基亞磺醯基、烷基或芳基磺醯基、醯基、芳氧羰基、烷氧羰基、胺甲醯基、芳基或雜環偶氮基、醯亞胺基、膦基、氧膦基、氧膦氧基、氧膦基胺基、矽烷基作為例子。就 Y 之例而言，特佳為氫原子、烷基(例如甲基)、芳基(例如苯基)、雜環基(例如 2-吡啶基)、烷硫基(例如甲硫基)，更佳為氫原子、總碳數 1 ~ 4 的直鏈或支鏈烷基、苯基、甲硫基。再者，從色相與圖像堅牢性之觀點來看，較佳為氫原子、甲基，其中從色相與光堅牢性提高之點來看，特佳為氫原子。

就 G_1 、 G_2 、 Y_1 、 Y_2 、 W_1 、 W_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 Z 進一步具有取代基時的取代基而言，可舉出下述的取代基(以下亦稱為「取代基 J」)。

例如，可舉出鹵素原子、烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、烷氧基、芳氧基、

矽烷基、雜環氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、胺基、醯胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、胺磺醯基胺基、烷基或芳基磺醯基胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、胺磺醯基、烷基或芳基亞磺醯基、烷基或芳基磺醯基、醯基、芳氧羰基、烷氧羰基、胺甲醯基、芳基或雜環偶氮基、醯亞胺基、膦基、氧膦基、氧膦氧基、氧膦基胺基、矽烷基當作例子。

更詳細地，就鹵素原子而言，例如可舉出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

就烷基而言，可舉出直鏈、支鏈、環狀的經取代或未經取代的烷基，亦包含環烷基、雙環烷基、還有環構造多的三環構造等者。以下說明的取代基中之烷基(例如烷氧基、烷硫基的烷基)亦表示如此概念的烷基。詳細地，就烷基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、二十基、2-氯乙基、2-氟乙基、2-乙基己基等，就環烷基而言，較佳為可舉出碳數 3 至 30 的經取代或未經取代的環烷基，例如環己基、環戊基、4-正十二基環己基等，就雙環烷基而言，較佳可舉出碳數 5 至 30 的經取代或未經取代的雙環烷基，即由碳數 5 至 30 的雙環烷去掉一個氫原子後的一價基，例如雙環[1,2,2]庚烷-2-基，雙環[2,2,2]辛烷-3-基等。

就芳烷基而言，可舉出經取代或未經取代的芳烷基，就經取代或未經取代的芳烷基而言，較佳為碳原子數 7~30 的芳烷基。例如，可舉出苺基及 2-苺乙基。

就烯基而言，可舉出直鏈、支鏈、環狀的經取代或未經取代的烯基，包含環烯基、雙環烯基。詳細地，就烯基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的烯基，例如乙烯基、烯丙基、異戊烯基、香葉草基、油烯基等，就環烯基而言，較佳可舉出碳數 3 至 30 的經取代或未經取代的環烯基，即碳數 3 至 30 的環烯去掉一個氫原子後之一價基，例如 2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基等，就雙環烯基而言，可舉出經取代或未經取代的雙環烯基，較佳為碳數 5 至 30 的經取代或未經取代的雙環烯基，即具有一個雙鍵的雙環烯去掉一個氫原子後之一價基，例如雙環[2,2,1]庚-2-烯-1-基、雙環[2,2,2]辛-2-烯-4-基等。

就炔基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的炔基，例如乙炔基、炔丙基、三甲基矽烷基乙炔基等。

就芳基而言，較佳可舉出碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基，例如苯基、對甲苯基、萘基、間氯苯基、鄰十六鹽基胺基苯基等。

就雜環基而言，較佳為由 5 或 6 員的經取代或未經取代的芳香族或非芳香族的雜環化合物去掉一個氫原子後之一價基，更佳可舉出碳數 3 至 30 的 5 或 6 員之芳香族的雜

環基，例如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基等。

就烷氧基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基等。

就芳氧基而言，較佳為碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳氧基，例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四醯基胺基苯氧基等。

就矽烷氧基而言，較佳可舉出碳數 0 至 20 的經取代或未經取代的矽烷氧基，例如三甲基矽烷氧基、二苯基甲基矽烷氧基等。

就雜環氧基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的雜環氧基，例如 1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫嘧啶氧基等。

就醯氧基而言，較佳可舉出甲醯氧基、碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的烷基羧氧基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基羧氧基，例如乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧基苯基羧氧基等。

就胺甲醯氧基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的胺甲醯氧基，例如 N,N-二甲基胺甲醯氧基、N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎啉基羧氧基、N,N-二正辛基胺基羧氧基、N-正辛基胺甲醯氧基等。

就烷氧基羰氧基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代烷氧基羰氧基，例如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、第三丁氧基羰氧基、正辛基羰氧基等。

就芳氧基羰氧基而言，較佳可舉出碳數 7 至 30 的經取代或未經取代的芳氧基羰氧基，例如苯氧基羰氧基、對甲氧基苯氧基羰氧基、對正十六烷氧基苯氧基羰氧基等。

就胺基而言，包含烷胺基、芳基胺基、雜環胺基，較佳可舉出胺基、碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷胺基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的苯胺基，例如甲胺基、二甲胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基等。

就醯基胺基而言，較佳可舉出甲醯基胺基、碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷基羰基胺基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基羰基胺基，例如乙醯基胺基、三甲基乙醯基胺基、月桂醯基胺基、苯甲醯基胺基、3,4,5-三正辛氧基苯基羰基胺基等。

就胺基羰基胺基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的胺基羰基胺基，例如胺甲醯基胺基、N,N-二甲胺基羰基胺基、N,N-二乙基胺基羰基胺基、嗎啉基羰基胺基等。

就烷氧羰基胺基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代烷氧羰基胺基，例如甲氧羰基胺基、乙氧羰基胺基、第三丁氧羰基胺基、正十八烷氧羰基胺基、N-甲基-甲氧羰基胺基等。

就芳氧羰基胺基而言，較佳可舉出碳數 7 至 30 的經取代或未經取代的芳氧羰基胺基，例如苯氧羰基胺基、對氯苯氧羰基胺基、間正辛氧基苯氧羰基胺基等。

就胺磺醯基胺基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的胺磺醯基胺基，例如可舉出胺磺醯基胺基、N,N-二甲胺基磺醯基胺基、N-正辛胺基磺醯基胺基等。

就烷基或芳基磺醯基胺基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷基磺醯基胺基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基磺醯基胺基，例如甲基磺醯基胺基、丁基磺醯基胺基、苯基磺醯基胺基、2,3,5-三氯苯基磺醯基胺基、對甲基苯基磺醯基胺基等。

就烷硫基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷硫基，例如甲硫基、乙硫基、正十六基硫基等。

就芳硫基而言，較佳可舉出碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳硫基，例如苯硫基、對氯苯硫基、間甲氧基苯硫基等。

就雜環硫基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的雜環硫基，例如 2-苯并噻唑基硫基、1-苯基四唑-5-基硫基等。

就胺磺醯基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的胺磺醯基，例如 N-乙基胺磺醯基、N-(3-十二烷氧基丙基)胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基、N-乙醯基胺磺

醯基、N-苯甲醯基胺磺醯基、N-(N'-苯基胺甲醯基)胺磺醯基等。

就烷基或芳基亞磺醯基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷基亞磺醯基、6 至 30 的經取代或未經取代的芳基亞磺醯基，例如甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、對甲基苯基亞磺醯基等。

就烷基或芳基磺醯基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的烷基磺醯基、6 至 30 的經取代或未經取代的芳基磺醯基，例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、苯基磺醯基、對甲基苯基磺醯基等。

就醯基而言，較佳可舉出甲醯基、碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的烷基羰基、碳數 7 至 30 的經取代或未經取代的芳基羰基、碳數 2 至 30 的經取代或未經取代的以碳原子與羰基鍵結的雜環羰基，例如乙醯基、三甲基乙醯基、2-氯乙醯基、硬脂醯基、苯甲醯基、對正辛氧基苯基羰基、2-吡啶基羰基、2-呋喃基羰基等。

就芳氧羰基而言，較佳可舉出碳數 7 至 30 的經取代或未經取代的芳氧羰基，例如苯氧羰基、鄰氯苯氧羰基、間硝基苯氧羰基、對第三丁基苯氧羰基等。

就烷氧羰基而言，較佳可舉出碳數 2 至 30 的經取代或未經取代烷氧羰基，例如甲氧羰基、乙氧羰基、第三丁氧羰基、正十八烷氧羰基等。

就胺甲醯基而言，較佳可舉出碳數 1 至 30 的經取代或未經取代的胺甲醯基，例如胺甲醯基、N-甲基胺甲醯基、N,N-二甲基胺甲醯基、N,N-二正辛基胺甲醯基、N-(甲基磺醯基)胺甲醯基等。

就芳基或雜環偶氮基而言，較佳可舉出碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基偶氮基、碳數 3 至 30 的經取代或未經取代的雜環偶氮基，例如苯偶氮基、對氯苯偶氮基、5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基等。

就醯亞胺基而言，較佳可舉出 N-琥珀醯亞胺基、N-苯二甲醯亞胺基等。

就膦基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的膦基，例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基等。

就氧膦基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的氧膦基，例如氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基等。

就氧膦氧基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的氧膦氧基，例如二苯氧基氧膦氧基、二辛氧基氧膦氧基等。

就氧膦基胺基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的氧膦基胺基，例如二甲氧基氧膦基胺基、二甲胺基氧膦基胺基。

就矽烷基而言，較佳可舉出碳數 0 至 30 的經取代或未經取代的矽烷基，例如三甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、苯基二甲基矽烷基等。

於上述取代基之中，具有氫原子者係該氫原子亦可為經上述取代基所取代。就如此的取代基之例而言，可舉出烷基羰基胺基磺醯基、芳基羰基胺基磺醯基、烷基磺醯基胺基羰基、芳基磺醯基胺基羰基。就其例而言，可舉出甲基磺醯基胺基羰基、對甲基苯基磺醯基胺基羰基、乙醯基胺基磺醯基、苯甲醯基胺基磺醯基。

關於本發明的通式(1)所示的顏料之較佳取代基的組合，較佳係各種取代基之至少 1 個為前述較佳基的化合物，更佳係更多的各種取代基為前述較佳基的化合物，最佳係全部的取代基為前述較佳基的化合物。

作為本發明的通式(1)所示的偶氮顏料，特佳的組合包含以下的(A)~(E)。

(A)Z 表示二價的雜環基，該等進一步可進行縮環。就 Z 而言，較佳為 5~6 員雜環基，尤佳可舉出 5 或 6 員的經取代或未經取代的含氮雜環，更佳為 6 員的經取代或未經取代的含氮雜環。例如，較佳為吡咯環、吡唑環、三唑環、咪唑環、噻唑環、異噻唑環、噁唑環、異噁唑環、噻二唑環、噻吩環、呋喃環、吡啶環、嘧啶環、三吡啶環、嗒吡啶環、吡嗪環，特佳為碳數 3 至 10 的 6 員含氮雜環基。再者，較佳的雜環之例係吡啶環、嘧啶環、S-三吡啶環、嗒吡啶環

、吡咭環，尤佳為吡咭環、嘑咭環、S-三咭環、嗒咭環、吡咭環，更佳為嘑咭環、S-三咭環，特佳為嘑咭環、S-三咭環，再者較佳為在4,6-具有取代基的嘑咭環、在第2位具有碳數1~4的烷氧基之S-三咭環，其中最佳為在4,6-具有取代基的嘑咭環。

(B)W₁、W₂各自獨立地較佳為烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基)、胺基(例如-NH₂基、甲胺基、二甲胺基、苯胺基)、烷基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、環丙基)或芳基(例如苯基、對甲苯基、萘基)，其中較佳為烷氧基、胺基或烷基，更佳為烷氧基、胺基，尤佳為總碳數5以下的烷氧基、胺基(-NH₂基)、總碳數8以下的烷胺基，特佳為總碳數3以下的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)、胺基(-NH₂基)、總碳數6以下的烷胺基(例如-NHCH₃基、-N(CH₃)₂基)，更佳為甲氧基(-OCH₃基)、乙氧基(-OC₂H₅基)、胺基(-NH₂基)，其中最佳為甲氧基(-OCH₃基)。

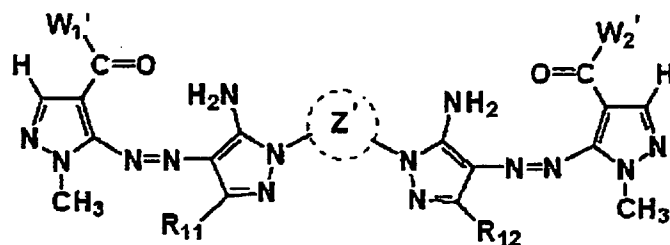
(C)R₁₁、R₁₂各自獨立地較佳為氫原子或取代基(例如經取代或未經取代的總碳數1~8的鹽胺基、經取代或未經取代的總碳數1~12的烷基、經取代或未經取代的總碳數6~18的芳基、或經取代或未經取代的總碳數4~12的雜環基)，尤佳為總碳數1~8的直鏈烷基或支鏈烷基，更佳為甲基、異丙基或第三丁基，特佳為異丙基或第三丁基，其中最佳為第三丁基。

(D) G_1 、 G_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基或雜環基，特佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、環丙基、苄基、2-苯乙基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基、苯基、對甲苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，更佳為氫原子、甲基、苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，其中較佳為總碳數 1~8 的直鏈烷基或支鏈烷基、2-吡啶基、2,6-嘧啶基、2,5-吡嗪基，特佳為總碳數 3 以下的烷基，最佳為甲基。

(E) Y_1 、 Y_2 各自獨立地為氫原子、烷基(例如甲基)、芳基(例如苯基)、雜環基(例如 2-吡啶基)、烷硫基(例如甲硫基)，更佳為氫原子、總碳數 1~4 的直鏈或支鏈烷基、苯基、甲硫基，特佳為氫原子、甲基，其中最佳為氫原子。

本發明中，前述通式(1)所示的偶氮顏料較佳為下述通式(2)所示的偶氮顏料。

(2):



(通式(2)中， Z' 表示 6 員含氮雜環， R_{11} 、 R_{12} 各自獨立地表示氫原子或取代基， W_1' 、 W_2' 各自獨立地表示總碳數 3 以下的烷氧基、胺基或總碳數 6 以下的烷胺基)。

通式(2)中， Z' 表示 6 員含氮雜環，該等亦可進一步縮環。 Z 較佳為經取代或未經取代的含有 1~3 個氮原子之 6

員含氮雜環基，更佳為經取代或未經取代的含有 2~3 個氮原子的 6 員含氮雜環基，若不限定連結位置而舉出，則特佳為經取代或未經取代的嘧啶環、吡啶環、噻吡啶環、S-三吡啶環。

通式(2)中， W_1' 、 W_2' 各自獨立地表示總碳數 3 以下的烷氧基、胺基、總碳數 6 以下的烷胺基。就 W_1' 、 W_2' 所示的較佳烷氧基而言，可舉出甲氧基($-OCH_3$)、乙氧基($-OC_2H_5$)、正丙氧基 $\{-O(CH_2)_2CH_3\}$ 、異丙氧基 $\{-OCH(CH_3)_2\}$ 等。就 W_1' 、 W_2' 所示的較佳胺基而言，於總碳數 6 以下的烷胺基中，可舉出胺基($-NH_2$)、甲胺基($-NHCH_3$)、二甲胺基 $\{-N(CH_3)_2\}$ 、乙胺基($-NHC_2H_5$)、甲基乙基胺基 $\{-N(CH_3)(C_2H_5)\}$ 、二乙胺基 $\{-N(C_2H_5)_2\}$ 等。

通式(2)中， R_1 、 R_2 各自獨立地表示氫原子或取代基。就 R_1 、 R_2 所示的較佳例而言，各自獨立地較佳為氫原子、經取代或未經取代的總碳數 1~8 的烷基、經取代或未經取代的總碳數 6~18 的芳基、或經取代或未經取代的總碳數 4~12 的雜環基)，尤佳為總碳數 1~6 的直鏈烷基或支鏈烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基，特佳為異丙基或第三丁基，其中尤其最佳為第三丁基。

關於本發明的通式(2)所示的顏料之較佳取代基的組合，較佳係各種取代基之至少 1 個為前述較佳基的化合物，更佳係更多的各種取代基為前述較佳基的化合物，最佳係全部的取代基為前述較佳基的化合物。

就本發明的通式(2)所示的偶氮顏料而言，特佳的組合包含以下的(A)~(C)。

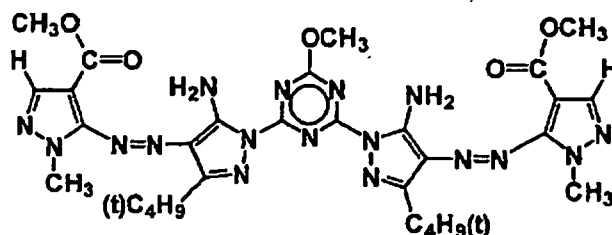
(A)Z'表示二價的6員含氮雜環基，較佳為經取代或未經取代之含有1~3個氮原子的6員含氮雜環基，更佳為經取代或未經取代之含有2~3個氮原子的6員含氮雜環基，若不限定連結位置而舉出，則特佳為經取代或未經取代的嘧啶環、吡咩環、嗒咩環、S-三咩環。

(B)W₁'、W₂'各自獨立地表示總碳數3以下的烷氧基、胺基、總碳數6以下的烷胺基，較佳為較佳的烷氧基，甲氧基(-OCH₃)、乙氧基(-OC₂H₅)、正丙氧基{-O(CH₂)₂CH₃}、異丙氧基{-OCH(CH₃)₂}等，就較佳的胺基、總碳數6以下烷胺基而言，可舉出胺基(-NH₂)、甲胺基(-NHCH₃)、二甲胺基{-N(CH₃)₂}、乙胺基(-NHC₂H₅)、甲基乙基胺基{-N(CH₃)(C₂H₅)}、二乙胺基{-N(C₂H₅)₂}等。更佳為甲氧基(-OCH₃基)、乙氧基(-OC₂H₅基)、胺基(-NH₂基)，其中尤其最佳為甲氧基(-OCH₃基)。

(C)R₁₁、R₁₂各自獨立地表示氫原子或取代基，較佳為氫原子、經取代或未經取代的總碳數1~8的烷基、經取代或未經取代的總碳數6~18的芳基、或經取代或未經取代的總碳數4~12的雜環基)，尤佳為總碳數1~6的直鏈烷基或支鏈烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基，特佳為異丙基或第三丁基，其中尤其最佳為第三丁基。

本發明中，前述通式(2)所示的偶氮顏料較佳為下式(3)或(4)所示的偶氮顏料。

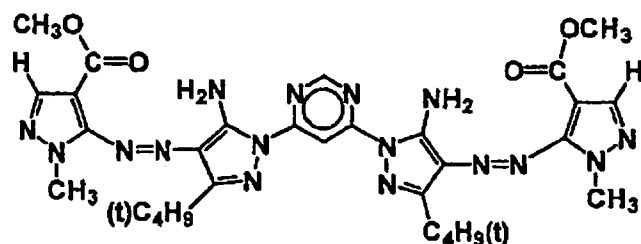
(3):



前述式(3)所示的偶氮顏料較佳為在 CuK α 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.2° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。藉由使用式(3)所示的偶氮顏料，可成為同時具備良好的吸收特性與高的著色力之印墨組。

於單一的結晶形態時，分子間變緊密，分子間相互作用變強。結果，耐溶劑性、熱安定性、耐光性、耐氣體性、印畫濃度提高，還有色再現範圍廣。因此，式(3)所示的偶氮顏料及其互變異構物較佳為在 CuK α 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.2° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態，更佳為在 7.2° 、 15.0° 、 19.8° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態。其中，最佳為在 7.2° 、 8.2° 、 10.0° 、 13.4° 、 15.0° 、 19.8° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態。

(4):



前述式(4)所示的偶氮顏料較佳為在 $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.6° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。

藉由使用式(3)所示的偶氮顏料，可同時賦予良好的色相與高的圖像堅牢性。

因此，式(4)所示的偶氮顏料及其互變異構物較佳為在 $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.6° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態，更佳為在 7.6° 、 13.5° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態。其中，尤其最佳為在 7.6° 、 13.5° 、 15.9° 、 16.9° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之結晶形態。

本發明中，上述通式(1)、通式(2)、式(3)及式(4)所示的偶氮顏料之 X 射線繞射測定係根據日本工業規格 JISK0131(X 射線繞射分析通則)，以粉末 X 射線繞射測定裝置 RINT2500(RIGAKU 股份有限公司製)來進行。

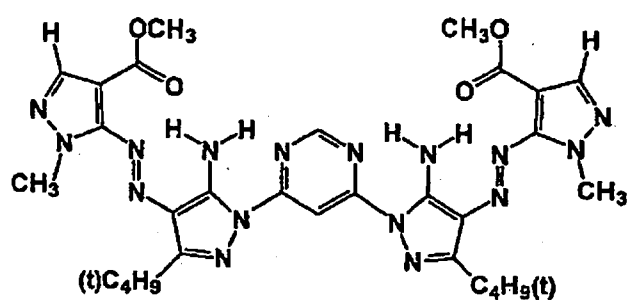
以穿透式顯微鏡觀察上述通式(1)、通式(2)、式(3)及式(4)所示的偶氮顏料的 1 次粒子之際，長軸方向的長度較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下。

以穿透式顯微鏡觀察 1 次粒子之際，長軸方向的長度若為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，則可更確實地展現對於光或臭氧的堅牢性及作為顏料分散物時的分散性。另一方面，若為 $30\mu\text{m}$ 以下，則在進行分散而成為所欲的體積平均粒徑之際，不易變成過度分散狀態(已破壞 1 次粒子的形態)，由於活性面不易露出顏料粒子的表面，故不易發生凝聚，而可更確實地展現顏料分散物的保存安定性。

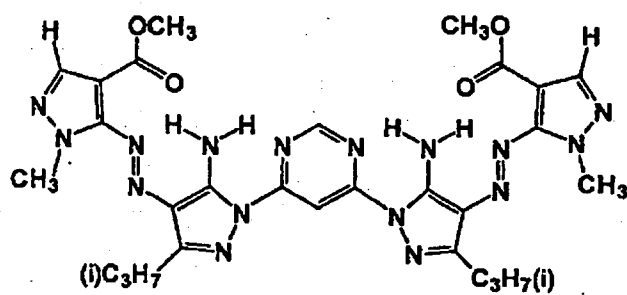
1 次粒子的長軸方向之長度若在上述範圍內，則對於光或臭氧顯示高的堅牢性，其顏料分散物係保存安定性優異而較佳。

以下顯示前述通式(1)及通式(2)所示的偶氮顏料之具體例，惟本發明中所用的偶氮顏料之偶氮化合物係不受下述之例所限定。又，以下具體例的構造係以化學構造上可採取的數種互變異構物中之極限構造式的形式表示，但當然亦可為所記載的構造以外之互變異構物。

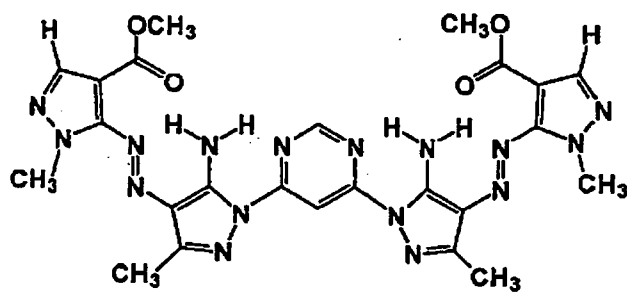
P i g . - 1



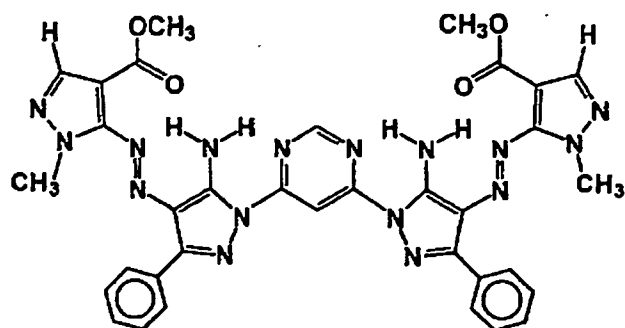
P i g . - 2



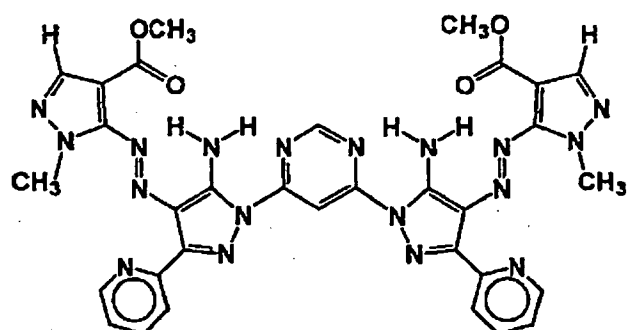
P i g . - 3



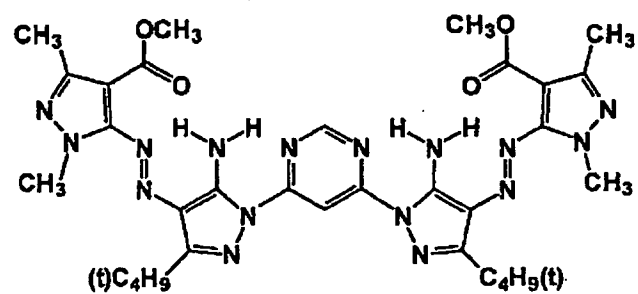
P i g . - 4



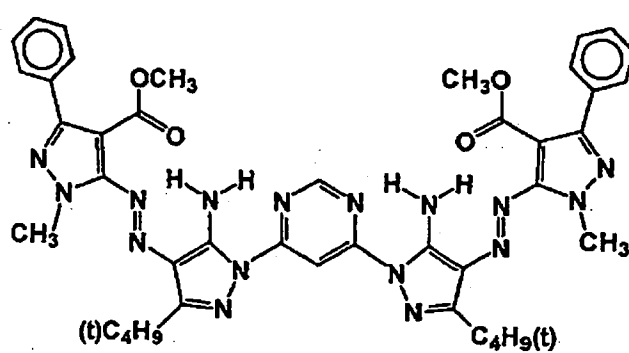
P i g . - 5



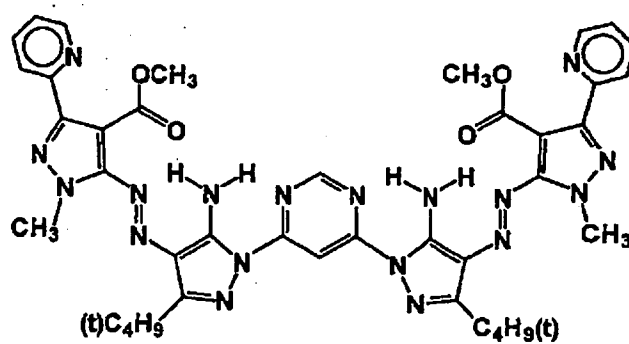
P i g . - 6



P i g . - 7



P i g . - 8



P i g . - 9

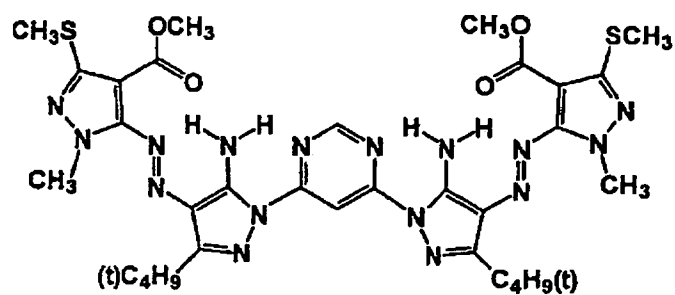


Fig. -10

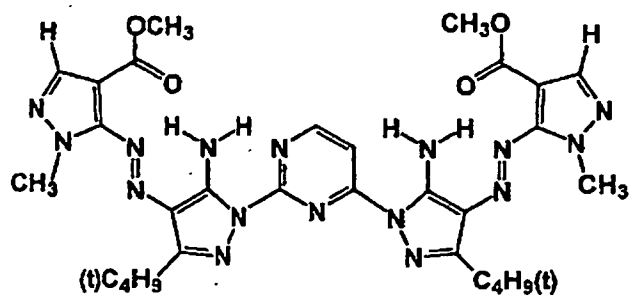


Fig. -11

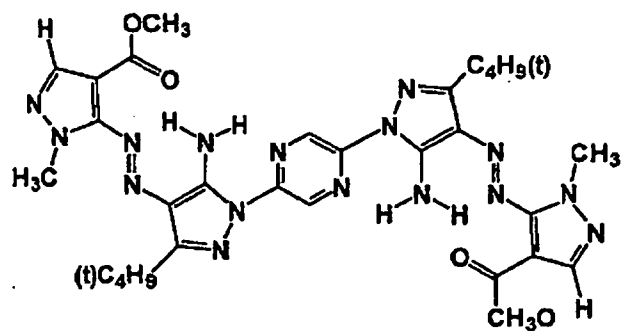
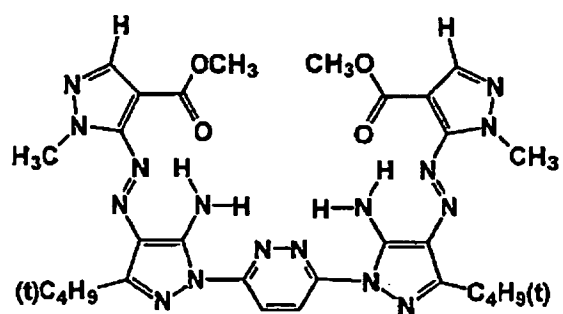
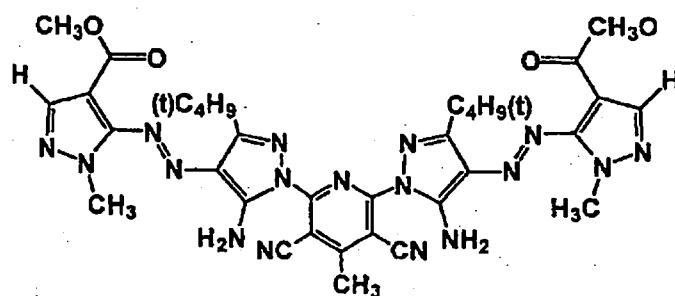


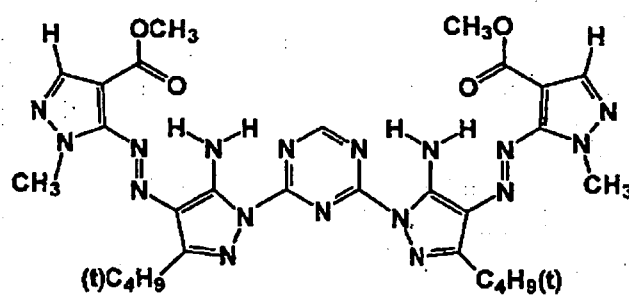
Fig. -12



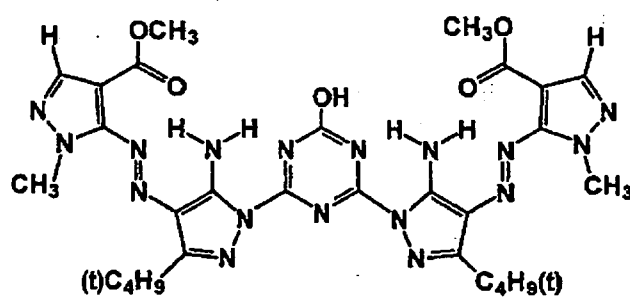
P i g . - 1 3



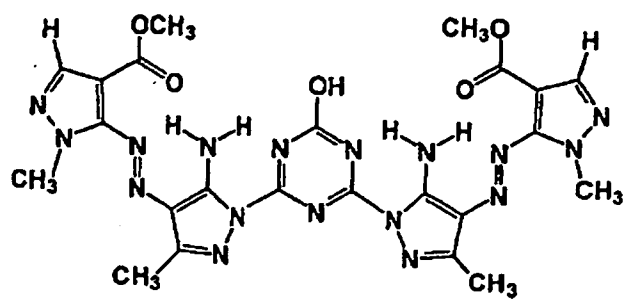
P i g . - 1 4



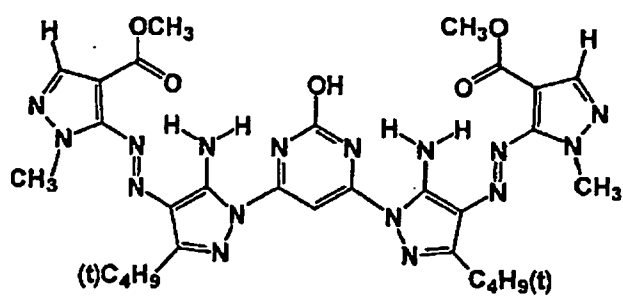
P i g . - 1 5



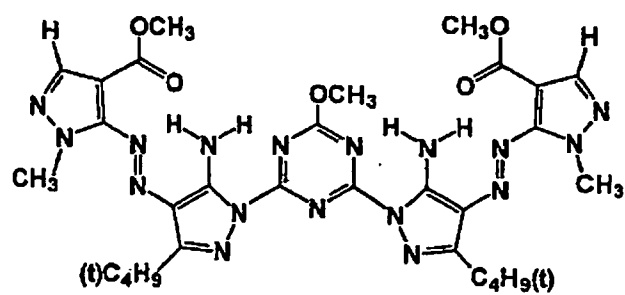
P i g . - 1 6



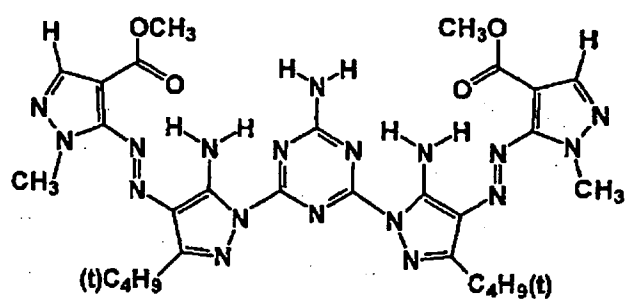
P i g . - 1 7



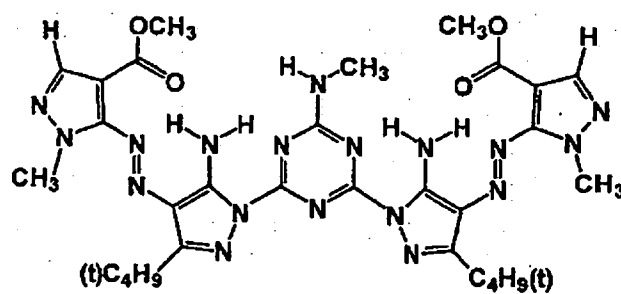
P i g . - 1 8



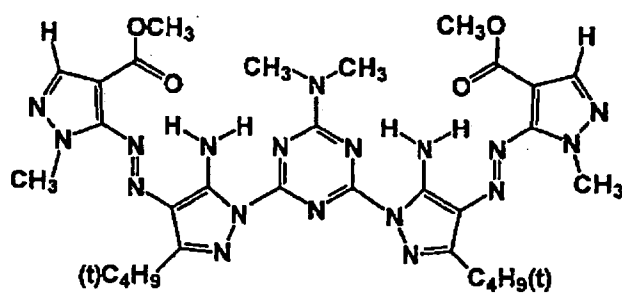
P i g . - 1 9



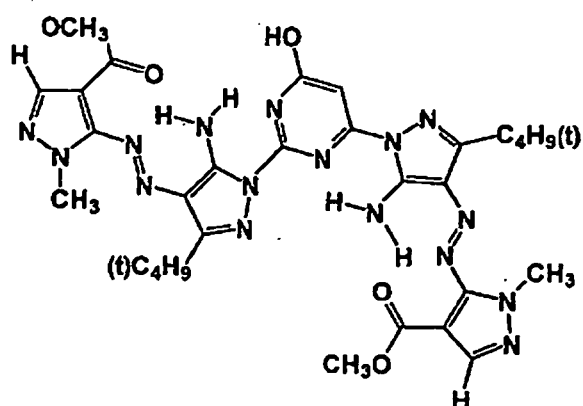
P i g . - 2 0



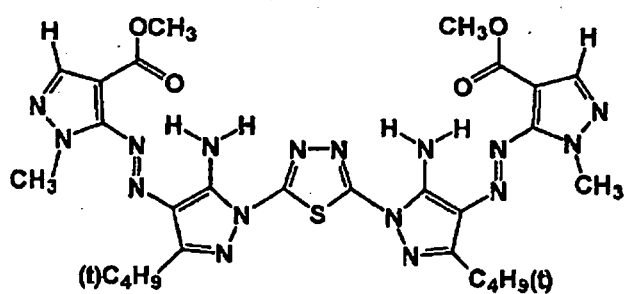
P i g . - 2 1



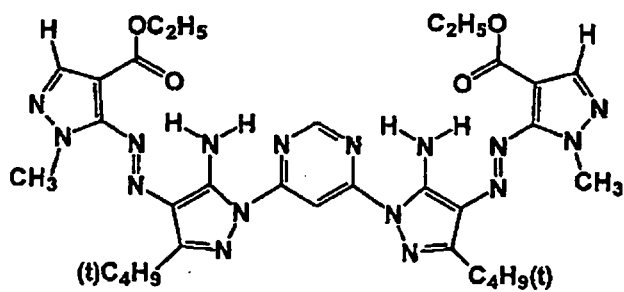
P i g. - 2 2



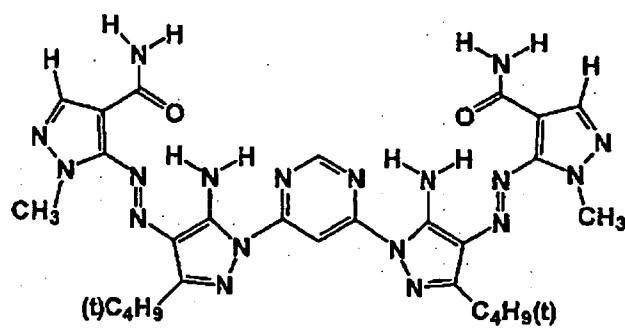
P i g. - 2 3



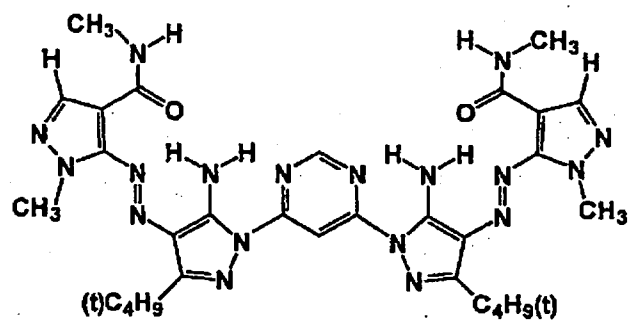
P i g. - 2 4



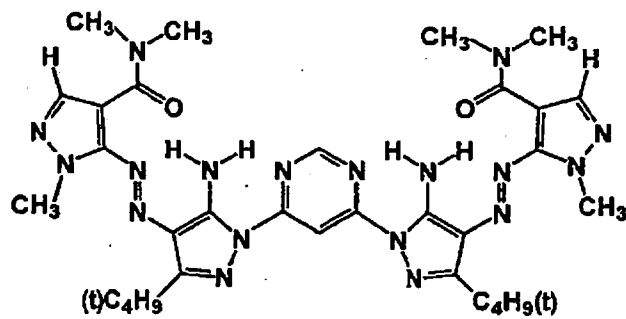
P i g . - 2 5



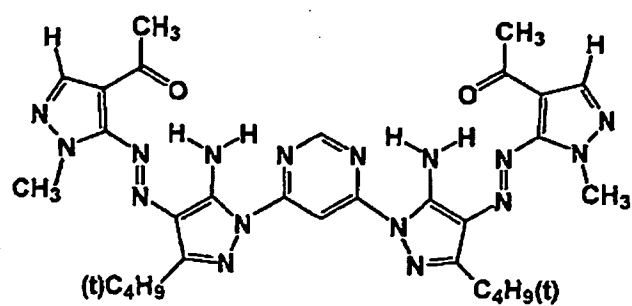
P i g . - 2 6



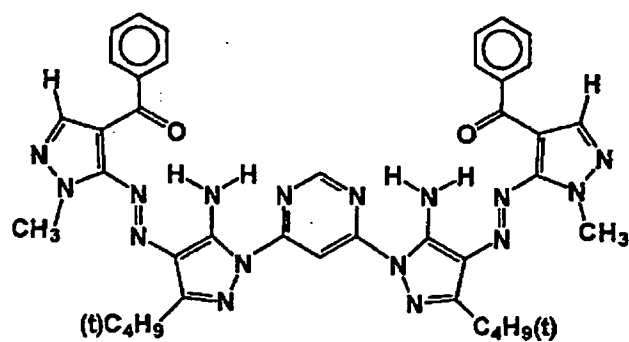
P i g . - 2 7



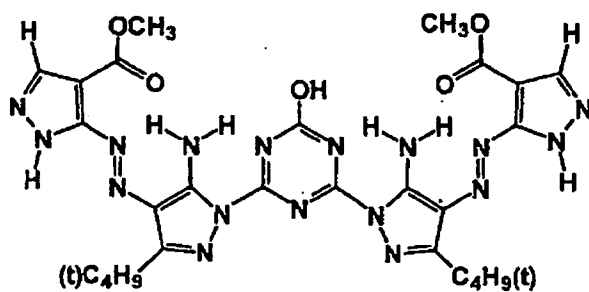
P i g . - 2 8



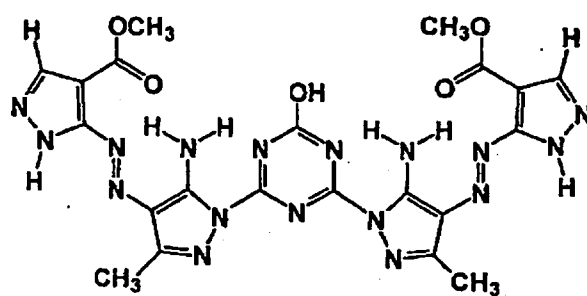
P i g . - 2 9



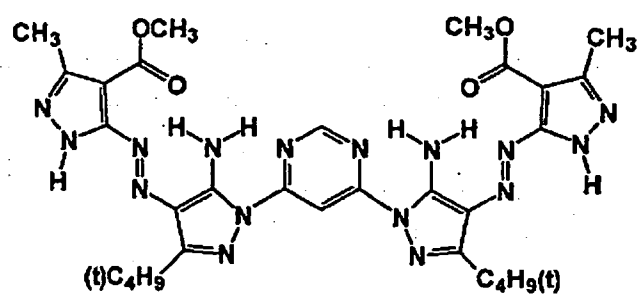
P i g . - 3 0



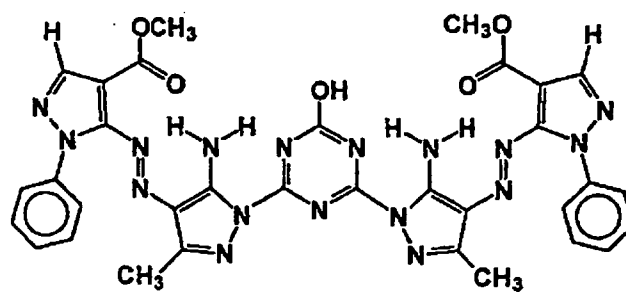
P i g . - 3 1



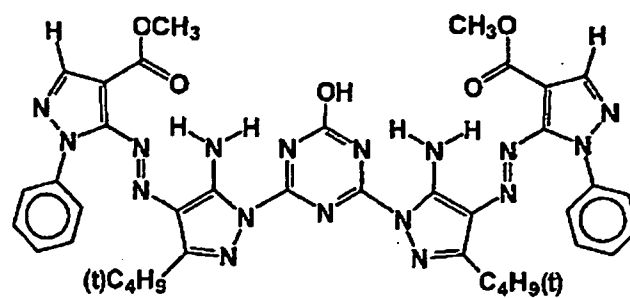
P i g . - 3 2



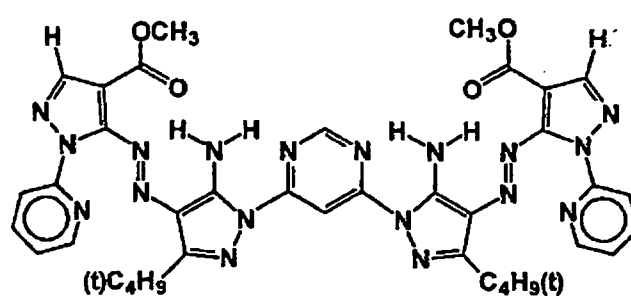
P i g . - 3 3



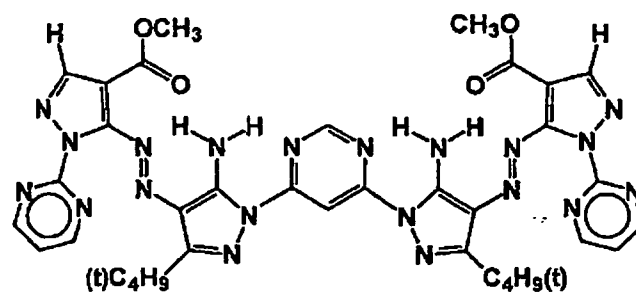
P i g . - 3 4



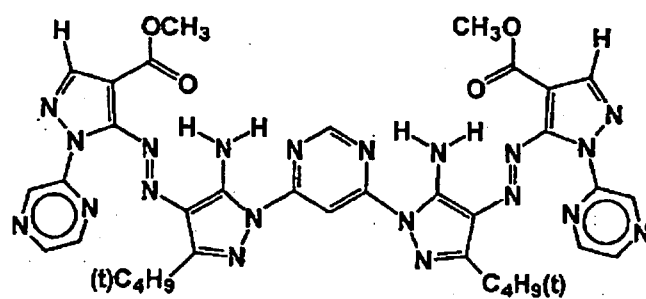
P i g . - 3 5



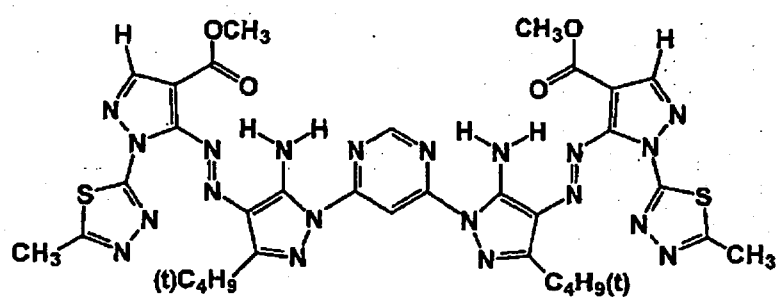
P i g . - 3 6



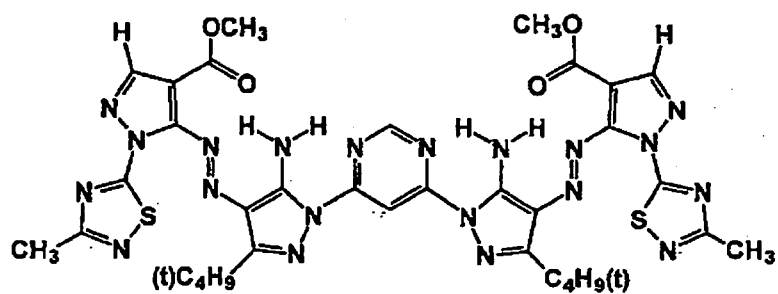
P i g . - 3 7



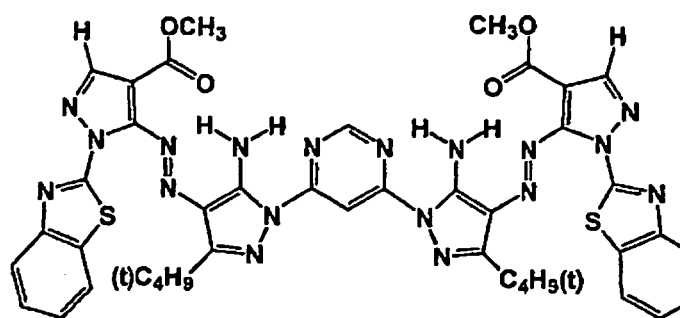
P i g . - 3 8



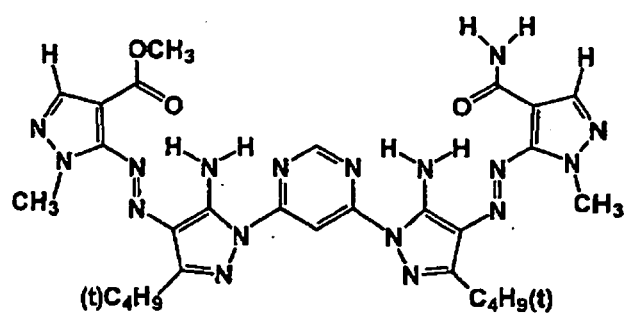
P i g . - 3 9



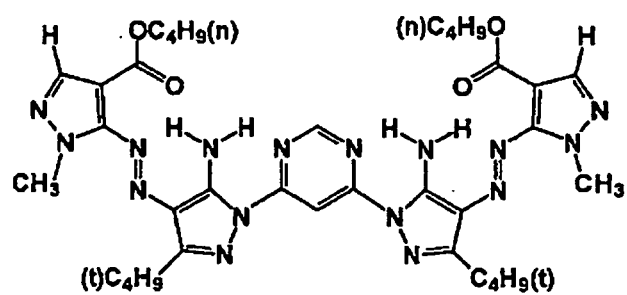
P i g . - 4 0



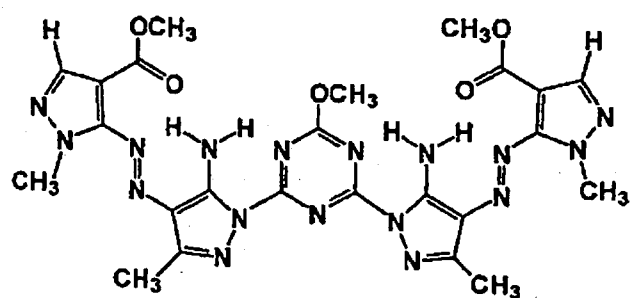
P i g . - 4 1



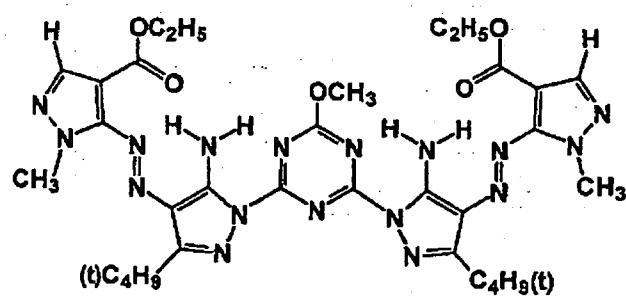
P i g . - 4 2



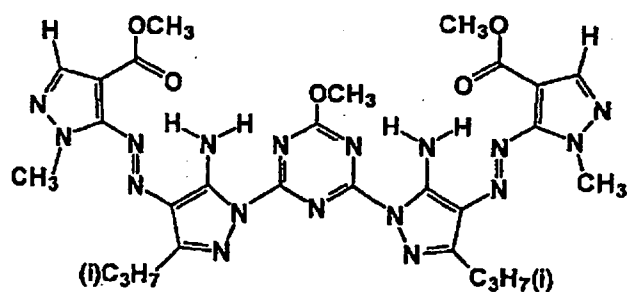
P i g . - 4 3



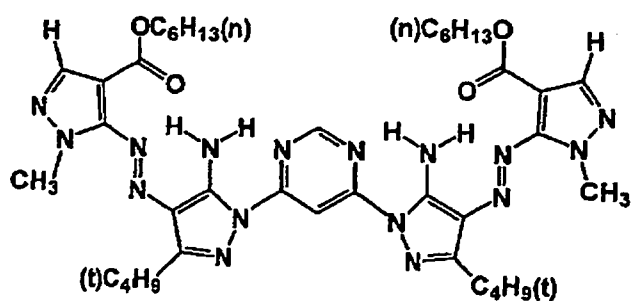
P i g . - 4 4



P i g . - 4 5



P i g . - 4 6



於上述通式(1)~(4)所示的偶氮顏料中，考慮多數的互變異構物。

又，於本發明中，通式(1)～(4)所示的偶氮顏料較佳為具有形成分子內氫鍵或分子內交叉氫鍵的取代基。較佳為具有至少形成1個以上的分子內交叉氫鍵之取代基，更佳為具有至少形成3個以上的分子內氫鍵之取代基，特佳為具有至少形成3個以上的分子內氫鍵之取代基，而且具有該等氫鍵的至少2個形成分子內交叉氫鍵的取代基之情況。

本發明的通式(1)～(4)所示的顏料，只要是化學構造式為通式(1)～(4)或其互變異構物即可，亦可為稱作多形的任何結晶形態之顏料。

結晶多形係指雖然具有相同的化學組成，但是結晶中的構成要素(分子或離子)之配置係不同。由結晶構造來決定化學及物理性質，各多形係可藉由流變學、顏色及其它的色特性而各自區別。又，不同的多形亦可藉由 X-Ray Diffraction(粉末 X 射線繞射測定結果)或 X-Ray Analysis(X 射線結晶構造解析結果)來確認。

當本發明的通式(1)～(4)所示的顏料中有結晶多形存在時，可為任何的多形，也可為2種以上的多形之混合物，但較佳係以結晶型為單一者當作主成分。即，較佳為結晶多形不混入者，相對於偶氮顏料全體而言，具有單一結晶型的偶氮顏料之含量為70%～100%，較佳為80%～100%，尤佳為90%～100%，進一步更佳為95%～100%，特佳為100%。由於以具有單一結晶型的偶氮顏料當作主成分，對

於色素分子的排列而言，規則性提高，分子內・分子間相互作用增強，變容易形成高次的 3 維網絡。結果在色相的提高・光堅牢性・熱堅牢性・濕度堅牢性・氧化性氣體堅牢性及耐溶劑性等之顏料所要求的性能之點係較佳。

偶氮顏料中的結晶多形之混合比係可由單結晶 X 射線結晶構造解析、粉末 X 射線繞射 (XRD)、結晶的顯微鏡照相 (TEM)、IR (KBr 法) 等的固體之物理化學測定值來確認。

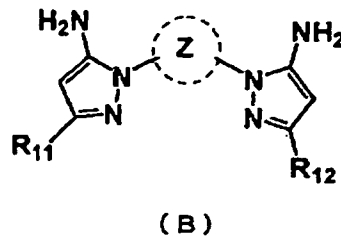
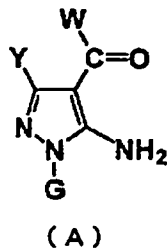
本發明中，當通式 (1) 及 (2) 所示的偶氮顏料具有酸基時，酸基的一部分或全部可為鹽型，鹽型的顏料與游離酸型的顏料也可混合存在。就上述鹽型之例而言，可舉出 Na、Li、K 等的鹼金屬之鹽、可經烷基或羥烷基取代的銨之鹽，或有機胺之鹽。就有機胺之例而言，可舉出低級烷胺、羥基取代低級烷胺、羧基取代低級烷胺及具有 2~10 個碳數 2~4 的伸烷基亞胺單位之聚胺等。於此等的鹽型時，其種類係不限於 1 種類，而亦可為複數種混合存在。

再者，於本發明所使用的顏料之構造中，當其 1 分子中含有複數個酸基時，該複數的酸基係鹽型或酸型，亦可互相不同。

本發明中，前述通式 (1) 所示的偶氮顏料亦可為在結晶中含有水分子的水合物。

其次，說明上述通式 (1) 所示的偶氮顏料之製造方法的一例。例如，可將下述通式 (A) 所示的雜環胺在酸性條件下重氮化，進行與下述通式 (B) 所示的化合物之偶合反應，進

行常用方法的後處理，而製造上述通式(1)所示的偶氮顏料。



(通式(A)及(B)中，W、Y、G、R₁₁、R₁₂及Z係與通式(1)中對應的W₁、W₂、Y₁、Y₂、G₁、G₂、R₁₁、R₁₂及Z同義)。

上述通式(A)所示的雜環胺係可藉由一般已知慣用的方法來製造，例如藉由 *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, 1052 ~ 1056 或 *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, 349 ~ 352 等中記載的方法及以其為準的方法來製造。

上述通式(B)所示的化合物係可藉由國際公開第 06/082669 號或特開 2006-57076 號公報中記載的方法及以其為準的方法來製造。

[雜環胺的重氮鹽調製步驟]

上式(A)所示的雜環胺(重氮成分)到重氮鹽的調製以及重氮鹽與上式(B)所示的化合物(偶合成分)之偶合反應係可藉由慣用法來實施。

上式(A)所示的雜環胺之重氮鹽調製，例如可採用在含有酸(例如鹽酸、硫酸、磷酸、醋酸、丙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸等)的反應介質中，使用亞硝酸離子源，例如亞硝酸、亞硝酸鹽或亞硝酸鹽硫酸的慣用之重氮鹽調製方法。

就最佳的酸之例而言，可舉出單獨或併用醋酸、丙酸、甲磺酸、磷酸、硫酸而使用的情況，其中更佳為磷酸、或醋酸與硫酸的併用系、醋酸與丙酸的併用系、醋酸與丙酸和硫酸的併用系，特佳為醋酸與丙酸的併用系、醋酸與丙酸和硫酸的併用系。

就反應介質(溶劑)的較佳例而言，較佳為使用有機酸、無機酸，特佳為磷酸、硫酸、醋酸、丙酸、甲磺酸，其中較佳為醋酸及或丙酸。

就較佳的亞硝鎗離子源之例而言，可舉出亞硝酸酯類、亞硝酸鹽類、亞硝鹽硫酸等。其中，較佳為亞硝酸鈉、亞硝酸鉀、亞硝酸異戊酯、亞硝鹽硫酸(例如 ONHSO_4 硫酸溶液)，特佳為亞硝酸異戊酯、亞硝鹽硫酸(例如 40 質量% ~ 50 質量% ONHSO_4 硫酸溶液)，其中於上述較佳之含有酸的反應介質中使用亞硝鹽硫酸者，係可安定且有效率地調製重氮鹽。

相對於溶劑而言，式(A)的重氮成分之使用量較佳為 0.5 ~ 50 質量倍，更佳為 1 ~ 20 質量倍，特佳為 3 ~ 15 質量倍。

本發明中，式(A)的重氮成分係可為分散在溶劑中的狀態，取決於重氮成分的種類也可成為溶解液的狀態，任一者皆可。

相對於重氮成分而言，亞硝鎗離子源的使用量較佳為 0.95 ~ 5.0 當量，更佳為 1.00 ~ 3.00 當量，特佳為 1.00 ~ 1.10 當量。

反應溫度較佳為 $-15^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，進一步更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。低於 -15°C 時，由於反應速度顯著變慢，合成所需要的時間顯著變長而不經濟，而且於超過 40°C 的高溫下合成時，由於副產物的生成量增加而不宜。

反應時間較佳為 30 分鐘至 300 分鐘，更佳為 30 分鐘至 200 分鐘，進一步更佳為 30 分鐘至 150 分鐘。

[偶合反應步驟]

偶合反應的步驟係可在酸性反應介質中～鹼性反應介質中實施，但本發明的偶氮顏料較佳為在酸性～中性反應介質中實施，尤其在酸性反應介質中實施者係可抑制重氮鹽的分解而高效率地衍生至偶氮顏料，故較佳。

就反應介質(溶劑)的較佳例而言，可使用有機酸、無機酸、有機溶劑，特佳為有機溶劑，較佳為在反應時不引起液體分離現象，而呈現與溶劑均勻的溶液之溶劑。例如，可舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、第三丁醇、戊醇等的醇性有機溶劑、丙酮、甲基乙基酮等的酮系有機溶劑、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇等的二醇系有機溶劑、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇二乙基醚等的醚系有機溶劑、四氫呋喃、二噁烷、乙腈等，此等溶劑亦可為 2 種類以上的混合液。

較佳係極性參數(ET)的值為 40 以上的有機溶劑。其中，較佳係溶劑分子中具有 2 個以上的羥基之二醇系溶劑、

碳原子數為 3 個以下的醇系溶劑、或總碳數 5 以下的酮系溶劑，更佳係碳原子數為 2 以下的醇溶劑(例如甲醇、乙二醇)、總碳數 4 以下的酮系溶劑(例如丙酮、甲基乙基酮)。又，亦包含此等的混合溶劑。

溶劑的使用量較佳為上述通式(B)所示的偶合成分之 1 ~ 100 質量倍，更佳為 1 ~ 50 質量倍，進一步更佳為 2 ~ 30 質量倍。

本發明中，通式(B)所示的偶合成分係可為分散在溶劑中的狀態，取決於重氮成分的種類也可成為溶解液的狀態，任一者皆可。

偶合成分的使用量係每偶氮偶合部位的重氮成分較佳為 0.95 ~ 5.0 當量，更佳為 1.00 ~ 3.00 當量，特佳為 1.00 ~ 1.50 當量。

反應溫度較佳為 -30°C ~ 30°C ，更佳為 -15°C ~ 10°C ，進一步更佳為 -10°C ~ 5°C 。低於 -30°C 時，由於反應速度顯著變慢，合成所需要的時間顯著變長而不經濟，而且於超過 30°C 的高溫下合成時，由於副產物的生成量增加而不宜。

反應時間較佳為 30 分鐘至 300 分鐘，更佳為 30 分鐘至 200 分鐘，進一步更佳為 30 分鐘至 150 分鐘。

於本發明的偶氮顏料組成物之製造方法中，由此等反應所得之生成物(粗偶氮顏料)，係在依照通常的有機合成反應之後處理方法進行處理後，可精製或不精製而供給。

即，例如可不將由反應系所游離者精製，或是可單獨或組合地進行藉由再結晶、造鹽等的精製操作而供給。

又，於反應結束後，亦可餾去反應溶劑，或不餾去而倒入水或冰中，進行中和或不中和，將游離者或以有機溶劑/水溶液所萃取者，不精製或單獨或組合地進行藉由再結晶、晶析、造鹽等的精製操作後而供給。

更詳細地說明本發明的偶氮顏料組成物之製造方法。

本發明的偶氮顏料組成物之製造方法之特徵為：在上述通式(A)所示的雜環胺經重氮化的重氮化合物、與上述通式(B)所示的化合物之偶合反應中，使該通式(B)所示的化合物溶解於有機溶劑後，進行偶合反應。

上述通式(A)所示的雜環胺之重氮鹽調製反應，例如可在硫酸、磷酸、醋酸等的酸性溶劑中，使其與亞硝酸鈉、亞硝酸鹽硫酸等的試藥在 15℃ 以下的溫度反應 10 分鐘～6 小時左右而進行。偶合反應較佳為藉由使上述方法所得的重氮鎂鹽與上述通式(B)所示的化合物在 40℃ 以下、較佳 15℃ 以下反應 10 分鐘～12 小時左右而進行。

上述互變異構及/或結晶多形的控制，係可藉由偶合反應之際的製造條件來控制。就製造更佳形態的本發明之在 7.2°及 25.9°處具有特徵 X 射線繞射峰之通式(2)的結晶或在 7.6°、25.6°及 27.7°處具有特徵 X 射線繞射峰之式(3)的結晶當作主成分的顏料組成物之方法而言，例如較佳為使用使上述通式(B)所示的化合物一次溶解在有機溶劑後，進

行偶合反應的本發明之方法。就此時可使用的有機溶劑而言，例如可舉出醇溶劑、酮系溶劑。就醇溶劑之例而言，較佳為甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙二醇等，其中特佳為甲醇。就酮系溶劑之例而言，較佳為丙酮、甲基乙基酮、環己酮等，其中特佳為丙酮。

本發明的另一偶氮顏料組成物之製造方法的特徵為：在上述通式(A)所示的雜環胺經重氮化的重氮化合物、與上述通式(B)所示的化合物之偶合反應中，於極性非質子性溶劑的存在下進行偶合反應。

即使藉由於極性非質子性溶劑的存在下進行偶合反應之方法，亦可高效率地製造以在 7.2° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之通式(2)的結晶或在 7.6° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之式(3)的結晶當作主成分的顏料組成物。就極性非質子性溶劑之例而言，可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲亞碸、四甲基脲、丙酮、甲基乙基酮、乙腈、及此等的混合溶劑等。於此等溶劑之中，特佳為丙酮、甲基乙基酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈。使用此等溶劑時，上述通式(2)或(3)所示的化合物可完全或不完全溶解在溶劑中。

對由上述製造方法所得之化合物，按照用途而定，作為精製步驟，亦可進行或不進行添加鹼來調整 pH。調整 pH 時，pH 較佳為 4~10。其中，pH 更佳為 5~8，特佳為 5.5~7.5。

pH 若為 10 以下，在色相的觀點上，不引起變色・褪色，也不增加紅色調，從確保一定品質的色相方面之觀點來看係較佳。pH 為 4 以上時，例如在用作為噴墨記錄用印墨時，不易發生腐蝕噴嘴等的問題而較佳。

藉由上述製造方法，可得到上述通式(1)、(2)及(3)所示的化合物係作為粗偶氮顏料(粗級)得到。

本發明亦關於以上述製造方法所製造的偶氮顏料組成物。

[後處理步驟]

於本發明的製造方法中，較佳為包含進行後處理的步驟。就此後處理步驟的方法而言，例如可舉出藉由溶劑鹽磨、鹽磨、乾磨、溶劑研磨、酸糊化等的磨碎處理、溶劑加熱處理等的顏料粒子控制步驟，藉由樹脂、界面活性劑及分散劑等的表面處理步驟。

本發明的上述通式(1)、(2)及(3)所示的化合物較佳為進行溶劑加熱處理、溶劑鹽磨或其兩者當作後處理步驟。例如，藉由在去掉水的有機溶劑中回流，可製造目的之結晶形態的偶氮顏料。

就溶劑加熱處理中所使用的溶劑而言，例如可舉出水、甲苯、二甲苯等的芳香族烴系溶劑、氯苯、鄰二氯苯等的鹵化烴系溶劑、異丙醇、異丁醇等的醇系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、丙酮、甲基乙基酮、乙腈等的極性非質子性有機溶劑、冰醋酸

酸、吡啶、或此等的混合物等。於上述列舉的溶劑中，更可添加無機或有機的酸或鹼。

溶劑加熱處理的溫度係因所欲顏料的一次粒徑大小而不同，較佳為 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。又，處理時間較佳為 30 分鐘 $\sim$ 24 小時。

就溶劑鹽磨而言，例如可舉出將粗偶氮顏料、無機鹽及不溶解其的有機溶劑投入混煉機中，在其中進行混煉磨碎。就上述無機鹽而言，可適宜地使用水溶性無機鹽，例如較佳為使用氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉等的無機鹽。又，更佳為使用平均粒徑 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的無機鹽。該無機鹽的使用量，相對於粗偶氮顏料而言較佳為 3 $\sim$ 20 質量倍，更佳為 5 $\sim$ 15 質量倍。就有機溶劑而言，可適宜地使用水溶性有機溶劑，由於混煉時的溫度上升而使溶劑成為容易蒸發的狀態，故從安全性之點來看，較佳為高沸點溶劑。就如此的有機溶劑而言，例如可舉出二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液體聚乙二醇、液體聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(異戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇、三乙二醇單甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇或此等的混合物。該水溶性有機溶劑的使用量，相對於粗偶氮顏料而言較佳為 0.1 $\sim$ 5 質量倍。混煉溫度較佳為 $20 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $40 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。就混煉機而言，例如可舉出捏合機或混合研磨機等。

[顏料分散物]

本發明的顏料分散物之特徵為含有至少 1 種的上述通式(1)所示的本發明之偶氮顏料、其互異性體、該等之鹽或水合物，更佳為以使用上述通式(2)或式(3)所示的本發明之偶氮顏料當作特徵。藉此，可成為色彩的特性、持久性及分散安定性優異之顏料分散物。

本發明的顏料分散物係可為水系或非水系，較佳為水系的顏料分散物。於本發明的水系顏料分散物中，分散顏料的水性液體係可使用以水當作主成分，依所欲添加有親水性有機溶劑的混合物。就前述親水性有機溶劑而言，例如可舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、環己醇、苯甲醇等的醇類、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇、硫二甘醇等的多元醇類、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、乙二醇二醋酸酯、乙二醇單甲基醚醋酸酯三乙二醇單乙基醚、乙二醇單苯基醚等的二醇衍生物、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、嗎啉、N-乙基嗎啉、乙二胺、二仲乙三胺、三仲乙四胺、聚乙醯亞胺、四甲基丙二胺等的胺、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺

、二甲亞砷、環丁砷、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、2-噁唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、乙腈、丙酮等。

又，於本發明的水系顏料分散物中亦可含有水性樹脂。就水性樹脂而言，可舉出溶解於水的水溶性樹脂，分散於水的水分散性樹脂、膠體分散樹脂、或該等的混合物。就水性樹脂而言，具體地可舉出丙烯酸系、苯乙烯-丙烯酸系、聚酯系、聚醯胺系、聚胺甲酸酯系、氟系等的樹脂。

再者，爲了提高顏料的分散及圖像的品質，亦可使用界面活性劑及分散劑。就界面活性劑而言，可舉出陰離子性、非離子性、陽離子性、兩離子性的界面活性劑，可使用任一的界面活性劑，較佳爲使用陰離子性或非離子性的界面活性劑。就陰離子性界面活性劑而言，例如可舉出脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、烷基二芳基醚二磺酸鹽、烷基磷酸鹽、聚氧化乙烯烷基醚硫酸鹽、聚氧化乙烯烷基芳基醚硫酸鹽、萘磺酸福馬林縮合物、聚氧化乙烯烷基磷酸酯鹽、甘油硼酸酯脂肪酸酯、聚氧化乙烯甘油脂肪酸酯等。

就非離子性界面活性劑而言，例如可舉出聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基芳基醚、聚氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧化乙烯脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、氟系，矽系等。

非水系顏料分散物係將上述通式(1)、通式(2)及式(3)所示的顏料分散在非水系媒液中所成者。非水系媒液中所使用的樹脂，例如可為石油樹脂、酪蛋白、蟲膠、松香改性馬來酸樹脂、松香改性酚樹脂、硝基纖維素、乙酸丁酸纖維素、環化橡膠、氯化橡膠、氧化橡膠、鹽酸橡膠、酚樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、胺基樹脂、環氧樹脂、乙烯基樹脂、氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、矽樹脂、氟樹脂、乾性油、合成乾性油、苯乙烯/馬來酸樹脂、苯乙烯/丙烯酸樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、苯并胍胺樹脂、三聚氫胺樹脂、尿素樹脂氯化聚丙烯、縮丁醛樹脂、偏二氯乙烯樹脂等。就非水系媒液而言，亦可使用光硬化性樹脂。

又，就非水系媒液中所使用的溶劑而言，例如可舉出甲苯或二甲苯、甲氧基苯等的芳香族系溶劑、醋酸乙酯或醋酸丁酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單乙基醚醋酸酯等的醋酸酯系溶劑、丙酸乙氧基乙酯等的丙酸酯系溶劑、甲醇、乙醇等的醇系溶劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲基醚、二乙二醇乙基醚、二乙二醇二甲基醚等的醚系溶劑、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等的酮系溶劑、己烷等的脂肪族烴系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、苯胺、吡啶等的氮化合物系溶劑、 γ -丁內酯等的內酯系溶劑、胺基甲酸甲酯與胺基甲酸乙酯的48:52之混合物般的胺基甲酸酯等。

本發明的顏料分散物係可藉由使用分散裝置將上述偶氮顏料及水系或非水系介質分散而得。就分散裝置而言，可使用簡單的攪拌器或葉輪攪拌方式、線內攪拌方式、研磨方式(例如膠體磨機、球磨機、砂磨機、珠磨機、磨碎機(attritor)、輥磨機、噴射磨機、油漆搖動機、攪拌研磨機等)、超音波方式、高壓乳化分散方式(高壓均化器；具體的市售裝置為 Gaulin 均質器、微流體化床、DeBEE2000 等)。

於本發明中，顏料的體積平均粒徑較佳為 $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ 。再者，顏料粒子之體積平均粒徑係指顏料本身的粒徑，或當分散劑等的添加物附著於顏料時，指附著有添加物的粒徑。本發明中，在顏料的體積平均粒徑之測定裝置中可使用 Nanotracs UPA 粒度分析計(UPA-EX150：日機裝公司製)。其測定係將 3ml 的顏料分散體置入測定盒內，依照指定的測定方法來進行。再者，就測定時的輸入參數而言，黏度係用印墨黏度，分散粒子的密度係用顏料的密度。

尤佳的體積平均粒徑為 20nm 以上、200nm 以下，更佳為 30nm 以上、180nm 以下，其中最佳為 30nm 以上、150nm 以下。當顏料分散物中的粒子之體積平均粒徑低於 20nm 時，有無法確保保存安定性的情況存在，另一方面，當超過 250nm 時，有光學濃度變低的情況存在。

本發明的顏料分散物中所含有的顏料之濃度較佳為 1 ~ 35 質量 % 的範圍，更佳為 2 ~ 25 質量 % 的範圍。濃度若不滿 1 質量 %，則在單獨使用顏料分散物當作印墨時，會得不到充分的圖像濃度。濃度若超過 35 質量 %，則分散安定性會降低。

於本發明中，著色劑的添加量，各自相對於印墨組成物而言，較佳為 1 ~ 5 質量 %，更佳為 1.5 ~ 4 質量 % 的範圍。

本發明的印墨組成物較佳為含有分散劑及滲透劑的至少 1 種。

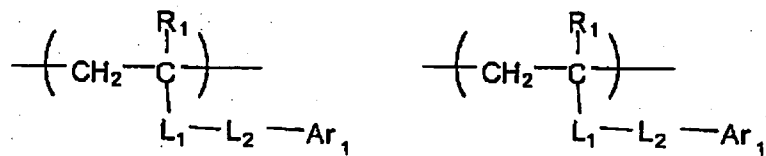
若依照本發明的較佳態樣，相對於黑色印墨組成物而言，碳黑的添加量為 3.0 質量 % 以下，較佳為 2.5 質量 % 以下，更佳為 2.0 質量 % 以下。藉由減少碳黑的添加量，當與其它印墨組成物一起將彩色圖像印刷於記錄介質上時，成為黑色的再現性優異者。

若依照本發明的較佳態樣，此等顏料較佳係當作以分散劑或界面活性劑使分散在水性介質中所得之顏料分散液，而添加於印墨中。就較佳的分散劑而言，可使用調製顏料分散液時所慣用的分散劑，例如可使用高分子分散劑。更佳為乙烯基聚合物。

[乙烯基聚合物]

本發明中所用的乙烯基聚合物係含有下述通式 (AI) 所示的疏水性構造單位 (a) 與親水性構造單位 (c)。

通式 (AI)



(通式 (AI) 中， R_1 表示氫原子、甲基或鹵素原子， L_1 表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、或經取代或未經取代的伸苯基， R_2 表示氫原子或烷基； L_2 表示單鍵或 2 價連結基； Ar_1 表示由芳香族烴環所衍生的 1 價基)。

通式 (AI) 所示的疏水性構造單位 (a)：

通式 (AI) 所示的疏水性構造單位 (a) (以下亦僅稱「疏水性構造單位 (a)」) 的含量，從顏料的分散安定性、吐出安定性、洗淨性的觀點來看，於前述乙烯基聚合物的全部質量中，較佳為 10 質量% 以上且低於 75 質量%，更佳為 20 質量% 以上且低於 70 質量%，特佳為 30 質量% 以上且低於 60 質量%。

就 R_2 所示的烷基而言，較佳為碳數 1~10 的烷基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基等。

此處，就前述取代基而言，可舉出鹵素原子、烷基、烷氧基、羥基等、氰基等，但沒有特別的限定。

當 L_2 為 2 價連結基，較佳為碳數 1~30 的連結基，更佳為碳數 1~25 的連結基，特佳為碳數 1~20 的連結基。

於上述通式 (AI) 之中，較佳為 R_1 係氫原子或甲基、 L_1 係 (主鏈側) $-\text{COO}-$ 、 L_2 係含有由伸烷氧基及伸烷基選出的至少一個之碳數 1~25 的 2 價連結基之構造單位的組合，更

佳為 R_1 係氫原子或甲基、 L_1 係(主鏈側)-COO-、 L_2 係(主鏈側)-(CH₂-CH₂-O)_n-(n 表示平均的重複單位數， $n=1\sim 6$)之構造單位的組合。

就 Ar_1 中的芳香族烴環而言，並沒有特別的限定，可舉出苯環、碳數 8 以上的縮環型芳香族烴環、芳香族烴環所縮環的雜環、或二個以上連結的苯環。

前述碳數 8 以上的縮環型芳香族烴環，就是指至少二個以上的苯環所縮環的芳香族烴環，及/或以至少一種以上的芳香族烴環與於該芳香族烴環縮環之脂環式烴而構成的環之碳數 8 以上的芳香族化合物。就具體例而言，可舉出萘、蒽、菲、菲、芴等。

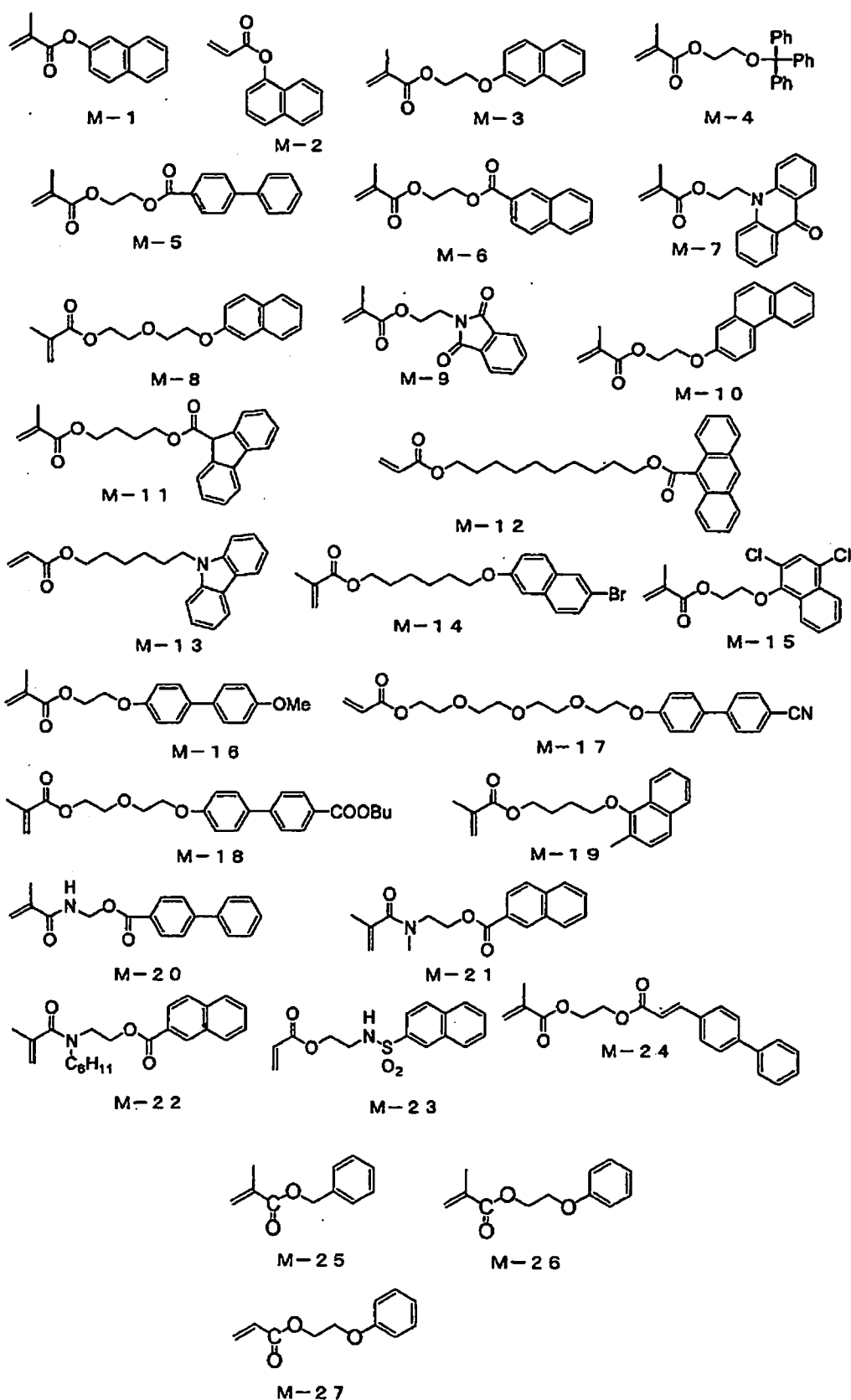
前述芳香族烴環所縮環的雜環，就是指不含有雜原子的芳香族化合物(較佳為苯環)與具有雜原子的環狀化合物至少進行縮環的化合物。此處，具有雜原子的環狀化合物較佳為 5 員環或 6 員環。就雜原子而言，較佳為氮原子、氧原子或硫原子。具有雜原子的環狀化合物亦可具有複數的雜原子，此時，雜原子可互相相同或不同。就芳香族烴環所縮環的雜環之具體例而言，可舉出苯二甲醯亞胺、吡啶酮、呋唑、苯并呋唑、苯并噻唑等。

通式(AI)所示的疏水性構造單位(a)較佳為由來自丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯的構造單位所選出的至少一個。若為由來自丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯的構造單位所選出的至少一個，則可由主鏈經由酯鍵來鍵結芳香族烴環，可期

待與顏料的吸附性等之相互作用的芳香族烴環可取得來自主鏈的具有自由度之立體構造。

又，通式(AI)所示的疏水性構造單位(a)較佳為含有苯環、碳數8以上的縮環型芳香族烴環、芳香族烴環所縮環的雜環、或由二個以上連結的苯環所衍生的1價基。此係因為藉由採用前述芳香族烴環，可發揮與顏料的吸附性等之相互作用。

以下舉出可形成通式(AI)所示的疏水性構造單位(a)之單體的具體例，惟本發明不受以下的具體例所限制。



本發明中，於通式(AI)所示的疏水性構造單位(a)之中，從分散安定性的觀點來看，較佳為來自由丙烯酸苄酯、

甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯及甲基丙烯酸苯氧基乙酯中任一者所選出的至少一個之構造單位，更佳為含有由甲基丙烯酸苯氧基乙酯及甲基丙烯酸苄酯所選出的至少一個。

於本發明中，更佳為前述疏水性構造單位(a)含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，以總量計 20 質量%以上的來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的構造單位。

更佳為前述疏水性構造單位(a)含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，以總量計 20 質量%以上的由來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的構造單位及來自(甲基)丙烯酸苄酯的構造單位所選出的至少一個，前述親水性構造單位(c)含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，30 質量%以下的由來自丙烯酸及甲基丙烯酸的構造單位所選出的至少一個。

其中，更佳為前述疏水性構造單位(a)含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，以總量計 20 質量%以上的來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的構造單位，前述親水性構造單位(c)含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，15 質量%以下的由來自丙烯酸及甲基丙烯酸的構造單位所選出的至少一個。

來自丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯之疏水性構造單位(b)

:

乙烯基聚合物亦可含有來自丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯之疏水性構造單位(b)。

烷酯的碳數較佳為碳數 1~18，更佳為碳數 1~8，進一步更佳為碳數 1~4，特佳為碳數 1~2。

疏水性構造單位(b)的含量在乙烯基聚合物中較佳為 5 質量%以上、75 質量%以下，更佳為 20 質量%以上、60 質量%以下。

作為疏水性構造單位(b)的具體例，可舉出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(異)丙酯、(甲基)丙烯酸(異或第三)丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯等的(甲基)丙烯酸酯類。

其中，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯。

親水性構造單位(c)：

茲說明本發明中的乙烯基聚合物中所含有的親水性構造單位(c)。

就親水性構造單位(c)之例而言，可舉出具有羧酸的丙烯酸、甲基丙烯酸。又，可舉出含有非離子性的親水性基之親水性構造單位。

就前述親水性構造單位(c)之例而言，可舉出具有親水性的官能基之(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯酸醯胺類、乙烯基酯類。

就親水性的官能基而言，可舉出羥基、胺基、(氮原子為無取代的)醯胺基，及如後述的聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等之環氧烷聚合物。

於此等之中，特佳為(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、(甲基)丙烯酸鹽胺、丙烯酸胺基乙酯、丙烯酸胺基丙酯、含環氧烷聚合物的(甲基)丙烯酸酯。

就前述親水性構造單位(c)之例而言，可舉出具有環氧烷聚合物構造的親水性構造單位。

就前述環氧烷聚合物的伸烷基而言，從親水性的觀點來看，較佳為碳數 1~6，更佳為碳數 2~6，特佳為碳數 2~4。

又，前述環氧烷聚合物的聚合度較佳為 1~120，更佳為 1~60，特佳為 1~30。

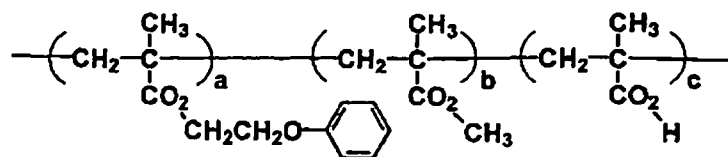
就前述親水性構造單位(c)之例而言，可舉出含有羥基的親水性構造單位。羥基數係沒有特別的限定，從乙烯基聚合物的親水性、聚合時與溶劑或其它單體的相溶性之觀點來看，較佳為 1~4，更佳為 1~3，特佳為 1~2。

就親水性構造單位(c)的較佳例而言，可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸。

前述親水性構造單位(c)的含量，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，較佳為 4 質量%以上、50 質量%以下，更佳為 6 質量%以上、25 質量%以下，特佳為 8 質量%以上、15 質量%以下。

從本發明的效果之點來看，本發明中的乙烯基聚合物特佳為下述通式(AII)所示的聚合物。

通式(AII)：



(通式(AII)中，a表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言10質量%以上且低於75質量%；b表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言5質量%以上且低於50質量%；c表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言4質量%以上且低於50質量%； $a+b+c=100$)。

於此通式(AII)的形態時，較佳為a表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言20質量%以上且低於60質量%，b表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言5質量%以上且低於60質量%，c表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言4質量%以上且低於50質量%之情況，進一步特佳為a表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言40質量%以上且低於60質量%，b表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言20質量%以上且低於60質量%，c表示相對於乙烯基聚合物全部質量而言8質量%以上且低於15質量%之情況。再者， $a+b+c=100$ 。

又，若藉由此通式(AII)的形態之乙烯基聚合物與前述式(1a)~(3a)中任一者的偶氮顏料之組合，本發明的效果係進一步提高而較佳。

< 構造單位(d) >

本發明中的乙烯基聚合物係如前述，亦可含有具有與前述疏水性構造單位(a)、前述疏水性構造單位(b)及前述親

水性構造單位(c)不同構造的構造單位(d)(以下僅稱「構造單位(d)」)。

前述構造單位(d)的含量，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，較佳為15質量%以上、80質量%以下，更佳為25質量%以上、70質量%以下，特佳為40質量%以上、60質量%以下。

前述構造單位(d)為疏水性構造單位時的單體，只要具有能形成聚合物的官能基與疏水性官能基，則沒有特別的限制，亦可使用眾所周知的任何單體類。

就能形成前述疏水性構造單位的單體而言，從取得性、操作性、泛用性的觀點來看，較佳為乙烯基單體類、((甲基)丙烯醯胺類、苯乙烯類、乙烯基酯類等)。

就(甲基)丙烯醯胺類而言，可舉出N-環己基(甲基)丙烯醯胺、N-(2-甲氧基乙基)(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烯丙基(甲基)丙烯醯胺、N-烯丙基(甲基)丙烯醯胺等的(甲基)丙烯醯胺類。

就苯乙烯類而言，可舉出苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、正丁基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、及 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘等等，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

就乙烯基酯類而言，可舉出醋酸乙烯酯、氯醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯基甲氧基醋酸酯、及苯甲酸乙烯酯等的乙烯基酯類，其中較佳為醋酸乙烯酯。

此等可各自單獨或混合 2 種以上而使用。

乙烯基聚合物亦可能僅由疏水性構造單位(a)、親水性構造單位(c)所構成。

就噴墨記錄用水性印墨而言，更佳為前述乙烯基聚合物的前述疏水性構造單位(a)係含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，以總量計，20 質量%以上的由來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的構造單位及來自(甲基)丙烯酸苄酯的構造單位所選出的至少一個，前述親水性構造單位(c)係含有相對於乙烯基聚合物全部質量而言，30 質量%以下的由來自丙烯酸及甲基丙烯酸的構造單位所選出的至少一個。

本發明的乙烯基聚合物之酸價，從顏料分散性、保存安定性之觀點來看，較佳為 30mgKOH/g 以上、300mgKOH/g 以下，更佳為 40mgKOH/g 以上且低於 150mgKOH/g，特佳為 50mgKOH/g 以上、100mgKOH/g。

再者，此處所言的酸價係以完全中和 1 克乙烯基聚合物所需要的 KOH 之質量(mg)所定義，可藉由 JIS 規格(JISK0070，1992)記載的方法來測定。

本發明中的乙烯基聚合物係可為各構造單位被不規則地導入之無規共聚物，也可為規則地被導入之嵌段共聚物，嵌段共聚物時的各構造單位係可為以任何導入順序所合

成者，同一構成成分也可使用 2 次以上，從泛用性、製造性之點來看，較佳為無規共聚物。

再者，本發明所用的乙烯基聚合物之分子量範圍，以質量平均分子量(Mw)表示，較佳為 3 萬～15 萬，更佳為 3 萬～10 萬，進一步更佳為 3 萬～8 萬。

藉由使前述分子量成為上述範圍，從分散劑的立體排斥效果有變良好的傾向，而且由於立體效果而使得對顏料的吸附有變為不費時的傾向之觀點來看係較佳。

又，本發明所用的乙烯基聚合物之分子量分布(以質量平均分子量值/數量平均分子量值表示)較佳為 1～6，更佳為 1～4。

藉由使前述分子量分布成為上述範圍，從印墨的分散安定性、吐出安定性的觀點來看係較佳。此處，數量平均分子量及質量平均分子量係藉由使用 TSKgeJ GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(皆東曹(股)製的商品名)之管柱的 GPC 分析裝置，溶劑為 THF，以差示折射計來檢測出，使用聚苯乙烯當作標準物質所換算而表示的分子量。

本發明中所用的乙烯基聚合物係可藉由各種聚合方法，例如溶液聚合、沈澱聚合、懸浮聚合、沈降聚合、塊狀聚合、乳化聚合來合成。聚合反應係可藉由分批式、半連續式、連續式等眾所周知的操作來進行。

聚合的開始方法有使用自由基引發劑的方法、照射光或輻射線的方法等。此等聚合方法、聚合的開始方法，例如在鶴田禎二「高分子合成方法」修定版(日刊工業新聞社刊，1971)或大津隆行、木下雅悅合著「高分子合成的實驗法」化學同人、昭和47年刊、124~154頁中有記載。

於上述聚合方法中，特佳為使用自由基引發劑的溶液聚合法。溶液聚合法所用的溶劑，例如係可為如醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、四氫呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、苯、甲苯、乙腈、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇的各種有機溶劑之單獨或2種以上的混合物，也可為與水的混合溶劑。

聚合溫度必須與所生成的聚合物之分子量、引發劑的種類等有關連而設定，通常為 0°C ~ 100°C 左右，較佳為在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的範圍進行聚合。

反應壓力係可適宜選定，通常為 $1\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ ，特佳為 $1\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右。反應時間係 $5\sim 30$ 小時左右。所得之樹脂亦可進行再沈澱等的精製。

本發明中的前述乙烯基聚合物之添加量比率，從分散安定性的觀點來看，相對於顏料而言，以質量為基準，較佳為10%以上、100%以下的範圍，更佳為30%以上、60%以下。

就分散劑的較佳而言，可舉出陽離子性分散劑、陰離子性分散劑、非離子性分散劑等。

就界面活性劑的較佳例而言，可舉出陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑等。

可單獨或混合二種以上的此等分散劑及界面活性劑而使用。

若依照本發明的較佳態樣，較佳為利用苯乙烯-(甲基)丙烯酸系水溶性樹脂當作分散劑。

本發明中的印墨組成物之組成係可考慮其記錄方法等而適宜決定，基本上較佳為含有上述著色劑、水及水溶性有機溶劑所成。

就水溶性有機溶劑之例而言，可舉出高沸點有機溶劑。

高沸點有機溶劑係藉由防止印墨組成物的乾燥而防止頭的堵塞。

就高沸點有機溶劑的較佳例而言，可舉出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙二醇、丁二醇、1,2,6-己三醇、硫甘醇、己二醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷等的多元醇類；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、三乙二醇單丁基醚等的多元醇之烷基醚類、尿素、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、三乙醇胺等。

高沸點有機溶劑的添加量係沒有特別的限定，較佳為0.1～30質量%左右，更佳為0.5～20質量%左右。

又，印墨組成物亦可含有低沸點有機溶劑當作水溶性有機溶劑。

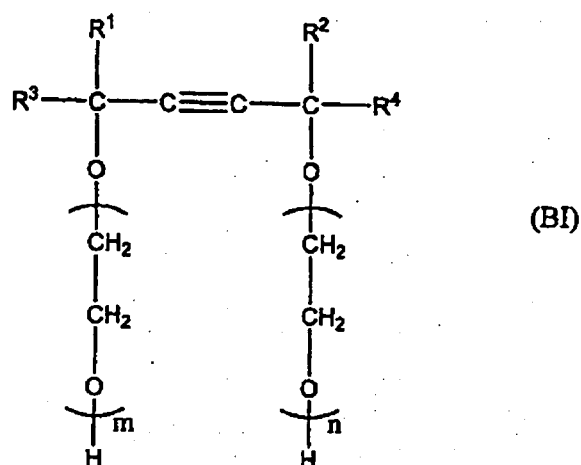
就低沸點有機溶劑的較佳例而言，可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正戊醇等。特佳為一元醇。

低沸點有機溶劑係具有縮短印墨的乾燥時間之效果。

若依照本發明的較佳態樣，印墨組成物亦可含有滲透劑。就滲透劑而言，可舉出陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等的各種界面活性劑、甲醇、乙醇、異丙醇等的醇類、乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單丁基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚等的多元醇對低級烷基醚、炔屬醇等。滲透劑較佳為多元醇的低級烷基醚及乙炔二醇類的至少 1 個，特佳為二乙二醇單丁基醚或三乙二醇單丁基醚。

上述滲透劑的添加量係可適宜決定，較佳為 1~20 質量%，更佳為 1~10 質量%。

再者，就作為滲透劑之例而言，可舉出下述式(BI)所示的乙炔二醇類。



[上述通式 (BI) 中， $0 \leq m+n \leq 50$ ， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地係烷基 (較佳為碳數 1~6 的烷基)]。

就上述式所示的乙炔二醇類而言，亦可利用市售者，作為其具體例，有 Olfine Y、Surfynol 82、Surfynol 440、Surfynol 465、Surfynol 485 (皆 Air Products and Chemicals, Inc. 製造) 等。尤其，較佳為 Surfynol 465 的利用。此等可為單獨或以 2 種類以上添加。此等滲透劑的添加量較佳為 0.1~5 質量% 左右，更佳為 0.5~2 質量% 左右的範圍。

[印墨組成物]

印墨組成物係可藉由將本發明的著色劑化合物溶解及/或分散於親油性介質或水性介質中而製作。較佳為使用水性介質的情況。按照需要，在不損害本發明的效果之範圍內，可使含有其它添加劑。就其它添加劑而言，例如可舉出乾燥防止劑 (濕潤劑)、褪色防止劑、乳化安定劑、滲透促進劑、紫外線吸收劑、防腐劑、防黴劑、pH 調整劑、表面張力調整劑、消泡劑、黏度調整劑、分散劑、分散安定劑、防銹劑、螯合劑等眾所周知的添加劑 (可採用特開

2002-371214 號公報中記載者)。於水溶性印墨時，此等各種添加劑係直接加到印墨液中。以分散物的形式使用油溶性著色劑時，一般係在著色劑分散物的調製後加到分散物中，但亦可在調製時加到油相或水相中。

就水性介質而言，可使用以水為主成分，依所欲添加有水混合性有機溶劑的混合物。於前述水混合性有機溶劑之例中，包含醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、環己醇、苯甲醇)、多元醇類(例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇、硫二甘醇)、二醇衍生物(例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、乙二醇二醋酸酯、乙二醇單甲基醚醋酸酯、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、乙二醇單苯基醚)、胺(例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、嗎啉、N-乙基嗎啉、乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、聚乙醯亞胺、四甲基丙二胺)及其它極性溶劑(例如甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、環丁砜、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、2-噁唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、乙腈、丙酮)。此等水混合性有機溶劑亦可併用二種類以上。

[黃色印墨組成物]

本發明中所用的黃色印墨組成物含有前述通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物。

於本發明的印墨組中，除了作為前述黃色印墨組成物之著色劑所使用的偶氮顏料，還可併用任意的黃色著色劑。例如，可舉出 C.I.顏料黃 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、138、139、150、151、154、155、180、185、213；C.I.直接黃 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、120、130、132、142、144、161、163；C.I.酸黃 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227；C.I.反應性黃 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42；C.I.鹼黃 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40 等。

再者，有具有如苯酚類、萘酚類、苯胺類、吡啶酮或吡啶酮等的雜環類、開鏈型活性亞甲基化合物類等當作偶合成分的芳基或雜芳基偶氮色素，例如具有開鏈型活性亞甲基化合物類等當作偶合成分的偶氮甲鹼色素，例如像亞苄基色素或單甲基甲鹼氧雜菁色素等的甲鹼色素，例如

萘酚色素、蒽醌色素等的酚系色素等，作為此以外的色素種，可舉出喹啉酮色素、硝基·亞硝基色素、吡啶色素、吡啉酮色素等。前述黃色著色劑可為在發色團的一部分解離才呈現黃色的各色，此時的相對陽離子可為如鹼金屬或銨的無機陽離子，也可為如吡啶鎘、4級銨鹽的有機陽離子，再者亦可為在部分構造具有該等的聚合物陽離子。

於本發明的噴墨記錄用印墨中，黃色組成物中的黃色著色劑之濃度係可以所用的著色劑之色值為基礎來適宜決定。一般地，在100質量份的噴墨記錄用印墨中，前述通式(1)所示的偶氮顏料較佳為0.2~10質量份，更佳為3~6質量份。藉由使著色劑(顏料)濃度成為0.2質量%以上，作為印墨可確保充分的顯色性，再者藉由使著色劑(顏料)濃度成為10質量%以下，作為噴墨記錄方法中所用的印墨組成物，確保由噴嘴的吐出性或防止噴嘴的堵塞等係變容易。

又，全部黃色組成物中的前述通式(1)所示的偶氮顏料之質量比係沒有特別的限定，較佳為70%以上，特佳為90%以上，其中尤其最佳為100%。

就黃色印墨組成物的著色劑所用之黃色素而言，可舉出國際公開第05/075573號小冊及特開2007-63520號公報中記載的化合物。

[洋紅印墨組成物]

就本發明中所用的洋紅印墨組成物而言，於著色劑中，包含由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 所選出的至少 1 種。

於本發明的印墨組中，可含有濃洋紅印墨組成物及淡洋紅印墨組成物當作洋紅印墨組成物。於印墨組中含有濃洋紅印墨組成物及淡洋紅印墨組成物的兩者時，較佳為兩者的至少 1 個含有 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202 或 C.I.顏料紅 209 當作著色劑，更佳為淡洋紅印墨組成物含有 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122 或 C.I.顏料紅 202 當作著色劑，濃洋紅印墨組成物含有 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122 或 C.I.顏料紅 202 當作著色劑。最佳為淡洋紅印墨組成物及濃洋紅印墨組成物的兩者含有 C.I.顏料紅 202 當作著色劑。

於本發明的噴墨記錄用印墨中，洋紅印墨組成物中的洋紅著色劑之濃度係可以所用的著色劑之色值為基礎來適宜決定。一般地，在 100 質量份的噴墨記錄用印墨中，C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202 或 C.I.顏料紅 209 的合計較佳為 0.2～10 質量份，更佳為 3～6 質量份。藉由使著色劑(顏料)濃度成為 0.2 質量%以上，作為印墨可確保充分的顯色性，再者藉由使著色劑(顏料)濃度成為 10 質量%以下，作為噴墨記錄方法中所用的印墨組成物，確保由噴嘴的吐出性或防止噴嘴的堵塞等係變容易。

作為著色劑，於 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202 或 C.I.顏料紅 209 中，併用其它洋紅著色劑而調製洋紅印墨組成物時，C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202 或 C.I.顏料紅 209 的合計質量與所併用的洋紅著色劑之質量比係沒有特別的限定，較佳為 50:50～100:0，更佳為 70:30～100:0，特佳為 80:20～100:0。

再者，就洋紅印墨組成物的著色劑而言，於 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202 或 C.I.顏料紅 209 中更可併用其它洋紅著色劑。

可舉出 C.I.直接紅 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247；C.I.直接紫 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101；

C.I.酸紅 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397；

C.I.酸紫 5、34、43、47、48、90、103、126；

C.I.反應性紅 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55；

C.I.反應性紫 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34；C.I.鹼紅色 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46；

C.I.鹼紫 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48等。

再者，可舉出具有如苯酚類、萘酚類、苯胺類、吡咻的雜環類、開鏈型活性亞甲基化合物類等當作偶合成分(以下稱為偶合劑成分)的芳基或雜芳基偶氮色素，具有開鏈型活性亞甲基化合物類等當作偶合劑成分的偶氮甲鹼色素、蔥吡啶酮色素等。

前述洋紅印墨組成物較佳為至少含有 γ 型 C.I.顏料紫 19 與 C.I.顏料紅 202 的固溶體。藉由成為如此的合適構成，可更提高上述效果。

此處，「 γ 型 C.I.顏料紫 19 與 C.I.顏料紅 202 的固溶體」係意味 γ 型 PV19 與 PR202 成為以固體互相溶解的狀態之結晶。

上述固溶體的 γ 型 PV19 與 PR202 之量比係可在本發明的範圍內適宜調整，較佳為 γ 型 PV19 的重量比 PV202 的重量還大。

圖 1 中顯示前述固溶體的合適例之粉末 X 射線繞射分析結果。本分析中，使用 PaNalytical X' PertPro，在深度 0.5mm 的玻璃盒中裝入試料而進行測定。

前述洋紅印墨組成物係除了上述固溶體，還可更含有 PV19、PV32 等的其它洋紅系顏料。作為其它洋紅系顏料，例如可舉出 C.I.顏料紅 (PR)5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、168、184、202、209；C.I.顏料紫 19(PV19)等。

本實施形態的印墨組之較佳形態係具備至少含有上述固溶體的洋紅印墨組成物，只要含有該固溶體，則亦可更含有 PV19、PV32 等的其它洋紅系顏料或其它顏料。又，該固溶體的 γ 型 PV19 與 PR202 之量比係可在本發明的範圍內適宜調整。

[青色印墨組成物]

本發明中所用的青色印墨組成物係含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4 或 C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑。

於本發明的印墨組中，可在印墨組中含有濃青色印墨組成物及淡青色印墨組成物當作青色印墨組成物。於印墨組中含有濃青色印墨組成物及淡青色印墨組成物的兩者時，較佳為兩者的至少 1 個含有 C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 當作著色劑，更佳為淡青色印墨組成物含有 C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 當作著色劑，濃青色印墨組成物含有 C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 當作著色劑。最佳為淡青色印墨組成物及濃青色印墨組成物的兩者含有 C.I.顏料藍 15:3 當作著色劑。

於本發明的噴墨記錄用印墨中，青色印墨組成物中的青色著色劑之濃度係可以所用的著色劑之色值為基礎來適宜決定。一般地，在 100 質量份的噴墨記錄用印墨中，較佳為含 0.2～10 質量份，更佳為 3～6 質量份，前述 C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 較佳為含有 0.2～10 質量份，更佳為 3～6 質量份。

又，就本發明的噴墨記錄用印墨中所用的青色印墨組成物之著色劑而言，於 C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 中，亦可併用其它青色著色劑。併用 2 種類以上的著色劑時，全部著色劑的含量合計較佳為前述範圍。藉由使著色劑(顏料)濃度成為 0.2 質量%以上，作為印墨可確保充分的顯色性，再者藉由使著色劑(顏料)濃度成為 10 質量%以下，作為噴墨記錄方法中所用的印墨組成物，確保由噴嘴的吐出性或防止噴嘴的堵塞等係變容易。又，青色組成物中的 C.I.顏料藍 15:3 與 C.I.顏料藍 15:4 之質量比係沒有特別的限定，較佳為 4:1～1:8，特佳為 2:1～1:4。

C.I.顏料藍 15:3 或 C.I.顏料藍 15:4 中可併用的青色著色劑係可使用任意者。

就青色著色劑的較佳具體例而言，例如可舉出 C.I.直接藍 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229

、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280
 、288、289、291；C.I.酸藍 9、25、40、41、62、72、76
 、78、80、82、92、106、112、113、120、127、128、129
 、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232
 、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288
 、290、326；C.I.反應性藍 2、3、5、8、10、13、14、15
 、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38；C.I.鹼藍 1
 、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、
 62、65、66、69、或此等的水解物等。

再者，可舉出具有如苯酚類、萘酚類、苯胺類等當作
 偶合劑成分的芳基或雜芳基偶氮色素，例如具有如苯酚類
 、萘酚類、吡咯并三唑的雜環類等當作偶合劑成分的偶氮
 甲鹼色素，如花青色素、氧雜菁色素、部花青色素等的聚
 甲鹼色素，如二苯基甲烷色素、三苯基甲烷色素、二苯并
 呋喃色素等的碳鎘色素，酞花青色素、蔥醌色素、靛藍、
 硫靛藍色素等。

本發明的噴墨記錄用印墨係不僅可用於單色的圖像形
 成，而且也可使用於全彩的圖像形成。爲了形成全彩圖像
 ，可用洋紅印墨組成物、青色印墨組成物、黃色印墨組成
 物，而且爲了調整色調，亦更可使用黑色印墨組成物。

[黑色印墨組成物]

本發明的印墨組較佳爲含有黑色印墨組成物，該黑色
 印墨組成物含有碳黑當作著色劑。黑色印墨組成物的著色

劑較佳為由 C.I.顏料黑與視需要的 C.I.顏料藍 15:1、15:2、15:3、15:4、16；C.I.甕藍 4、60 所成之群選出的 1 種或 2 種以上所構成。藉由使用如此的混合顏料於黑色印墨組成物的著色劑，具有可控制低 Duty 部的色相之紅色的效果。黑色印墨組成物中的著色劑之添加量較佳為 0.2～10 質量份，更佳為 1～3 質量份。藉由使著色劑(顏料)濃度成為 0.2 質量%以上，作為印墨可確保充分的顯色性，再者藉由使著色劑(顏料)濃度成為 10 質量%以下，作為噴墨記錄方法中所用的印墨組成物，確保由噴嘴的吐出性或防止噴嘴的堵塞等係變容易。

本發明的印墨組可依所欲含有黑色印墨組成物而構成，藉由在本發明的印墨組中含有黑色印墨組成物，可在記錄介質上形成具有良好對比的圖像。於本發明的印墨組中，用於黑色印墨組成物的著色劑係不限定於特定構造的著色劑，但較佳為其它色的印墨組成物之耐光性或耐臭氧性與黑色印墨組成物之耐光性或耐臭氧性之間的差異小。就可適用的黑色染料而言，除了雙偶氮、三偶氮、四偶氮染料，還可舉出碳黑的分散體。

< 噴墨記錄方法 >

本發明的記錄方法係使本發明的印墨組之印墨組成物附著於記錄介質而進行印刷。記錄方法較佳為將印墨組成物的液滴吐出，使該液滴附著於記錄介質而進行印刷之噴墨記錄方法。就本發明的較佳噴墨記錄方法而言，將能量

供應給噴墨記錄用印墨，在眾所周知的受像材料，即在普通紙、樹脂塗覆紙，例如特開平 8-169172 號公報、同 8-27693 號公報、同 2-276670 號公報、同 7-276789 號公報、同 9-323475 號公報、特開昭 62-238783 號公報、特開平 10-153989 號公報、同 10-217473 號公報、同 10-235995 號公報、同 10-337947 號公報、同 10-217597 號公報、同 10-337947 號公報等中記載的噴墨專用紙、薄膜、電子相片共用紙、布帛、玻璃、金屬、陶瓷器等上形成圖像。再者，作為本發明中較佳的噴墨記錄方法，可採用特開 2003-306623 號公報的段落編號 0093～0105 之記載。

於形成圖像之際，以給予光澤性或耐水性或改善耐候性為目的，亦可併用聚合物乳膠化合物。關於將乳膠化合物賦予受像材料的時期，可在賦予著色劑之前，也可在之後，而且亦可同時，因此添加的場所可在受像紙中或在印墨中，或可作為聚合物乳膠單獨的液狀物而使用。具體而言，可較佳地使用特開 2002-166638(特願 2000-363090)、特開 2002-121440(特願 2000-315231)、特開 2002-154201(特願 2000-354380)、特開 2002-144696(特願 2000-343944)、特開 2002-080759(特願 2000-268952)中記載的方法。

就本發明中較佳的圖像形成方式之一例而言，第一步驟：將使印刷性提高的液體組成物賦予記錄媒體之步驟。第二步驟：對賦予有前述液體組成物的記錄媒體，賦予印墨組成物之步驟。其它步驟：就其它步驟而言，並沒有特

別的限制，可按照目的來適宜選擇，例如可舉出乾燥去除步驟、加熱固定步驟等。就前述乾燥去除步驟而言，除了將已賦予記錄媒體的印墨組成物中之印墨溶劑乾燥去除以外，並沒有特別的限制，可按照目的來適宜選擇。就前述加熱固定步驟而言，除了將前述噴墨記錄方法所用的印墨中所含有乳膠粒子熔融固定以外，並沒有特別的限制，可按照目的來適宜選擇。

就本發明中的較佳圖像形成方式之另外一例而言，第一步驟：將使印刷性提高的液體組成物賦予中間轉印體之步驟。第二步驟：對賦有前述液體組成物的中間轉印體，賦予印墨組成物之步驟。第三步驟：將前述中間轉印體上所形成的印墨圖像轉印到記錄媒體之步驟。其它步驟：就其它步驟而言，並沒有特別的限制，可按照目的來適宜選擇，例如可舉出乾燥去除步驟、加熱固定步驟等。

[噴墨記錄裝置及噴墨記錄用匣]

噴墨記錄裝置係使用噴墨記錄用印墨，具備將印墨(按照需要地處理液)吐出到記錄介質表面的的記錄頭，經由記錄頭將前述印墨吐出到記錄介質表面，而形成圖像之裝置。再者，噴墨記錄裝置係可將印墨供應給記錄頭，而且亦可具有對於噴墨記錄裝置本體可脫附的噴墨記錄用印墨槽(以下亦稱為「印墨槽」)。此時，在該噴墨記錄用印墨槽中收納印墨。

就噴墨記錄裝置而言，可利用通常的噴墨記錄裝置，其具備可以使用噴墨記錄用印墨之印字方式，此外按照需要，搭載用於控制印墨的乾燥之加熱器等，或搭載中間體轉印機構，於將印墨及處理液吐出(印字)在中間體後，亦可具備轉印到紙等的記錄介質之機構。

又，噴墨記錄用印墨槽，只要是對於具備記錄頭的噴墨記錄裝置而言可脫附，在安裝於噴墨記錄裝置的狀態下，具備可將印墨供應給記錄頭的構成者，則可以利用習知的印墨槽。

噴墨記錄方法(裝置)，從滲開及色間滲透的改善效果之觀點來看，較佳為採用熱噴墨記錄方式或壓電噴墨記錄方式。於熱噴墨記錄方式時，在吐出時加熱印墨而成為低黏度，但由於在記錄介質上印墨的溫度降低，而黏度急劇地變大。因此，在滲開及色間滲透係有改善效果。另一方面，於壓電噴墨方式時，可吐出高黏度的液體，由於高黏度的液體可抑制在記錄介質上的紙表面方向之擴展，故在滲開及色間滲透係有改善效果。噴墨記錄用匣含有噴墨記錄用印墨。於噴墨記錄方法(裝置)中，印墨對記錄頭的補給(供給)係可由裝滿印墨液體的印墨槽(視需要含有處理液槽)來進行。此印墨槽係可為在裝置本體上能脫附的匣方式，藉由交換此匣方式的印墨槽，印墨的補給係簡易地進行。

[記 錄 物]

記錄物係使用噴墨記錄用印墨而得。

本發明的記錄物係使用前述本發明的印墨組來形成圖像而成的記錄物。尤其，使用由含有前述式(2)或(3)的偶氮顏料之黃色印墨組成物所成之印墨組來形成圖像而成的記錄物，從可實現色再現性優異的圖像，圖像堅牢性(尤其光堅牢性)優異之點來看係較宜。

實施例

以下，以實施例為基礎來更詳細說明本發明，惟本發明完全不受此等實施例所限定。再者，實施例中的「份」表示質量份。

黃色印墨組成物中所用的偶氮顏料之 X 射線繞射測定，係根據日本工業規格 JISK0131(X 射線繞射分析通則)，藉由粉末 X 射線繞射測定裝置 RINT2500(株式會社 Rigaku 製)，使用 CuK α 線，在以下的條件下進行。

使用的測定器：Rigaku 公司製 自動 X 射線繞射裝置
RINT2500

X 射線管球：Cu

管電壓：55KV

管電流：280mA

掃描方法：2 θ / θ 掃描

掃描速度：6deg./min

取樣間隔：0.100deg.

開始角度 (2θ) : 5 deg.

停止角度 (2θ) : 55 deg.

發散縫 : 2 deg.

散射縫 : 2 deg.

接收縫 : 0.6 mm

使用縱型測角器

通式 (1) 所示的偶氮顏料係可根據下述顏料的合成例 1

中所說明的顏料 1 之合成方法進行合成。

[合成例 1]

(偶氮顏料之合成) 下述顯示偶氮顏料 (顏料 1) 的合成方案。

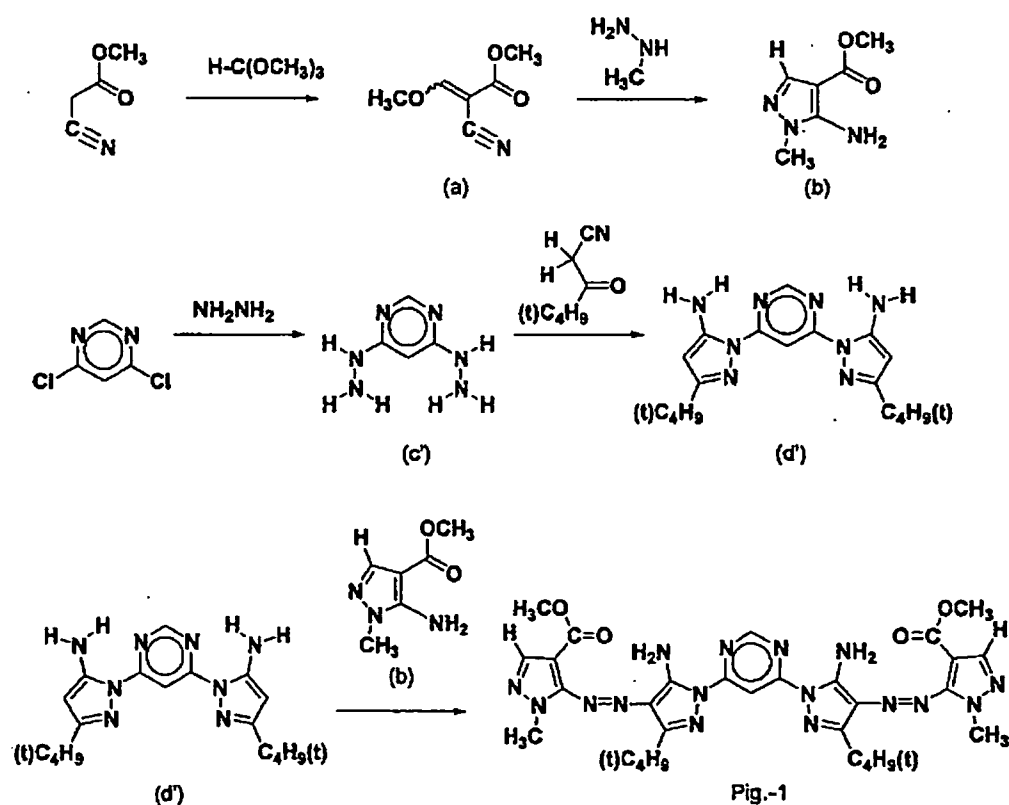


Fig.-1

(1)中間體(a)之合成

於 29.7g(0.3 莫耳)氰基醋酸甲酯中，加入 42.4g(0.4 莫耳)原甲酸三甲酯、20.4g(0.2 莫耳)醋酸酐、0.5g 對甲苯磺酸，加熱到 110℃(外溫)，一邊餾去由反應系所生成的低沸點成分，一邊攪拌 20 小時。將此反應液減壓濃縮後，進行矽凝膠管柱精製，而得到 14.1g 前述中間體(a)(黃色粉末、產率 30%)。所得之中間體(a)的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR(300MHz、CDCl₃) 7.96(s, 1H), 4.15(s, 3H), 3.81(s, 3H)

(2)中間體(b)之合成

於 7.4mL(141 毫莫耳)的甲胛中加入 150mL 的異丙醇，冷卻到 15℃(內溫)，於此混合液中徐徐添加 7.0g(49.6 毫莫耳)的中間體(a)後，加熱到 50℃，攪拌 1 小時 40 分鐘。將此反應液減壓濃縮後，進行矽凝膠管柱精製，而得到 10.5g 前述中間體(b)(白色粉末、產率 50%)。所得之中間體(b)的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR(300MHz、CDCl₃) 7.60(s, 1H), 4.95(brs, 2H), 3.80(s, 3H), 3.60(s, 3H)

(3)中間體(c')之合成

於 387mL(7.98 莫耳)的胛 1 水合物中加入 298mL 的甲醇，冷卻至 10℃(內溫)，於此混合液中徐徐添加(內溫 20℃以下)149g(1.00 莫耳)4,6-二氯嘧啶後，移除冰浴，升溫到室溫為止，於同溫度下攪拌 30 分鐘。然後更加熱而升溫至內溫 60℃為止，於同溫度下攪拌 5 小時。反應結束後，

添加 750mL 的水後，以冰冷卻直到冷卻至內溫成爲 8℃ 爲止，過濾取得所析出的結晶，以水澆洗，以異丙醇澆洗。於室溫進行 36 小時乾燥，而得到 119g 前述中間體 (c') (白色粉末、產率 84.5%)。所得之中間體 (c') 的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR (300MHz、d-DMSO) 7.80(s, 1H), 7.52(s, 2H), 5.98(s, 1H), 4.13(s, 4H)

(4) 中間體 (d') 之合成

於 50g (357 毫莫耳) 的中間體 (c') 中加入 128mL 的水，於室溫攪拌。於此懸浮液中加入 98.2g (785 毫莫耳) 的三甲基乙醯基乙腈，於同溫度下滴下 12M 鹽酸水直到成爲 pH3 後，加熱到內溫成爲 50℃ 爲止，於同溫度下攪拌 6 小時。反應結束後，添加 8N 的氫氧化鉀水溶液進行中和而成爲 pH6.4。以冰冷卻直到冷卻至內溫成爲 10℃ 爲止，過濾取得所析出的結晶，以水澆洗。於減壓下在 60℃ 乾燥所得之結晶，於所得之粗精製物中加入 30mL 的甲苯，加熱到 60℃ 而使溶解。將所得之溶液在室溫靜置 12 小時，過濾取得所析出的結晶，以經冷卻的甲苯澆洗，於減壓下在 60℃ 進行乾燥，而得到 87.7g 前述中間體 (d') (白色粉末、產率 69.3%)。所得之中間體 (d') 的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR (300MHz、d-DMSO) 8.74(s, 1H), 7.99(s, 1H), 6.87(s, 4H), 5.35(s, 2H), 1.24(s, 18H)

(5)顏料(Pig.-1)之合成

在室溫使 9.2g 中間體(b)溶解於 55mL 的醋酸與 37mL 的丙酸之混合液中。以冰冷卻直到將內溫冷卻至 -3°C 為止，於內溫為 $-3^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ ，費 10 分鐘滴下亞硝鹽硫酸的 40 質量%硫酸溶液。於內溫 4°C 攪拌 1 小時後，添加 0.2g 尿素，然後將內溫冷卻至 -3°C ，再攪拌 10 分鐘，而得到重氮鹽溶液。另外，使 10g 中間體(d')完全溶解於 150mL 的丙酮中後，將內溫冷卻至 17°C ，於內溫 $-3^{\circ}\text{C} \sim 3^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，費 25 分鐘添加上述重氮鹽溶液。添加完成後，於 3°C 攪拌 30 分鐘後，移除冰浴，費 30 分鐘升溫到室溫為止。於室溫攪拌 30 分鐘後，過濾分離所得之結晶，以 150mL 的丙酮澆洗，再以 100mL 的水澆洗。不將所得之結晶乾燥而使懸浮在 400mL 的水中，添加 8 當量的氫氧化鉀水溶液，而使 pH 成為 5.7。於室溫下攪拌 20 分鐘後，過濾分離所得之結晶，以水充分澆洗後，以 80mL 的丙酮澆洗。將所得之結晶在室溫乾燥 12 小時。

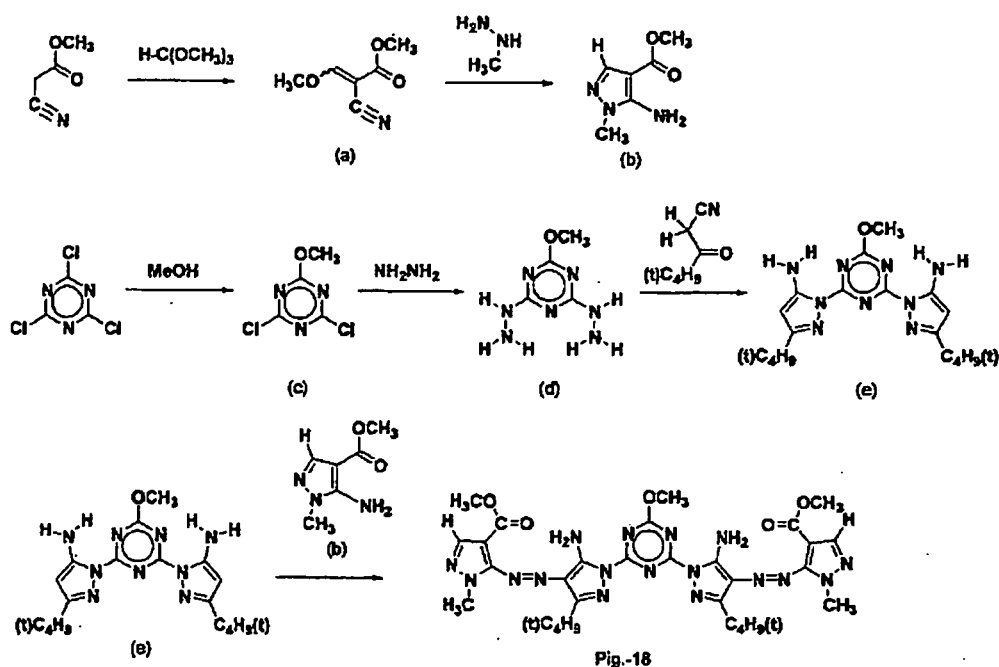
使所得之結晶懸浮在 580mL 的丙酮中後，於回流下攪拌 30 分鐘。然後，費 10 分鐘冷卻至室溫，過濾分離所得之結晶，於室溫乾燥 5 小時，而得到 17.1g 偶氮顏料(Pig.-1)。產率 88.5%。

用穿透式顯微鏡(日本電子(股)製：JEM-1010 電子顯微鏡)，以目視觀察所得之偶氮顏料(Pig.-1)，結果 1 次粒子的長軸方向之長度約 $15\mu\text{m}$ 。

於上述條件下進行偶氮顏料(Pig.-1)的 X 射線繞射之測定，結果在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.6° 及 25.6° 處顯示特徵 X 射線繞射峰。圖 1 中顯示 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

[合成例 2]

(偶氮顏料之合成) 下述顯示偶氮顏料(Pig.-18)的合成方案。



(1) 中間體 (a) 之合成

於 29.7 g (0.3 莫耳) 氰基醋酸甲酯中，加入 42.4 g (0.4 莫耳) 原甲酸三甲酯、20.4 g (0.2 莫耳) 醋酸酐、0.5 g 對甲苯磺酸，加熱到 110°C (外溫)，一邊餾去由反應系統所生成的低沸點成分，一邊攪拌 20 小時。將此反應液減壓濃縮後，進行矽凝膠管柱精製，而得到 14.1 g 前述中間體 (a) (黃色粉末、產率 30%)。所得之中間體 (a) 的 NMR 測定結果係如以下。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 7.96 (s, 1H), 4.15 (s, 3H), 3.81 (s, 3H)

(2)中間體(b)之合成

於 7.4 mL (141 毫莫耳)的甲胛中加入 150 mL 的異丙醇，冷卻到 15℃ (內溫)，於此混合液中徐徐添加 7.0 g (49.6 毫莫耳)的中間體(a)後，加熱到 50℃，攪拌 1 小時 40 分鐘。將此反應液減壓濃縮後，進行矽凝膠管柱精製，而得到 10.5 g 前述中間體(b)(白色粉末、產率 50%)。所得之中間體(b)的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR(300 MHz、CDCl₃) 7.60(s, 1H), 4.95(brs, 2H), 3.80(s, 3H), 3.60(s, 3H)

(3)中間體(c)之合成

於 1.1 L 的甲醇中加入 136 mL 的水，添加 182 g (2.17 莫耳)碳酸氫鈉，於室溫下攪拌。在同溫度下分次地添加 200 g (1.08 莫耳)三聚氰醯氨。添加結束後，將內溫升溫到 30℃ 為止。於同溫度攪拌 30 分鐘後，添加 500 mL 的水，過濾分離所析出的固體，以 500 mL 的水、300 mL 的甲醇澆洗後，進行乾燥，而得到 168 g 前述中間體(c)(白色粉末、產率 86.2%)。所得之中間體(c)的 NMR 測定結果係如以下。¹H-NMR(300 MHz、CDCl₃) 4.14(s, 3H)

(4)中間體(d)之合成

於 363 mL (7.46 莫耳)的胛 1 水合物中加入 673 mL 的水，冷卻至 10℃ (內溫)，於此混合液中徐徐添加 (內溫 20℃ 以下) 168 g (934 毫莫耳)中間體(c)後，移除冰浴，升溫到室溫為止，於同溫度下攪拌 30 分鐘。過濾取得由反應液所析出的結晶，以 700 mL 的水、1 L 的乙腈澆洗後，進行乾燥而得到前述中間體(d)的粗精製物(白色粉末)。

(5) 中間體 (e) 的合成

於中間體 (d) 的粗精製物中，添加 480 mL 的乙二醇，於室溫攪拌。於此懸浮液中加入 257 g (2.06 莫耳) 的三甲基乙醯基乙腈，加熱到內溫成為 50℃ 為止。於同溫度下滴下 12 M 鹽酸水直到成為 pH3 後，加熱到內溫成為 80℃ 為止，攪拌 3 小時。反應結束後，以冰冷卻直到冷卻至內溫成為 8℃ 為止，過濾取得所析出的結晶，以水澆洗後，進行矽凝膠管柱精製，而得到 105 g 前述中間體 (e) (白色粉末、2 步驟產率 29.2%)。所得之中間體 (e) 的 NMR 測定結果係如以下。
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d-DMSO) 7.00 (s, 4H), 5.35 (s, 2H), 4.05 (s, 3H), 5.35 (s, 2H), 1.22 (s, 18H)

(6) 偶氮顏料 (Pig.-18) 之合成

將 125 mL 的醋酸與 24 mL 的硫酸之混合液冰冷，而將內溫冷卻至 3℃ 為止。於同溫度添加 26.4 g 亞硝醯硫酸，接著於同溫度分次地添加 11.6 g 中間體 (b) 而使溶解。於同溫度下攪拌 1 小時後，在同溫度下分次地添加 1.2 g 尿素，於同溫度下攪拌 15 分鐘，而得到重氮鹽溶液。另外，在室溫使 11.6 g 中間體 (e) 完全溶解於 405 mL 的甲醇中，以冰冷卻而將內溫冷卻至 -3℃。於同溫度，以使內溫成為 3℃ 以下的方式，分次地添加上述重氮鹽溶液，添加結束後，攪拌 2 小時。移除冰浴，於室溫下攪拌 10 分鐘後，過濾分離所析出的結晶，以 150 mL 的甲醇澆洗，再以 100 mL 的水澆洗。不將所得之結晶乾燥而使懸浮在 750 mL 的水中，添加 8 當

量的氫氧化鉀水溶液，而使 pH 成為 5.7。於室溫下攪拌 20 分鐘後，過濾分離所得之結晶，以水充分澆洗後，以 80mL 的甲醇澆洗。將所得之結晶在室溫乾燥 12 小時。

使所得之結晶懸浮在 180mL 的二甲基乙醯胺與 180mL 的水之混合溶液中後，將內溫升溫到 85℃ 為止，於同溫度下攪拌 2 小時。然後，趁熱下過濾分離所得之結晶，使其懸浮在 300mL 的甲醇中，於室溫下攪拌 30 分鐘。過濾分離所得之結晶，於室溫下乾燥 5 小時，而得到 19.5g 偶氮顏料 (Pig.-18)。產率 90.3%。

用穿透式顯微鏡 (日本電子 (股) 製: JEM-1010 電子顯微鏡)，以目視觀察所得之偶氮顏料 (Pig.-18)，結果 1 次粒子的長軸方向之長度約 150nm。

於上述條件下進行偶氮顏料 (Pig.-18) 的 X 射線繞射之測定，結果在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.2° 及 25.9° 處顯示特徵 X 射線繞射峰。

圖 2 中顯示 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

[合成例 3 ~ 19]

藉由組合與上述例合成例 1 及 2 所示的上述例示化合物 (Pig.-1)、(Pig.-18) 同樣的合成法或上述記載的本發明之偶氮顏料的製造方法，而合成下述表 1 中所示的本發明之偶氮顏料。圖 3 ~ 19 中顯示所得之偶氮顏料的 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

[表 1]

本發明的偶氮顏料	CuKα 特性 X 射線繞射圖
Pig.-1	圖-1
Pig.-18	圖-2
Pig.-2	圖-3
Pig.-3	圖-4
Pig.-6	圖-5
Pig.-10	圖-6
Pig.-12	圖-7
Pig.-15	圖-8
Pig.-16	圖-9
Pig.-19	圖-10
Pig.-21	圖-11
Pig.-24	圖-12
Pig.-25	圖-13
Pig.-26	圖-14
Pig.-30	圖-15
Pig.-31	圖-16
Pig.-32	圖-17
Pig.-33	圖-18
Pig.-34	圖-19

[合成例 20]

(乙 烯 基 聚 合 物 (P-1)之 合 成)

混合下述單體組成的成分，以使全量成為 100 質量份，再添加 1 質量份作為聚合引發劑的 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，充分地進行氮氣置換，而得到合成混合液。

甲基丙烯酸苯氧基乙酯	50 質量份
甲基丙烯酸甲酯	39 質量份
甲基丙烯酸	11 質量份
2-巯基乙醇	0.1 質量份

其次，於氮氣環境下，一邊攪拌 100 質量份的甲基乙基酮，一邊升溫到 75℃ 為止。於 75℃、攪拌狀態下，歷 3

小時滴下上述合成混合液，再於 75℃、攪拌狀態下繼續反應 5 小時。然後，將反應合成物自然冷卻至 25℃ 後，添加甲基乙基酮以稀釋到固體成分成為 50%，得到由 GPC 所求得的重量平均分子量 (Mw) 為 41000，依照 JIS 規格 (JIS K 0070: 1992) 記載的方法所求得的酸價為 71.7mgKOH/g 之乙烯基聚合物溶液。

[實施例 1]

(含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子水分散物之調製)

於 10 質量份所得之 50% 高分子乙烯基聚合物溶液中，添加 5mol/L 氫氧化鈉水溶液進行中和。再者，添加能完全中和高分子乙烯基聚合物的甲基丙烯酸或丙烯酸之鹼量。添加 10 質量份的本發明之顏料例示化合物 (Fig.-1)，用輥磨機按照需要地混煉 2~8 小時。將混煉物分散於 100 質量份的離子交換水中。由所得之分散物中，在減壓下於 55℃，完全去除有機溶劑，再去除水而濃縮，而得到固體成分濃度為 15 質量%之含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子水分散物。

(自分散性聚合物微粒子之調製)

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻管及氮氣體導入管之 2 升三口燒瓶中，投入 350.0g 甲基乙基酮，升溫到 75℃ 為止。一邊將反應容器內溫度保持在 75℃，一邊以等速滴下由 162.0g 丙烯酸苯氧基乙酯、180.0g 甲基丙烯酸甲酯、18.0g 丙烯酸、70g 甲基乙基酮及 1.44g 「V-601」(和光

純藥(股)製)所構成的混合溶液，以 2 小時完成滴下。滴下完畢後，添加由 0.72g「V-601」、36.0g 甲基乙基酮所構成的溶液，於 75℃ 攪拌 2 小時後，再添加由 0.72g「V-601」、36.0g 異丙醇所構成的溶液，於 75℃ 攪拌 2 小時後，升溫到 85℃，再繼續攪拌 2 小時。所得之共聚物的質量平均分子量(Mw)係 64000(藉由凝膠滲透層析儀(GPC)以聚苯乙烯換算所算出，所使用的管柱為 TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東曹公司製))，酸價為 38.9(mgKOH/g)。

其次，秤量 668.3g 聚合溶液，添加 388.3g 異丙醇、145.7mL 的 1mol/L NaOH 水溶液，將反應容器內溫度升溫到 80℃。接著，以 20ml/min 的速度滴下 720.1g 蒸餾水，進行水分散化。然後，於大氣壓下將反應容器內溫度在 80℃ 下保持 2 小時，在 85℃ 下保持 2 小時，在 90℃ 下保持 2 小時後，將反應容器內減壓，合計餾去 913.7g 的異丙醇、甲基乙基酮、蒸餾水，而得到固體成分濃度 28.0%的自分散性聚合物微粒子(B-01)之水分散物(乳化液)。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	25 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份

二 丙 二 醇	5 質 量 份
三 乙 醇 胺	1 質 量 份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質 量 份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質 量 份
離子交換水	28 質 量 份

混合上述而得到黃色印墨組成物 1。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 8.5。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 2]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物(Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物(Pig.-2)以外，與實施例 1 同樣地得到黃色印墨組成物 2。

[實施例 3]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物(Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物(Pig.-18)以外，與實施例 1 同樣地得到黃色印墨組成物 3。

[實施例 4]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物(Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物(Pig.-24)以外，與實施例 1 同樣地得到黃色印墨組成物 4。

[實施例 5]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物 (Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物 (Pig.-44) 以外，與實施例 1 同樣地得到黃色印墨組成物 5。

[實施例 6]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物 (Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物 (Pig.-45) 以外，與實施例 1 同樣地得到黃色印墨組成物 6。

[實施例 7]

除了代替實施例 1 所用的 IC42 洋紅印墨，使用以下述組成所作成的洋紅印墨 1 以外，與實施例 1 同樣地印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。

< 洋紅印墨組成物 1 >

甘油	10.0 質量 %
4-甲基-1,2-戊二醇	8.0 質量 %
三乙醇胺	0.9 質量 %
BYK-UV3510(BYK 化學公司)	0.1 質量 %
C.I.顏料紫 19	5.0 質量 %
苯乙烯丙烯酸共聚合樹脂	2.0 質量 %
純水	其餘量
計 100.0 質量 %	

[實施例 8]

除了代替實施例 1 所用的 IC42 洋紅印墨，使用以下述的組成所作成的洋紅印墨組成物 2 以外，同樣地印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。

< 洋紅印墨組成物 2 >

甘油	10.0 質量 %
4-甲基-1,2-戊二醇	8.0 質量 %
三乙醇胺	0.9 質量 %
BYK-UV3510(BYK 化學公司)	0.1 質量 %
3.0 質量 % 的 C.I.顏料紫 19 與 1.9 質量 % 的 PR202 之固溶體	
苯乙烯丙烯酸共聚合樹脂	2.0 質量 %
純水	其餘量
	計 100.0 質量 %

[實施例 9]

除了代替實施例 1 所用的 IC42 青色印墨，使用以下述組成所作成的青色印墨組成物 1，與實施例 1 同樣地印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。

< 青色印墨組成物 1 >

甘油	10.0 質量 %
4-甲基-1,2-戊二醇	8.0 質量 %
三乙醇胺	0.9 質量 %
BYK-UV3510(BYK 化學公司)	0.1 質量 %
C.I.顏料藍 15:3	4.0 質量 %

苯 乙 烯 丙 烯 酸 共 聚 合 樹 脂	1.6 質 量 %
純 水	其 餘 量
計 100.0 質 量 %	

[實 施 例 10]

除了代替實施例 1 所用的 IC42 洋紅印墨，使用以下述的組成所作成的青色印墨組成物 2 以外，與實施例 1 同樣地印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。

< 青 色 印 墨 組 成 物 2 >

甘 油	10.0 質 量 %
4-甲 基 -1,2-戊 二 醇	8.0 質 量 %
三 乙 醇 胺	0.9 質 量 %
BYK-UV3510(BYK 化 學 公 司)	0.1 質 量 %
C.I.顏 料 藍 15 :	44.0 質 量 %
苯 乙 烯 丙 烯 酸 共 聚 合 樹 脂	1.6 質 量 %
純 水	其 餘 量
計 100.0 質 量 %	

[比 較 例 1]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物(Pig.-1)，使用 C.I.顏料黃 74(汽巴精化公司製 Iralite YELLOW GO)以外，與實施例 1 同樣地得到比較黃色印墨組成物 1。

[比較例 2]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物 (Fig.-1)，使用 C.I. 顏料黃 155 (克拉瑞公司製 INKJET YELLOW 4G VP2532) 以外，與實施例 1 同樣地得到比較黃色印墨組成物 2。

[比較例 3]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物 (Fig.-1)，使用 C.I. 顏料黃 128 (汽巴精化公司製 CROMOPHTAL YELLOW 8GN) 以外，與實施例 1 同樣地得到比較黃色印墨組成物 3。

將上述實施例 1~10 及比較例 1、2、3 的黃色顏料印墨液裝填於精工-愛普生(股)社製噴墨印表機 PX-V630 的黃色印墨液匣中，於受像片為精工-愛普生(股)公司製相片用紙 Kurisupia<高光澤>上，彩色設定：無色修正，印刷品質：以照相來印畫階梯狀地濃度變化之黃色單色圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。

以由黃色、洋紅、青色及黑色所構成，各色的 OD 值成為 0.7~1.8 之方法，印畫階梯狀地濃度變化之各色單色圖像圖案及綠色、紅色的圖像圖案，進行色相、印畫特性、圖像堅牢性(耐光性・耐臭氧氣體性)及圖像品質的評價。

[色相試驗方法]

印畫濃度變化的黃色之單色圖像圖案，使用分光光度計 GRETAG SPM-50 (GRETAG 公司製) 來測定記錄物的反射濃度。

測定條件係光源 D50，無光源濾片，白色標準為絕對白，視野角為 2°，得到 CIE 所規定的 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值。表 2 中顯示結果。

[判定基準]

評價 A： $a^* = 0$ 時， $b^* \geq 95$ ，而且 $b^* = 95$ 時， $a^* \leq -5$
 $-5 \leq a^* \leq 0$ 時， $b^* \leq 30$ ，而且 $60 \leq b^* \leq 95$ 時， $a^* \leq -10$

評價 B：於評價 A 的條件下，任一方不適用

評價 C：於評價 A 的條件下，皆不適用

再者，進行以下的印畫特性之評價。所得之結果在表 2 中當作「著色力」顯示。

[著色力評價]

將上述黃色顏料印墨液裝填於精工-愛普生(股)社製噴墨印表機 PX-V630 的黃色印墨液匣中，於受像片為精工-愛普生(股)公司製相片用紙 Kurisupia<高光澤>上，彩色設定：無色修正，印刷品質：以照相來作為黃色的全面印畫圖案，將單色濃度為 $2.0 \leq OD_{max}$ 者評價為◎，將 $1.8 \leq OD_{max} < 2.0$ 者評價為○，將 $1.5 \leq OD_{max} < 1.8$ 者評價為△，將 $OD_{max} < 1.5$ 者評價為×。

[光堅牢性試驗方法]

使用氣候計(ATLUS 公司製)，對圖像照射氙光(10 萬 lux)42 日。於自照射開始起每經過一定期間，使用反射濃度計(X-Rite 310TR)，測定在各印刷物上所記錄的各色(黃

色、紅色、綠色)之 OD 值。再者，前述反射濃度係在 0.7、1.0 及 1.8 的 3 點進行測定。

由所得之結果，使用下式： $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ ，求得光學濃度殘存率(ROD)。(式中，D 表示暴露試驗後的 OD 值， D_0 表示暴露試驗前的 OD 值)。

再者，根據上述試驗的結果，使用下述的判定基準，對記錄物上所記錄的各色之光堅牢性給予 A～D 之分級。

[判定基準]

評價 A：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係任何個的濃度皆為 85%以上。

評價 B：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係任 1 點的濃度低於 85%。

評價 C：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係任 2 點的濃度低於 85%。

評價 D：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係全部的濃度低於 85%。

於本試驗中，在光中長時間暴露也 ROD 的降低少之記錄物係優異。表 2 中將所得之結果當作「光堅牢性」顯示。

[臭氧氣體堅牢性試驗方法 1]

於臭氧氣體濃度設定在 5ppm(25℃；50%RH)的條件下，將記錄物暴露在臭氧氣體中 21 日。臭氧氣體濃度係使用 APPLICS 製臭氧氣體監視器(型：OZG-EM-01)來設定。於

自暴露開始起每經過一定期間，使用反射濃度計(X-Rite 310TR)，測定在各印刷物上所記錄的各色之 OD 值。再者，前述反射濃度係在 0.7、1.0 及 1.8 的 3 點進行測定。

由所得之結果，使用下式： $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ ，求得光學濃度殘存率(ROD)。(式中，D 表示暴露試驗後的 OD 值，D₀ 表示暴露試驗前的 OD 值)。

再者，根據上述試驗的結果，使用下述的判定基準，對記錄物上所記錄的各色之臭氧氣體堅牢性給予 A～D 之分級。

[判定基準]

評價 A：自試驗開始起 21 日後的 ROD 係任何個的濃度皆為 85% 以上。

評價 B：自試驗開始起 21 日後的 ROD 係任 1 點的濃度低於 85%。

評價 C：自試驗開始起 21 日後的 ROD 係任 2 點的濃度低於 85%。

評價 D：自試驗開始起 21 日後的 ROD 係全部的濃度低於 85%。

於本試驗中，在臭氧中長時間暴露也 ROD 的降低少之記錄物係優異。表 2 中將所得之結果當作「臭氧氣體堅牢性」顯示。

[表 2]

印墨組成物 (印墨組)	著色劑 (黃色顏料)	色相 黃色單色	著色力 黃色單色	光堅牢性			臭氧氣體堅牢性		
				黃色	紅色	綠色	黃色	紅色	綠色
實施例 1	Pig.1	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 2	Pig.2	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 3	Pig.18	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 4	Pig.24	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 5	Pig.44	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 6	Pig.45	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 7	Pig.1	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 8	Pig.1	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 9	Pig.1	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 10	Pig.1	A	○	A	A	A	A	B	B
比較例 1 比較黃色印墨 1	C.I.PY74	A	○	D	D	D	B	C	D
比較例 2 比較黃色印墨 2	C.I.PY155	B	△	C	C	C	B	C	D
比較例 3 比較黃色印墨 3	C.I.PY128	C	×	B	B	B	B	C	D

[實施例 11]

除了將實施例 1 所用的 3 色印墨組變更爲實施例 1 所用的黃色印墨組成物 1、實施例 7 所用的洋紅印墨組成物 1、實施例 9 所用的青色印墨組成物 1、使用以下的組成所作成的黑色印墨組成物之 4 色印墨組以外，藉由與實施例 1 同樣的操作來印畫灰色圖像圖案，組合初期濃度爲 OD = 0.7 部分之黃色、洋紅、青色的 3 色印墨，進行以複合物所作成的灰色圖像光堅牢性、臭氧氣體堅牢性之評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

< 黑色印墨組成物 >

甘油	10.0 質量 %
4-甲基-1,2-戊二醇	8.0 質量 %
三乙醇胺	0.9 質量 %
BYK-UV3510(BYK 化學公司)	0.1 質量 %
C.I.顏料藍 7(CB)	1.5 質量 %
苯乙烯丙烯酸共聚合樹脂	0.8 質量 %
純水	其餘量
計 100.0 質量 %	

[實施例 12]

除了將實施例 11 所用的洋紅印墨組成物 1 變更爲實施例 8 所用的洋紅印墨組成物 2 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 2 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 13]

除了將實施例 11 所用的青色印墨組成物 1 變更爲實施例 10 所用的青色印墨組成物 2 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 2 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 14]

除了將實施例 11 所用的洋紅印墨組成物 1 變更爲實施例 12 所用的洋紅印墨組成物 2，將青色印墨 1 變更爲實施例 13 所用的青色印墨 2 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 15]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.2 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 2 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 16]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.12 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 17]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.18 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評

價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 18]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.24 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 19]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.44 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[實施例 20]

除了將實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1 中之黃色顏料 Pig.1 變更爲 Pig.45 以外，藉由與實施例 11 同樣的操作來印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性及圖像堅牢性的評價。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性・臭氧氣體堅牢性」顯示。

[比較例 11]

除了代替實施例 11 所用的黃色印墨組成物 1，使用 C.I. 顏料黃 74(汽巴精化公司製 Iralite YELLOW GO)以外，與實施例 11 同樣地得到比較黃色印墨組成物 11。

[光 堅 牢 性 試 驗 方 法]

使用氣候計(ATLUS 公司製)，對圖像照射氙光(10 萬 lux)42 日。於自照射開始起每經過一定期間，使用反射濃度計(X-Rite 310TR)，測定在各印刷物上所記錄的灰色之 OD 值。前述反射濃度係在 0.7 進行測定。

由所得之結果，使用下式： $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ ，求得光學濃度殘存率(ROD)。(式中，D 表示暴露試驗後的 OD 值，D₀ 表示暴露試驗前的 OD 值)。

再者，根據上述試驗的結果，使用下述的判定基準，對記錄物上所記錄的灰色圖像之光堅牢性給予 A～D 之分級。

[判定基準]

評價 A：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係殘存濃度皆 85%以上。

評價 B：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係殘存濃度為 70%以上且低於 85%。

評價 C：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係殘存濃度為 50%以上且低於 70%。

評價 D：自試驗開始起 42 日後的 ROD 係殘存濃度低於 50%。

於本試驗中，即使長時間暴露於光 ROD 的降低少之記錄物係為優異。表 3 中將所得之結果當作「光堅牢性」顯示。

[臭 氧 氣 體 堅 牢 性 試 驗 方 法 2]

於臭 氧 氣 體 濃 度 設 定 在 5ppm(25℃ ; 50%RH)的 條 件 下
， 將 記 錄 物 暴 露 在 臭 氧 氣 體 中 35 日。臭 氧 氣 體 濃 度 係 使 用
APPLICS 製 臭 氧 氣 體 監 視 器 (型 : OZG-EM-01)來 設 定。於
自 暴 露 開 始 起 每 經 過 一 定 期 間， 使 用 反 射 濃 度 計 (X-Rite
310TR)， 測 定 在 各 印 刷 物 上 所 記 錄 的 各 色 之 OD 值。再 者
， 前 述 反 射 濃 度 係 在 0.7 進 行 測 定。

由 所 得 之 結 果， 使 用 下 式： $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ ， 求
得 光 學 濃 度 殘 存 率 (ROD)。(式 中， D 表 示 暴 露 試 驗 後 的 OD
值， D_0 表 示 暴 露 試 驗 前 的 OD 值)。

再 者， 根 據 上 述 試 驗 的 結 果， 使 用 下 述 的 判 定 基 準，
對 記 錄 物 上 所 記 錄 的 灰 色 圖 像 之 臭 氧 氣 體 堅 牢 性 給 予 A~
D 之 分 級。

[判 定 基 準]

評 價 A： 自 試 驗 開 始 起 35 日 後 的 ROD 係 殘 存 濃 度 為
85% 以 上。

評 價 B： 自 試 驗 開 始 起 35 日 後 的 ROD 係 殘 存 濃 度 為
70% 以 上 且 低 於 85%。

評 價 C： 自 試 驗 開 始 起 35 日 後 的 ROD 係 殘 存 濃 度 為
50% 以 上 且 低 於 70%。

評 價 D： 自 試 驗 開 始 起 35 日 後 的 ROD 係 殘 存 濃 度 低
於 50%。

於本試驗中，在臭氧中長時間暴露也 ROD 的降低少之記錄物係優異。表 3 中將所得之結果當作「臭氧氣體堅牢性」顯示。

[表 3]

印墨細成物 (印墨組)	著色劑 (黃色顏料)	著色劑 (洋紅顏料)	著色劑 (青色顏料)	著色劑 (黑色顏料)	光 堅牢性	臭氧氣體 堅牢性
					OD≒0.7	OD≒0.7
實施例 11	Pig.1	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	A	B
實施例 12	Pig.1	C.I.PV19 C.I.PR202	C.I.PB15:3	C.I.PB7	A	B
實施例 13	Pig.1	C.I.PV19	C.I.PB15:4	C.I.PB7	A	B
實施例 14	Pig.1	C.I.PV19 C.I.PR202	C.I.PB15:4	C.I.PB7	A	B
實施例 15	Pig.2	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	A	B
實施例 16	Pig.12	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	A	B
實施例 17	Pig.18	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	B	B
實施例 18	Pig.24	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	B	B
實施例 19	Pig.44	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	B	B
實施例 20	Pig.45	C.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	B	B
比較例 11	C.I.PY74	G.I.PV19	C.I.PB15:3	C.I.PB7	D	D

[實施例 21]

除了將實施例 1 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 1 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 21，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	30 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份

三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	23 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 21。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 8.8。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 22]

除了將實施例 1 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 1 之組成變更為以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 22，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	35 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份

二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	18 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 22。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 8.7。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 23]

除了將實施例 1 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 1 之組成變更為以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 23，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	40 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份

Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	13 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 23。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 8.8。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 24]

除了將實施例 1 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 1 之組成變更為以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 24，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	45 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份

離子交換水

8 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 24。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 9.0。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 25]

除了將實施例 1 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 1 之組成變更為以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 25，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	50 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	3 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 25。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 9.1。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 26]

除了將實施例 3 所用之使用含有黃色顏料(Pig.18)的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物黃色印墨組成物 3 的組成變更為以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 26，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	30 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	23 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 26。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 為 8.7。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-
洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 27]

除了將實施例 3 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 3 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 27，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物	
	35 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	18 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 27。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 爲 8.8。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-
洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 28]

除了將實施例 3 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 3 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 28，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物	40 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	13 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 28。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 爲 8.8。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 29]

除了將實施例 3 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 3 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 29，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物粒子之水分散物

	45 質量份
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	8 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 29。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 8.9。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 30]

除了將實施例 3 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 3 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 30，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物	50 質量份
粒子之水分散物	
● 甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
● Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份
離子交換水	3 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 30。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 爲 9.0。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[實施例 31]

除了將實施例 3 所用之使用水系黃色顏料分散物的黃色印墨組成物 3 之組成變更爲以下的內容以外，實施同樣的操作而作成黃色印墨組成物 31，接著印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

上述含有顏料的高分子乙烯基聚合物	53 質量份
粒子之水分散物	
甘油	5 質量份
二乙二醇	5 質量份
三乙二醇單丁基醚	5 質量份
聚氧化丙烯甘油醚	10 質量份
二丙二醇	5 質量份
三乙醇胺	1 質量份
Olfine E1010(日信化學工業(股)製)	1 質量份
自分散性聚合物微粒子(B-01)的水分散物	15 質量份

混合上述而得到黃色印墨組成物 31。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，測定印墨組成物的 pH，結果 pH 9.2。

洋紅印墨、青色印墨係使用精工-愛普生公司製 IC-42-洋紅印墨、IC-42-青色印墨。

[比較例 21]

除了代替實施例 1 所用的偶氮顏料組成物(Pig.-1)，使用偶氮顏料組成物(C.I.PY74)以外，與實施例 1 同樣地作成

比較黃色印墨組成物 21，印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

[比較例 22]

除了將實施例 25 所用的黃色顏料 (Pig.1) 變更爲 C.I.PY74 而作成以外，與實施例 25 同樣地作成比較黃色印墨組成物 22，印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價

[比較例 23]

除了將實施例 31 所用的黃色顏料 (Pig.1) 變更爲 C.I.PY74 而作成以外，與實施例 31 同樣地作成比較黃色印墨組成物 23，印畫圖像圖案，進行色相、印畫特性並圖像堅牢性的評價。

評價係依照上述的色相試驗方法、著色力評價、光堅牢性試驗方法及臭氧氣體堅牢性試驗方法 1 來進行。表 4 中顯示所得之結果。

[表 4]

印墨組成物 (印墨組)	黃色顏料 固體成分 濃度	色相 黃色單 色	著色力 黃色單 色	光堅牢性			臭氧氣體堅牢性		
				黃色	紅色	綠色	黃色	紅色	綠色
實施例 1 黃色印墨組成物 1	Pig.1 2.5wt%	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 21 黃色印墨組成物 21	Pig.1 3.0wt%	A	○	A	A	A	A	B	B
實施例 22 黃色印墨組成物 22	Pig.1 3.5wt%	A	◎	A	A	A	A	B	B
實施例 23 黃色印墨組成物 23	Pig.1 4.0wt%	A	◎	A	A	A	A	B	B
實施例 24 黃色印墨組成物 24	Pig.1 4.5wt%	A	◎	A	A	A	A	A	A
實施例 25 黃色印墨組成物 25	Pig.1 5.0wt%	A	○	A	A	A	A	A	A
實施例 3 黃色印墨組成物 3	Pig.18 2.5wt%	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 26 黃色印墨組成物 26	Pig.18 3.0wt%	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 27 黃色印墨組成物 27	Pig.18 3.5wt%	A	◎	B	A	A	A	B	B
實施例 28 黃色印墨組成物 28	Pig.18 4.0wt%	A	◎	A	A	A	A	B	B
實施例 29 黃色印墨組成物 29	Pig.18 4.5wt%	A	◎	A	A	A	A	A	B
實施例 30 黃色印墨組成物 30	Pig.18 5.0wt%	A	◎	A	A	A	A	A	B
實施例 31 黃色印墨組成物 31	Pig.18 5.3wt%	A	○	A	A	A	A	A	B
比較例 21 比較黃色印墨 21	G.I.PY74 2.5wt%	A	○	D	D	D	B	C	D
比較例 22 比較黃色印墨 22	G.I.PY74 5.0wt%	A	◎	D	D	D	B	C	D
比較例 23 比較黃色印墨 23	G.I.PY74 5.3wt%	A	○	D	D	D	B	C	D

[色再現性之評價]

將使用上述實施例 1、實施例 3、比較例 1 及比較例 2 之組成物的各黃色顏料印墨液與以上述記載的方法所作成的洋紅顏料印墨 1、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨液裝填於精工-愛普生(股)公司製噴墨印表機 PX-V630 的黃色、洋紅、青色、黑色印墨液之各匣內，彩色設定：無色修正，印刷品質：以照相，於作為受像片的精工-愛普生(股)公司製相片用紙 Kurisupia<高光澤>上，印畫經 Adobe Photoshop 改變 R、G、B 的值之 1235 色之斑點而作成記錄物。

使用 GRETAG MACBETH 公司製 Spectrolino，以視野角 2 度、D50 光源來測定該記錄物的各色，測定 CIE 所規定的 L^* 、 a^* 及 b^* 值，算出在各 L^* 值的色再現範圍。圖 20～圖 23 中顯示所得之結果。

[實施例 32]

圖 20 係對於{實施例 1 的黃色顏料印墨 1、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組與{比較例 2 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組的斑點圖案，比較色再現面積後之圖。

圖 20A 係比較明亮度部 (L^* 值=60) 中的色再現面積後之圖。

圖 20B 係比較明亮度部 (L^* 值=40) 中的色再現面積後之圖。

[實施例 33]

圖 21 係對於 {實施例 3 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組與 {比較例 2 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 1、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組的斑點圖案，比較色再現面積後之圖。

圖 21A 係比較明亮度部 (L^* 值 = 60) 中的色再現面積後之圖。

圖 21B 係比較明亮度部 (L^* 值 = 40) 中的色再現面積後之圖。

[實施例 34]

圖 22 係對於 {實施例 3 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組與 {比較例 1 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 2、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組的斑點圖案，比較色再現面積後之圖。

圖 22A 係比較明亮度部 (L^* 值 = 60) 中的色再現面積後之圖。

圖 22B 係比較明亮度部 (L^* 值 = 40) 中的色再現面積後之圖。

[實施例 35]

圖 23 係對於 {實施例 3 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 1、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組與 {比較例

1 的黃色顏料印墨、洋紅顏料印墨 1、青色顏料印墨 1、黑色顏料印墨}之印墨組的斑點圖案，比較色再現面積後之圖。

圖 23A 係比較明亮度部 (L^* 值 = 60) 中的色再現面積後之圖。

圖 23B 係比較明亮度部 (L^* 值 = 40) 中的色再現面積後之圖。

由圖 20 ~ 圖 23 的結果可知，與比較例相比，本發明的印墨組係可得到黃色 ~ 紅色及綠色的色再現範圍廣的印畫物。

確認可提供能使噴墨記錄物的圖像堅牢性與忠實的色再現並存之優良的印墨組。

產業上的利用可能性

若依照本發明，可提供廣範圍的色再現性、臭氧氣體堅牢性與耐光性優異之印墨組。尤其，可提供在黃色單色及紅色、綠色等的混合色區域中之色再現性與耐光性優異之印墨組。又，藉由本發明的印墨組，所印刷的記錄圖像係除了在黃色單色部的印畫特定(著色性)、堅牢性(尤其臭氧氣體堅牢性及光堅牢性)，還有在混色部分，尤其黃色印墨與青色印墨及黃色印墨與洋紅印墨所印字的綠色及紅色部位中，也可同時以高水準形成已改良色相、印畫特性(著色性)、圖像堅牢性的良好記錄物。

已詳細地參照特定的實施態樣來說明本發明，惟在不脫離本發明的精神與範圍內，可加以各式各樣的變更或修正，此為本業者所可明知。

本申請案係以 2009 年 9 月 4 日申請的日本發明專利申請案(特願 2009-205356)及 2010 年 9 月 2 日申請的日本發明專利申請案(特願 2010-197189)為基礎，其內容在此當作參照而納入。

【圖式簡單說明】

圖 1 係依照合成例 1 所合成之具體的化合物例 Fig.1 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 2 係依照合成例 2 所合成之具體的化合物例 Fig.18 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 3 係依照合成例 3 所合成之具體的化合物例 Fig.2 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 4 係依照合成例 4 所合成之具體的化合物例 Fig.3 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 5 係依照合成例 5 所合成之具體的化合物例 Fig.6 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 6 係依照合成例 6 所合成之具體的化合物例 Fig.10 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 7 係依照合成例 7 所合成之具體的化合物例 Fig.12 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 8 係依照合成例 8 所合成之具體的化合物例 Fig.15 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 9 係依照合成例 9 所合成之具體的化合物例 Fig.16 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 10 係依照合成例 10 所合成之具體的化合物例 Fig.19 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 11 係依照合成例 11 所合成之具體的化合物例 Fig.21 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 12 係依照合成例 12 所合成之具體的化合物例 Fig.24 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 13 係依照合成例 13 所合成之具體的化合物例 Fig.25 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 14 係依照合成例 14 所合成之具體的化合物例 Fig.26 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 15 係依照合成例 15 所合成之具體的化合物例 Fig.30 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 16 係依照合成例 16 所合成之具體的化合物例 Fig.31 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 17 係依照合成例 17 所合成之具體的化合物例 Fig.32 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 18 係依照合成例 18 所合成之具體的化合物例 Fig.33 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 19 係依照合成例 19 所合成之具體的化合物例 Fig.34 之 CuK α 特性 X 射線繞射圖。

圖 20 的圖 20A 係比較實施例 32 的明亮度部 (L^* 值 = 60) 中之色再現面積後之圖，圖 20B 係比較實施例 32 的明亮度部 (L^* 值 = 40) 中之色再現面積後之圖。

圖 21 的圖 21A 係比較實施例 33 的明亮度部 (L^* 值 = 60) 中之色再現面積後之圖，圖 21B 係比較實施例 33 的明亮度部 (L^* 值 = 40) 中之色再現面積後之圖。

圖 22 的圖 22A 係比較實施例 34 的明亮度部 (L^* 值 = 60) 中之色再現面積後之圖，圖 22B 係比較實施例 34 的明亮度部 (L^* 值 = 40) 中之色再現面積後之圖。

圖 23 的圖 23A 係比較實施例 35 的明亮度部 (L^* 值 = 60) 中之色再現面積後之圖，圖 23B 係比較實施例 35 的明亮度部 (L^* 值 = 40) 中之色再現面積後之圖。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

104 年 5 月 15 日修(更)正本

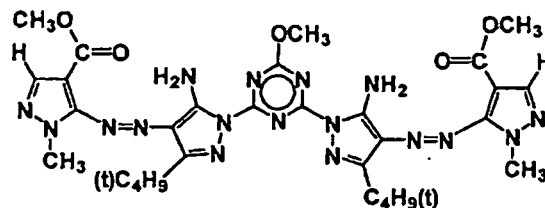
1. 一種印墨組，其係含有黃色印墨組成物與由洋紅印墨組成物及青色印墨組成物的至少 1 個所成之印墨組，

黃色印墨組成物的著色劑係含有下述通式(3)所示的偶氮顏料或通式(4)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物所成，

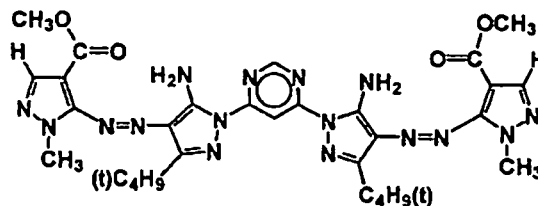
洋紅印墨組成物係含有由 C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 209 選出的至少 1 種當作著色劑，

青色印墨組成物係含有由 C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:2、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6 選出的至少 1 種當作著色劑，

(3):



(4):



2. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該印墨組進一步含有黑色印墨組成物，該黑色印墨組成物含有碳黑當作著色

劑。

- 3.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該式(3)所示的偶氮顏料係在 $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.2° 及 25.9° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該式(4)所示的偶氮顏料係在 $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 射線繞射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 為 7.6° 、 25.6° 及 27.7° 處具有特徵 X 射線繞射峰之偶氮顏料或互變異構物。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該黃色印墨組成物中的著色劑之添加量為 3～6 質量%。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該洋紅印墨組成物中的著色劑之添加量為 3～6 質量%。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該青色印墨組成物中的著色劑之添加量為 3～6 質量%。
- 8.如申請專利範圍第 2 項之印墨組，其中該黑色印墨組成物中的著色劑之添加量為 1～3 質量%。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該印墨組成物進一步含有分散劑及滲透劑的至少 1 種。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之印墨組，其中該分散劑係乙烯基聚合物。
- 11.如申請專利範圍第 9 項之印墨組，其中該滲透劑係多元

醇的低級烷基醚及乙炔二醇類之至少 1 個。

12. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該洋紅印墨組成物至少含有 γ 型 C.I. 顏料紫 19 與 C.I. 顏料紅 202 之固溶體。

13. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組，其中該青色印墨組成物的著色劑係由 C.I. 顏料藍 15:3、15:4、15:16 所組成之群選出的 1 種或 2 種以上之顏料。

14. 一種記錄方法，其係使如申請專利範圍第 1~13 項中任一項之印墨組的印墨組成物附著於記錄介質而進行印刷之記錄方法。

15. 如申請專利範圍第 14 項之記錄方法，其中該記錄方法係將印墨組成物的液滴吐出，使該液滴附著於記錄介質而進行印刷之噴墨記錄方法。

16. 一種記錄物，其係經由如申請專利範圍第 14 或 15 項之記錄方法所印刷。

八、圖式：

圖 1

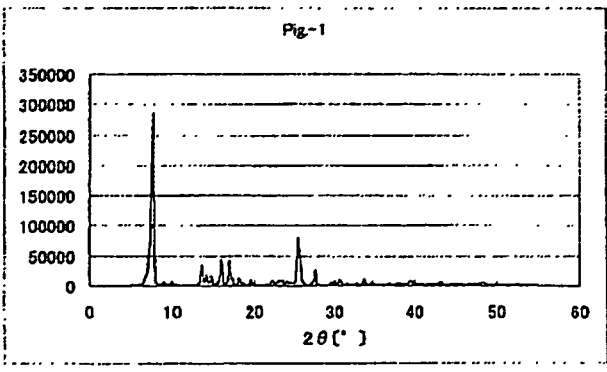


圖 2

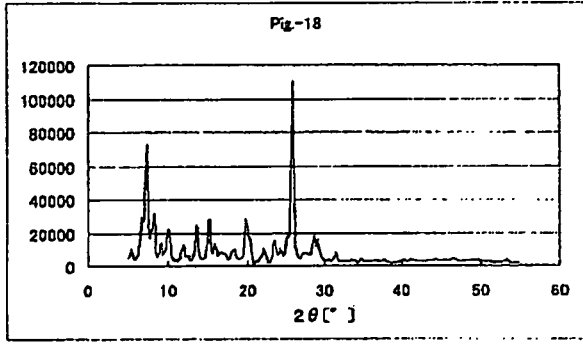


圖 3

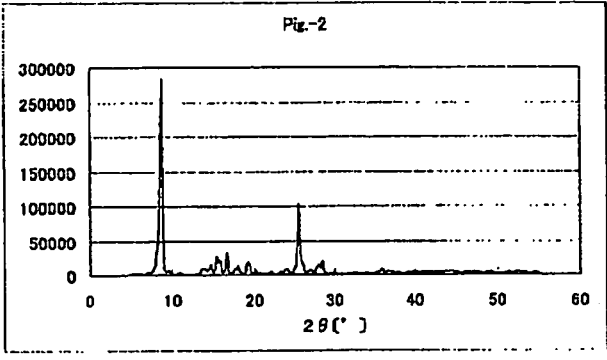


圖 4

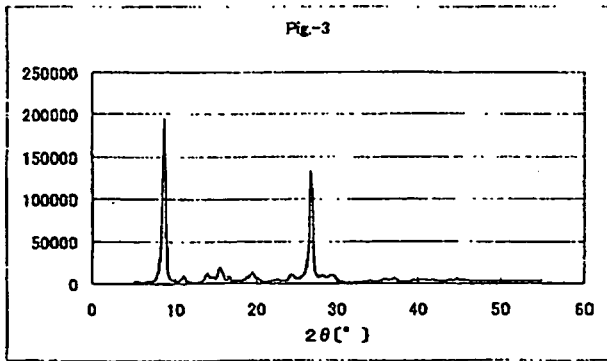


圖 5

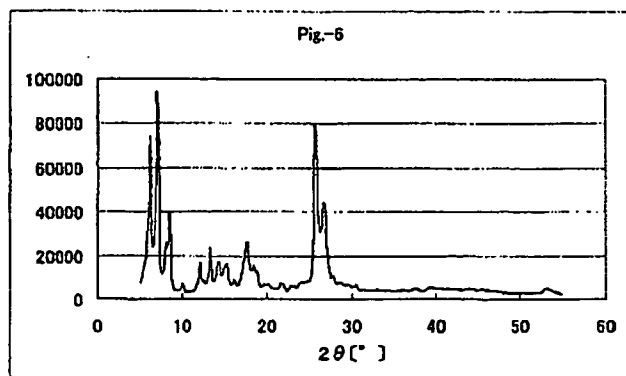


圖 6

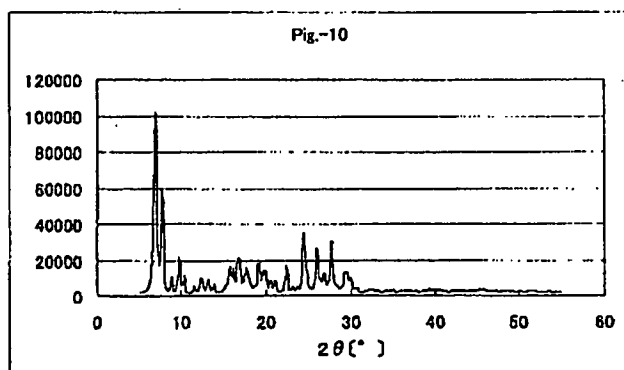


圖 7

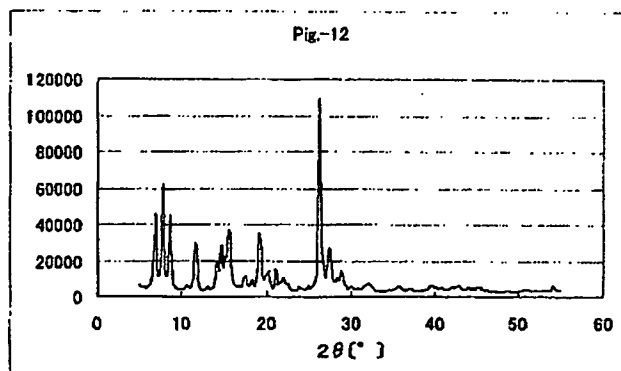


圖 8

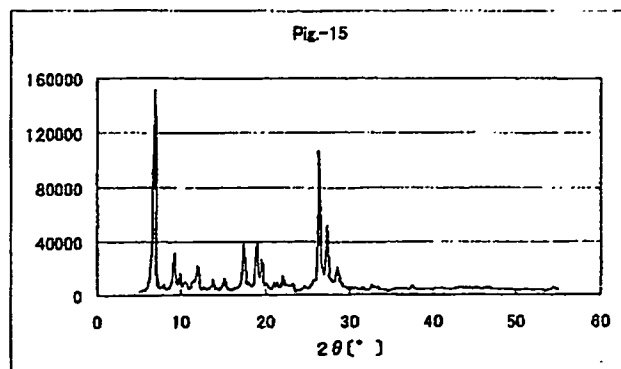


圖 9

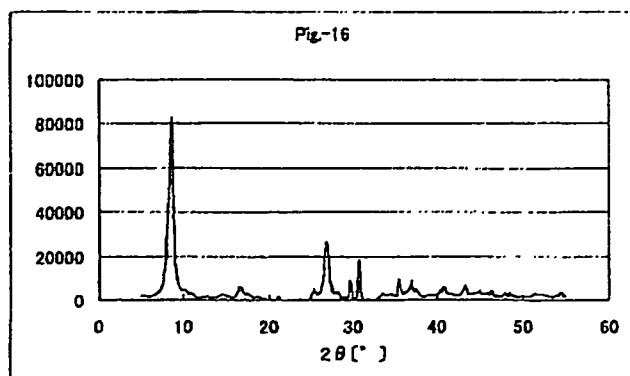


圖 10

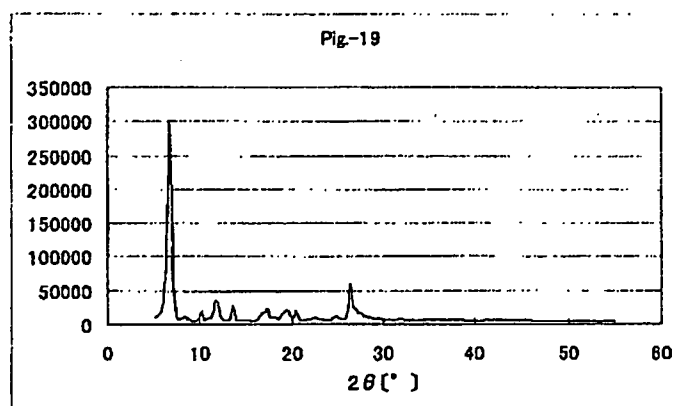


圖 11

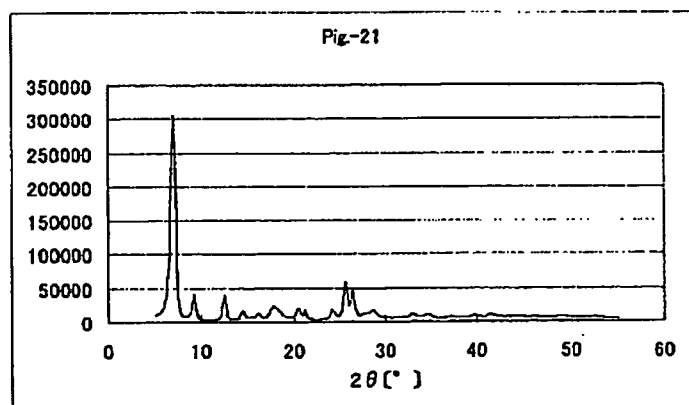


圖 12

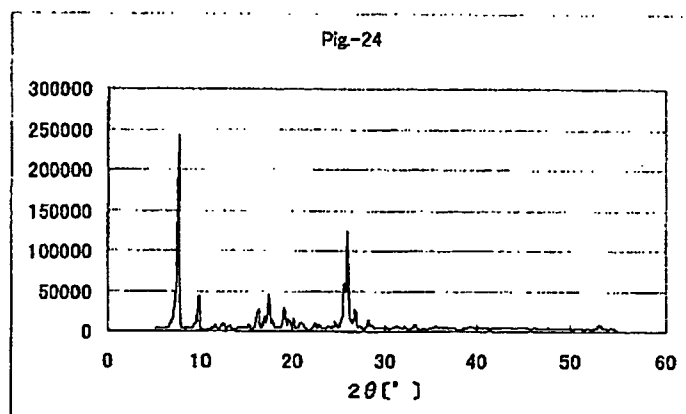


圖 13

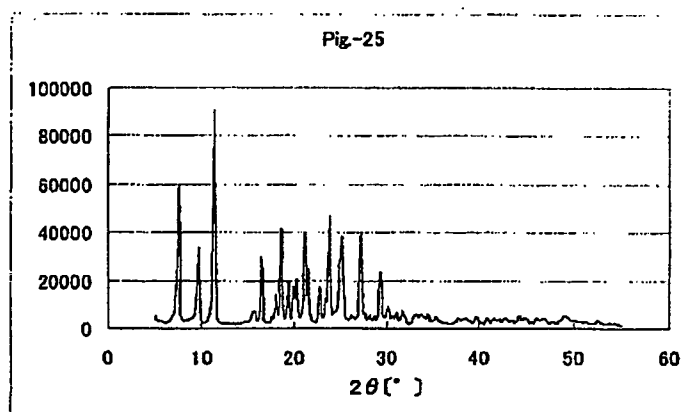


圖 14

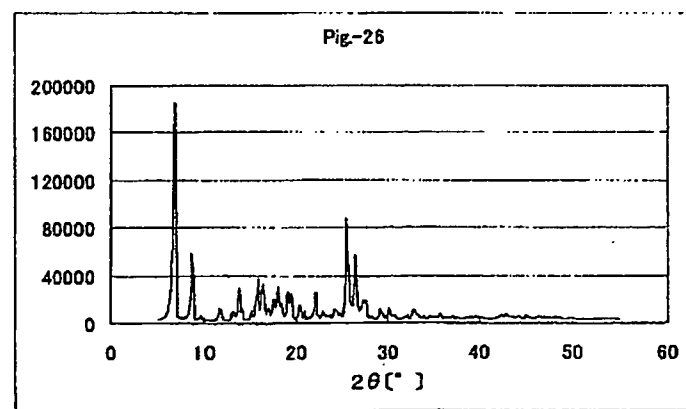


圖 15

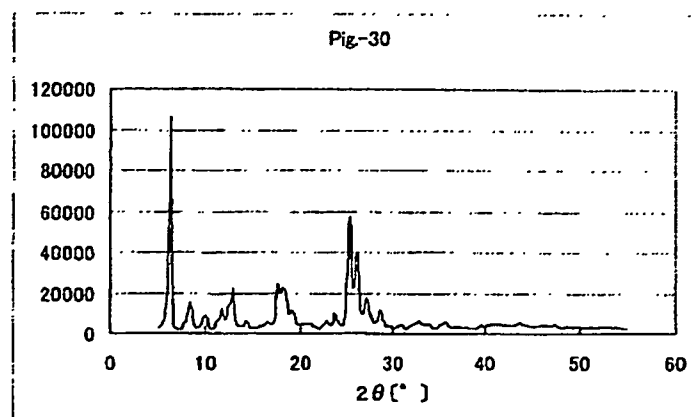


圖 16

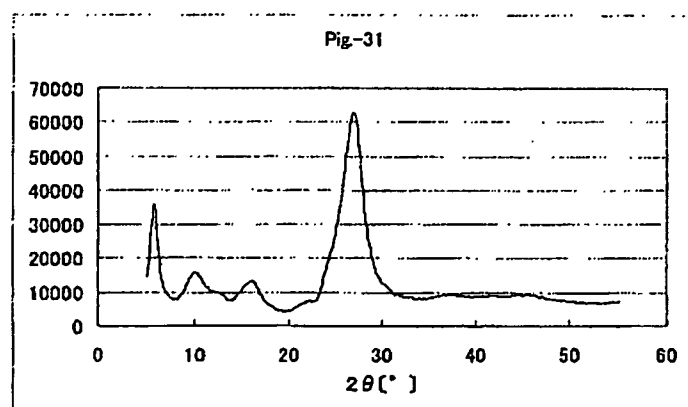


圖 17

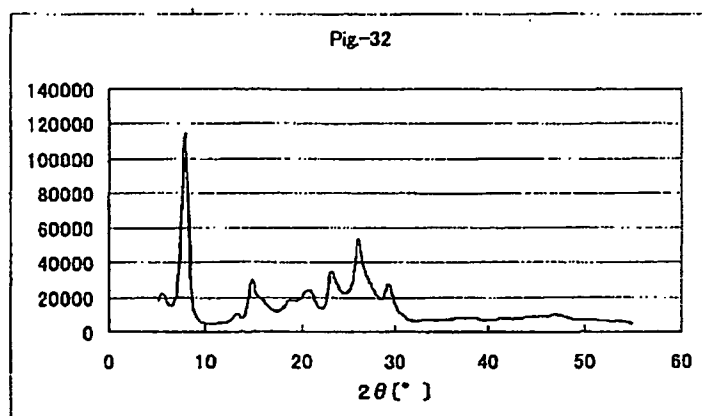


圖 18

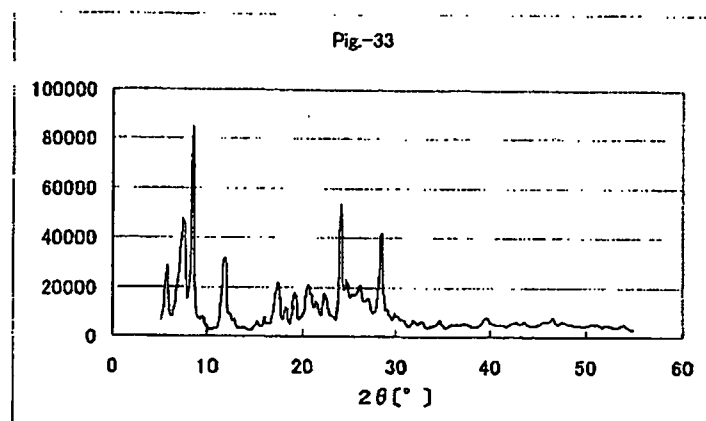


圖 19

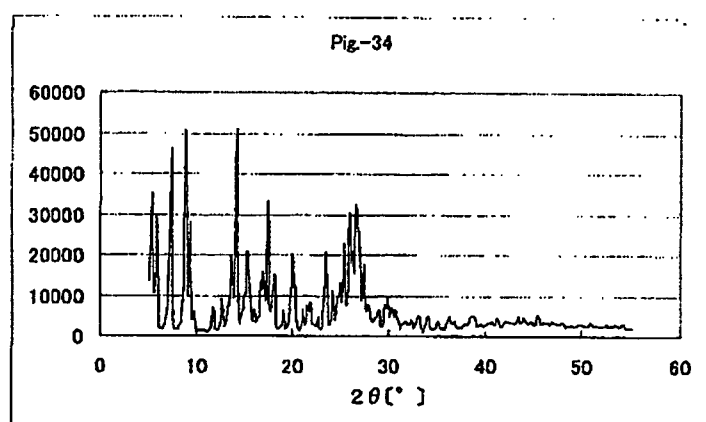


圖 20

圖 20A

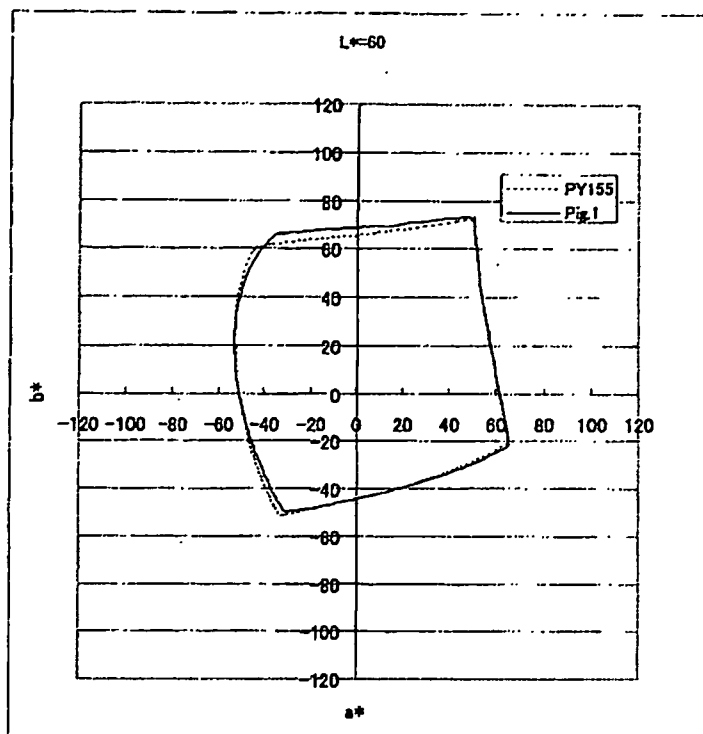


圖 20B

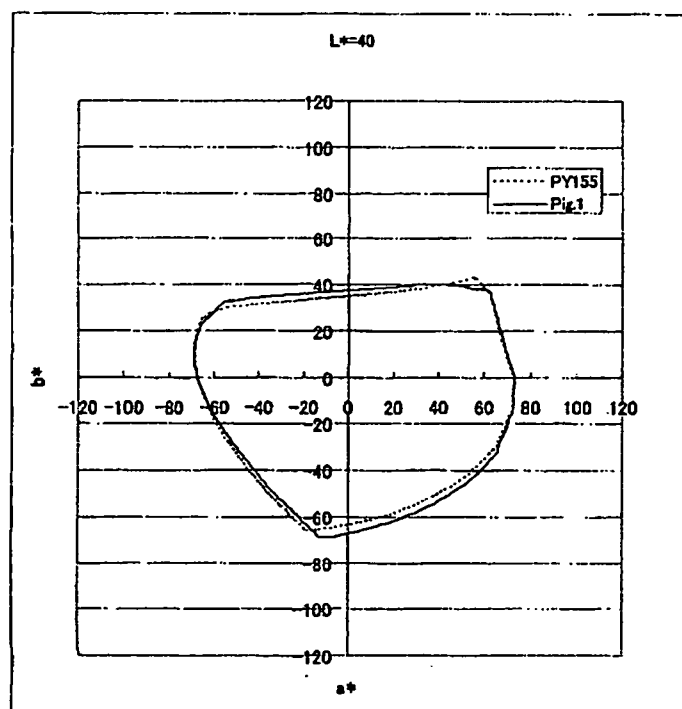


圖 21

圖 21A

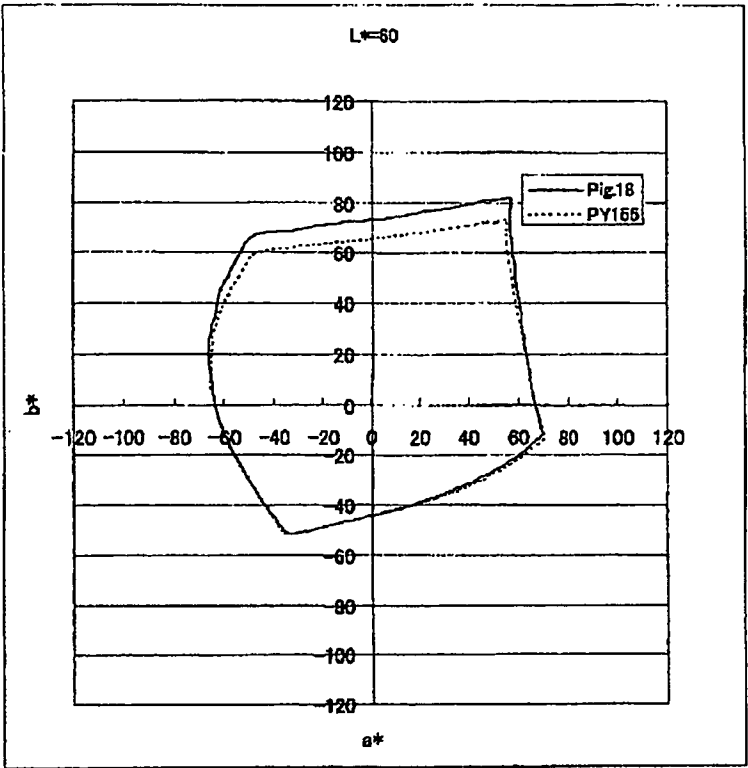


圖 21B

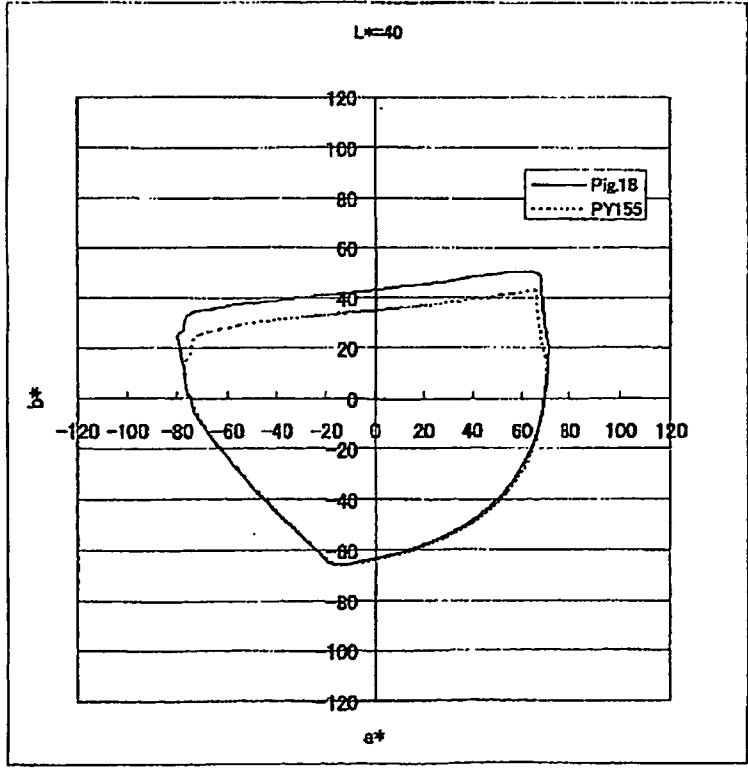


圖 22

圖 22A

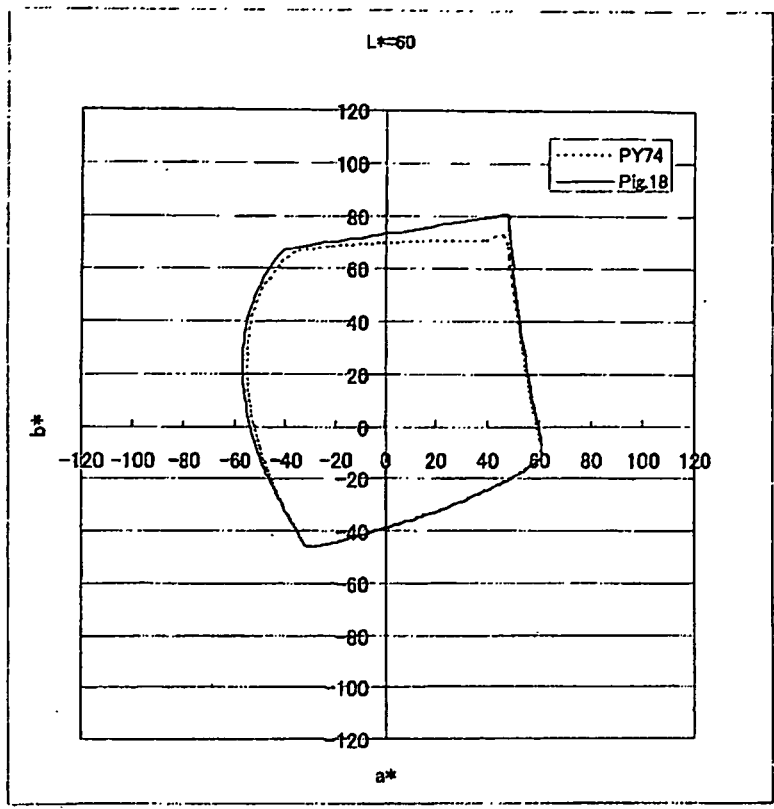


圖 22B

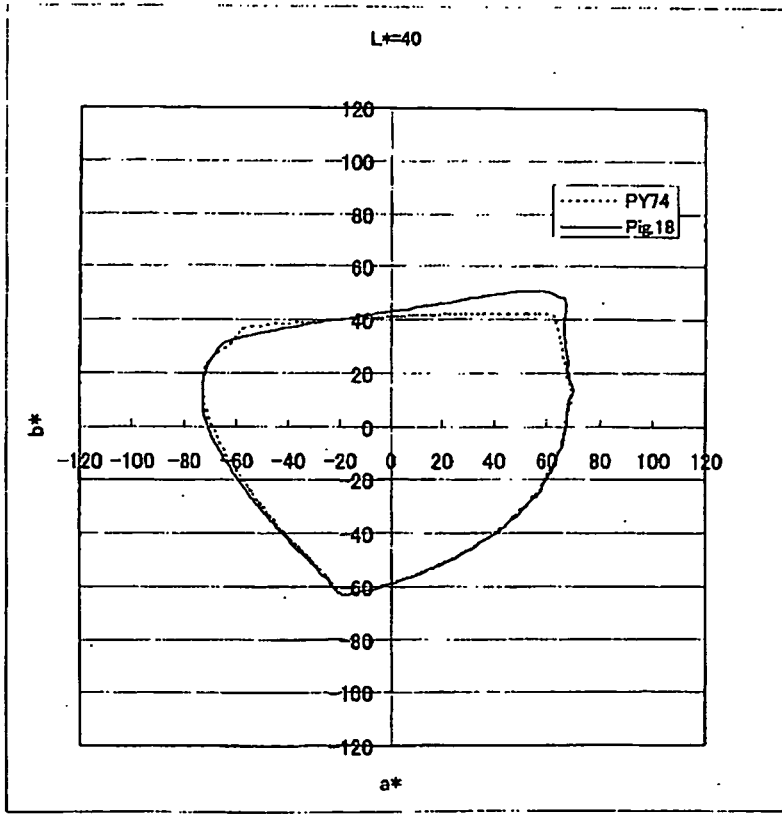


圖 23

圖 23A

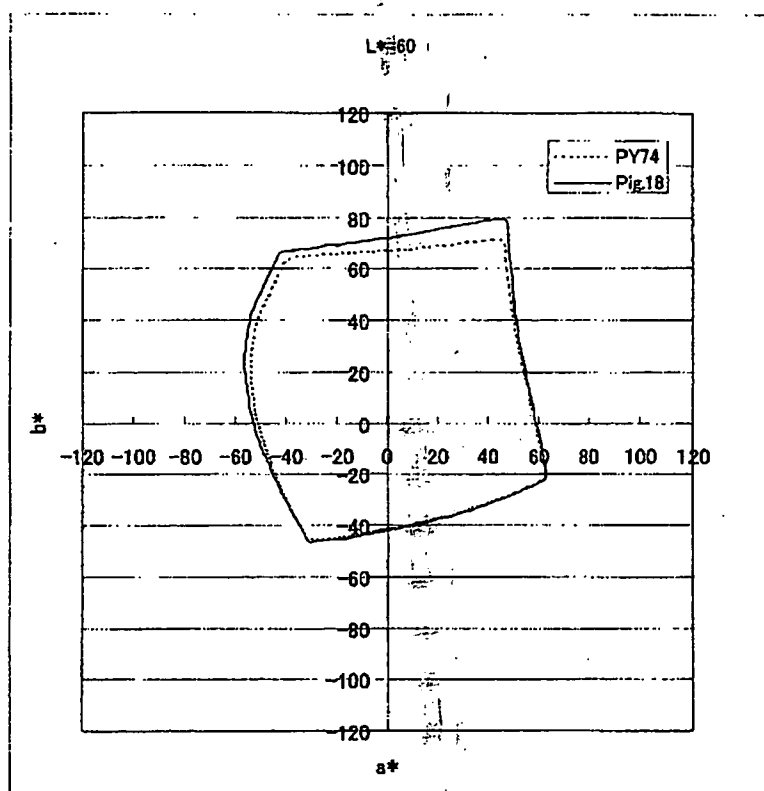


圖 23B

