I500706

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I500706 B

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：099129927 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl.： *C09B33/12 (2006.01)* *C08F212/04 (2006.01)*
*C08F212/14 (2006.01)* *C08F220/18 (2006.01)*
*C08F220/06 (2006.01)* *B41J2/01 (2006.01)*

(30)優先權：2009/09/04 日本 2009-205353
2010/09/02 日本 2010-197188

(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：

CN 101115803A JP 2003-277662A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：19 共 150 頁

(54)名稱

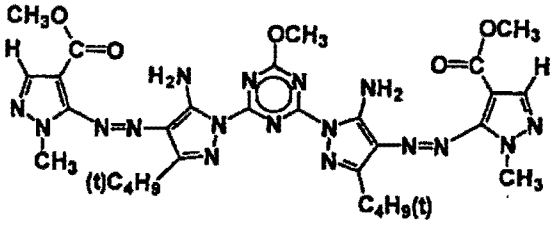
水系顏料分散物及噴墨記錄用水性印墨

AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND AQUEOUS INK FOR INKJET RECORDING

(57)摘要

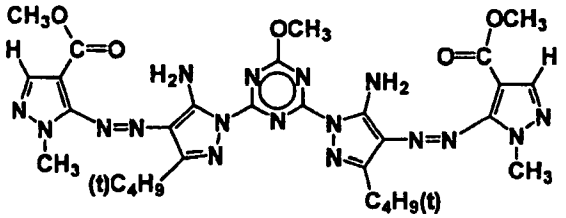
本發明課題為提供可實現優異的印墨吐出性、著色力、影像堅牢性之噴墨記錄用水性印墨。

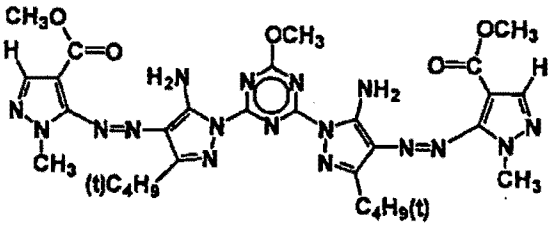
本發明的解決手段為一種印墨，其含有含 A 和 B 的顏料分散物及水性介質。A：在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)為 5 ～ 15°及 20 ～ 30°處具有至少 1 個以上的特徵的 X 射線繞射峰之下式等所示的偶氮顏料，B：含有疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)的乙烯基聚合物。



The present invention provides an aqueous ink for inkjet recording having excellent ink ejecting ability, coloring performance and image durability.

The present invention also provides a pigment dispersion containing A and B, and an ink containing aqueous medium. A is an azo pigment, which has unless one characteristic X-ray diffraction peak at Bragg angles(2θ±0.5°) of 5-15° and 20-30° in analysis of CuKα characteristic X-ray diffraction meter, represented by following formulas. B is a vinyl polymer containing a hydrophobic structural unit (a) and a hydrophilic structural unit (c).





I500706

公告本

# 發明專利說明書

PD1106824(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：99129927

※申請日：99-09-03　※IPC分類：

C08B 33/12 (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01)
212/14 (2006.01)
220/18 (2006.01)
220/06 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

## 一、發明名稱：（中文/英文）

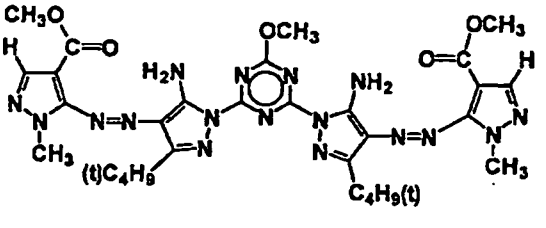
水系顏料分散物及噴墨記錄用水性印墨

AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND AQUEOUS INK FOR INKJET RECORDING

## 二、中文發明摘要：


本發明課題爲提供可實現優異的印墨吐出性、著色力、影像堅牢性之噴墨記錄用水性印墨。

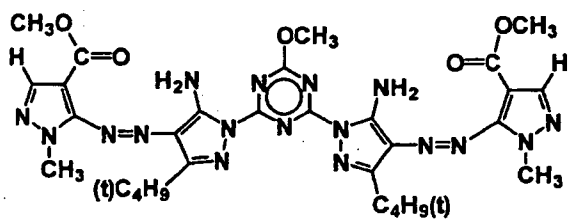
本發明的解決手段爲一種印墨，其含有含A和B的顏料分散物及水性介質。A：在CuKα特性X射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲5～15°及20～30°處具有至少1個以上的特徵的X射線繞射峰之下式等所示的偶氮顏料，B：含有疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)的乙烯基聚合物。

## 三、英文發明摘要：

The present invention provides an aqueous ink for inkjet recording having excellent ink ejecting ability, coloring performance and image durability.

The present invention also provides a pigment dispersion containing A and B, and an ink containing aqueous medium. A is an azo pigment, which has unless one characteristic X-ray diffraction peak at Bragg angles (2θ±0.5°) of 5-15° and 20-30° in analysis of CuKα characteristic X-ray diffraction meter, represented by following formulas. B is a vinyl polymer containing a hydrophobic structural unit (a) and a hydrophilic structural unit (c).



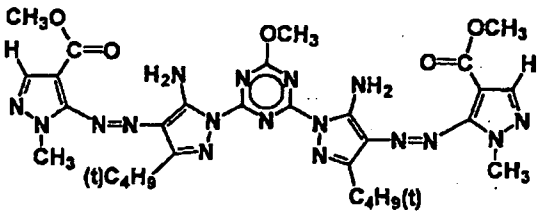
四、指定代表圖：

(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】

本發明關於印墨吐出性優異，可實現良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(例如耐光性、耐氣體性、耐熱性、耐水性)之含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質的分散物安定性、儲存安定性優異之水系顏料分散物及噴墨記錄用水性印墨。

【先前技術】

近年來，就影像記錄材料而言，尤其用於形成彩色影像的材料係爲主流，具體地，噴墨方式的記錄材料、感熱轉印方式的記錄材料、電子照相方式的記錄材料、轉印式鹵化銀感光材料、印刷油墨、記錄筆等係被廣泛地利用。又，於攝影設備的 CCD 等之攝影元件中，在顯示器的 LCD 或 PDP 中，使用彩色濾光片，以便記錄・再現彩色影像。於此等的彩色影像記錄材料或彩色濾光片中，爲了顯示或記錄全彩色影像，使用所謂的加法混色法或減法混色法之 3 原色的色素(染料或顏料)，但是具有可實現良好色再現範圍的吸收特性，而且在實際情況下沒有能耐得住各種使用條件、環境條件的堅牢色素，而強烈希望改善。

特別地，於使用的用途爲民生用途至工業用途，更以高水準要求所需求的性能(色度、著色力、影像堅牢性；光、氣體、熱、濕度、藥品)。

所用的著色材料(例如噴墨用印墨)若亦爲染料印墨，因要求性能則需要由水溶性印墨變更到油溶性，於要求更高水準的性能時(室內用途至屋外用用途)，必須由染料印墨變更到顏料印墨。

關於屋外用途中的使用，比起屋內用途，不僅各單色，而且在與其它色的平衡或在低濃度部～高濃度部中，亦必須賦予各色平衡良好的保存性。

染料與顏料的使用形態之相異處爲染料係以在纖維或溶劑等的介質中之溶解狀態(分子分散狀態)而使用，相對於此，顏料係不被溶解，而以在介質中微細分散的粒子(分子集合體)而使用。

於上述各用途所使用的染料或顏料中，必須共通地具備如下的性質。即，例如在色再現性上具有良好的吸收特性，於所使用的環境條件下之堅牢性，例如耐光性、耐熱性、耐濕度、對於臭氧等的氧化性氣體之耐性良好等。

此外，當色素爲顏料時，另外亦必須具備實質上不溶於水或有機溶劑中，耐藥品堅牢性良好，及在作爲顏料粒子使用時也不損害對應的色素之分子分散狀態時的良好吸收特性等之性質。上述要求特性係可藉由分子內・分子間相互作用的強弱而某一程度地控制，但由於兩者係成爲權衡的關係，故使並存係困難。

又，使用顏料時，另外亦必須具有爲了展現所欲的透明性所必要的粒徑、粒形及結晶形，於所使用的環境條件

下之堅牢性，例如耐光性、耐熱性、耐濕度、對臭氧等的氧化性氣體之耐性，以及對有機溶劑或亞硫酸氣體等的耐藥品堅牢性良好，於所使用的介質中分散到微小粒子爲止，而且其分散狀態爲安定等的性質。特別地，強烈希望具有良好的黃色度，著色力高，對於光、熱、濕度及環境中的活性氣體爲堅牢的顏料。

亦即，對於顏料的要求性能，與要求作爲色素分子的性能之染料相比，係涉及多方面，不僅作爲色素分子的性能，亦必須完全滿足作爲色素分子的集合體之固體(微粒子分散物)的上述要求性能。結果，作爲顏料可使用的化合物群，與染料相比，係極度受限定。即使以高性能的染料來衍生顏料，可滿足作爲微粒子分散物的要求性能之數目亦少，而爲不能容易地開發者。此由色料索引中所登記的顏料之數目不滿於染料之數目的 1/10 亦可確認。

偶氮顏料由於色彩的特性之色度及著色力優異，故廣泛使用於印刷油墨、噴墨記錄用印墨、電子照相材料等。於此等之中，最典型使用的黃色偶氮顏料係二芳基化物顏料。就二芳基化物顏料而言，例如可舉出 C.I.顏料黃 12、同 13、同 17 等。然而，二芳基化物顏料係堅牢性尤其耐光性非常差，不適合於印字物的長期間保存。

爲了改良如此的缺點，亦有揭示藉由增大分子量，或導入具有強的分子間相互作用之基，而改善堅牢性的偶氮顏料(例如參照專利文獻 1～3)。然而，即使於所改良的顏

料中，例如專利文獻 1 記載的顏料，雖然有改善耐光性，但是還不充分，而且例如專利文獻 2 及 3 中記載的顏料，係色度爲綠色調，有著色力變低、色彩的特性差等的缺點。

又，專利文獻 4 中揭示具有色再現性優異的吸收特性與充分的堅牢性之色素。然而，該專利文獻中所記載的具體化合物由於皆溶解於水或有機溶劑中，故耐藥品堅牢性不充分。

還有，專利文獻 5 中記載以色素當作染料，溶解在水介質中而作爲噴墨用水溶性印墨之使用例。又，專利文獻 6 中亦記載在光堅牢性具有特徵的陰離子型單偶氮化合物之例。然而，此等的影像堅牢性之水準係無法充分滿足高水準所要求的性能，而且不是可賦予作爲顏料的使用形態。

使用藉由黃色、洋紅、青色的 3 色或再加上黑色的 4 色減色混合法來表現全彩色時，若使用堅牢性差的顏料當作黃色用的顏料，則隨著時間的經過，印字物的灰色平衡會發生變化，而且若使用色彩的特性差之顏料，則印刷時的色再現性會降低。因此，爲了得到長期間維持高的色再現性之印字物，希望色彩的特性及堅牢性並存之黃色顏料及顏料分散物。

又，專利文獻 7 中揭示作爲染料，具有色再現性優異的吸收特性與非常高水準的堅牢性之色素。

另一方面，已知有機顏料的代表者之大多數係以多形性者存在，雖然具有相同的化學組成，但是如此的顏料具有 2 種以上的結晶形態。

於有機顏料中，亦有例如像偶氮顏料，藉由在合成時選擇適當的反應條件，可得到經微細整粒的粒子，也有像銅酞花青綠顏料，藉由將合成時所生成的極微細之凝聚粒子，在以後步驟中使粒子成長、整粒而進行顏料化者，像銅酞花青藍顏料，藉由將合成時所生成的粗大不一致之粒子，在後步驟中使其微細化、整粒而進行顏料化者。例如，二酮基吡咯并吡咯顏料一般係在有機溶劑中使琥珀酸二酯與芳香族腈反應而合成(例如參照專利文獻 8)。而且，粗製二酮基吡咯并吡咯顏料係藉由在水或有機溶劑中熱處理，接著進行如濕式磨碎的粉末化，而成爲適於使用的形態(例如參照專利文獻 9)。例如，於二酮基吡咯并吡咯顏料 C.I.顏料紅 254 中，已知 α 型與 β 型的結晶形態(例如參照專利文獻 10)。又，偶氮顏料的 C.I.顏料黃 181 已知有數種的結晶形態(例如參照專利文獻 11)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1　日本特開昭 56-38354 號公報

專利文獻 2　美國專利第 2936306 號說明書

專利文獻 3　日本特開平 11-100519 號公報

專利文獻 4　日本特開 2003-277662 號公報

專利文獻 5　美國專利第 7125446 號說明書

專利文獻 6　日本特開昭 61-36362 號公報

專利文獻 7　日本發明專利第 4073453 號公報

專利文獻 8　日本特開昭 58-210084 號公報

專利文獻 9　日本特開平 5-222314 號公報

專利文獻 10　日本特開平 8-48908 號公報

專利文獻 11　美國申請案公開第 2008/058531 號說明書

【發明內容】

發明所欲解決的問題

然而，專利文獻 7 中記載的具體化合物，由於皆在水或有機溶劑中的溶解性高，若欲作爲顏料使用，則得不到目的之顏料微粒子分散物，而成爲色素溶解的溶液或乳化物。結果，以高水準賦予各種要求性能爲目的，作爲含有顏料分散體的著色材料使用係困難。

本發明之目的爲提供印墨吐出性優異，可實現良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(例如耐光性、耐氣體性、耐熱性、耐水性(尤其在屋外用途的耐光性)之含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質的噴墨記錄用水性印墨以及分散物安定性、儲存安定性優異的水系顏料分散物。

解決問題的手段

本發明者等鑒於上述實際狀況，進行專心致力的檢討，結果發現在與偶氮基鄰接的碳原子以可形成分子內氫鍵

的羰基取代之偶氮顏料，係色彩的特性優異，分散物的粒徑小，可使著色力與耐光性並存，更且發現藉由使偶氮顏料與具有特定構造的乙烯基聚合物及水性介質組合，可解決此等問題，而完成本發明。

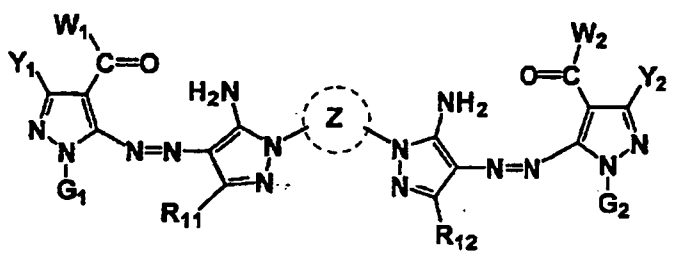
即，藉由以下的手段而達成本發明之目的。

[1]一種水系顏料分散物，其特徵爲含有 A 及 B，

A：在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ)爲 5～15°及 20～30°處具有至少 1 個以上的特徵的 X 射線繞射峰之下述通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物，

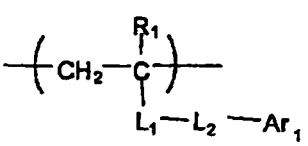
B：含有下述通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)之乙烯基聚合物，

(1)：



(通式(1)中，Z 表示 5～6 員雜環，$Y_1$、$Y_2$、$R_{11}$、$R_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或取代基，$G_1$、$G_2$ 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，$W_1$、$W_2$ 各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)，

(AI)



(通式(AI)中，$R_1$ 表示氫原子、甲基或鹵素原子，$L_1$ 表示 -COO-、-OCO-、-CONR$_2$-、-O-、或經取代或未經取代的伸苯基，$R_2$ 表示氫原子、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)。

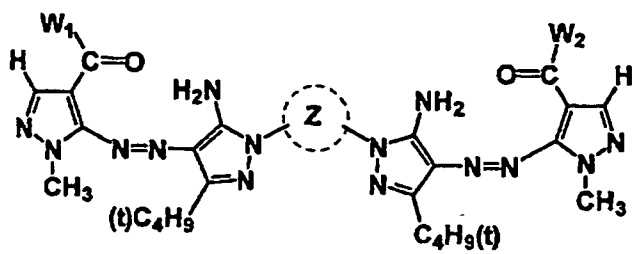
[2]如[1]記載的水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，$W_1$、$W_2$ 各自獨立地係總碳數 5 以下的烷氧基、胺基、或總碳數 5 以下的烷胺基。

[3]如[1]記載的水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，$G_1$、$G_2$ 各自獨立地係總碳數 3 以下的烷基。

[4]如[1]記載的噴墨記錄用水性印墨水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，Z 係 6 員含氮雜環。

[5]如[1]記載的水系顏料分散物，其中通式(1)所示的偶氮顏料係以下述通式(10)所表示，

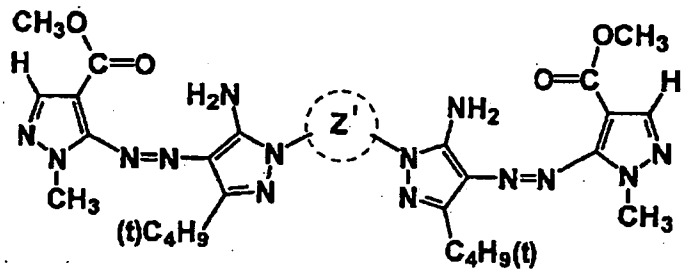
(10):




(通式(10)中，Z 表示 5～6 員含氮雜環，$W_1$、$W_2$ 各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)。

[6]如[5]記載的水系顏料分散物，其中通式(10)所示的偶氮顏料係以下述通式(11)所表示。

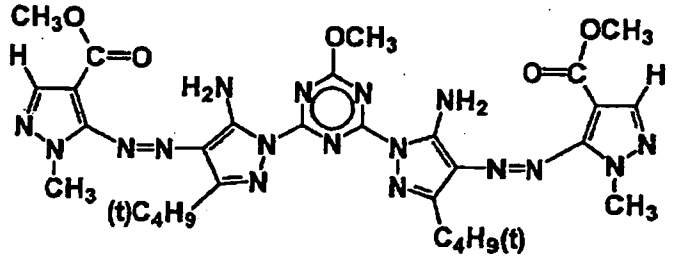
(11):



(通式(11)中，Z'表示6員含氮雜環)。

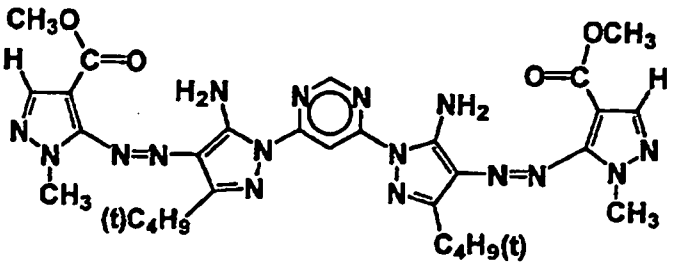
[7]如[1]記載的水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少1種的在CuKα特性X射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲7.2°及25.9°處具有特徵的X射線繞射峰之下式(1a)所示的偶氮顏料或互變異構物。

(1a):



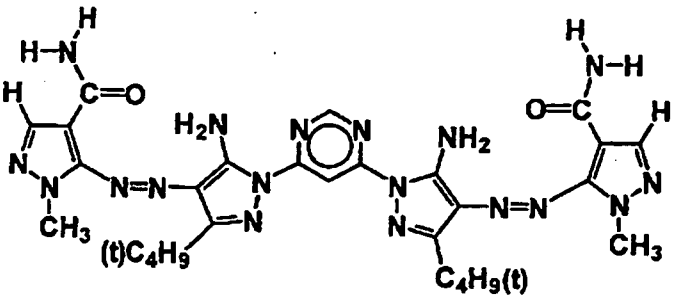
[8]如[1]記載的水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少1種的在CuKα特性X射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲7.6°、25.6°及27.7°處具有特徵的X射線繞射峰之下式(2a)所示的偶氮顏料或互變異構物。

(2a):



[9]如[1]記載的水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少1種的在CuKα特性X射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲7.5°、11.2°、18.6°、21.2°及23.9°處具有特徵的X射線繞射峰之下式(3a)所示的偶氮顏料或互變異構物。

(3a):



[10]如[1]記載的水系顏料分散物，其中該B所示的乙烯基聚合物進一步含有來自丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯之疏水性結構單元(b)。

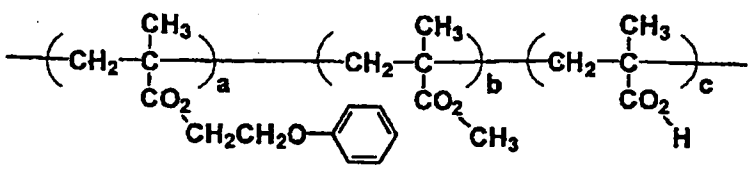
[11]如[1]記載的水系顏料分散物，其中該疏水性結構單元(a)含有以總量計，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，20質量%以上的由來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的結構單元及來自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元所選出的至少一個，該親水性結構單元(c)含有相對於乙烯基聚合物全部質

量而言，30 質量%以下的由來自丙烯酸及甲基丙烯酸的結構單元所選出的至少一個。

[12]如[1]記載的水系顏料分散物，其中該疏水性結構單元(a)含有以總量計，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，20 質量%以上的來自(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯的結構單元。

[13]如[1]記載的水系顏料分散物，其中該 B 所示的乙烯基聚合物係下述通式(AII)，

(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)。

[14]如[1]記載的水系顏料分散物，其中進一步含有水性介質。

[15]一種噴墨記錄用水性印墨，其特徵爲含有如[1]～[14]中任一項記載的水系顏料分散物。

發明的效果

若依照本發明，藉由組合特定的偶氮顏料、特定的乙烯基聚合物與水性介質，可提供(1)儲存安定性優異之含有

偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質之水系顏料分散物，及(2)印墨吐出性優異，可實現良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(耐光・耐臭氧氣體・耐熱・耐濕度)之含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質的噴墨記錄用水系印墨。

本發明的水系顏料分散物例如可使用於噴墨等的印刷用印墨、電子照相用的彩色調色劑、LCD、PDP 等的顯示器或 CCD 等的攝影元件所用的彩色濾光片、塗料、著色塑膠等。

【實施方式】

實施發明的形態

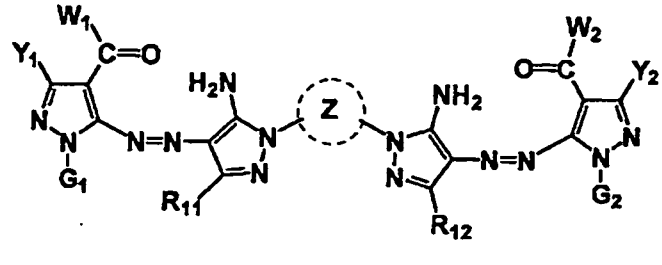
＜水系顏料分散物＞

本發明的水系顏料分散物含有 A 及 B。

A：在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ)爲 5～15°及 20～30°處的特徵 X 射線繞射峰具有至少 1 個以上之下述通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物，

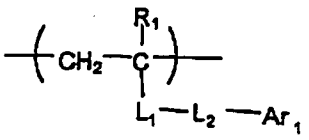
B：含有下述通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)之乙烯基聚合物，

(1)：



(通式(1)中，Z 表示 5～6 員雜環，$Y_1$、$Y_2$、$R_{11}$、$R_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或取代基，$G_1$、$G_2$ 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，$W_1$、$W_2$ 各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)，

(A I)



(通式(AI)中，$R_1$ 表示氫原子、甲基或鹵素原子，$L_1$ 表示 -COO-、-OCO-、-CONR$_2$-、-O-、或經取代或未經取代的伸苯基，$R_2$ 表示氫原子、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)。

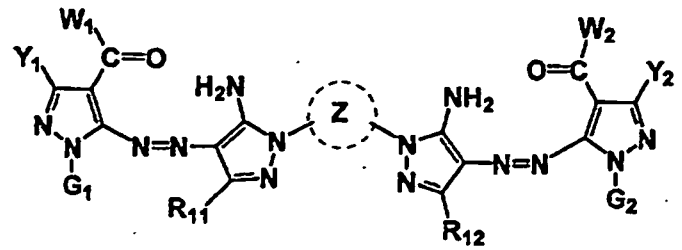
本發明的顏料分散物，因含有上述 A 及 B，可實現 1：儲存安定性優異之含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質之水系顏料分散物，及 2：印墨吐出性優異，良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(耐光・耐臭氧氣體・耐熱・耐濕度)。

[通式(1)所示的偶氮顏料]

通式(1)所示的化合物藉由其特異的構造而容易形成色素分子的分子內・分子間相互作用，在水或有機溶劑等中的溶解性低，可成爲較佳形態的偶氮顏料。

顏料係與以分子分散狀態溶解在水或有機溶劑等中而使用的染料不同，顏料係當作分子集合體等的粒子微細地分散在介質中而使用。

(1):



(通式(1)中，Z 表示 5～6 員雜環，$Y_1$、$Y_2$、$R_{11}$、$R_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或取代基，$G_1$、$G_2$ 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，$W_1$、$W_2$ 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，其中特佳爲碳數 1 至 8 的經取代或未經取代的烷氧基，更佳爲碳數 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。特佳爲甲氧基。

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，其中較佳爲胺基、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，更佳爲胺基、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。特佳爲胺基。

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 的雙環烷除去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，其中較佳爲碳數 6 至 18 的經取代或未經取代的芳基，更佳爲碳數 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。

就較佳的 $W_1$、$W_2$ 而言，各自獨立地可舉出烷氧基、胺基或烷基，其中較佳爲烷氧基或胺基，更佳爲總碳數 5 以下的烷氧基、胺基(-$NH_2$ 基)、總碳數 5 以下的烷胺基，

特佳爲總碳數 3 以下的烷氧基或總碳數 3 以下的烷胺基，其中最佳爲甲氧基。當 W 爲總碳數 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)，從良好的色度、高堅牢性(耐光・耐氣體・耐熱・耐水・耐藥品)之點來看係較佳。

通式(1)中，$R_{11}$、$R_{12}$各自獨立地表示氫原子或取代基，就 $R_{11}$、$R_{12}$表示取代基時的取代基而言，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)丁醯胺)、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)、醯脲基(例如苯基醯脲基、甲基醯脲基、N,N-二丁基醯脲基)、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、2-四氫哌喃氧基)、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 $R_{11}$、$R_{12}$ 各自獨立地爲經取代或未經取代的總碳數1～8的醯胺基、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，更佳爲總碳數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，其中較佳爲總碳數1～8的直鏈烷基或支鏈烷基，更詳細地較佳爲甲基、異丙基或第三丁基，特佳爲異丙基或第三丁基，其中最佳爲第三丁基。

藉由使 $R_{11}$、$R_{12}$ 成爲總碳數小的(1～4)直鏈烷基或支鏈烷基，色素分子排列係變爲容易立體地控制(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)，從良好的色度、著色力、高的影像堅牢性(耐光・耐氣體・耐熱・耐水・耐藥品)之點來看係較佳。

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

於前述 Z 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、吡咔基、嗒咔基、嘧啶基、三咔基、喹啉基、異喹啉基、喹唑啉基、啐啉基、呔咔基、喹

喔啉基、吡咯基、吲哚基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、噁唑基、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、吡咯啶基、六氫哌啶基、哌啡基、咪唑啶基、噻唑啉基、環丁碸基等。

較佳的雜環基之例係吡啶基、嘧啶基、S-三啡基、嗒啡基、吡啡基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、咪唑基，更佳爲吡啶基、嘧啶基、S-三啡基、嗒啡基、吡啡基，尤其從色度、著色力、影像堅牢性之點來看，較佳爲嘧啶基、S-三啡基，從色度與影像堅牢性之點來看，更佳爲在 4,6-具有取代基的嘧啶基、在第 2 位具有碳數 1～4 的烷氧基之 S-三啡基，其中特別是從良好的影像之光堅牢性提高之點來看，最佳爲在 4,6-具有取代基的嘧啶基。

藉由使 Z 成爲嘧啶基、S-三啡基，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)，從良好的色度、著色力、高的影像堅牢性(耐光・耐氣體・耐熱・耐水・耐藥品)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，特佳爲氫原子、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、吡咔基，更佳爲氫原子、甲基、苯基、吡啶基、嘧啶基、吡咔基，其中較佳爲總碳數 1～8 的直鏈烷基或支鏈烷基、2-吡啶基、2,6-嘧啶基、2,5-吡咔基，更佳爲總碳數 3 以下的烷基。再者，從色度與影像堅牢性之觀點來看，較佳爲氫原子、甲基，其中從色度與光堅牢性提高之點來看，特佳爲甲基。

$Y_1$、$Y_2$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、烷氧基羰基、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、矽烷基作爲例子。就 Y 之例而言，特佳爲氫原子、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)，更佳爲氫原子、總碳數

1～4的直鏈或支鏈烷基、苯基、甲硫基。再者，從色度與影像堅牢性之觀點來看，較佳爲氫原子、甲基，其中從色度與光堅牢性提高之點來看，特佳爲氫原子。

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，可舉出下述的取代基(以下亦稱爲「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、烷氧基羰基、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，作爲烷基，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-氰乙基、2-乙基己基等，就環烷基而言，較佳爲可舉出碳數 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 的雙環烷除去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，較佳爲碳原子數 7～30 的芳烷基。例如，可舉出苄基及 2-苯乙基。

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 的環烯除去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，較佳爲碳數 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除去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、鄰十六醯基胺基苯基等。

就雜環基而言，較佳爲由 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除去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、異丙氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基等。

就芳氧基而言，較佳爲碳數 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、2-四氫哌喃氧基等。

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羰氧基、碳數 6 至 30 的經取代或未經取代的芳基羰氧基，例如乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧基苯基羰氧基等。

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、味啉基羰氧基、N,N-二正辛基胺基羰氧基、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、味啉基羰基胺基等。

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爲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。

再者，關於前述通式(1)所示的化合物之較佳取代基的組合，較佳係各種取代基之至少 1 個爲前述較佳基的化合物，更佳係更多的各種取代基爲前述較佳基的化合物，最佳係全部的取代基爲前述較佳基的化合物。

作爲本發明的通式(1)所示的偶氮顏料之特佳的組合，包含以下的(A)～(E)。

(A)$W_1$、$W_2$各自獨立地較佳爲烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基)、胺基(例如$-NH_2$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)，其中較佳爲烷氧基、胺基或烷基，更佳爲烷氧

基、胺基，尤佳爲總碳數 5 以下的烷氧基、胺基(-$NH_2$基)、總碳數 5 以下的烷胺基，特佳爲總碳數 3 以下的烷氧基、胺基(-$NH_2$基)、總碳數 3 以下的烷胺基，更佳爲甲氧基(-$OCH_3$基)、乙氧基(-$OC_2H_5$基)、胺基(-$NH_2$基)，其中最佳爲甲氧基(-$OCH_3$基)。

(B)$R_{11}$、$R_{12}$各自獨立地較佳爲氫原子或取代基(例如經取代或未經取代的總碳數 1～8 的醯胺基、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)，尤佳爲總碳數 1～8 的直鏈烷基或支鏈烷基，更佳爲甲基、異丙基或第三丁基，特佳爲異丙基或第三丁基，其中最佳爲第三丁基。

(C)Z 表示二價的雜環基，該等進一步可進行縮環。就 Z 而言，較佳爲 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，更佳爲 6 員的經取代或未經取代的含氮雜環。例如，較佳爲吡咯環、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、三呯環、嗒呯環、吡呯環，特佳爲 6 員含氮雜環，具體地碳數 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-三呯環、嗒呯環、吡呯環，尤佳爲吡啶環、嘧啶環、S-三呯環、嗒呯環、吡呯環，更佳爲嘧啶環、S-三呯環，特佳爲嘧啶環、S-三呯環，再者較佳爲在 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-三吡環，其中最佳爲在 4,6-具有取代基的嘧啶環。

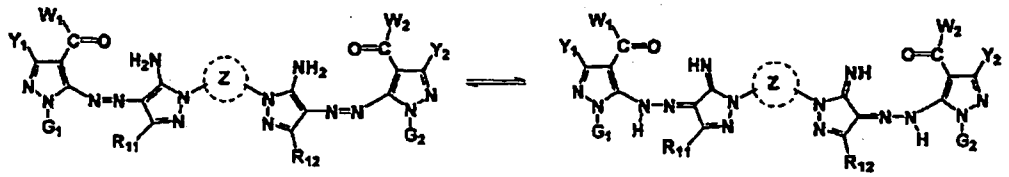
(D)$G_1$、$G_2$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基或雜環基，特佳爲氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、環丙基、苄基、2-苯乙基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基、苯基、對甲苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、吡吡基，更佳爲氫原子、甲基、苯基、吡啶基、嘧啶基、吡吡基，其中較佳爲甲基、2-吡啶基、2,6-嘧啶基、2,5-吡吡基，最佳爲甲基。

(E)$Y_1$、$Y_2$ 各自獨立地表示氫原子、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)，更佳爲氫原子、甲基、苯基、甲硫基，其中最佳爲氫原子。

本發明在其範圍內亦包含通式(1)所示的偶氮顏料之互變異構物。

通式(1)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，但亦可爲所記載的構造以外之互變異構物，也可以含有複數的互變異構物之混合物使用。

例如，於通式(1)所示顏料中，考慮下述通式(1')所示的偶氮-腙之互變異構物。本發明在其範圍中亦包含通式(1)所示的偶氮顏料之互變異構物的以下通式(1')所示之化合物。

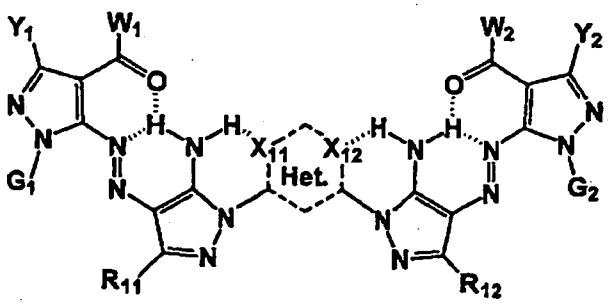


(1)　　(1')

(通式(1')中、$R_{11}$、$R_{12}$、$W_1$、$W_2$、$Y_1$、$Y_2$、$G_1$、$G_2$及 Z 係與通式(1)中的 $R_{11}$、$R_{12}$、$W_1$、$W_2$、$Y_1$、$Y_2$、$G_1$、$G_2$及 Z 同義)。

於本發明的上述通式(1)所示的偶氮顏料中，較佳爲下述通式(2)所示的偶氮顏料。

(2):



上述通式(2)中的 $G_1$、$G_2$、$R_{11}$、$R_{12}$、$W_1$、$W_2$、$Y_1$及 $Y_2$係與上述通式(1)中的 $G_1$、$G_2$、$R_{11}$、$R_{12}$、$W_1$、$W_2$、$Y_1$及 $Y_2$同義。

Het.表示上述通式(1)中的 Z 所構成的雜環，$X_{11}$、$X_{12}$各自獨立地表示 Het.所構成的雜環中之各自的雜原子。

又，於本發明中，通式(1)所示的偶氮顏料較佳爲具有形成分子內氫鍵或分子內交叉氫鍵的取代基。較佳爲具有至少形成 1 個以上的分子內交叉氫鍵之取代基，更佳爲可舉出具有至少形成 3 個以上的分子內氫鍵之取代基的情況，而且特佳爲具有至少形成 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。

於通式(1)所示的偶氮顏料中，就如前述特佳的偶氮顏料之通式的例子而言，可舉出上述通式(2)所示的偶氮顏料。

此構造爲較佳的主要原因，可舉出如通式(2)所示地構成偶氮顏料構造中所含有的雜環之氮原子、氫原子及雜原子(偶氮基或其互變異構物的腙基之氮原子與羰基之氧原子或胺基之氮原子)係容易形成至少 1 個以上的分子內之交叉氫鍵(分子內氫鍵)者。

進一步更佳可舉出如上述通式(2)所示地偶氮顏料構造中所含有的構成雜環基的氮原子、胺基的氫原子及雜原子(偶氮基或其互變異構物的腙基之氮原子與羰基之氧原子或胺基之氮原子)係容易形成至少 4 個以上的分子內氫鍵，而且容易形成至少 2 個以上的分子內之交叉氫鍵者。

其結果爲分子的平面性提高，而且分子內・分子間相互作用(氫鍵・π-π堆疊)提高，例如通式(2)所示的偶氮顏料之結晶性變高(變容易形成高次構造(higher order structure))，由於作爲顏料的要求性能之光堅牢性、熱安定性、濕熱安定性、耐水性、耐氣體性及或耐溶劑性係大幅提高，而成爲最佳例。

於本發明中，上述式(1)所示的偶氮顏料之結晶形有 α 型、β 型、γ 型等的結晶多形存在之情況。於該情況下，由

對應的偶氮顏料之 X 射線繞射的測定結果，由在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)處特有的各自尖峰位置或數目及強度比，可容易地算出。本發明的 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。

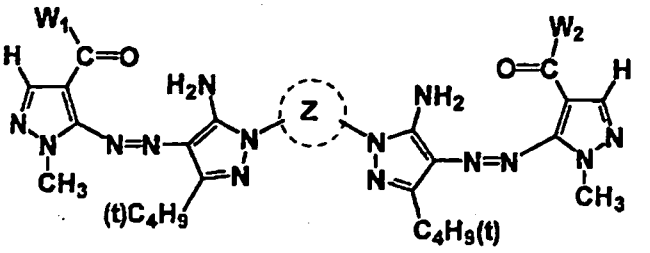
於本發明中，上述式(1)所示的偶氮顏料，由於在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ)爲 5～15°及 20～30°處具有至少 1 個以上的特徵的 X 射線繞射峰，當與後述的特定乙烯基聚合物及水性介質組合時，印墨吐出性優異，可實現良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(例如耐光性、耐臭氧氣體性、耐熱性、耐濕度性等)。再者，於本發明中，必須滿足上述偶氮顏料的要件，藉此可達成比具有同一化學組成、色素分子構造式的對應之顏料粒子的結晶形者還優異的上述效果。

再者，本發明中之特徵的 X 射線繞射峰，就是意味於同一的化學構造式所示的偶氮色素進行 3 維地分子排列之際可取得結晶多形之中，表示特佳的結晶形時之粉末 X 射線繞射峰。

又，於本發明中，亦可採用在通式(1)～(2)所示的化合物中含有同位素(例如 2H、3H、13C、15N)者。

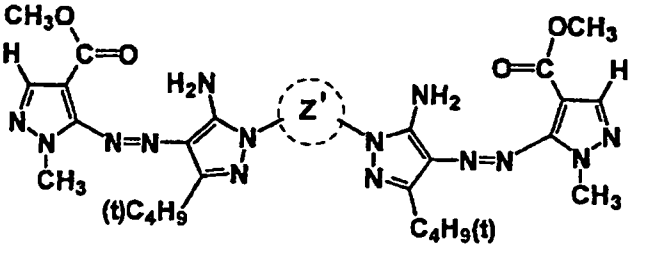
於本發明中，從效果之點來看，進一步更佳爲以下通式(10)所示的偶氮顏料，特佳爲通式(11)所示的偶氮顏料。

(10):



(通式(10)中，Z表示5～6員含氮雜環，$W_1$、$W_2$各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)。

(11):

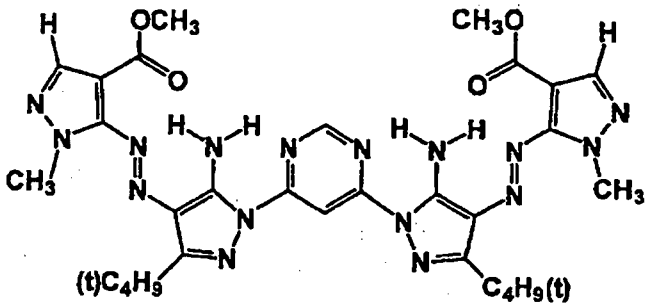


(通式(11)中，Z'表示6員含氮雜環)。

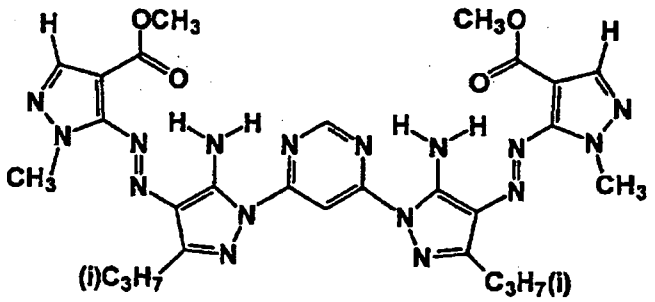
就通式(11)中Z'所表示的6員含氮雜環而言，可舉出與通式(1)中的Z所表示的6員含氮雜環同樣者，較佳者亦同樣。

以下顯示前述通式(1)～(2)所示的偶氮顏料之具體例，惟本發明所用的偶氮顏料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，但當然亦可爲所記載的構造以外之互變異構物者。

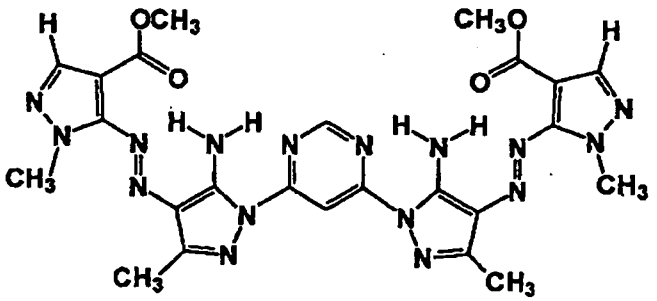
Pig. −1



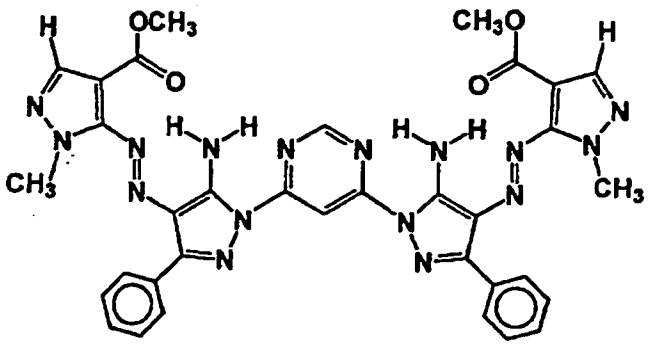
Pig. −2



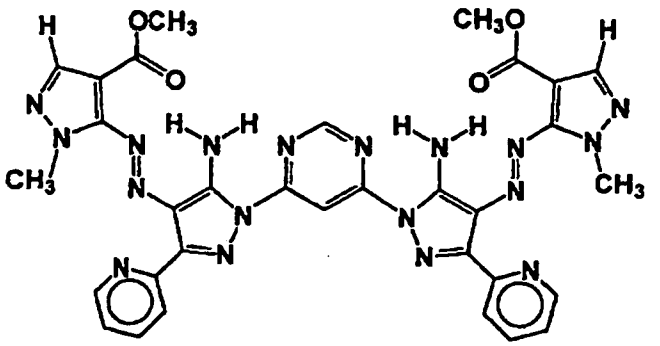
Pig. −3



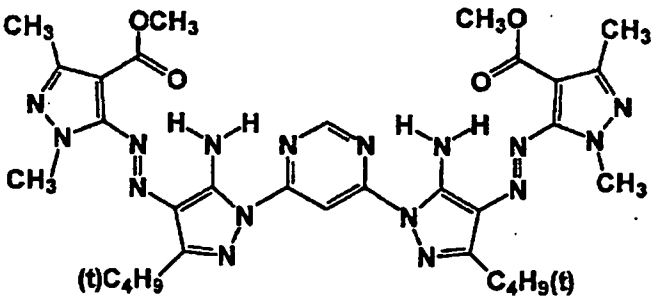
Pig. −4



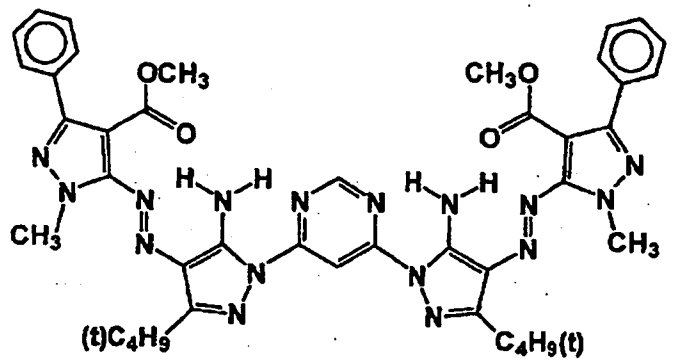
Pig. −5



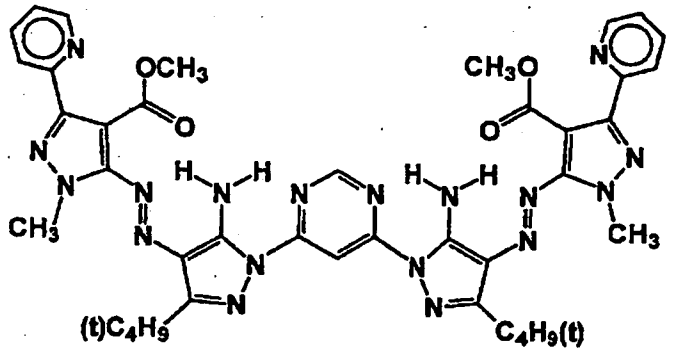
Pig. −6



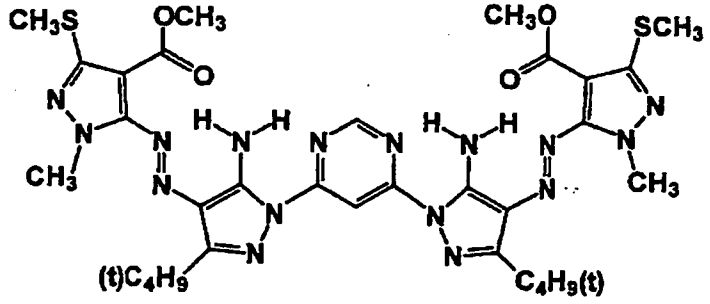
Pig. -7



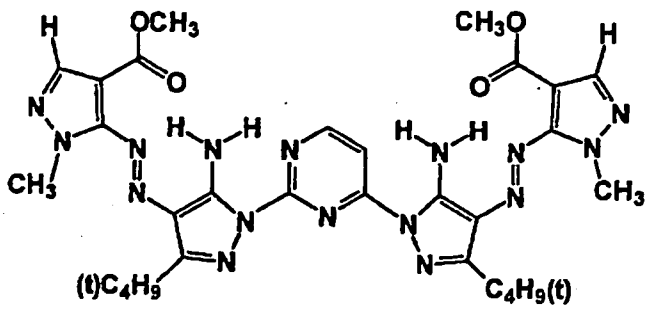
Pig. -8



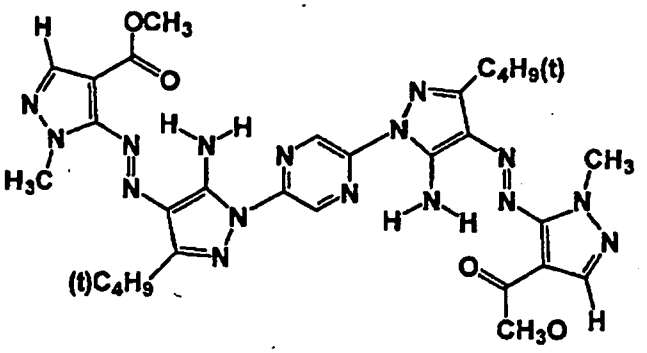
Pig. -9



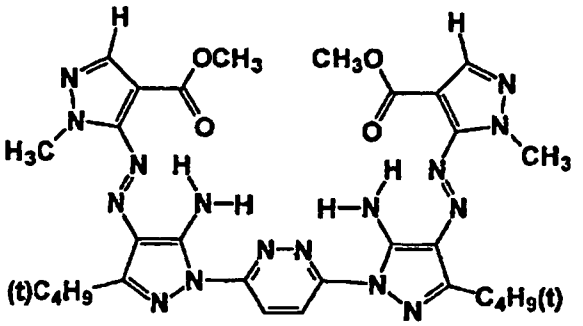
Pig. -10



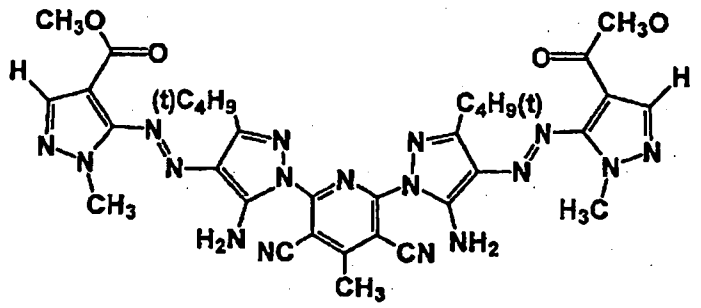
Pig. -11



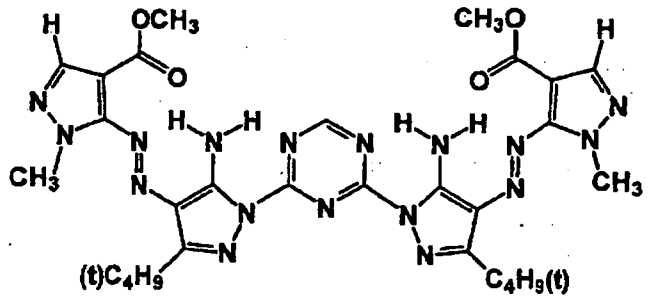
Pig. -12



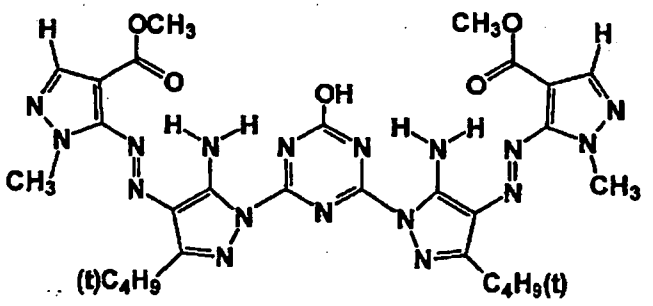
Pig. -13



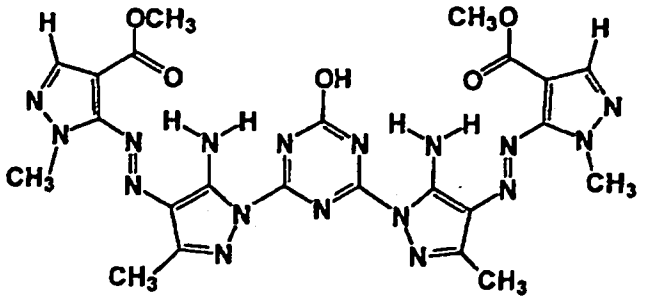
Pig. -14



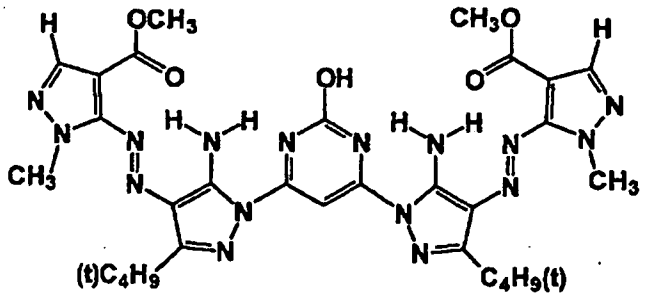
Pig. -15



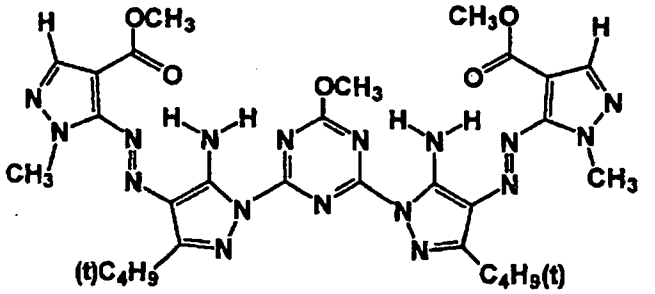
Pig. -16



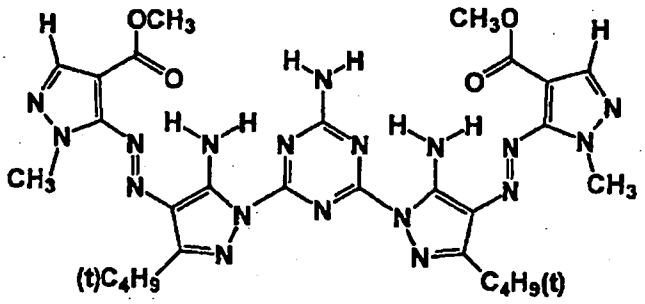
Pig. -17



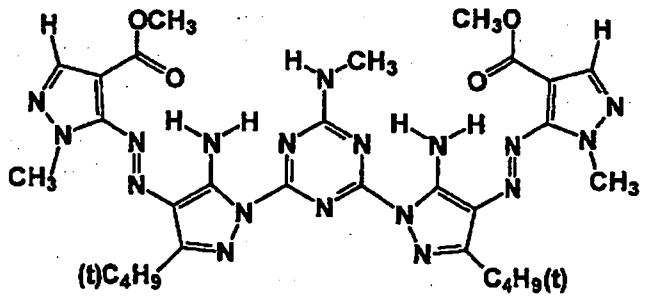
Pig. -18



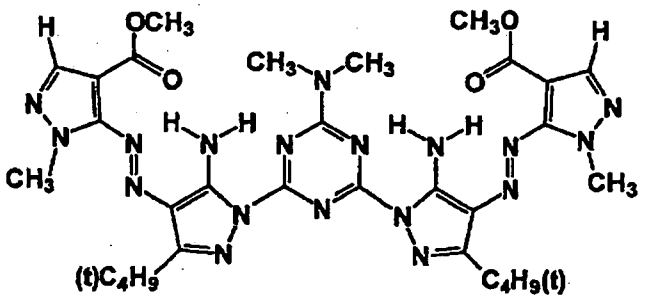
Pig. -19



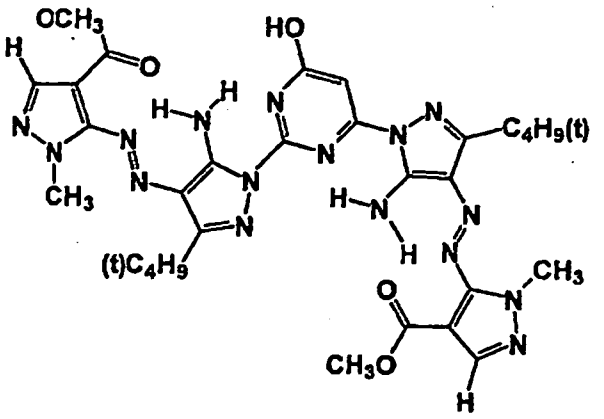
Pig. -20



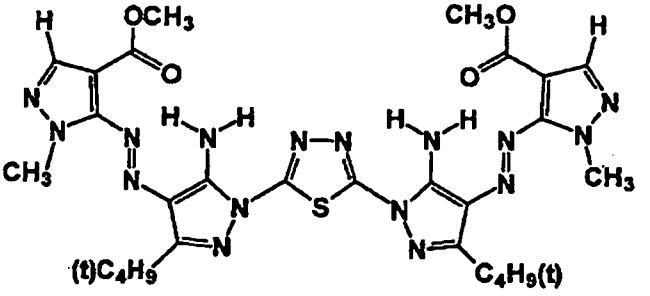
Pig. -21



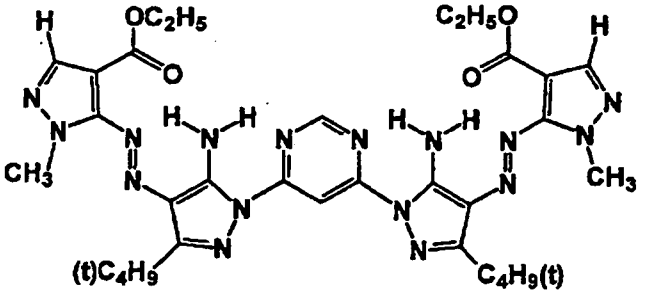
Pig. -22



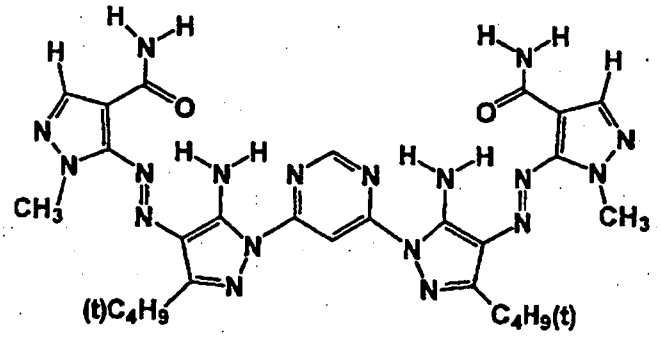
Pig. -23



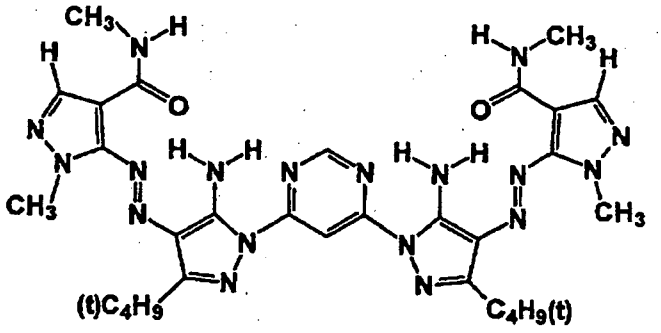
Pig. -24



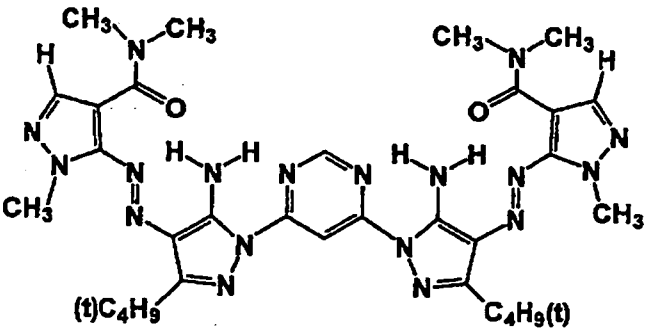
Pig. -25



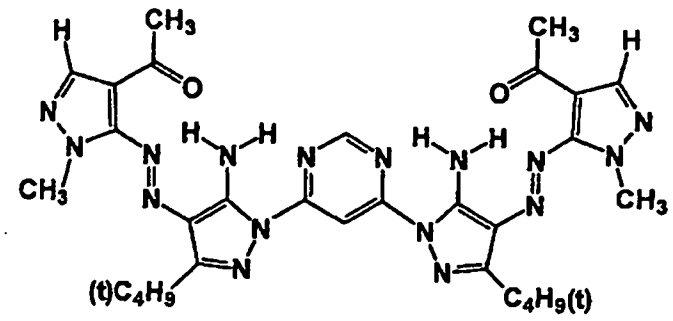
Pig. -26



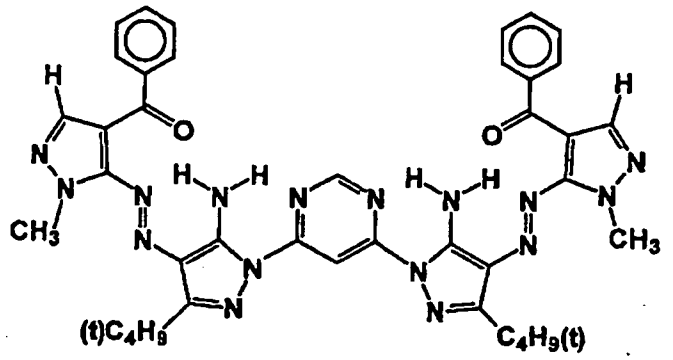
Pig. -27



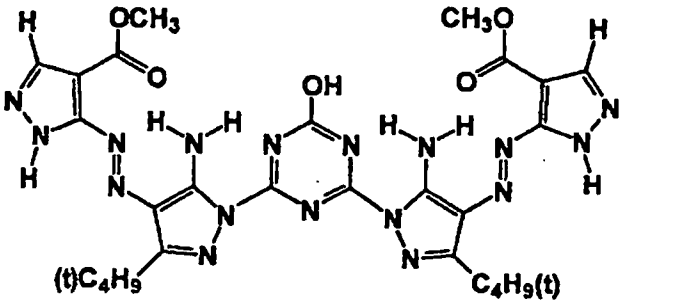
Pig. -28



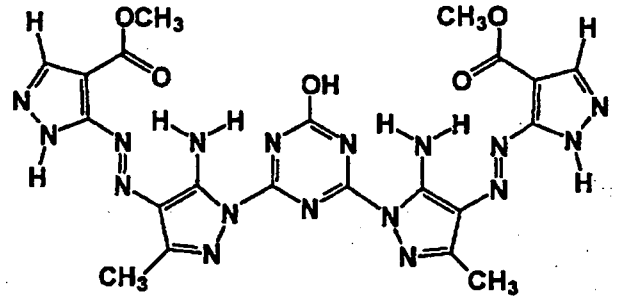
Pig. -29



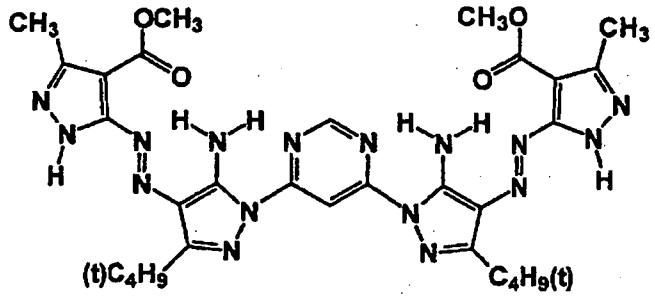
Pig. -30



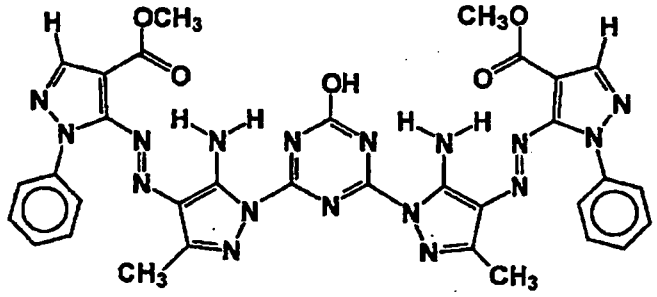
Pig. -31



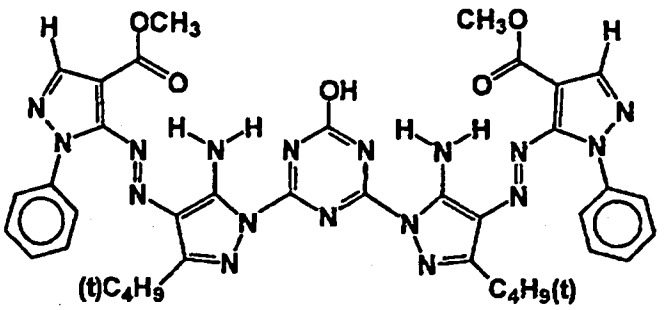
Pig. -32



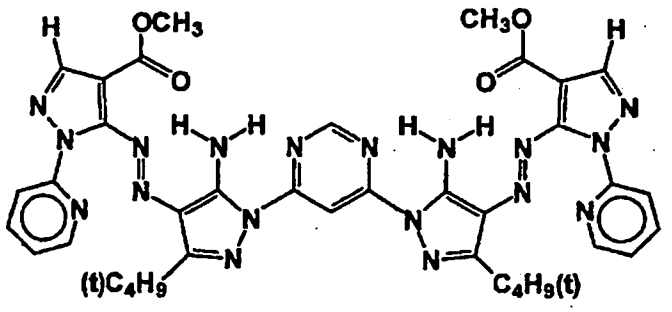
Pig. -33



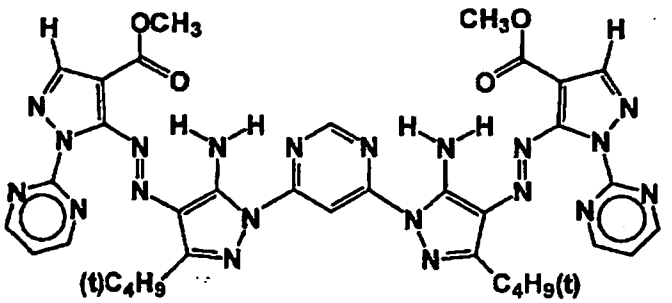
Pig. -34



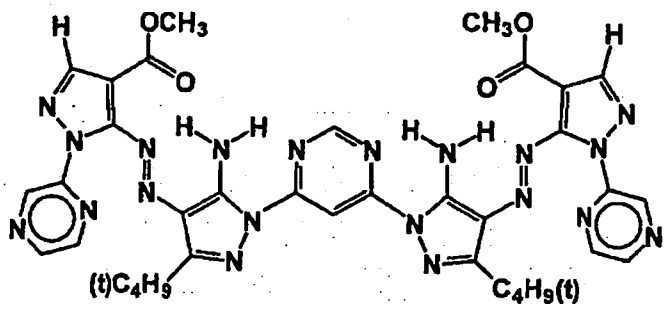

Pig. -35



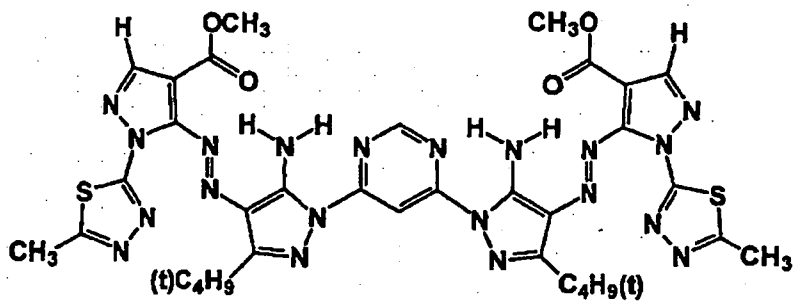

Pig. -36



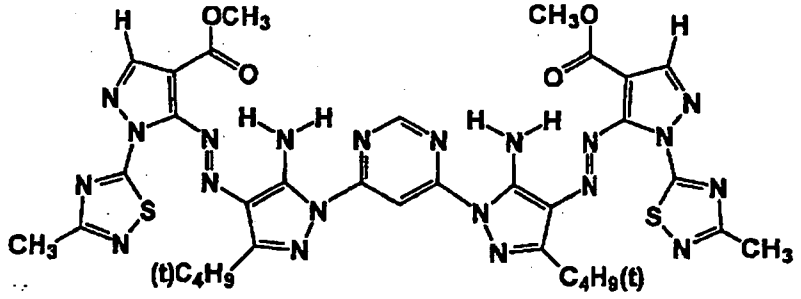
Pig. -37



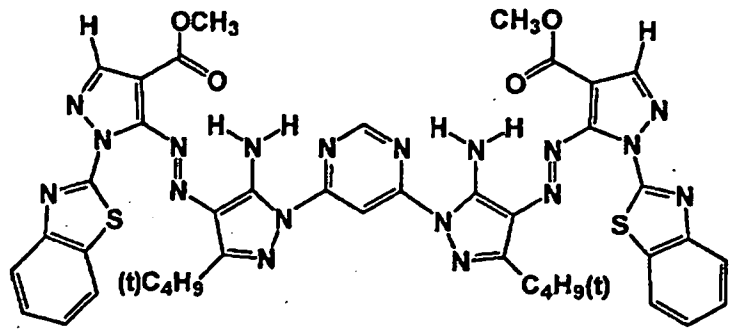
Pig. -38



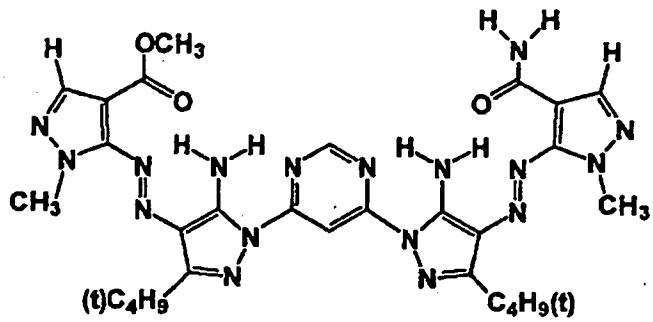
Pig. -39



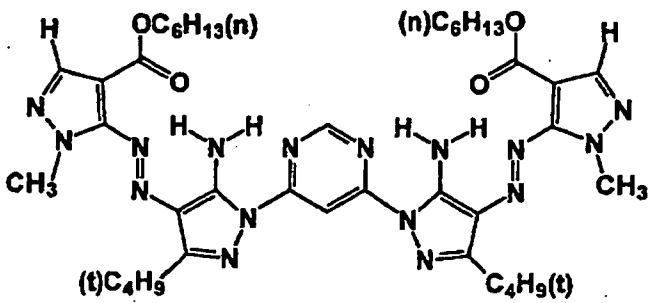
Pig.-40



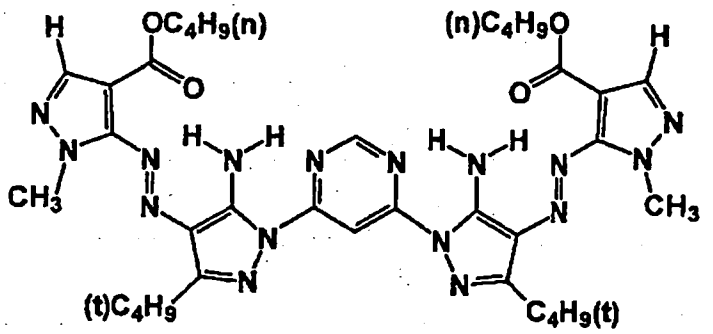
Pig.-41



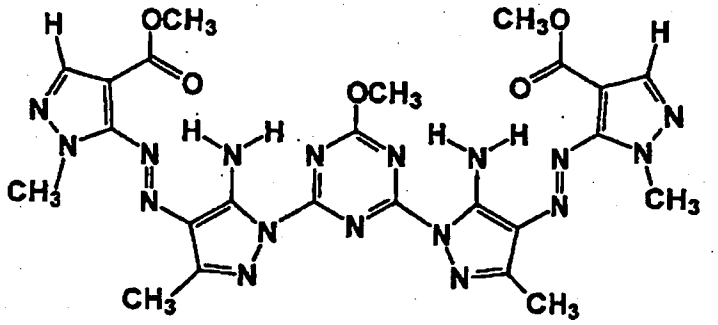
Pig.-42



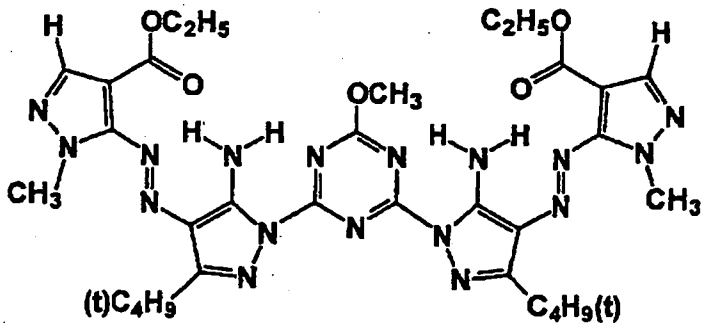
Pig. -43



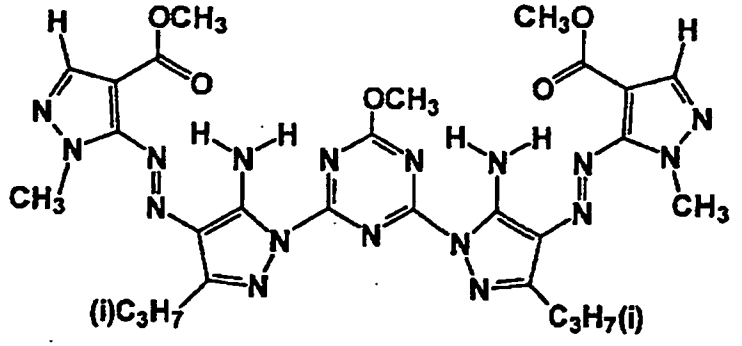
Pig. -44



Pig. -45



Pig. -46



於上述之中，從本發明的效果之點來看，較佳爲 Pig.-1、Pig.-18、Pig.-25。Pig.-1 較佳爲在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰者。Pig.-18 較佳爲在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰者。Pig.-25 較佳爲在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.5°、11.2°、18.6°、21.2°及 23.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰者。

於本發明中，即使由於化合物的構造而有互變異構物存在時，本發明中也以代表形式的一個來記載，但與本發明的記載不同的互變異構物亦包含於本發明的偶氮顏料中。又，本發明的偶氮顏料之鹽、水合物亦包含於本發明的偶氮顏料中。

本發明的通式(1)所示的顏料，只要是化學構造式爲通式(1)或其互變異構物即可，亦可爲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 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，可爲任何的多形，也可爲 2 種以上的多形之混合物，但較佳係以結晶型爲單一者當作主成分。即，較佳爲結晶多形不混入者，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爲 70%～100%，較佳爲 80%～100%，更佳爲 90%～100%，進一步更佳爲 95%～100%，特佳爲 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。結果在色度的提高・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。

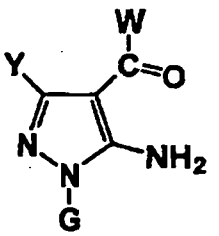
偶氮顏料中的結晶多形之混合比係可由單結晶 X 線結晶構造解析、粉末 X 射線繞射(XRD)、結晶的顯微鏡照相(TEM)、IR(KBr 法)等的固體之物理化學測定值來確認。

本發明中，當通式(1)所示的偶氮顏料具有酸基時，酸基的一部分或全部可爲鹽型，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，Mg、Ca、Ba 等的鹼土類金屬之鹽，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 的伸烷基亞胺單元之多元胺等。於此等的鹽型時，其種類係不限於 1 種類，而亦可爲複數種混合存在。

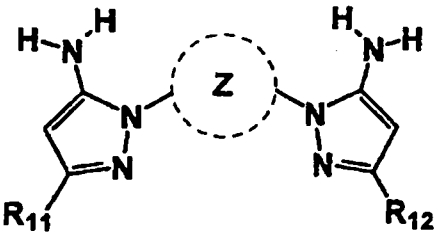
再者，於本發明所使用的顏料之構造中，當其 1 分子中含有複數個酸基時，該複數的酸基係鹽型或酸型，亦可互相不同。

本發明中，前述通式(1)所示的偶氮顏料亦可爲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，進行使用常用方法的後處理，而製造上述通式(1)所示的偶氮顏料。




(A)




(B)

(通式(A)及(B)中，G、Y、W、$R_{11}$、$R_{12}$、Z 係與通式(1)中對應的 $G_1$、$G_2$、$Y_1$、$Y_2$、$W_1$、$W_2$、$R_{11}$、$R_{12}$、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 Hetv. Chim. Acta, 41, 1958, 1052～1056 或 HeIv. Chim. Acta, 42, 1959, 349～352 等中記載的方法及以其爲準的方法來製造。

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爲準的方法來製造。

上述通式(A)所示的雜環胺之重氮化反應例如可藉由在硫酸、磷酸、乙酸、鹽酸、甲磺酸等的酸性溶劑中，使亞硝酸鈉、亞硝醯硫酸、亞硝酸異戊酯等的試藥在 15℃以下的溫度反應 10 分鐘～6 小時左右而進行。

偶合反應係可藉由使上述方法所得之重氮鎓鹽與上述通式(B)所示的化合物在 40℃以下，較佳在 25℃以下反應 10 分鐘～12 小時左右而進行。

如此地反應者亦會有結晶析出，一般可在反應液中添加水或醇系溶劑，使結晶析出，過濾取得結晶。又，可於反應液中添加醇系溶劑、水等，使結晶析出，過濾取得所析出的結晶。按照需要，可將所過濾取得的結晶洗淨・乾燥，而得到通式(1)所示的偶氮顏料。

藉由上述的製造方法，可得到上述通式(1)所示的化合物之粗偶氮顏料(crude)，作爲本發明的顏料使用時，宜進行後處理。就此後處理的方法而言，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。

如前述，Pig.-18 較佳爲在 CuKα 特性 X 射線繞射的布拉格角(2$\theta$±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態，再者更佳爲在 7.2°、15.0°、19.8°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態。其中尤其是在 7.2°、8.2°、10.0°、13.4°、15.0°、19.8°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態爲最佳。

再者，Pig.-1 較佳爲在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態，再者更佳爲在 7.6°、13.5°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態。其中尤其是 7.6°、13.5°、15.9°、16.9°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態爲最佳。

又，以透射型顯微鏡觀察上述 Pig.-1 及 Pig.-18 的 1 次粒子之際，長軸方向的長度較佳爲 0.01μm 以上、30μm 以下，更佳爲 0.02μm 以上、30μm 以下，特佳爲 0.03μm 以上、2μm 以下。

以透射型顯微鏡觀察 1 次粒子之際，長軸方向的長度若爲 0.01μm 以上，則可更確實地展現對於光或臭氧的堅牢性及作爲顏料分散物時的分散性。另一方面，若爲 30μm 以下，則在進行分散而成爲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。

藉由將 1 次粒子的大小控制在上述範圍內，分子內・分子間相互作用強，形成強固且安定的 3 維網絡之顏料粒子，對於光、熱、濕度、氧化性氣體顯示高的堅牢性，使用其顏料分散物之著色物係保存安定性優異而較佳。

本發明之含有顏料組成物的顏料分散物之體積平均粒徑測定，係可使用 Nanotrack UPA 粒度分析計(UPA-EX150

；日機裝公司製)。該測定例如可將 3ml 的顏料分散物置入測定單元中，依照指定的測定方法來進行。再者，測定時所輸入的參數，在黏度係使用印墨黏度，在分散粒子的密度係使用顏料的密度。

在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態的 Pig.-18 之平均粒徑較佳爲 0.01μm 以上、30μm 以下，更佳爲 0.02μm 以上、10μm 以下，最佳爲 0.03μm 以上、1μm 以下。

在 CuKα 特性 X 射線繞射的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°及 25.6°處具有特徵的 X 射線繞射峰之結晶形態的 Pig.-1 之平均粒徑較佳爲 0.01μm 以上、30μm 以下，更佳爲 0.02μm 以上、30μm 以下，最佳爲 0.03μm 以上、20μm 以下。

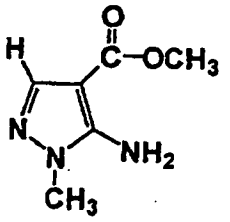
若爲上述範圍，則印畫物的印畫濃度高，分散物的安定性增大，紅或綠等的混色部之色再現性提高，透明性變高，以噴墨等進行印畫之際，由於噴嘴的堵塞不易發生而較佳。又，從顏料分散物的凝聚不易發生，分散物的歷時安定性變高之點來看亦較佳。

爲了使本發明之含有顏料組成物的顏料分散物之體積平均粒徑成爲上述範圍，可藉由方便地組合後述的顏料分散條件而容易調整。

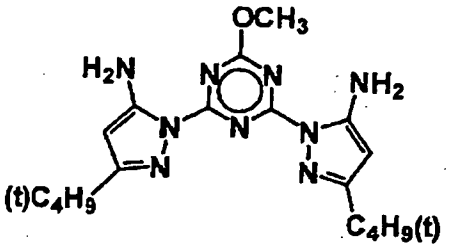
以下，關於含有至少 1 種的在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之 Pig.-18 或互變異構物的偶氮顏料組成物之製造方法，進行詳細說明。

Pig.-18 的製造方法包含使由下式(3)所示的雜環胺(重氮成分)所衍生的重氮鎓鹽、與下式(4)所示的化合物(偶合成分)進行偶氮偶合反應之步驟。

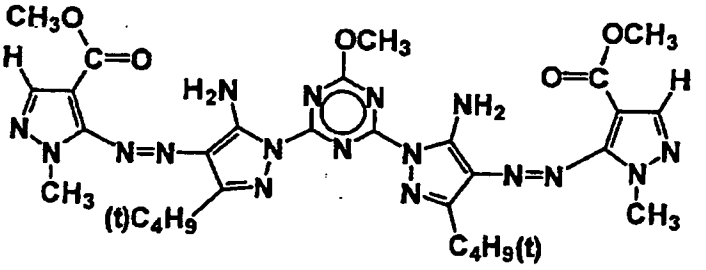
式(2):



式(3):



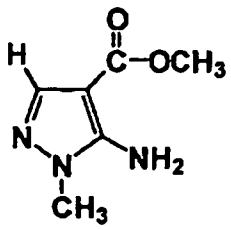
Pig.-18



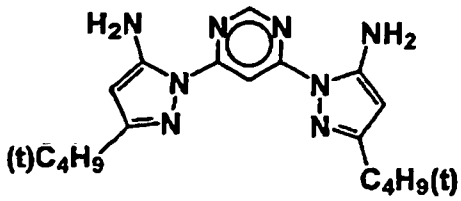
其次，關於含有至少 1 種的在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°及 25.6°處具有特徵的 X 射線繞射峰之 Pig.-1 或互變異構物之偶氮顏料組成物之製造方法，進行詳細說明。

Pig.-1 的製造方法包含使由下式(3)所示的雜環胺(重氮成分)所衍生的重氮鎓鹽、與下式(5)所示的化合物(偶合成分)進行偶氮偶合反應之步驟。

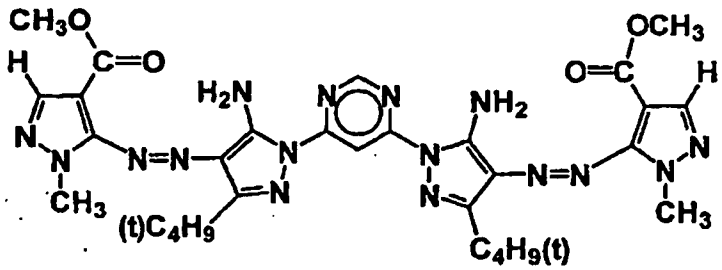
(3):



(5):



Pig. -1



[雜環胺的重氮鎓鹽調製步驟]

上式(3)所示的雜環胺(重氮成分)到重氮鎓鹽的調製以及重氮鎓鹽與上式(5)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(3)所示的雜環胺之重氮鎓鹽調製，例如可採用在含有酸(例如鹽酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸等)的反應介質中，使用亞硝鎓離子源，例如亞硝酸、亞硝酸鹽或亞硝醯硫酸的慣用之重氮鎓鹽調製方法。

就更佳的酸之例而言，可舉出單獨或併用乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸、硫酸而使用的情況，其中進一步更佳爲

磷酸、或乙酸與硫酸的併用系、乙酸與丙酸的併用系、乙酸與丙酸和硫酸的併用系，特佳爲乙酸與丙酸的併用系、乙酸與丙酸和硫酸的併用系。

就反應介質(溶劑)的較佳例而言，較佳爲使用有機酸、無機酸，特佳爲磷酸、硫酸、乙酸、丙酸、甲磺酸，其中較佳爲乙酸及或丙酸。

就較佳的亞硝鎓離子源之例而言，可舉出亞硝酸酯類、亞硝酸鹽類、亞硝醯硫酸等。其中，較佳爲亞硝酸鈉、亞硝酸鉀、亞硝酸異戊酯、亞硝醯硫酸(例如 $ONHSO_4$ 硫酸溶液)，特佳爲亞硝酸異戊酯、亞硝醯硫酸(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醯硫酸者，係可安定且有效率地調製重氮鎓鹽。

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

本發明中，式(3)的重氮成分係可爲分散在溶劑中的狀態，取決於重氮成分的種類也可成爲溶解液的狀態，任一者皆可。

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

反應溫度較佳爲-15℃～40℃，更佳爲-5℃～35℃，進一步更佳爲-0℃～30℃。低於-15℃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℃的高溫下合成時，由於副產物的生成量增加而不宜。

反應時間較佳爲30分鐘至300分鐘，更佳爲30分鐘至200分鐘，進一步更佳爲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爲在酸性～中性反應介質中實施，特別地在酸性反應介質中實施者係可抑制重氮鎓鹽的分解而高效率地衍生至偶氮顏料。

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，特佳爲有機溶劑，較佳爲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，此等溶劑亦可爲2種類以上的混合液。

較佳係極性參數(ET)的值爲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、

或碳原子數爲 3 個以下的醇系溶劑、總碳數 5 以下的酮系溶劑，更佳係碳原子數爲 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。

溶劑的使用量較佳爲上述式(4)及(5)所示的偶合成分之 1～100 質量倍，更佳爲 1～50 質量倍，進一步更佳爲 2～30 質量倍。

本發明中，式(4)及(5)所示的偶合成分係可爲分散在溶劑中的狀態，取決於重氮成分的種類也可成爲溶解液的狀態，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爲 0.95～5.0 當量，更佳爲 1.00～3.00 當量，特佳爲 1.00～1.50 當量。

反應溫度較佳爲 -30℃～30℃，更佳爲 -15℃～10℃，進一步更佳爲 -10℃～5℃。低於 -30℃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℃的高溫下合成時，由於副產物的生成量增加而不宜。

反應時間較佳爲 30 分鐘至 300 分鐘，更佳爲 30 分鐘至 200 分鐘，進一步更佳爲 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爲：在上述式(3)所示的雜環胺經重氮化的重氮化合物、與上述式(4)及(5)所示的化合物之偶合反應中，使該式(4)及(5)所示的化合物溶解於有機溶劑後，進行偶合反應。

上述式(3)所示的雜環胺之重氮鎓鹽調製反應，例如可在硫酸、磷酸、乙酸等的酸性溶劑中，使其與亞硝酸鈉、亞硝醯硫酸等的試藥在15℃以下的溫度反應10分鐘～6小時左右而進行。偶合反應較佳爲藉由使上述方法所得的重氮鎓鹽與上述式(4)及(5)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°處具有特徵的X射線繞射峰之Pig.-18的結晶或在7.6°、25.6°及27.7°處具有特徵的X射線繞射峰之Pig.-1的結晶當作主成分的顏料組成物之方法而言，例如較佳爲使用使上述式(4)及(5)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，較佳爲甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙二醇等，其中特佳爲甲醇。就酮系溶劑之例而言，較佳爲丙酮、甲基乙基酮、環己酮等，其中特佳爲丙酮。

本發明的另一偶氮顏料組成物之製造方法的特徵爲：在上述式(3)所示的雜環胺經重氮化的重氮化合物、與上述式(4)及(5)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°處具有特徵的 X 射線繞射峰之 Pig.-18 的結晶或在 7.6°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰之 Pig.-1 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-吡咯啶酮、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，特佳爲丙酮、甲基乙基酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈。使用此等溶劑時，上述式(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，作爲精製步驟，亦可進行或不進行添加鹼來調整 pH。調整 pH 時，pH 較佳爲 4～10。其中，pH 更佳爲 5～8，特佳爲 5.5～7.5。

pH 若爲 10 以下，在色度的觀點上，不引起變色・褪色，也不增加紅色調，從確保一定品質的色度方面之觀點來看係較佳。pH 爲 4 以上時，例如在用作爲噴墨記錄用印墨時，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 Pig.-18 及 Pig.-1 所示的化合物係作爲粗偶氮顏料(crude)。

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，較佳爲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。

本發明的通式(1)所示的化合物、Pig.-18 及 Pig.-1 所示的化合物較佳爲進行溶劑加熱處理及/或溶劑鹽磨當作後處理步驟。例如，藉由在除去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-吡咯啶酮、丙酮、甲基乙基酮、乙腈等的極性非質子性有機溶劑、冰乙

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。

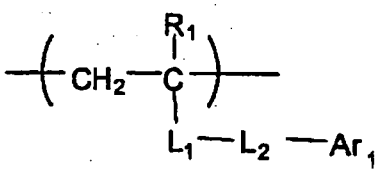
溶劑加熱處理的溫度係因所欲顏料的一次粒徑大小而不同，較佳爲 40～150℃，更佳爲 60～100℃。又，處理時間較佳爲 30 分鐘～24 小時。

就溶劑鹽磨而言，例如可舉出將粗偶氮顏料、無機鹽及不溶解其之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，例如較佳爲使用氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉等的無機鹽。又，更佳爲使用平均粒徑 0.5～50μm 的無機鹽。該無機鹽的使用量，相對於粗偶氮顏料而言較佳爲 3～20 質量倍，更佳爲 5～15 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爲容易蒸發的狀態，故從安全性之點來看，較佳爲高沸點溶劑。就如此的有機溶劑而言，例如可舉出二乙二醇、丙三醇、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爲 0.1～5 質量倍。混煉溫度較佳爲 20～130℃，特佳爲 40～110℃。就混煉機而言，例如可舉出捏合機或混合研磨機等。

[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)所示的疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)。

(AI)



(通式(AI)中，$R_1$ 表示氫原子、甲基或鹵素原子，$L_1$ 表示-COO-、-OCO-、$-CONR_2-$、-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)所示的疏水性結構單元(a)：

通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)(以下亦僅稱「疏水性結構單元(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，較佳爲10質量%以上且低於75質量%，更佳爲20質量%以上且低於70質量%，特佳爲30質量%以上且低於60質量%。

就 $R_2$ 所示的烷基而言，較佳爲碳數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 $L_2$ 爲2價連結基，較佳爲碳數1～30的連結基，更佳爲碳數1～25的連結基，特佳爲碳數1～20的連結基。

於上述通式(AI)之中，較佳爲 $R_1$ 係氫原子或甲基、$L_1$ 係(主鏈側)-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 價連結基之結構單元的組合，更佳爲 $R_1$ 係氫原子或甲基、$L_1$ 係(主鏈側)-COO-、$L_2$ 係(主鏈側)-$(CH_2-CH_2-O)_n$-(n 表示平均的重複單元數，n=1～6)之結構單元的組合。

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。

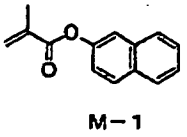
前述碳數 8 以上的縮環型芳香族烴環，就是指至少二個以上的苯環所縮環的芳香族烴環，及/或以至少一種以上的芳香族烴環與於該芳香族烴環縮環之脂環式烴而構成的環之碳數 8 以上的芳香族化合物。就具體例而言，可舉出萘、蒽、茀、菲、苊等。

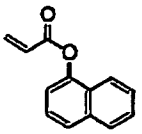
前述芳香族烴環所縮環的雜環，就是指不含有雜原子的芳香族化合物(較佳爲苯環)與具有雜原子的環狀化合物至少進行縮環的化合物。此處，具有雜原子的環狀化合物較佳爲 5 員環或 6 員環。就雜原子而言，較佳爲氮原子、氧原子或硫原子。具有雜原子的環狀化合物亦可具有複數的雜原子，此時，雜原子可互相相同或不同。就芳香族烴環所縮環的雜環之具體例而言，可舉出苯二甲醯亞胺、吖啶酮、咔唑、苯并噁唑、苯并噻唑等。

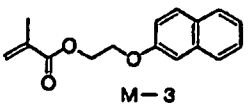
通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)較佳爲由來自丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯的結構單元所選出的至少一個。若爲由來自丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯的結構單元所選出的至少一個，則可由主鏈經由酯鍵來鍵結芳香族烴環，可期待與顏料的吸附性等之相互作用的芳香族烴環可取得來自主鏈之具有自由度的立體構造。

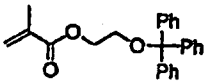
又，通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)較佳爲含有苯環、碳數 8 以上的縮環型芳香族烴環、芳香族烴環所縮環的雜環、或由二個以上連結的苯環所衍生的 1 價基。此係因爲藉由採用前述芳香族烴環，可發揮與顏料的吸附性等之相互作用。

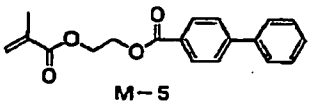
以下舉出可形成通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)之單體的具體例，惟本發明不受以下的具體例所限制。

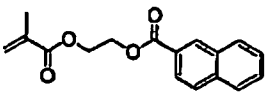

M−1

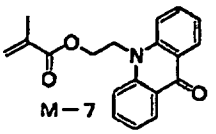

M−2

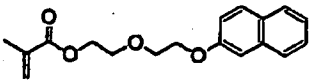

M−3

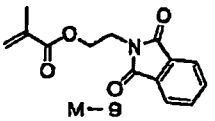

M−4

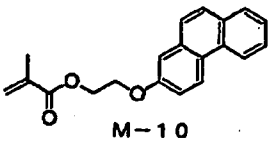

M−5

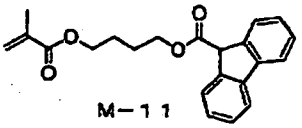

M−6

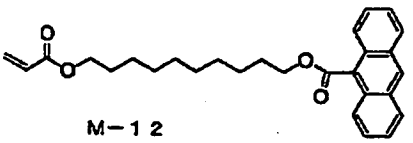

M−7

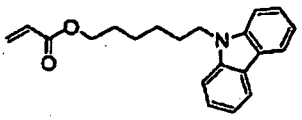

M−8

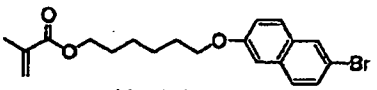

M−9

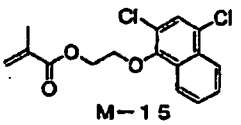

M−10

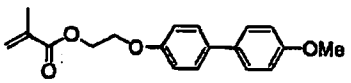

M−11

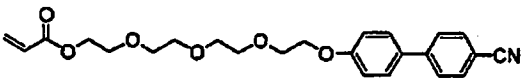

M−12

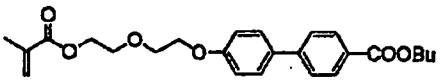

M−13

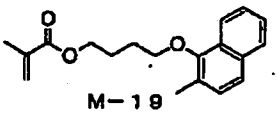

M−14

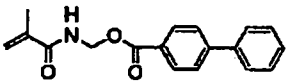

M−15

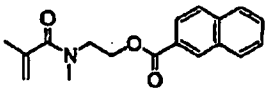

M−16

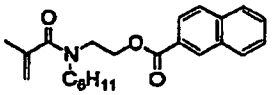

M−17

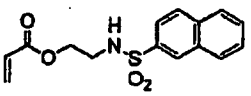

M−18

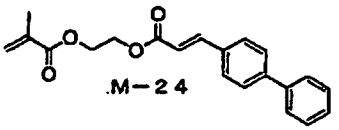

M−19

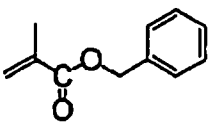

M−20

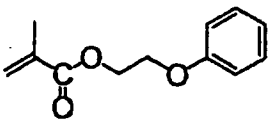

M−21

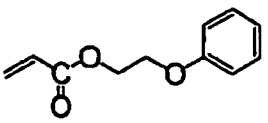

M−22


M−23


M−24


M−25


M−26


M−27

本發明中，於通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)之中，從分散安定性的觀點來看，較佳爲來自由丙烯酸苄酯、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結構單元，更佳爲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，更佳爲前述疏水性結構單元(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結構單元。

更佳爲前述疏水性結構單元(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結構單元及來自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元所選出的至少一個，前述親水性結構單元(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結構單元所選出的至少一個。

其中，特佳爲前述疏水性結構單元(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結構單元，前述親水性結構單元(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結構單元所選出的至少一個。

來自丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯之疏水性結構單元(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結構單元(b)。

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

疏水性結構單元(b)的含量較佳爲乙烯基聚合物中的 5 質量%以上、75 質量%以下，更佳爲 20 質量%以上、60 質量%以下。

作爲疏水性結構單元(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，較佳爲(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯。

親水性結構單元(c)：

茲說明本發明中的乙烯基聚合物中所含有的親水性結構單元(c)。

就親水性結構單元(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結構單元。

就前述親水性結構單元(c)之例而言，可舉出具有親水性官能基的(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯醯胺類、乙烯基酯類。

就親水性的官能基而言，可舉出羥基、胺基、(氮原子爲無取代的)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，特佳爲(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、(甲基)丙烯醯胺、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。

就前述親水性結構單元(c)之例而言，可舉出具有環氧烷聚合物構造的親水性結構單元。

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

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

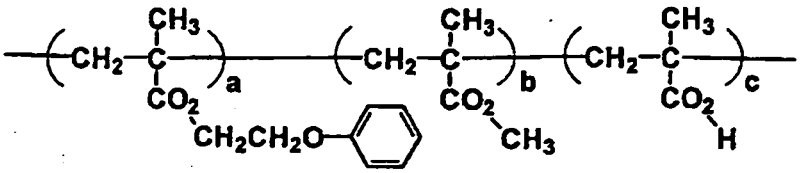
就前述親水性結構單元(c)之例而言，可舉出含有羥基的親水性結構單元。羥基數係沒有特別的限定，從乙烯基聚合物的親水性、聚合時與溶劑或其它單體的相溶性之觀點來看，較佳爲 1～4，更佳爲 1～3，特佳爲 1～2。

就親水性結構單元(c)的較佳例而言，可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸。

前述親水性結構單元(c)的含量，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，較佳爲 4 質量%以上、50 質量%以下，更佳爲 6 質量%以上、25 質量%以下，特佳爲 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爲下述通式(AII)所示的聚合物。

(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，較佳爲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，進一步特佳爲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(各自對應於Pig-18、Pig-1、Pig-25)之組合，本發明的效果係進一步提高而較佳。

<結構單元(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結構單元(a)、前述疏水性結構單元(b)及前述親水性結構單元(c)不同構造的結構單元(d)(以下僅稱「結構單元(d)」)。

前述結構單元(d)的含量，相對於乙烯基聚合物全部質量而言，較佳爲 15 質量%以上、80 質量%以下，更佳爲 25 質量%以上、70 質量%以下，特佳爲 40 質量%以上、60 質量%以下。

前述結構單元(d)爲疏水性結構單元時的單體，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結構單元的單體而言，從取得性、操作性、泛用性的觀點來看，較佳爲乙烯基單體類、((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，較佳爲苯乙烯、α-甲基苯乙烯。

就乙烯基酯類而言，可舉出乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯基甲氧基乙酸酯、及苯甲酸乙烯酯等的乙烯基酯類，其中較佳爲乙酸乙烯酯。

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結構單元(a)、親水性結構單元(c)所構成。

就噴墨記錄用水性印墨而言，更佳爲前述乙烯基聚合物的前述疏水性結構單元(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結構單元及來自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元所選出的至少一個，前述親水性結構單元(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結構單元所選出的至少一個。

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，較佳爲 30mgKOH/g 以上且 300mgKOH/g 以下，更佳爲 40mgKOH/g 以上且低於 150mgKOH/g，特佳爲 50mgKOH/g 以上且 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爲各結構單元被不規則地導入之無規共聚物，也可爲規則地被導入之嵌段共聚物，其爲嵌段共聚物時的各結構單元係可爲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，較佳爲無規共聚物。

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，較佳爲 3 萬～15 萬，更佳爲 3 萬～10 萬，進一步更佳爲 3 萬～8 萬。

藉由使前述分子量成爲上述範圍，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爲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)較佳爲 1～6，更佳爲 1～4。

藉由使前述分子量分布成爲上述範圍，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，溶劑爲 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，特佳爲使用自由基引發劑的溶液聚合法。溶液聚合法所用的溶劑，例如係可爲如乙酸乙酯、乙酸丁酯、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，也可爲與水的混合溶劑。

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，通常爲0℃～100℃左右，較佳爲在50～100℃的範圍進行聚合。

反應壓力係可適宜選定，通常爲1～100kg/cm$^2$，特佳爲1～30kg/cm$^2$左右。反應時間係5～30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，以質量爲基準，較佳爲10%以上、100%以下的範圍，更佳爲30%以上、60%以下。

本發明中的乙烯基聚合物之顏料分散物，係可使用特定樹脂及顏料等，藉由習知的物理、化學方法來製造。例如，可藉由特開平 9-151342 號、特開平 10-140065 號、特開平 11-209672 號、特開平 11-172180 號、特開平 10-25440 號、或特開平 11-43636 號的各公報中記載的方法來製造。具體而言，可舉出特開平 9-151342 號及特開平 10-140065 號的各公報中記載的轉相法與酸析法等，其中從分散安定性之點來看，較佳爲轉相法。

特定樹脂較佳爲具有經由聚合物主鏈與連結基所鍵結的芳香族烴環之疏水性結構單元(a)、與親水性結構單元(c)。更佳爲含有水性介質。

(a)轉相法

轉相法基本上係使具有自分散能力或溶解能力的樹脂與顏料之混合熔融物分散在水中的自分散(轉相乳化)方法，可得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子。此處，所謂的混合熔融物，就是指包含不溶解而混合的狀態、溶解而混合的狀態、或此等兩者的狀態之任一狀態。「轉相法」的更具體製造方法，可舉出特開平 10-140065 號中記載的方法。

(b)酸析法

酸析法係藉由準備由樹脂與顏料所成的含水餅，使用鹼性化合物來中和該含水餅中的樹脂所具有的陰離子性基之一部分或全部，而製造含有顏料的乙烯基聚合物粒子之

方法。

酸析法具體上係包含以下步驟的方法：(1)將樹脂與顏料分散在鹼性水性介質中，視需要進行加熱處理而謀求樹脂的凝膠化之步驟，(2)藉由使 pH 成爲中性或酸性而將樹脂疏水化，將樹脂牢固地固著於顏料之步驟，(3)視需要地，進行過濾及水洗而得到含水餅之步驟，(4)使用鹼性化合物來中和含水餅中的樹脂所具有的陰離子性基之一部分或全部，然後再分散於水性介質中之步驟，(5)視需要地進行加熱處理，而謀求樹脂的凝膠化之步驟。

上述轉相法及酸析法的更具體製造方法，可舉出特開平 9-151342 號、特開平 10-140065 號的各公報中記載的方法。

於本發明的噴墨記錄用水性印墨中，乙烯基聚合物的顏料分散物係可藉由設置將特定樹脂當作水性分散物而得之步驟，具體而言藉由含有下述步驟(1)及步驟(2)的方法而調製含有顏料的乙烯基聚合物粒子之分散物的調製步驟而得，而且本發明的噴墨記錄用水性印墨之製造係可藉由設置此調製步驟，使用所得之乙烯基聚合物的顏料分散物與水和水溶性有機溶劑，而成爲水性印墨之方法來適宜地進行。

步驟(1)：藉由攪拌將含有前述本發明中的特定樹脂、有機溶劑、中和劑、顏料及水之混合物等分散，而得到分散物之步驟，

步驟(2)：由前述分散物中去除前述有機溶劑之步驟。

攪拌方法係沒有特別的限制，可使用一般所用的混合攪拌裝置，或視需要地使用超音波分散機或高壓均化器、珠磨機等的分散機。

就有機溶劑而言，較佳可舉出醇系溶劑、酮系溶劑及醚系溶劑。

就前述醇系溶劑而言，可舉出異丙醇、正丁醇、第三丁醇、乙醇等。就前述酮系溶劑而言，可舉出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮等。就前述醚系溶劑而言，可舉出二丁基醚、二噁烷等。於此等溶劑中，較佳爲甲基乙基酮等的酮系溶劑與異丙醇等的醇系溶劑，最佳爲甲基乙基酮。

中和劑係用於將解離性基的一部分或全部中和，使特定樹脂在水中形成安定的乳化或分散狀態。當特定樹脂具有陰離子性解離基當作解離性基時，就所用的中和劑而言，可舉出有機胺化合物、氨、鹼金屬的氫氧化物等之鹼性化合物。就前述有機胺化合物之例而言，可舉出單甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、單丙胺、二丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基-乙醇胺、N,N-二乙基-乙醇胺、2-二甲胺基-2-甲基-1-丙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺等。就前述鹼金屬的氫氧化物而言，可舉出氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀

等。其中，從在水中的分散安定化之觀點來看，較佳爲氫氧化鈉、氫氧化鉀、三乙胺、三乙醇胺，特佳爲氫氧化鈉、氫氧化鉀。

前述鹼性化合物的含量，相對於 100 莫耳%的解離性基而言，較佳爲 5～120 莫耳%的範圍，更佳爲 10～120 莫耳%的範圍，進一步更佳爲 80～120 莫耳%的範圍。該含量若爲 5 莫耳%以上，則對於在水中的分散安定化係有效果，而若爲 120 莫耳%以下，則具有使水溶性成分降低的效果。

於前述步驟(2)中，由前述步驟(1)所得之分散物中，藉由減壓蒸餾等的常用方法來餾去有機溶劑，而轉相到水系，可得到顏料的粒子表面經前述樹脂所被覆的乙烯基聚合物之顏料分散物。

所得之分散物中的有機溶劑係被實質去除，此處的有機溶劑之量較佳爲 0.2 質量%以下，更佳爲 0.1 質量%以下。

更具體而言，例如設有(1)將具有陰離子性基的本發明中之特定樹脂溶解在有機溶劑中而成的溶液與鹼性化合物(中和劑)和水混合而進行中和之步驟，及(2)於所得之混合液中混合顏料而成爲懸浮液後，藉由分散機等將顏料分散而得到顏料分散液之步驟，及(3)例如藉由蒸餾來去除有機溶劑，以具有陰離子性基的特定樹脂來被覆顏料，使其分散在水性介質中而成爲水性分散體之步驟，而可製造噴墨記錄用水性印墨。

再者，更具體而言，可參照特開平 11-2096722 號公報及特開平 11-172180 號的記載。

顏料分散物的體積平均粒徑，就是指顏料本身的粒徑，或顏料上附著乙烯基聚合物分散劑等的添加物時，指已附著添加物的粒徑。

本發明的噴墨記錄用水性印墨中所含有的乙烯基聚合物的顏料分散物的體積平均粒徑(Mv)，較佳爲 10～400nm 的範圍，更佳的體積平均粒徑爲 20nm 以上、250nm 以下，進一步更佳爲 25nm 以上、150nm 以下，尤其其中最佳爲 50nm 以上、100nm 以下。當體積平均粒徑低於 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，有映寫出低光學濃度的情況。再者，乙烯基聚合物的顏料分散物之粒徑分布係沒有特別的限制，可爲具有寬廣粒徑分布者或具有單分散的粒徑分布者中任一者。

乙烯基聚合物的顏料分散物之平均粒徑及粒徑分布，於本發明中，可藉由在顏料粒子的體積平均粒徑之測定裝置中使用 Nanotrack UPA 粒度分析計(UPA-EX150；日機裝公司製)，以動態光散射法來測定體積平均粒徑而求得。該測定係將 3ml 的顏料分散物置入測定單元中，依照指定的測定方法來進行。再者，測定時所輸入的參數，在黏度係使用印墨黏度，在分散粒子的密度係使用顏料的密度。

本發明中的分散處理，例如可使用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；具體的市售裝置爲 Gaulin 均化器、微流體化床、DeBEE2000 等)。

本發明的水系顏料分散物中所含有的顏料之濃度較佳爲 1～35 質量%的範圍，更佳爲 2～25 質量%的範圍，其中特佳爲 10～20 質量%的範圍。濃度若低於 1 質量%，單獨使用顏料分散物作爲印墨時，會得不到充分的影像濃度。濃度若超過 35 質量%，則分散安定性會降低。

以本發明中的被特定樹脂所被覆而成的乙烯基聚合物之顏料分散物在噴墨記錄用水性印墨中的含量，從噴墨記錄用水性印墨的分散安定性、濃度的觀點來看，較佳爲 1～10 質量%，更佳爲 2～8 質量%，特佳爲 2～6 質量%。

[噴墨記錄用水性印墨]

接著，說明本發明的噴墨記錄用水性印墨。本發明的噴墨記錄用水性印墨(以下亦稱爲「印墨」)係含有本發明的水系顏料分散物及水性介質。較佳爲混合水性介質、水等而調製。

本發明的印墨中之顏料分散物的含有比例，若考慮記錄媒體上所形成的影像之色度、色濃度、彩度、透明性等，則較佳爲 1～100 質量%的範圍，特佳爲 3～20 質量%的範圍，其中最佳爲 3～10 質量%的範圍。

於本發明之 100 質量份的印墨中，較佳爲含有 0.1 質量份以上 20 質量份以下的本發明之顏料，更佳爲有 0.2 質量份以上 10 質量份以下，進一步更佳爲含有 1～10 質量份。又，於本發明的印墨中，與本發明的顏料一起，亦可併用其它顏料。於併用 2 種類以上的顏料時，顏料的含量合計較佳爲在前述範圍。

本發明的印墨不僅可使用於單色的影像形成，也可使用於全彩的影像形成。爲了形成全彩影像，可用洋紅色調印墨、青色調印墨及黃色調印墨，而且爲了調整色調，亦可進一步使用黑色調印墨。

再者，除了使用上述本發明的偶氮顏料，本發明的印墨亦可同時使用其它顏料。就可適用的黃色顏料而言，例如可舉出 C.I.P.Y.-74、C.I.P.Y.-120、C.I.P.Y-128、C.I.P.Y.-138、C.I.P.Y.-139、C.I.P.Y.-150、C.I.P.Y.-155、C.I.P.Y.-180、C.l.P.Y.-185、C.I.P.Y.-213，就可適用的洋紅顏料而言，可舉出 C.I.P.V.-19、C.I.P.R.-122，就可適用的青色顏料而言，可舉出 C.I.P.B-15:3、C.I.P.B.-15:4，除此等以外，還可使用各種任意者。就可適用的黑色材而言，可舉出雙偶氮、參偶氮、四偶氮顏料以及碳黑(C.I.P.B.-7)的分散體。

＜水性介質＞

本發明的噴墨記錄用水性印墨係含有水性介質當作必要成分。就水性介質而言，可舉出水溶性有機溶劑。水溶

性有機溶劑係以乾燥防止劑、濕潤劑或滲透促進劑爲目的而使用。

於噴嘴的印墨噴射口中，以防止該印墨乾燥所致的堵塞爲目的而使用乾燥防止劑，就乾燥防止劑或濕潤劑而言，較佳爲蒸氣壓比水低的水溶性有機溶劑。又，以使印墨更良好地滲透紙爲目的，就滲透促進劑而言，可適宜使用水溶性有機溶劑。

以水溶性有機溶劑之例而言，可舉出丙三醇、1,2,6-己三醇、三羥甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、二丙二醇、聚氧乙烯丙三醇醚、聚氧丙烯丙三醇醚、2-丁烯-1,4-二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-辛二醇、1,2-己二醇、1,2-戊二醇、4-甲基-1,2-戊二醇等的烷二醇(多元醇類)；葡萄糖、甘露糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、醣醛酸、葡萄糖醇、(山梨醇)、麥芽糖、纖維雙醣、乳糖、蔗糖、海藻糖、麥芽三糖等的糖類；糖醇類；玻尿酸類；尿素類等的所謂的固體濕潤劑；乙醇、甲醇、丁醇、丙醇、異丙醇等的碳數 1～4 的烷基醇類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單正丙基醚、乙二醇單異丙基醚、二乙二醇單異丙基醚、乙二醇單正丁基醚、乙二醇單第三丁基醚、二乙二醇單第三丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單第三

丁基醚、丙二醇單正丙基醚、丙二醇單異丙基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單正丙基醚、二丙二醇單異丙基醚等的二醇醚類；2-吡咯啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、甲醯胺、乙醯胺、二甲亞碸、山梨醇、山梨醇酐、乙酸丙三醇酯、二乙酸丙三醇酯、三乙酸丙三醇酯、環丁碸等，可使用此等的 1 種或 2 種以上。

以乾燥防止劑或濕潤劑爲目的，可使用多元醇化合物，例如可舉出丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、四乙二醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚乙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇等。此等係可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。

以滲透劑爲目的，較佳爲多元醇化合物，就脂肪族二醇而言，例如可舉出 2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、3,3-二甲基-1,2-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、5-己烯-1,2-二醇、2-乙基-1,3-己二醇等。於此等之中，可舉出 2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇當作較佳例。

本發明中使用的水性介質係可單獨使用，也可混合 2 種類以上而使用。就水性介質的較佳例，可舉出丙三醇、二丙二醇、聚氧乙烯丙三醇醚、聚氧丙烯丙三醇醚。

水性溶劑的含量係使用5質量%以上、60質量%以下，較佳使用10質量%以上、40質量%以下。

本發明中使用的水之添加量係沒有特別的限制，較佳爲10質量%以上、99質量%以下，更佳爲30質量%以上、80質量%以下，進一步更佳爲50質量%以上、70質量%以下。

＜界面活性劑＞

於本發明的印墨中，較佳爲含有表面張力調整劑。就表面張力調整劑而言，可舉出非離子、陽離子、陰離子、甜菜鹼界面活性劑。表面張力調整劑的添加量，爲了以噴墨良好地噴滴，較佳爲將本發明的印墨之表面張力調整至20～60mN/m的量，更佳爲20～45mN/m，進一步更佳爲可調整至25～40mN/m的量。

就本發明中的界面活性劑而言，可有效地使用在分子內兼具親水部與疏水部的構造之化合物等，可使用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、非離子性界面活性劑的任一者。再者，亦可使用上述高分子物質(高分子分散劑)當作界面活性劑。

就陰離子系界面活性劑的具體例而言，例如可舉出十二基苯磺酸鈉、月桂基硫酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉、烷基萘磺酸鈉、二烷基磺基琥珀酸鈉、硬脂酸鈉、油酸鉀、二辛基磺基琥珀酸鈉、聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉、聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鈉、二烷基磺

基琥珀酸鈉、硬脂酸鈉、油酸鈉、第三辛基苯氧基乙氧基聚乙氧基乙基硫酸鈉鹽等，可選擇此等的 1 種或 2 種以上。

就非離子性界面活性劑的具體例而言，例如可舉出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、氧乙烯・氧丙烯嵌段共聚物、第三辛基苯氧基乙基聚乙氧基乙醇、壬基苯氧基乙基聚乙氧基乙醇等，可選擇此等的 1 種或 2 種以上。

就陽離子性界面活性劑而言，可舉出四烷基銨鹽、烷基胺鹽、苄鹽、烷基吡啶鎓鹽、咪唑鎓鹽等，具體地例如可舉出二羥基乙基硬脂胺、2-十七烯基羥乙基咪唑啉、氯化月桂基二甲基苄基銨、氯化十六烷基吡啶鎓、氯化硬脂醯胺甲基吡啶鎓等。

於本發明的噴墨用液體組成物中所添加的界面活性劑之量係沒有特別的限定，較佳爲 1 質量%以上，更佳爲 1～10 質量%，進一步更佳爲 1～3 質量%。

＜其它成分＞

本發明的印墨中亦可含有其它添加劑。就其它添加劑而言，例如可舉出紫外線吸收劑、防褪色劑、防黴劑、pH 調整劑、防銹劑、抗氧化劑、乳化安定劑、防腐劑、消泡劑、黏度調整劑、分散安定劑、螯合劑等眾所周知的添加劑。

就紫外線吸收劑而言，例如可舉出二苯基酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、水楊酸酯系紫外線吸

收劑、氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑、鎳錯鹽系紫外線吸收劑等。

就防褪色劑而言，可使用各種的有機系及金屬錯合物系之防褪色劑。就有機的防褪色劑而言，有氫醌類、烷氧基苯酚類、二烷氧基苯酚類、酚類、苯胺類、胺類、二氫茚類、唡烷類、烷氧基苯胺類、雜環類等，就金屬錯合物而言，有鎳錯合物、鋅錯合物等。

就防黴劑而言，可舉出脫水乙酸鈉、苯甲酸鈉、鈉吡啶硫-1-氧化物、對羥基苯甲酸乙酯、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、山梨酸鈉、五氯苯酚鈉等。此等在印墨中較佳爲使用0.02～1.00質量%。

就pH調整劑而言，只要對所調合的記錄用印墨沒有不良影響，可將pH調整至所欲的值者，則沒有特別的限制，可按照目的而適宜選擇，例如可舉出醇胺類(例如二乙醇胺、三乙醇胺、2-胺基-2-乙基-1,3丙二醇等)、鹼金屬氫氧化物(例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等)、銨氫氧化物(例如氫氧化銨、4級銨氫氧化物)、氫氧化鏻、鹼金屬碳酸鹽等。

就防銹劑而言，例如可舉出酸性亞硫酸鹽、硫代硫酸鈉、乙硫基乙酸銨、二異丙基亞硝酸銨、四硝酸新戊四醇、二環己基亞硝酸銨等。

就抗氧化劑而言，例如可舉出酚系抗氧化劑(包含受阻酚系抗氧化劑)、胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。

就螯合劑而言，例如可舉出乙二胺四乙酸鈉、氮基三乙酸鈉、羥乙基伸乙二胺三乙酸鈉、二伸乙三胺五乙酸鈉、胺丙二醯脲二乙酸鈉等。

<樹脂微粒子>

本發明的印墨中亦可含有樹脂微粒子或聚合物乳膠。就樹脂微粒子或聚合物乳膠而言，可使用丙烯酸系樹脂、乙酸乙烯酯系樹脂、苯乙烯-丁二烯系樹脂、氯乙烯系樹脂、丙烯酸-苯乙烯系樹脂、丁二烯系樹脂、苯乙烯系樹脂、交聯丙烯酸樹脂、交聯苯乙烯系樹脂、苯并胍胺樹脂、酚樹脂、聚矽氧樹脂、環氧樹脂、胺甲酸酯系樹脂、石蠟系樹脂、氟系樹脂等。可舉出丙烯酸系樹脂、丙烯酸-苯乙烯系樹脂、苯乙烯系樹脂、交聯丙烯酸樹脂、交聯苯乙烯系樹脂當作較佳例。

就樹脂微粒子的較佳例而言，可舉出自分散性聚合物微粒子。所謂的自分散性聚合物微粒子，就是意味於其它界面活性劑不存在下，藉由聚合物本身所具有的官能基(尤其酸性基或其鹽)，可在水性介質中成爲分散狀態的乙烯基聚合物，其爲不含有游離的乳化劑之乙烯基聚合物的微粒子。此處所謂的分散狀態，包含在水性介質中使乙烯基聚合物以液體狀態分散的乳化狀態(乳化)、及在水性介質中使乙烯基聚合物以固體狀態分散的分散狀態(懸浮)之兩方的狀態。本發明中，較佳爲可使乙烯基聚合物以固體狀態分散的分散狀態之乙烯基聚合物。

本發明所較佳使用的自分散性聚合物微粒子，從自分散性之觀點來看，較佳爲含有一種乙烯基聚合物，其含有親水性構成單元與來自含芳香族基的單體之構成單元。

前述親水性構成單元只要是來自含親水性基的單體，則沒有特別的限制，可爲來自 1 種的含親水性基之單體，也可爲來自 2 種以上的含親水性基之單體。前述親水性基係沒有特別的限制，可爲解離性基，也可爲非離子性親水性基。從自分散促進的觀點、所形成的乳化或分散狀態之安定性的觀點來看，前述親水性基較佳爲解離性基，更佳爲陰離子性的解離基。就前述解離性基而言，可舉出羧基、磷酸基、磺酸基等，其中從構成印墨組成物時的固定性之觀點來看，較佳爲羧基。就含解離性基的單體而言，例如可舉出不飽和羧酸單體、不飽和磺酸單體、不飽和磷酸單體等。

就不飽和羧酸單體而言，具體地可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、馬來酸、富馬酸、檸康酸、2-甲基丙烯醯氧基甲基琥珀酸等。就不飽和磺酸單體而言，具體地可舉出苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、3-磺基丙基(甲基)丙烯酸酯、雙-(3-磺基丙基)-伊康酸酯等。就不飽和磷酸單體而言，具體地可舉出乙烯基膦酸、乙烯基磷酸酯、雙(甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸酯、二苯基-2-丙烯醯氧基乙基磷酸酯、二苯基-2-甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯、二丁基-2-丙烯醯氧基乙基磷酸酯等。從分散安定性、

吐出安定性之觀點來看，較佳爲不飽和羧酸單體，更佳爲丙烯酸及甲基丙烯酸。

前述含芳香族基的單體，只要是含有芳香族基與聚合性基的化合物，則沒有特別的限制。前述芳香族基係可爲來自芳香族烴的基，也可爲來自芳香族雜環的基。從在水性介質中的粒子形狀安定性之觀點來看，較佳爲來自芳香族烴的芳香族基。又，前述聚合性基係可爲縮聚合性的聚合性基，也可爲加成聚合性的聚合性基。本發明中，從在水性介質中的粒子形狀安定性之觀點來看，較佳爲加成聚合性的聚合性基，更佳爲含有乙烯性不飽和鍵的基。

含芳香族基的單體較佳爲具有來自芳香族烴的芳香族基與乙烯性不飽和鍵之單體，更佳爲含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯單體。就前述含芳香族基的單體而言，例如可舉出(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、苯乙烯系單體等。其中從聚合物鏈的親水性與疏水性之平衡及印墨固定性之觀點來看，較佳爲由(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、及(甲基)丙烯酸苯酯中選出的至少 1 種，更佳爲(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯，特佳爲丙烯酸苯氧基乙酯。

再者，「(甲基)丙烯酸酯」係意味丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。自分散性聚合物微粒子係含有來自含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯單體之構成單元，其含量較佳爲 10 質量%～95 質量%。由於含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯單體之含

量爲 10 質量%～95 質量%，可提高自乳化或分散狀態的安定性，而且可抑制印墨黏度的上升。從藉由自分散狀態的安定性、芳香環彼此的疏水性相互作用而使在水性介質中的粒子形狀之安定化，藉由粒子的適度疏水化而使水溶性成分量降低的觀點來看，較佳爲 15 質量%～90 質量%，更佳爲 15 質量%～80 質量%，特佳爲 25 質量%～70 質量%。

自分散性聚合物微粒子例如可由含芳香族基的單體所成的構成單元、與含解離性基的單體所成的構成單元所構成，視需要地可進一步含有其它構成單元而構成。就形成前述其它構成單元的單體而言，只要是與前述含芳香族基的單體和含解離性基的單體可共聚合的單體，則沒有特別的限制。其中，從聚合物骨架的柔軟性或玻璃轉移溫度(Tg)控制之容易性的觀點來看，較佳爲含烷基的單體。

就前述含烷基的單體而言，例如可舉出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯等的(甲基)丙烯酸烷酯；(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸羥戊酯、(甲基)丙烯酸羥己酯等之具有羥基的乙烯性不飽和單體；(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯等的(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷酯；N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥丁基(甲基)丙

烯醯胺等的 N-羥烷基(甲基)丙烯醯胺；N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-(正、異)丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-(正、異)丁氧基乙基(甲基)丙烯醯胺等的 N-烷氧基烷基(甲基)丙烯醯胺等之(甲基)丙烯醯胺等。

本發明中的構成自分散性聚合物微粒子的乙烯基聚合物之分子量範圍，以質量平均分子量表示，較佳爲 3000～20 萬，更佳爲 5000～15 萬，進一步更佳爲 10000～10 萬。藉由使質量平均分子量成爲 3000 以上，可有效地抑制水溶性成分量。又，藉由使質量平均分子量成爲 20 萬以下，可提高自分散安定性。

再者，質量平均分子量係可藉由凝膠滲透層析術(GPC)來測定。

構成自分散性聚合物微粒子的乙烯基聚合物，從聚合物的親疏水性控制之觀點來看，較佳爲含有共聚合比率 15～90 質量%的含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯單體、含羧基的單體及含烷基的單體，酸價爲 25～100，質量平均分子量爲 3000～20 萬，更佳爲含有共聚合比率 15～80 質量%的含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯單體、含羧基的單體及含烷基的單體，酸價爲 25～95，質量平均分子量爲 5000～15 萬。

自分散性聚合物微粒子的平均粒徑較佳爲 10nm～1μm 的範圍，更佳爲 10～200nm 的範圍，進一步更佳爲 20～100nm 的範圍，特佳爲 20～50nm 的範圍。

自分散性聚合物微粒子的添加量，對於印墨而言，較佳爲 0.5～20 質量%，更佳爲 3～20 質量%，進一步更佳爲 5～15 質量%。

自分散性聚合物微粒子的玻璃轉移溫度 Tg 較佳爲 30℃以上，更佳爲 40℃以上，進一步更佳爲 50℃以上。

又，關於聚合物粒子的粒徑分布，並沒有特別的限制，可爲具有寬廣粒徑分布者或具有單分散的粒徑分布者中任一者。又，亦可混合 2 種以上的具有單分散的粒徑分布之聚合物微粒子。

＜使印刷性提高的液體組成物＞

於本發明中，可舉出使印刷性提高的液體組成物賦予印字媒體者當作較佳例。

就本發明中可用之使印刷性提高的液體組成物之較佳一例而言，可舉出藉由使印墨的 pH 發生變化而生成凝聚物的液體組成物。此時，液體組成物的 pH 較佳爲 1～6，pH 更佳爲 2～5，pH 進一步更佳爲 3～5。就液體組成物的成分而言，較佳爲由聚丙烯酸、乙酸、乙醇酸、丙二酸、蘋果酸、馬來酸、抗壞血酸、琥珀酸、戊二酸、富馬酸、檸檬酸、酒石酸、乳酸、磺酸、正磷酸、吡咯啶酮羧酸、吡喃酮羧酸、吡咯羧酸、呋喃羧酸、吡啶羧酸、香豆酸、噻

吩羧酸、菸鹼酸、或此等化合物的衍生物、或此等的鹽等中選出。此等化合物可使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。

又，就本發明中可用的使印刷性提高之液體組成物的較佳一例而言，可舉出添加有多價金屬鹽或聚烯丙胺的處理液。就液體組成物的成分而言，可舉出作爲多價金屬鹽的週期表之第 2A 族的鹼土類金屬(例如鎂與鈣)；週期表之第 3B 族的過渡金屬(例如鑭)：來自週期表之第 3A 族的陽離子(例如鋁)；鑭族元素類(例如釹)；及聚烯丙胺、聚烯丙胺衍生物。就較佳例而言，可舉出鈣與鎂。作爲鈣或鎂的配對鹽所較佳採用的陰離子，可舉出羧酸鹽(甲酸、乙酸、苯甲酸鹽等)、硝酸鹽、氯化物及硫氰酸鹽。其對於處理液的添加量，可使該鹽以約 1～約 10 質量%，較佳約 1.5～約 7 質量%，更佳約 2～約 6 質量%的範圍之量而存在於處理液中。

本發明中所使用的水性介質係可單獨使用，也可混合 2 種類以上使用。水性介質的含量係使用印墨全體的 1 質量%以上、60 質量%以下，較佳爲 5 質量%以上、40 質量%以下。印墨中的水性介質量若比 1 質量%還少，則有得不到充分的光學濃度之情況，相反地，若比 60 質量%還多，則液體的黏度變大，有印墨液體的噴射特性變成不安定的情況。

<印墨物性>

本發明的印墨之較佳物性係如以下。印墨的表面張力較佳爲 20mN/m 以上、60mN/m 以下，更佳爲 20mN 以上、45mN/m 以下，進一步更佳爲 25mN/m 以上、35mN/m 以下。表面張力若低於 20mN/m，則在記錄頭的噴嘴面會溢出液體，有無法正常印字的情況。另一方面，若超過 60mN/m，則印字後對記錄媒體的滲透性變慢，乾燥時間會變慢。

再者，上述表面張力係與前述同樣使用威廉密(Wilhelmy)型表面張力計，在 23℃、55%RH 的環境下測定。

印墨的黏度較佳爲 1.2mPa·s 以上、8.0mPa·s 以下，更佳爲 1.5mPa·s 以上且低於 6.0mPa·s，進一步更佳爲 1.8mPa·s 以上且低於 4.5mPa·s。黏度大於 8.0mPa·s 時，吐出性會降低。另一方面，小於 1.2mPa·s 時，長期噴射性會變差。

再者，上述黏度(包含後述者)之測定係使用旋轉式黏度計 Rheomat 115(Contraves 公司製)，以 23℃的剪切速度爲 1400$s^{-1}$來進行。

於印墨中，除了前述各成分，還添加水以使得其成爲上述較佳表面張力及黏度之範圍。水的添加量係沒有特別的限制，相對於印墨全體而言，較佳爲 10 質量%以上、99 質量%以下，更佳爲 30 質量%以上、80 質量%以下。

<噴墨記錄方法>

作爲本發明中較佳的噴墨記錄方法，將能量供應給印墨，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、陶瓷器等上形成影像。再者，就本發明中較佳的噴墨記錄方法而言，可採用特開 2003-306623 號公報的段落編號 0093～0105 之記載。

於形成影像之際，以給予光澤性或耐水性或改善耐候性爲目的，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，也可爲在之後，而且亦可同時，因此添加的場所可在受像紙中或在印墨中，或可作爲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。

就本發明中較佳的影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。

就本發明中的較佳影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影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。

實施例

以下，根據實施例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。

本發明的偶氮顏料係可根據下述顏料的合成例 1 所說明的合成方法來合成。

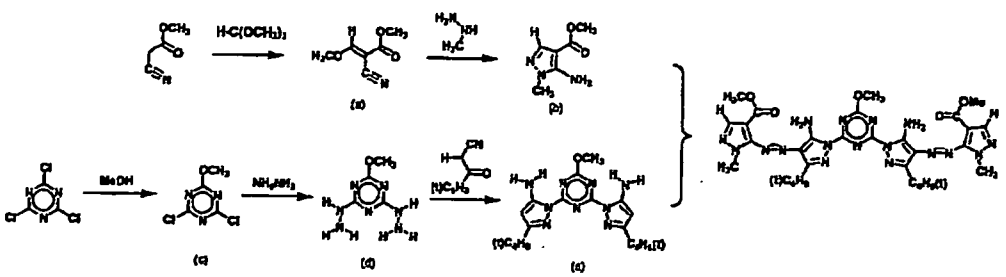
本發明的顏料組成物之 X 射線繞射測定，係根據日本工業規格 JISK0131(X 射線繞射分析通則)，藉由粉末 X 射線繞射測定裝置 RINT2500(Rigaku 股份有限公司製)，使用 CuKα 線，在以下的條件下進行。

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： | 2θ/θ 掃描 |
| 掃描速度： | 6deg./min |
| 取樣間隔： | 0.100deg. |
| 開始角度(2θ)： | 5deg. |
| 停止角度(2θ)： | 55deg. |
| 發散縫： | 2deg. |
| 散射縫： | 2deg. |
| 接收縫： | 0.6mm |

使用縱型測角器

[合成例 1]偶氮顏料組成物(1a)之合成



(1)中間體(a)之合成

於29.7g(0.3莫耳)氰基乙酸甲酯中，加入42.4g(0.4莫耳)原甲酸三甲酯、20.4g(0.2莫耳)乙酸酐、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。$^1$H-NMR(300MHz、$CDCl_3$) 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)的甲肼中加入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。$^1$H-NMR(300MHz、$CDCl_3$) 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1.1L的甲醇中加入136mL的水，添加182g(2.17莫耳)碳酸氫鈉，於室溫攪拌。在同溫度下分次地添加200g(1.08莫耳)三聚氰醯氯。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500mL的水，過濾分離所析出的固體，以500mL的水、300mL的甲醇澆

洗後，進行乾燥，而得到 168g 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。$^1$H-NMR(300MHz、$CDCl_3$) 4.14(s, 3H)

(4)中間體(d)之合成

於 363mL(7.46 莫耳)的肼 1 水合物中加入 673mL 的水，冷卻至 10℃(內溫)，於此混合液中徐徐添加(內溫 20℃以下)168g(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 700mL 的水、1L 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 480mL 的乙二醇，於室溫攪拌。於此懸浮液中加入 257g(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 12M 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 105g 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。$^1$H-NMR(300MHz、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(1a)之合成

將 125mL 的乙酸與 24mL 的硫酸之混合液以冰冷卻，將內溫冷卻至 3℃ 爲止。於同溫度下添加 26.4g 亞硝醯硫酸，接著於同溫度下分次地添加 11.6g 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 1.2g 尿素，於同溫度下攪拌 15 分鐘，而得到重氮鎰鹽溶液。另外，在室溫下使 11.6g 中間體(e)完全溶解於 405mL 的甲醇中，以冰冷卻，將內溫冷卻至 -3℃。於同溫度下，以使內溫成爲 3℃ 以下的方式，分次地添加上述重氮鎰鹽溶液，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 150mL 的甲醇澆洗，再以 100mL 的水澆洗。不將所得之結晶乾燥而使懸浮在 750mL 的水中，添加 8 當量的氫氧化鉀水溶液，而使 pH 成爲 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℃ 爲止，於同溫度下攪拌 2 小時。然後，趁熱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，於室溫乾燥 5 小時，而得到 19.5g 偶氮顏料(1a)。產率 90.3%。

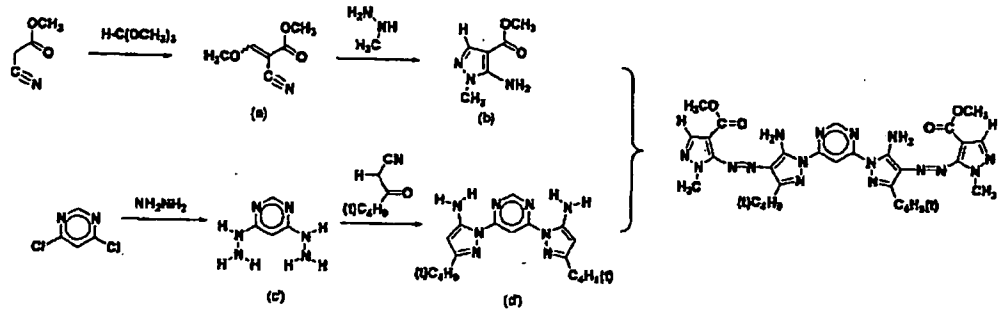
用透射型顯微鏡(日本電子(股)製：JEM-1010 電子顯微鏡)，以目視觀察所得之偶氮顏料(1a)，結果 1 次粒子的長軸方向之長度約 150nm。

於上述條件下進行偶氮顏料(1a)的 X 射線繞射之測定，結果在布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處顯示特徵的 X 射線繞射峰。

圖 2 中顯示 CuKα 特性 X 射線繞射圖。

[合成例 2]偶氮顏料組成物(2a)之合成

下述顯示偶氮顏料(2a)的合成方案。



(7)中間體(a)之合成

於 29.7g(0.3 莫耳)氰基乙酸甲酯中，加入 42.4g(0.4 莫耳)原甲酸三甲酯、20.4g(0.2 莫耳)乙酸酐、0.5g 對甲苯磺酸，加熱到 110℃(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 14.1g 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。$^1$H-NMR(300MHz、$CDCl_3$) 7.96(s, 1H), 4.15(s, 3H), 3.81(s, 3H)

(8)中間體(b)之合成

於 7.4mL(141 毫莫耳)的甲肼中加入 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。$^1$H-NMR(300MHz、$CDCl_3$) 7.60(s, 1H), 4.95(brs, 2H), 3.80(s, 3H), 3.60(s, 3H)

(9)中間體(c')之合成

於 387mL(7.98 莫耳)的肼 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。然後進一步加熱而升溫至內溫 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為 8℃為止，過濾取得所析出的結晶，以水澆洗，以異丙醇澆洗。於室溫下進行 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。$^1$H-NMR(300MHz、d-DMSO) 7.80(s, 1H), 7.52(s, 2H), 5.98(s, 1H), 4.13(s, 4H)

(10)中間體(d')之合成

於 50g(357 毫莫耳)的中間體(c')中加入 128mL 的水，於室溫下攪拌。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℃而使其溶解。將所得之溶液在室溫下靜置 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℃下進行乾燥，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。$^{1}$H-NMR(300MHz、d-DMSO) 8.74(s, 1H), 7.99(s, 1H), 6.87(s, 4H), 5.35(s, 2H), 1.24(s, 18H)

(11)偶氮顏料(2a)之合成

在室溫下使 9.2g 中間體(b)溶解於 55mL 的乙酸與 37mL 的丙酸之混合液中。以冰冷卻直到將內溫冷卻至-3℃爲止，於內溫爲-3℃～4℃下，費 10 分鐘滴下亞硝醯硫酸的 40 質量%硫酸溶液。於內溫 4℃下攪拌 1 小時後，添加 0.2g 尿素，然後將內溫冷卻至-3℃，再攪拌 10 分鐘，而得到重氮鎓鹽溶液。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℃，於內溫-3℃～3℃的範圍內，費 25 分鐘添加上述重氮鎓鹽溶液。添加完成後，於 3℃下攪拌 30 分鐘後，移除冰浴，費 30 分鐘升溫到室溫爲止。於室溫下攪拌 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 成爲 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下乾燥 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，於室溫下乾燥 5 小時，而得到 17.1g 偶氮顏料(2a)。產率 88.5%。

用透射型顯微鏡(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(2)，結果 1 次粒子的長軸方向之長度約 15μm。

於上述條件下進行偶氮顏料(2a)的 X 射線繞射之測定，結果在布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°及 25.6°處顯示特徵的 X 射線繞射峰。圖 1 中顯示 CuKα 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 CuKα 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 104]

(乙烯基聚合物(P-1)之合成)

混合下述單體組成的成分，以使全量成爲 100 質量份，再添加 1 質量份作爲聚合引發劑的 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℃ 爲止。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爲 40%，得到由 GPC 所求得的重量平均分子量(Mw)爲 41000，依照 JIS 規格(JIS K 0070：1992)記載的方法所求得的酸價爲 71.7mgKOH/g 之乙烯基聚合物溶液。

[實施例 1]

(含有 10 質量%的顏料之乙烯基聚合物粒子的水分散體(1)之調製)

以下述的組成進行混合，於珠磨機中使用 0.1mmϕ氧化鋯珠來分散 3～6 小時。接著，藉由將所得之分散體在減壓下、55℃下去除甲基乙基酮，再去除一部分的水，而調製例示化合物(Pig.-1)的濃度爲 10.0 質量%之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用 Nanotrack 粒度分布測定裝置 UPA-EX150(日機裝(股)製)，藉由動態光散射法來測定平均粒徑。測定係對於 30μl 的含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體，添加 10ml 的離子交換水，而調製測定用樣品液，將此調溫到 25℃而進行，體積平均粒徑 Mv 爲 90nm，數量平均粒徑 Mn 爲 40nm。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用 R100 型黏度計(東機產業公司製)，在 25℃、圓錐的旋轉數 100rpm 之條件下測定，黏度爲 1.9mPas。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃測定，結果爲 8.8。

<含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)的組成>

| | |
|---|---|
| 例示化合物(Pig.-1) | 10.0 質量份 |
| 乙烯基聚合物(P-1) | 7.5 質量份 |
| 甲基乙基酮 | 14.6 質量份 |
| Imol/L NaOH 水溶液 | 3.8 質量份 |
| 離子交換水 | 71.2 質量份 |

(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℃爲止。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)係藉由 64000(凝膠滲透層析儀(GPC)以聚苯乙烯換算來算出，所使用的管柱爲 TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東曹公司製))，酸價爲 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)。

(噴墨記錄用水性印墨組成物(1)之調製)

接著，使用所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，以下述的組成來調製水性印墨組成物(1)。用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃測定水性印墨組成物(1)的 pH，結果爲 9.1。

＜水性印墨組成物(1)之組成＞

| | |
|---|---|
| 含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1) | 43 質量份 |
| 1,2-己二醇 | 2 質量份 |
| 丙三醇 | 8 質量份 |
| 三乙二醇單丁基醚 | 2 質量份 |
| 2-吡咯啶酮 | 2 質量份 |
| 丙二醇 | 1 質量份 |
| 三羥甲基丙烷 | 3 質量份 |
| Surfynol 465(日信化學工業(股)製) | 3 質量份 |
| 離子交換水 | 36 質量份 |

[實施例 2]

除了代替實施例 1 所用的本發明之例示化合物(Pig.-1)，使用例示化合物(Pig.-2)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(2)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(2)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 87nm，數量平均粒徑 Mn 爲 37nm，黏度爲 1.6mPas，pH 爲 9.0。

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(2)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(2)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃ 下測定水性印墨組成物(2)的 pH，結果爲 9.2。

[實施例 3]

除了代替實施例 1 所用的本發明之例示化合物(Pig.-1)，使用例示化合物(Pig.-3)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(3)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(3)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 86nm，數量平均粒徑 Mn 爲 39nm，黏度爲 1.5mPas，pH 爲 9.1。

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(3)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(3)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(3)的 pH，結果爲 9.3。

[實施例 4]

除了代替實施例 1 所用的本發明之例示化合物(Pig.-1)，使用例示化合物(Pig.-18)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(4)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(4)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 90nm，數量平均粒徑 Mn 爲 46nm，黏度爲 2.0mPas，pH 爲 9.2。

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(4)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(4)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(4)的 pH，結果爲 9.3。

[實施例 5]

除了代替實施例 1 所用的本發明之例示化合物(Pig.-1)，使用例示化合物(Pig.-25)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(5)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(5)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 83nm，數量平均粒徑 Mn 爲 34nm，黏度爲 1.2mPas，pH 爲 8.6。

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(5)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(5)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃ 下測定水性印墨組成物(5)的 pH，結果爲 8.9。

[實施例 6]

除了於實施例 1 之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)的組成中，如以下地變更含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體組成以外，同樣地調整含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(6)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(6)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 95nm，數量平均粒徑 Mn 爲 49nm，黏度爲 2.3Pas，pH 爲 9.4。

<含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(5)的組成>

| | |
|---|---|
| 例示化合物(Pig.-1) | 10.0 質量份 |
| 乙烯基聚合物(P-1) | 12.5 質量份 |
| 甲基乙基酮 | 9.7 質量份 |
| 1mol/LNaOH 水溶液 | 6.4 質量份 |
| 離子交換水 | 68.6 質量份 |

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(6)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(6)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(6)的 pH，結果爲 9.4。

[實施例 7]

除了於實施例 6 的噴墨記錄用水性印墨組成物(6)之組成中，如以下地變更含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體組成以外，同樣地調整噴墨記錄用水性印墨組成物(7)。用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(7)的 pH，結果爲 9.3。

<水性印墨組成物(7)之組成>

| | |
|---|---|
| 含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(6) | 43 質量份 |
| 1,2-己二醇 | 2 質量份 |
| 丙三醇 | 8 質量份 |

三乙二醇單丁基醚　2 質量份

2-吡咯啶酮　2 質量份

丙二醇　1 質量份

三羥甲基丙烷　3 質量份

Surfynol 465(日信化學工業(股)製)　3 質量份

自分散性聚合物微粒子(B-01)之水分散物 7 質量份

離子交換水　29 質量份

[實施例 8]

除了於實施例 6 的噴墨記錄用水性印墨組成物(6)之組成中，如以下地變更含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體組成以外，同樣地調整噴墨記錄用水性印墨組成物(8)。用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(8)的 pH，結果爲 9.4。

＜水性印墨組成物(8)的組成＞

含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(6)　43 質量份

1,2-己二醇　2 質量份

丙三醇　8 質量份

三乙二醇單丁基醚　2 質量份

2-吡咯啶酮　2 質量份

丙二醇　1 質量份

三羥甲基丙烷　3 質量份

Surfynol 465(日信化學工業(股)製)　3 質量份

自分散性聚合物微粒子(B-01)之水分散物 11 質量份

離子交換水 25 質量份

[實施例 9]

除了代替實施例 6 所用的本發明之例示化合物(Pig.-1)，使用例示化合物(Pig.-18)以外，進行與實施例 6 同樣的操作，而得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(7)。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(7)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 99nm，數量平均粒徑 Mn 爲 53nm，黏度爲 2.8mPas，pH 爲 9.2。

接著，進行與實施例 5 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(9)。用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(9)的 pH，結果爲 9.4。

[實施例 10]

除了將實施例 1 的珠磨機分散變更爲以下的分散方法以外，同樣地得到含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(7)。

以實施例 1 的組成進行混合，用 Clearmix (MTECHNIQUE 公司製；CLM-0.8S、10000rpm)預備分散 5 分鐘，再以高壓均化器((股)SUGINO 機械公司製；Starburst)的處理條件爲 100MPa 的壓力、通過次數爲 12 次通過，進行分散處理。

對於所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(7)，與實施例 1 同樣地測定之液物性，係體積平均粒徑 Mv 爲 87nm，數量平均粒徑 Mn 爲 36nm，黏度爲 1.7mPas，pH 爲 8.6。

接著，除了代替實施例 1 所用的本發明之含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(1)，使用含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體(7)以外，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到本發明的水性印墨組成物(10)。

用東亞 DKK(股)製 pH 計 WM-50EG，在 25℃下測定水性印墨組成物(4)的 pH，結果爲 8.8。

[比較例](實驗 1051～1054)

除了於實施例 8 的噴墨用水性印墨組成物(8)之組成中，將含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散物中的顏料及乙烯基聚合物變更爲表 3 中記載的顏料(C.I.顏料黃 155、C.I.顏料黃 128、C.I.顏料黃 185、C.I.顏料黃 150)及以表 3 中記載的組成藉由與上述合成例 4 同樣的方法所合成的乙烯基聚合物以外，同樣地得到比較例的印墨組成物。

(含有顏料的乙烯基聚合物粒子之水分散體的安定性)

將所得之含有顏料的乙烯基聚合物粒子水分散體置入 PET 製容器內並密栓，在 60℃恒溫槽中保存 7 日，測定保存後的黏度及平均粒徑。又，亦以同樣方法測定保存前之含有顏料的乙烯基聚合物粒子水分散體之黏度及平均粒徑。黏度係藉由 R100 型黏度計(東機產業公司製)，在 25℃、

圓錐的旋轉數 20～100rpm 之條件下進行測定。平均粒徑係使用 Nanotrack 粒度分布測定裝置 UPA-EX150(日機裝(股)製)，藉由動態光散射法測定體積平均粒徑 Mv。以各自的測定值爲指標，依照下述的評價基準進行含有顏料的乙烯基聚合物粒子水分散體之安定性的評價。下述表 2 中顯示評價結果。

〈評價基準〉

A：黏度及平均粒徑皆未達保存前之值的±10%。

B：黏度及平均粒徑中任一者之值係保存前之值的±10%以上。

C：黏度及平均粒徑皆係保存前之值的±10%以上。

(印墨組成物之安定性)

與上述含有顏料的乙烯基聚合物粒子水分散體之安定性同樣地測定所得之印墨組成物，以各自的測定值爲指標，依照下述的評價基準進行印墨組成物的安定性之評價。下述表 2 中顯示評價結果。

〈評價基準〉

A：黏度及平均粒徑皆未達保存前之值的±10%。

B：黏度及平均粒徑中任一者之值係保存前之值的±10%以上。

C：黏度及平均粒徑皆係保存前之值的±10%以上。

[表 2]

| 實驗編號 | 顏料 | 高分子乙烯基聚合物的組成(質量%) | | | 重量平均分子量 | 分散劑聚合物對顏料的添加量 | 印墨中的自分散性聚合物微粒子添加量 | 印墨中的顏料添加量 | 含有顏料的乙烯基聚合物粒之之水分散體的安定性 | 印墨組成物的安定性 | 備註 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 疏水性結構單元 | 甲基丙烯酸 | 甲基丙烯酸甲酯 | | | | | | | |
| 實施例1 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例2 | 例示化合物(Pig.2) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例3 | 例示化合物(Pig.3) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例4 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例5 | 例示化合物(Pig.25) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例6 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例7 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | 2.0% | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例8 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例9 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實施例10 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50) | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | 本發明 |
| 實驗1051 | C.I.顏料黃155 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | B | 比較例 |
| 實驗1052 | C.I.顏料黃128 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | B | 比較例 |
| 實驗1053 | C.I.顏料黃185 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | C | C | 比較例 |
| 實驗1054 | C.I.顏料黃150 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | C | C | 比較例 |

[實施例 11](實驗 1001～1054)

使用以表 3 及表 4 中記載的組成，藉由與上述合成例 104 同樣的方法所合成的本發明之乙烯基聚合物，進行與實施例 1 同樣的操作，而得到對應的本發明之印墨組成物。

關於使用以上述方法所作成的本發明之噴墨記錄用水性印墨之實驗 1001～1050 及使用上述比較例的噴墨記錄用水性印墨之實驗 1051～1054，表 3 及表 4 中顯示此等印墨的組成及評價結果。

(吐出精度評價)

將表 3 及表 4 中所示的顏料印墨組成物密栓於 PET 製容器中，於 65℃環境下經過 3 星期。使用富士軟片 Dimatix 公司製 DMP-2831 印表機作爲噴墨記錄裝置，以印墨液滴量 2pL、吐出頻率 20kHz、噴嘴排列列方向×搬送方向 16×1200dot/25.4mm，進行 10cm 的線印字。使用富士軟片公司製畫彩照片修飾 Pro 作爲記錄媒體。用王子計測設備製點分析器 DA-6000 來測定印字樣品的自擊滴開始部起 5cm 的部位之線間的距離，算出其標準偏差，以評價吐出的方向精度。

A・・・標準偏差低於 3μm

B・・・標準偏差爲 3μm 以上且低於 4μm

C・・・標準偏差爲 4μm 以上且低於 5μm

D・・・標準偏差爲 5μm 以上

(印畫濃度)

使用精工-愛普生公司製 PX-V630 當作噴墨記錄裝置。將表 3 及表 4 中所示的顏料印墨組成物印成濃度爲階梯狀的黃色單色影像。使用富士軟片公司製畫彩照片修飾 Pro 當作記錄媒體。以反射濃度計(GRETAG MACBETH Spectrolino)進行測定，以實驗 1019 爲基準，評價階調部與純色部的 OD(Optical Density)。表 3 及表 4 中顯示結果。

A・・・相對於實驗 1019 而言，純色部濃度高、階調部濃度同等

B・・・相對於實驗 1019 而言，純色部濃度及階調部濃度同等

C・・・相對於實驗 1019 而言，純色部濃度低，階調部濃度同等

D・・・相對於實驗 1019 而言，純色部濃度及階調都濃度低

(色度)

關於色度，目視上述所得之印字物的 OD1 附近及以上述反射濃度計測定 L＊a＊b＊，進行相對於實驗 1019 而言的評價。表 3 及表 4 中顯示結果。

A・・・相對於實驗 1019 而言鮮明，色差(△E)低於 3

B・・・相對於實驗 1019 而言鮮明度同等，色差(△E)低於 3

C・・・相對於實驗 1019 而言色差(△E)爲 3 以上且低於 5

D・・・相對於實驗 1019 而言色差(△E)爲 5 以上

(熱堅牢性)

將上述印字物在70℃的環境下暴露2星期，對於暴露前的OD爲1之影像部，濃度變化率爲[(暴露後濃度/暴露前濃度)×100%]，當作熱堅牢性而評價。表3及表4中顯示結果。

A・・・濃度變化低於5%

B・・・濃度變化爲5%以上且低於10%

C・・・濃度變化爲10%以上且低於20%

D・・・濃度變化爲20%以上

(光堅牢性)

使用氙燈耐候試驗機(SUGA試驗機公司製)，相當於在屋外直接暴露的條件(9.9kw、濾片：#275)下，照射上述印字物5星期，對於照射前的OD爲1之影像部，求得色素殘存率[(照射後濃度/照射前濃度)×100%]，評價光堅牢性。表3及表4中顯示結果。

A・・・色素殘存率爲95%以上

B・・・色素殘存率爲低於95%且85%以上

C・・・色素殘存率爲低於85%且70%以上

D・・・色素殘存率爲低於70%且50%以上

E・・・色素殘存率低於50%

(臭氧氣體堅牢性)

於臭氧產生裝置內(5ppm)，將上述印字物暴露4星期，對於照射前的OD爲1的影像部，求得色素殘存率[(照射

後濃度/照射前濃度)×100%]，評價臭氧堅牢性。表 3 及表 4 中顯示結果。

A・・・色素殘存率爲 95%以上

B・・・色素殘存率爲低於 95%且 85%以上

C・・・色素殘存率爲低於 85%且 70%以上

D・・・色素殘存率低於 70%

[表 3]

| 實驗編號 | 顏料 | 高分子乙烯基聚合物的組成(質量%) | | | 重量平均分子量 | 分散劑聚合物對顏料的添加量 | 印墨中的自分散性聚合物微粒子添加量 | 印墨中的顏料添加量 | 吐出精度 | 印畫濃度 | 色度 | 熱堅牢性 | 光堅牢性 | 臭氧堅牢性 | 備註 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 疏水性結構單元 | 甲基丙烯酸 | 甲基丙烯酸甲酯 | | | | | | | | | | | |
| 實施例1 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | B | A | A | A | 本發明 |
| 實施例2 | 例示化合物(Pig.2) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | B | B | B | B | A | 本發明 |
| 實施例3 | 例示化合物(Pig.3) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | B | B | B | B | A | 本發明 |
| 實施例4 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | A | B | B | A | 本發明 |
| 實施例5 | 例示化合物(Pig.25) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | A | A | B | A | 本發明 |
| 實施例6 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | — | 4.3% | A | A | B | A | A | A | 本發明 |
| 實施例7 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | 2.0% | 4.3% | A | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實施例8 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實施例9 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 50% | — | 4.3% | A | A | B | A | A | A | 本發明 |
| 實施例10 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=50 | 11 | 39 | 41000 | 30% | — | 4.3% | A | A | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1001 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=25 | 10 | 65 | 46000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗1002 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=35 | 10 | 55 | 45000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1003 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1004 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=75 | 10 | 15 | 47000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1005 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 8 | 37 | 46000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1006 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 15 | 30 | 45000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1007 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 17 | 28 | 49000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1008 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 45000 | 20% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1009 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 42000 | 30% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1010 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 42000 | 60% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1011 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 44000 | 70% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1012 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 25000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1013 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 30000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1014 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 80000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1015 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 85000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗1016 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1017 | 例示化合物(Pig.2) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1018 | 例示化合物(Pig.3) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1019 | C.I.顏料黃74 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=35 | 10 | 55 | 45000 | 50% | 3.1% | 4.3% | C | C | B | D | E | B | 比較例 |
| 實驗1020 | C.I.顏料黃74 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | D | C | B | D | E | B | 比較例 |

[表 4]

| 實驗編號 | 顏料 | 高分子乙烯基聚合物的組成(質量%) | | | 重量平均分子量 | 分散劑聚合物對顏料的添加量 | 印墨中的自分散性聚合物微粒子添加量 | 印墨中的顏料添加量 | 吐出精度 | 印畫濃度 | 色度 | 熱堅牢性 | 光堅牢性 | 臭氧堅牢性 | 備註 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 疏水性結構單元 | 甲基丙烯酸 | 甲基丙烯酸甲酯 | | | | | | | | | | | |
| 實驗1021 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 2.3% | A | C | A | A | C | A | 比較例 |
| 實驗1022 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 5.3% | A | A | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1023 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 6.3% | A | A | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1024 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 7.3% | B | A | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1025 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 20% | 3.1% | 4.3% | B | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1026 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 30% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1027 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 70% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1028 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 90% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗1029 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 100% | 3.1% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1030 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 8.0% | 4.3% | B | C | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1031 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 6.0% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1032 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 2.0% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1033 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 1.0% | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1034 | 例示化合物(Pig.18) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 無 | 4.3% | A | B | A | A | B | A | 本發明 |
| 實驗1035 | 例示化合物(Pig.6) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1036 | 例示化合物(Pig.10) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1037 | 例示化合物(Pig.12) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1038 | 例示化合物(Pig.19) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗1039 | 例示化合物(Pig.24) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1040 | 例示化合物(Pig.25) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1041 | 例示化合物(Pig.33) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1042 | 例示化合物(Pig.41) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1043 | 例示化合物(Pig.43) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1044 | 例示化合物(Pig.45)〉 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1045 | 例示化合物(Pig.46) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | A | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1046 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苄酯=55 | 10 | 35 | 39000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1047 | 例示化合物(Pig.1) | 苯氧基乙基羧基乙烯醚=55 | 10 | 35 | 43000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1048 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 42000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | B | B | A | A | A | 本發明 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 實驗1049 | 例示化合物(Pig.1) | 苯基甲基丙烯醯胺=55 | 10 | 35 | 43000 | 50% | 3.1% | 4.3% | B | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1050 | 例示化合物(Pig.1) | 甲基丙烯酸苯氧基甲酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | A | B | B | A | A | A | 本發明 |
| 實驗1051 | C.I.顏料黃155 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | D | C | B | D | E | B | 比較例 |
| 實驗1052 | C.I.顏料黃128 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | D | C | B | D | E | B | 比較例 |
| 實驗1053 | C.I.顏料黃185 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | D | C | B | D | E | B | 比較例 |
| 實驗1054 | C.I.顏料黃150 | 甲基丙烯酸苯氧基乙酯=55 | 10 | 35 | 40000 | 50% | 3.1% | 4.3% | D | C | B | D | E | B | 比較例 |

由實施例 1～10 可知，藉由使用本發明的例示化合物(Pig.-1)、(Pig.-2)、(Pig.-3)、(Pig.-18)或(Pig.-25)當作顏料，使用甲基丙烯酸苯氧基乙酯於乙烯基聚合物的疏水性結構單元，即使於高溫條件下保存後，在印墨吐出精度評價也得到良好的結果，特別地可知藉由使用本發明的例示化合物(Pig.-1)、(Pig.-18)或(Pig.-25)當作顏料，而印畫濃度或色度亦更得到良好的結果。

由實驗 1001～1004 可知，藉由使用本發明的例示化合物(Pig.-1)當作顏料，使用甲基丙烯酸苯氧基乙酯於乙烯基聚合物的疏水性結構單元，即使於高溫條件下保存後，在印墨吐出精度評價、光堅牢性也得到特別的良好的結果。

又，由實驗 1003 及 1005～1007 可知，使用本發明的例示化合物(Pig.-1)當作顏料，乙烯基聚合物的親水性結構單元爲 8 質量%～15 質量%時，在印墨吐出精度評價得到特別良好的結果。

另外，由實驗 1003 及 1008～1011 可知，使用本發明的例示化合物(Pig.-1)當作顏料，乙烯基聚合物對顏料的添加量爲 30%～60%時，在印墨吐出精度評價、光堅牢性得到特別的良好的結果。

還有，由實驗 1003 及 1012～1015 可知，使用本發明的例示化合物(Pig.-1)當作顏料，乙烯基聚合物的質量平均分子量爲 3 萬～8 萬時，在印墨吐出精度評價得到特別良好的結果。

又，由實驗 1019～1020 可知，若使用 C.I.顏料黃 74 當作顏料，則吐出精度、熱堅牢性、光堅牢性變差。

另外，由實驗 1016 及 1021～1024 可知，使用本發明的例示化合物(Pig.-18)當作顏料，印墨中的顏料添加量爲 4.3%～6.3%時，得到特別良好的吐出精度、印畫濃度、光堅牢性。

還有，由實驗 1016 及 1025～1029 可知，使用本發明的例示化合物 (Pig.-18)當作顏料，乙烯基聚合物對顏料的添加量爲 30%～90%時，得到特特別良好的吐出精度、印畫濃度、色度。

又，由實驗 1016 及實驗 1030～1034 可知，使用本發明的例示化合物(Pig.-18)當作顏料，印墨中的自分散性聚合物微粒子之添加量爲無～6%時，得到特別良好的吐出精度、印畫濃度、色度。

另外，由實驗 1035～1045 可知，藉由使用本發明的例示化合物 Pig.-6、10、12、19、24、25、33、41、45、46 中任一者當作顏料，使用甲基丙烯酸苯氧基乙酯於乙烯基聚合物的疏水性結構單元，在各印墨吐出精度評價得到特別良好的結果。

還有，由實驗 1046～1050 可知，即使使用甲基丙烯酸苯氧基乙酯以外之具有芳香族基的結構單元於乙烯基聚合物的疏水性結構單元時，在光堅牢性也得到特別良好的結果。

又，由實驗 1051～1054 可知，若使用 C.I.顏料黃 155、128、185、150 當作顏料，則吐出精度、印畫濃度、色度特別差。

產業上的利用可能性

若依照本發明，藉由組合特定的偶氮顏料、特定的乙烯基聚合物與水性介質，可提供(1)儲存安定性優異，含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質之水系顏料分散物，及(2)印墨吐出性優異，可實現良好的色度與高印畫濃度(高著色力)、印畫物的高影像堅牢性(耐光・耐臭氧氣體・耐熱・耐濕度)之含有偶氮顏料、乙烯基聚合物、水性介質的噴墨記錄用水系印墨。

本發明的水系顏料分散物例如可使用於噴墨等的印刷用印墨、電子照相用的彩色調色劑、LCD、PDP 等的顯示器或 CCD 等的攝影元件所用的彩色濾光片、塗料、著色塑膠等。

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，此爲本業者所可明知。

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 2009-205353)及 2010 年 9 月 2 日申請的日本發明專利申請案(特願 2010-197188) 爲基礎，其內容在此當作參照而納入。

【圖式簡單說明】

圖1係合成例1所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖2係合成例2所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖3係合成例3所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖4係合成例4所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖5係合成例5所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖6係合成例6所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖7係合成例7所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖8係合成例8所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖9係合成例9所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖10係合成例10所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖11係合成例11所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖12係合成例12所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖13係合成例13所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖14係合成例14所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖15係合成例15所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖16係合成例16所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖17係合成例17所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖18係合成例18所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

圖19係合成例19所得之偶氮顏料的CuKαX射線繞射圖。

【主要元件符號說明】

無。

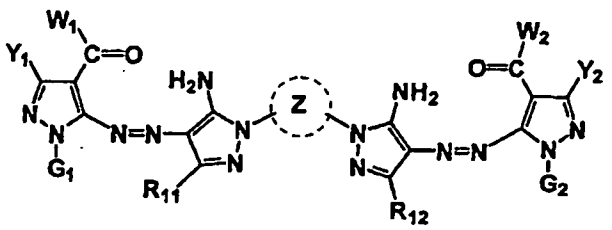
# 七、申請專利範圍：

1.一種水系顏料分散物，其特徵爲含有A及B，

A：在CuKα特性X射線繞射中的布拉格角(2θ)爲5～15°及20～30°處具有至少1個以上的特徵的X射線繞射峰之下述通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物，

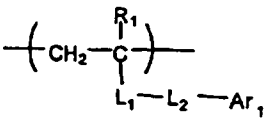
B：含有下述通式(AI)所示的疏水性結構單元(a)與親水性結構單元(c)之乙烯基聚合物，

(1)：



(通式(1)中，Z表示5～6員雜環，$Y_1$、$Y_2$各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、或烷硫基，$R_{11}$、$R_{12}$各自獨立地表示烷基、芳基、或雜環基，$G_1$、$G_2$各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基或雜環基，$W_1$、$W_2$各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基、芳基、或總碳數5以下的烷胺基)，

(AI)



(通式(AI)中，$R_1$表示氫原子、甲基或鹵素原子，$L_1$表示-COO-、-OCO-、-CONR$_2$-、-O-、或經取代或未經取

代的伸苯基，$R_2$表示氫原子、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)。

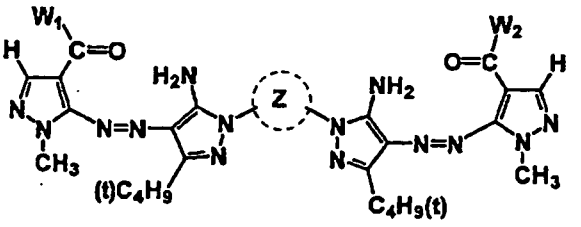
2.如申請專利範圍第1項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，$W_1$、$W_2$各自獨立地係總碳數5以下的烷氧基、胺基、或總碳數5以下的烷胺基。

3.如申請專利範圍第1項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，$G_1$、$G_2$各自獨立地係總碳數3以下的烷基。

4.如申請專利範圍第1項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，Z係6員含氮雜環。

5.如申請專利範圍第1項之水系顏料分散物，其中通式(1)所示的偶氮顏料係以下述通式(10)所表示，

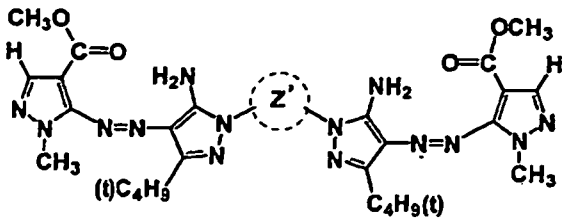
(10):




(通式(10)中，Z表示5～6員含氮雜環，$W_1$、$W_2$各自獨立地表示烷氧基、胺基、烷基或芳基)。

6.如申請專利範圍第5項之水系顏料分散物，其中通式(10)所示的偶氮顏料係以下述通式(11)所表示，

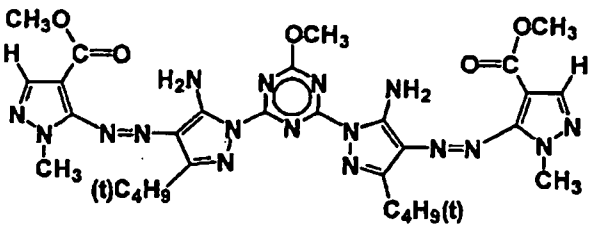
(11):



(通式(11)中，Z'表示 6 員含氮雜環)。

7.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少 1 種的在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.2°及 25.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之下式(1a)所示的偶氮顏料或互變異構物，

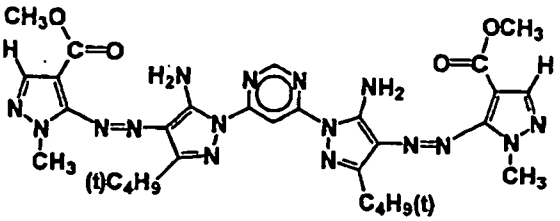
(1a):



。

8.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少 1 種的在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.6°、25.6°及 27.7°處具有特徵的 X 射線繞射峰之下式(2a)所示的偶氮顏料或互變異構物，

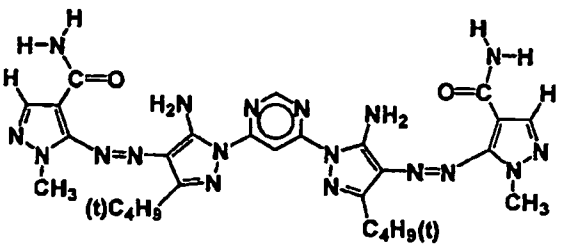
(2a):



。

9.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中於通式(1)所示的偶氮顏料、其互變異構物、該等之鹽或水合物中，含有至少 1 種的在 CuKα 特性 X 射線繞射中的布拉格角(2θ±0.2°)爲 7.5°、11.2°、18.6°、21.2°及 23.9°處具有特徵的 X 射線繞射峰之下式(3a)所示的偶氮顏料或互變異構物，

(3a):



。

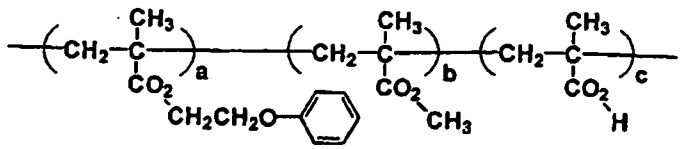
10.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中該 B 所示的乙烯基聚合物進一步含有丙烯酸或甲基丙烯酸的來自烷酯之疏水性結構單元(b)。

11.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之水系顏料分散物，其中該疏水性結構單元(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結構單元及來自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元所選出的至少一個，該親水性結構單元(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結構單元所選出的至少一個。

12.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中該疏水性結構單元(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結構單元。

13.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其中該 B 所示的乙烯基聚合物係下述通式(AII)，

(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)。

14.如申請專利範圍第 1 項之水系顏料分散物，其進一步含有水性介質。

15.一種噴墨記錄用水性印墨，其特徵爲含有如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之水系顏料分散物。

# 八、圖式：

圖 1

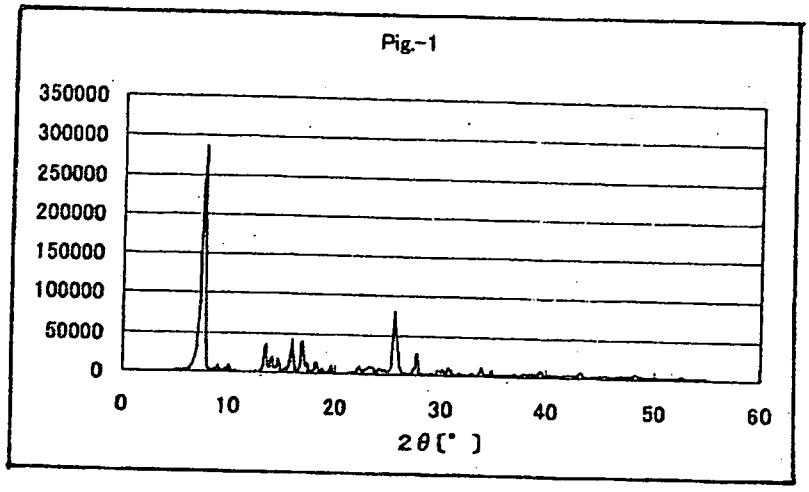

Pig.-1
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 2

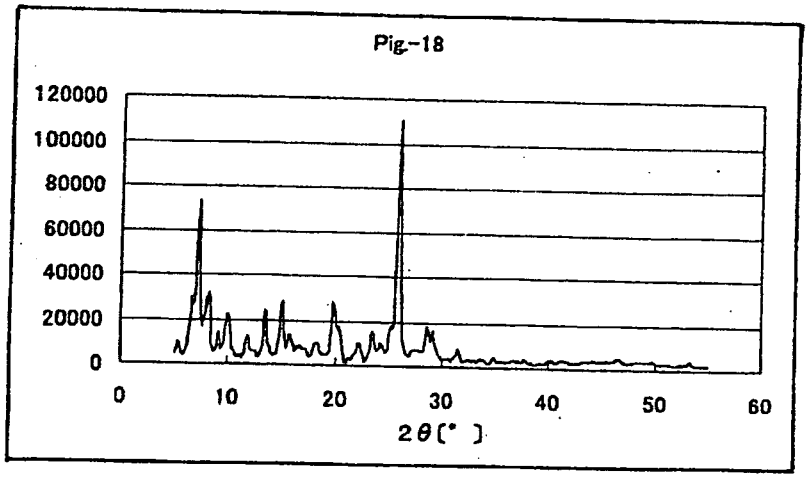

Pig.-18
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 3

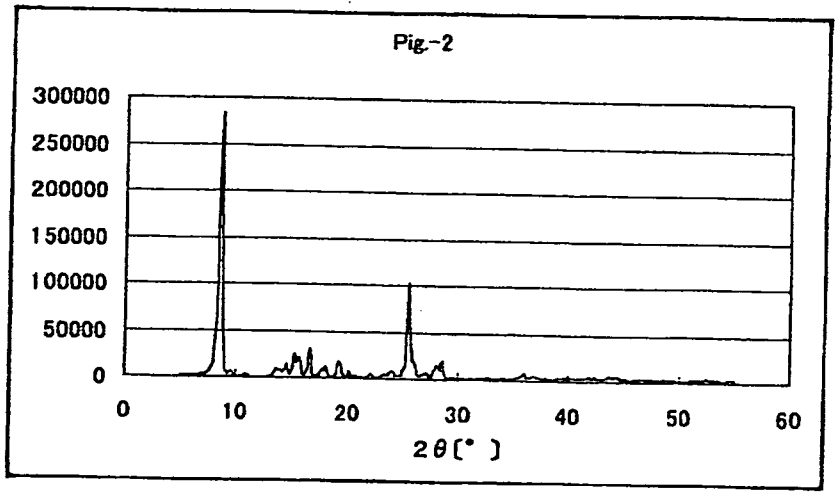

Pig.-2
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 4

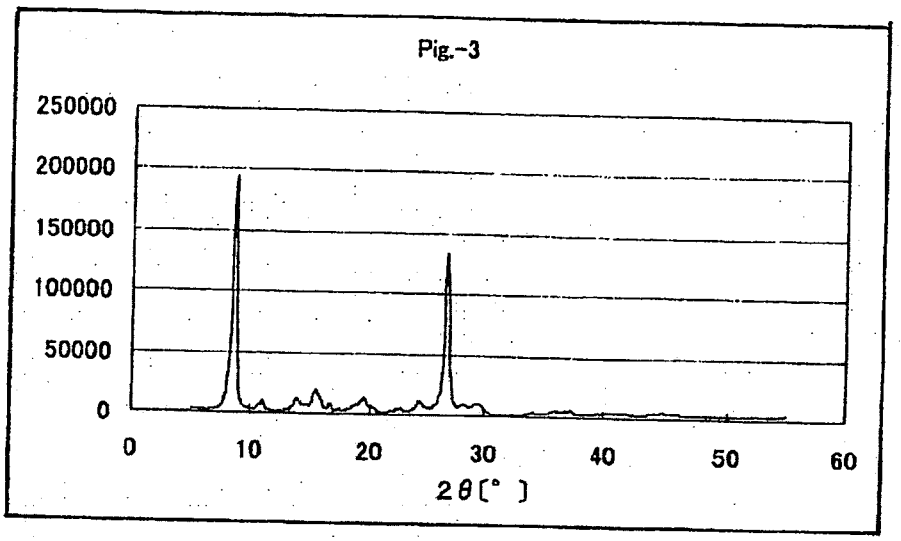

Pig.-3
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 5

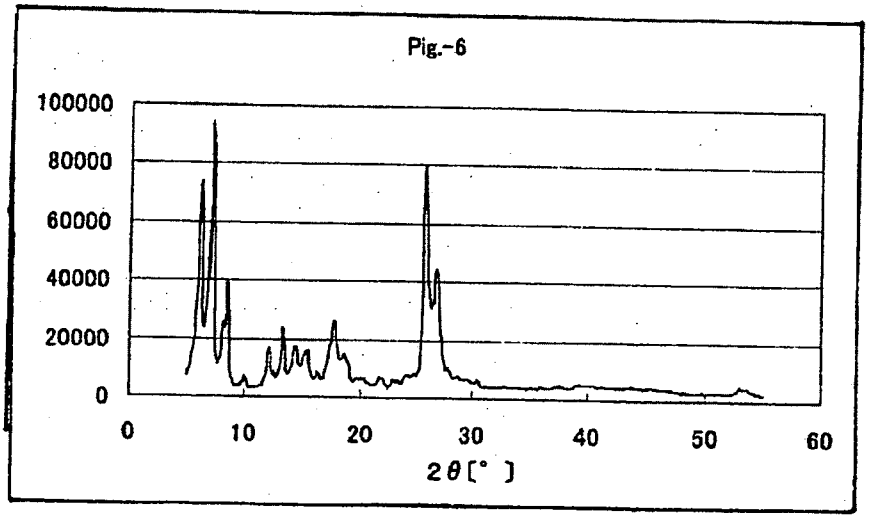

Pig.-6
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 6

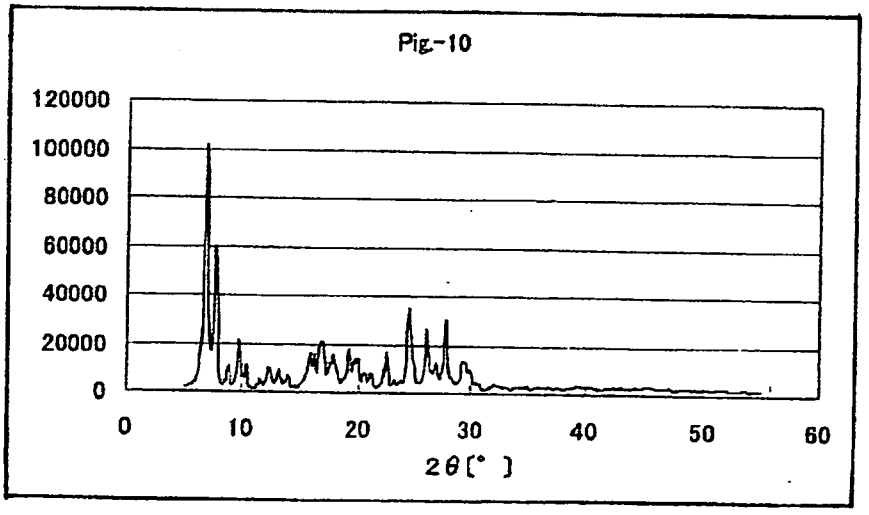

Pig.-10
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 7

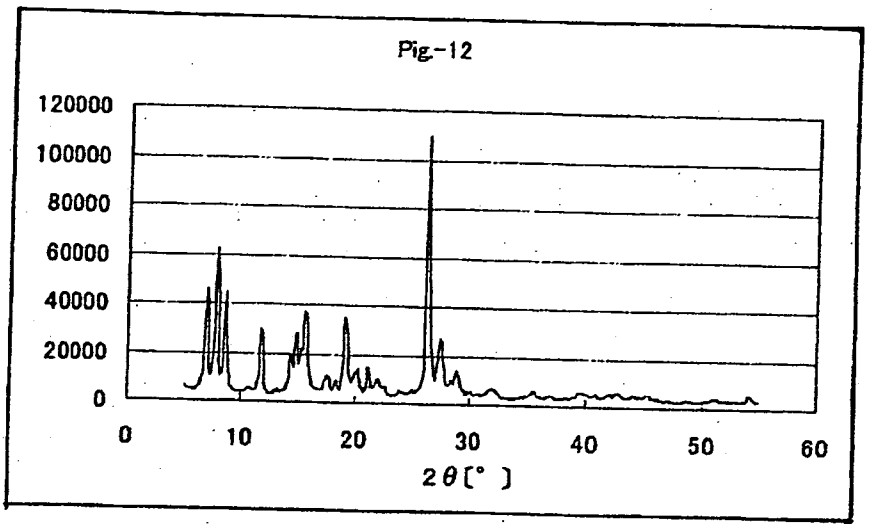

Pig.-12
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 8

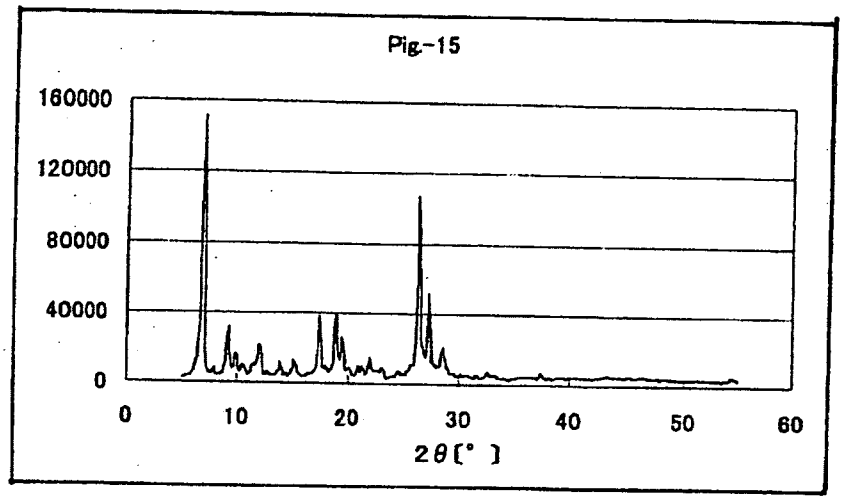

Pig.-15
160000
120000
80000
40000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 9

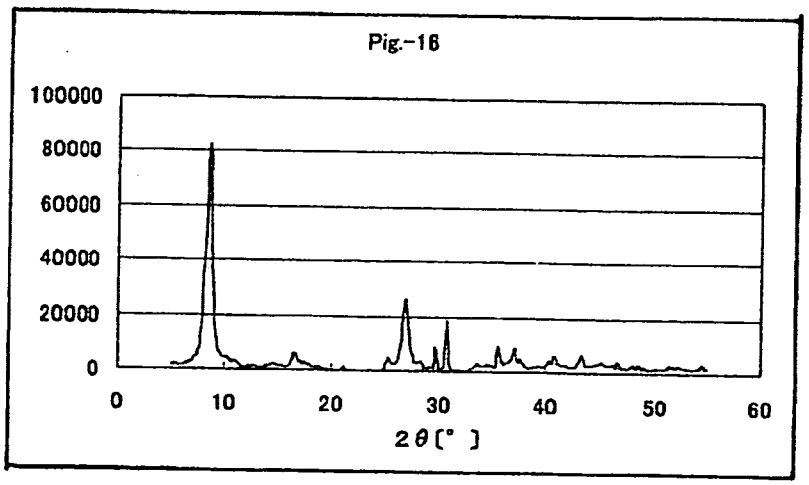

Pig.-16
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 10

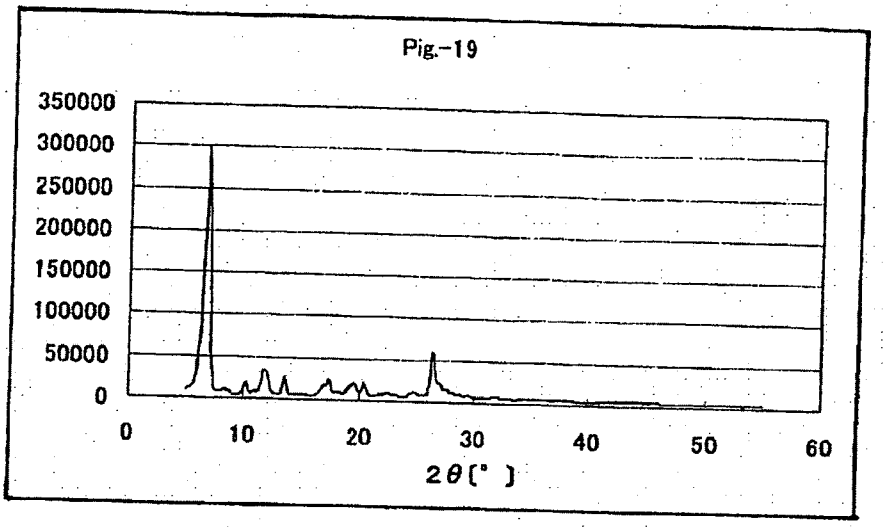

Pig.-19
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 11

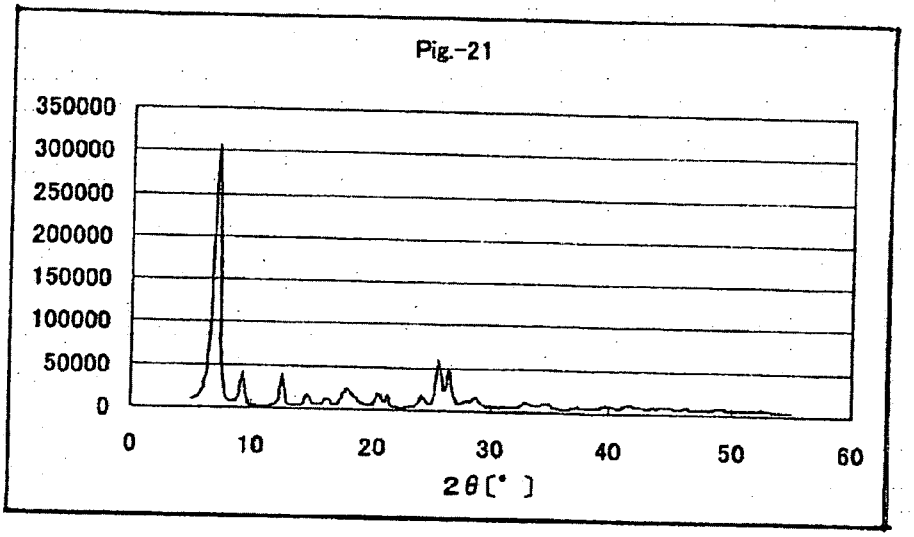

Pig.-21
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 12

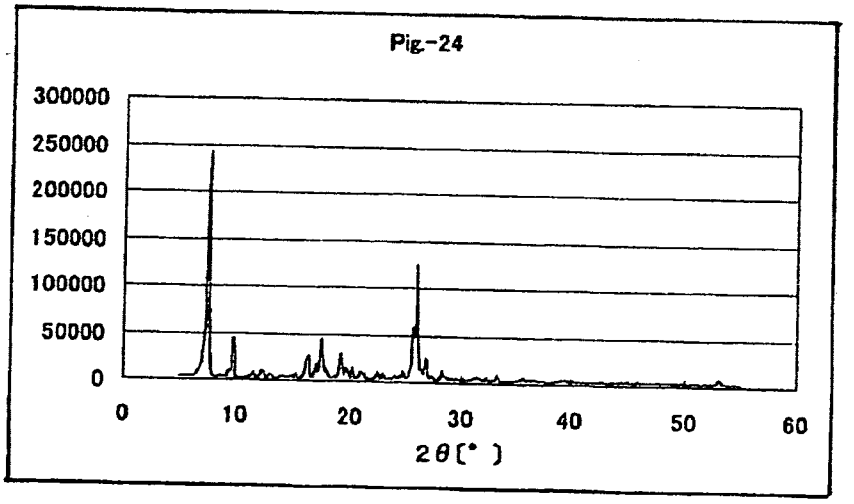

Pig.-24
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 13

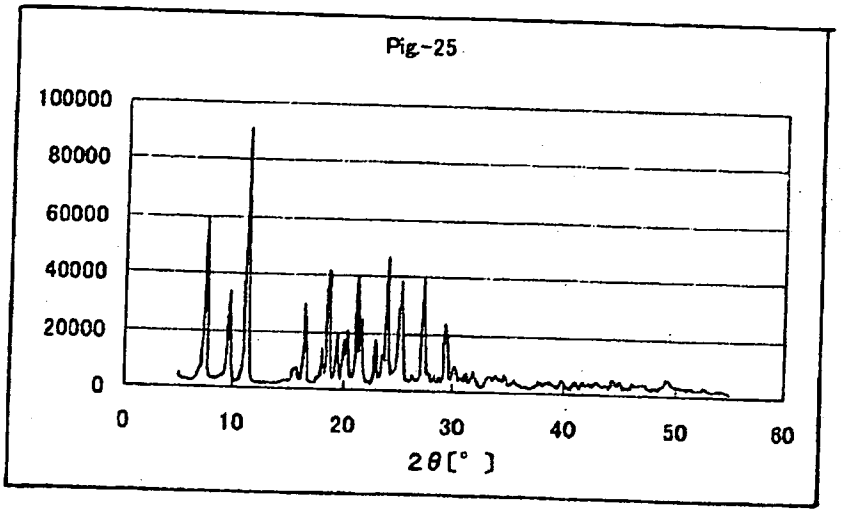

Pig.-25
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 14

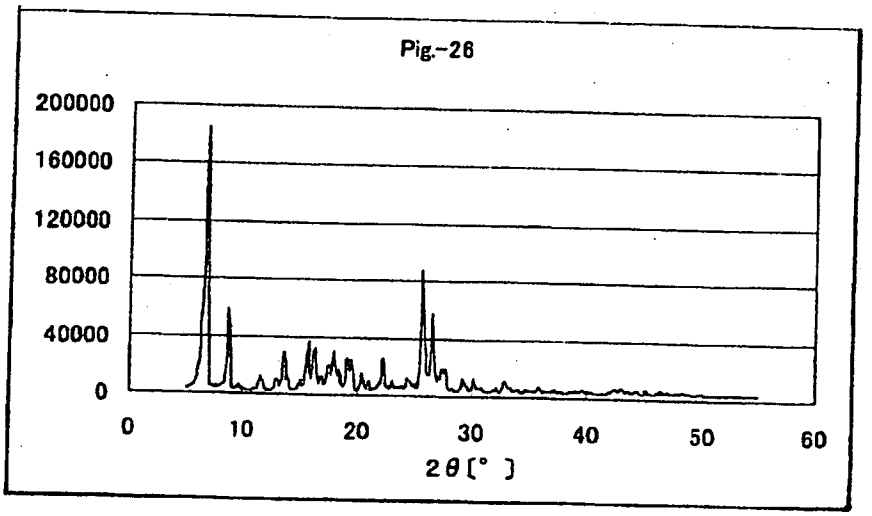

Pig.-26
200000
160000
120000
80000
40000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 15

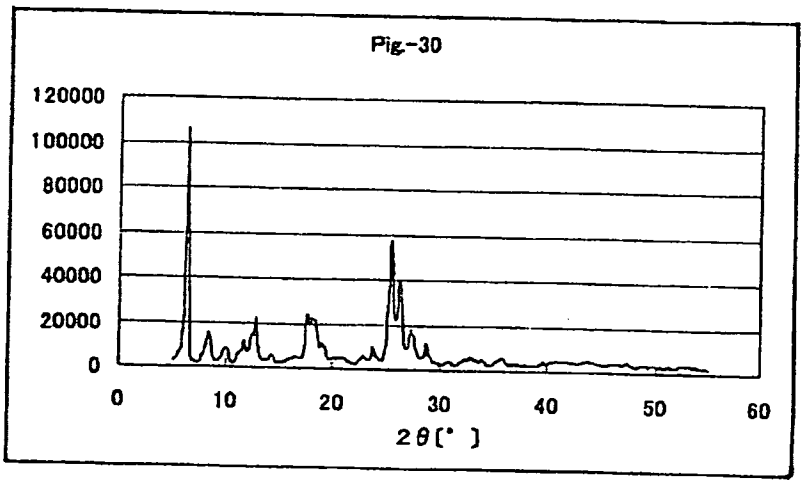

Pig.-30
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 16

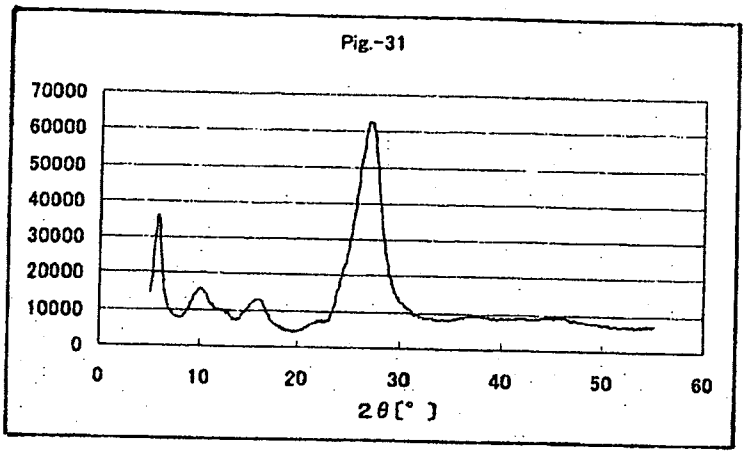

Pig.-31
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 17

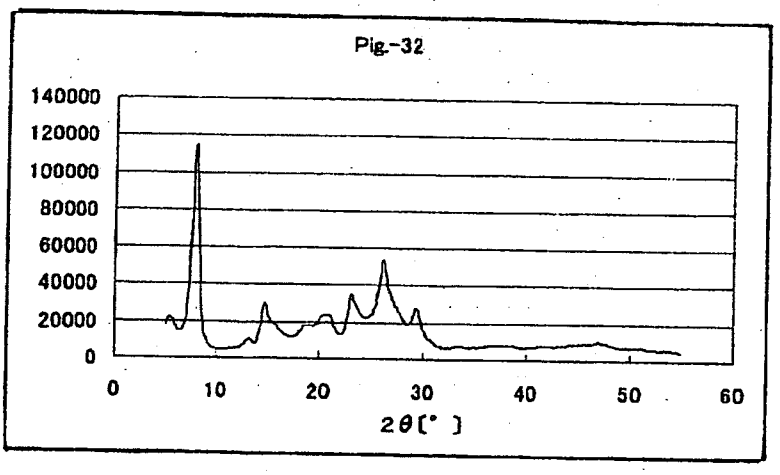

Pig.-32
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 18

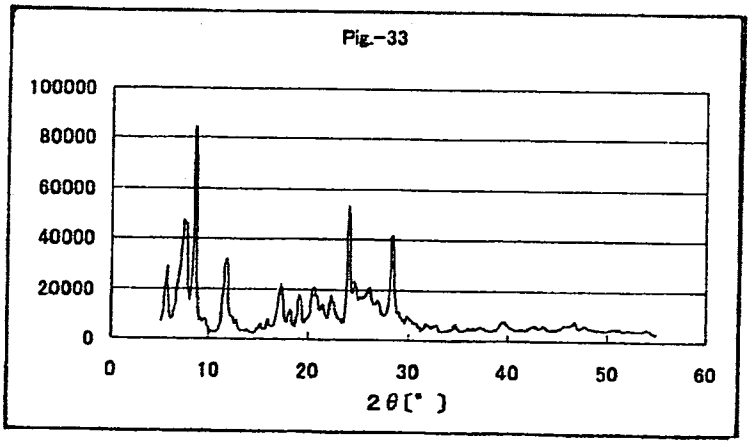

Pig.-33
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[° ]

圖 19

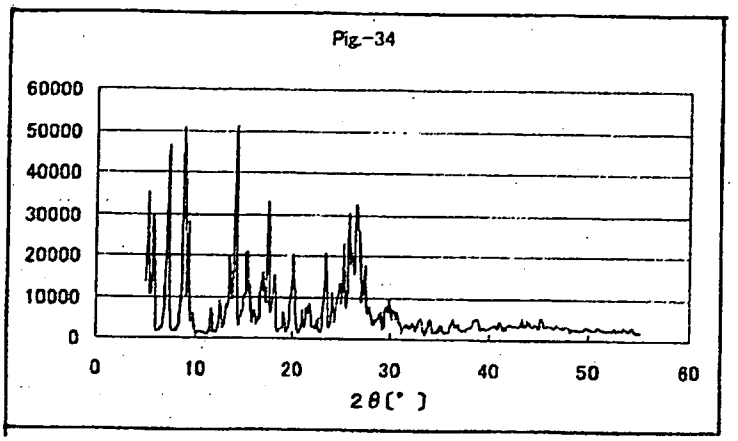


Fig.-34
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ[°]