202112740

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202112740 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：109118593　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl.：　*C07C245/10* (2006.01)　*C09B33/10* (2006.01)
C09B67/20 (2006.01)　*C09D11/328* (2014.01)
B41J2/01 (2006.01)　*B41M5/00* (2006.01)
D06P1/06 (2006.01)　*D06P5/30* (2006.01)

(30)優先權：2019/06/06　日本　2019-106465
2019/06/06　日本　2019-106466
2019/06/06　日本　2019-106467
2019/06/06　日本　2019-106468

(71)申請人：日商日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA　(JP)
日本

(72)發明人：梅田真理子 UMEDA, MARIKO (JP)；米田孝 YONEDA, TAKASHI (JP)；龜谷紘 KAMEYA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

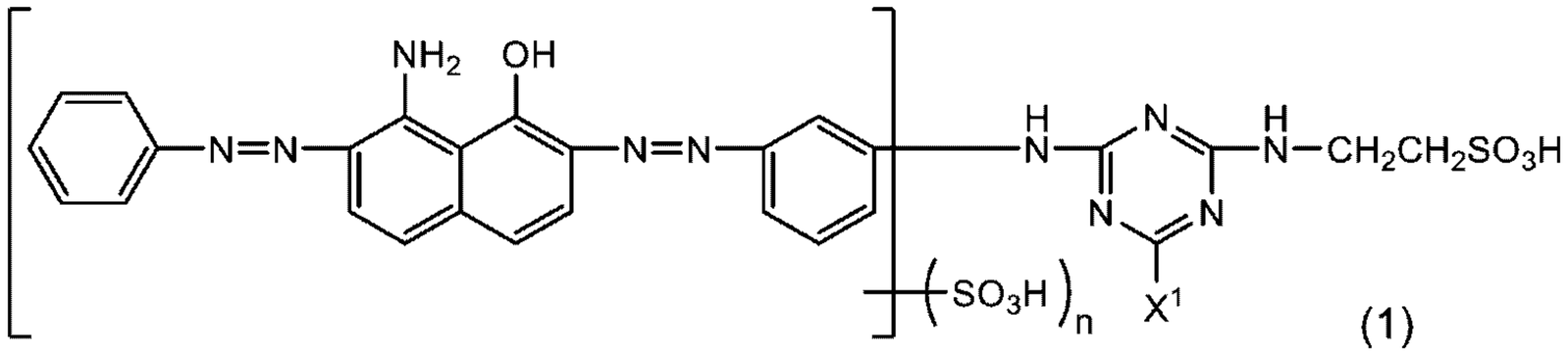
申請實體審查：無　申請專利範圍項數：16 項　圖式數：0　共 45 頁

(54)名稱

印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法

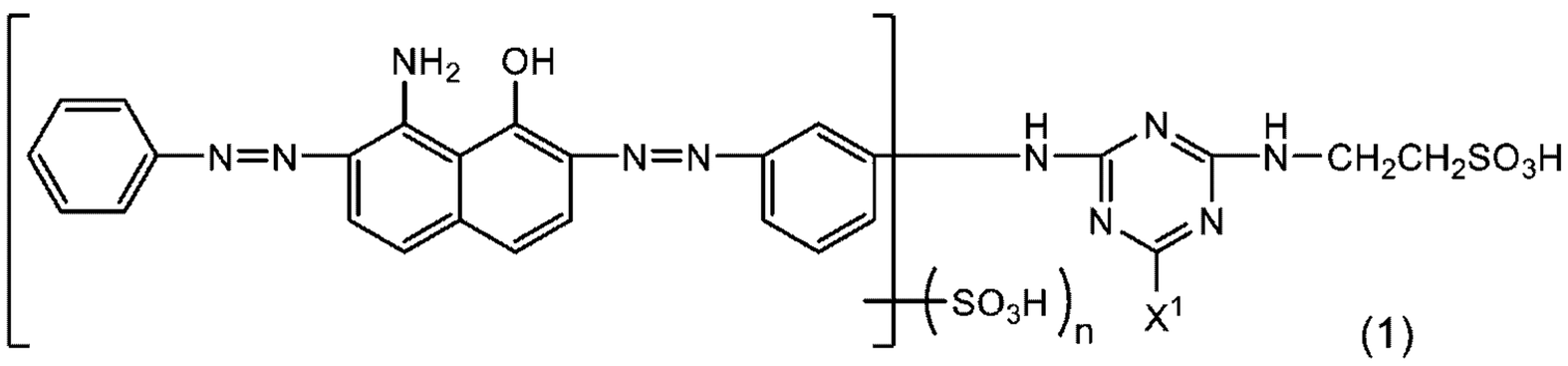
(57)摘要

本發明係提供一種含有下述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽等之色材的印墨組成物、使用該印墨組成物之噴墨記錄方法、及附著有該印墨組成物之被記錄材。又，提供一種新穎之偶氮化合物或其鹽。在式(1)中，X^1 表示鹵素原子或羥基，n 表示 1 至 6 之整數。



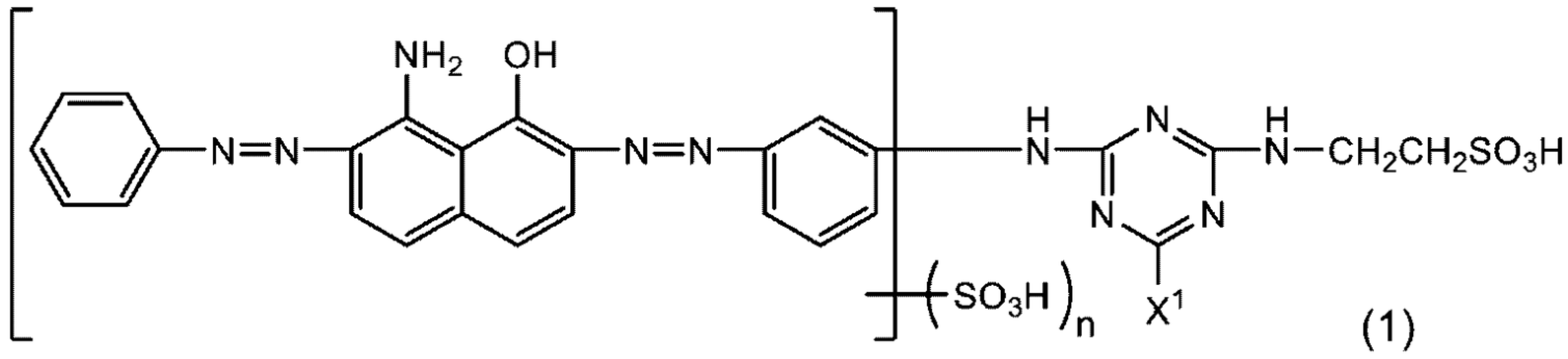
(1)

The present invention provides an ink composition containing a coloring material of an azo compound represented by the following formula (1) or a salt thereof, an inkjet recording method using the ink composition, and a recording material to which the ink composition is attached. Moreover, a novel azo compound or a salt thereof is provided. In the formula (1), X^1 represents a halogen atom or a hydroxyl group, and n represents an integer of 1 to 6.



(1)

特徵化學式：



(1)

202112740

202112740

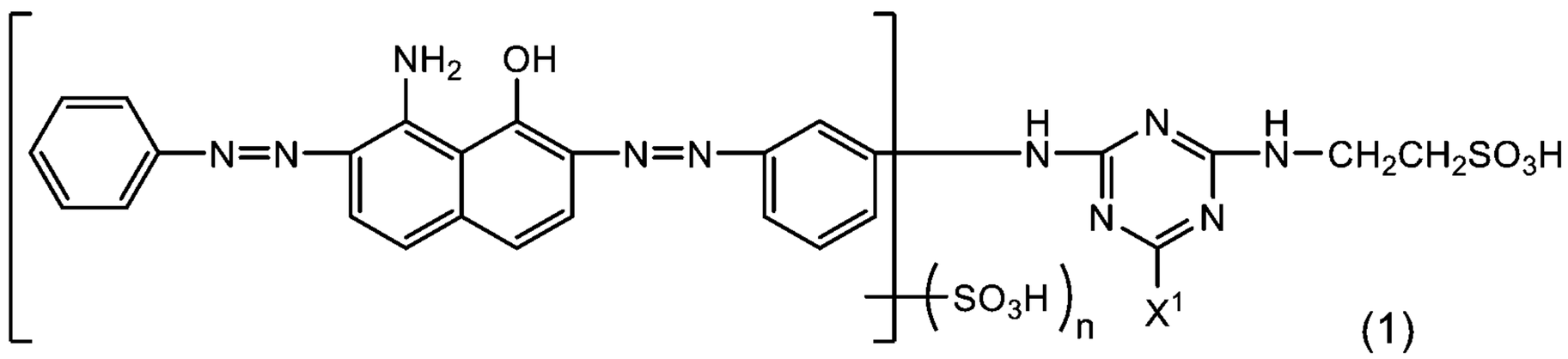
【發明摘要】

【中文發明名稱】 印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法

【英文發明名稱】 INK COMPOSITION AND INKJET RECORDING METHOD USING THE SAME

【中文】

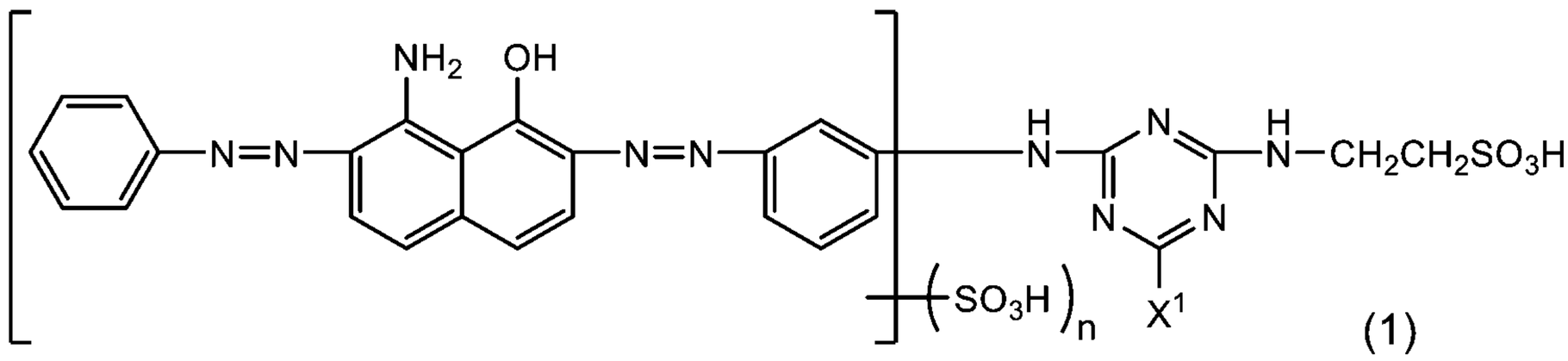
本發明係提供一種含有下述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽等之色材的印墨組成物、使用該印墨組成物之噴墨記錄方法、及附著有該印墨組成物之被記錄材。又，提供一種新穎之偶氮化合物或其鹽。在式(1)中，X^1表示鹵素原子或羥基，n 表示 1 至 6 之整數。



(1)

【英文】

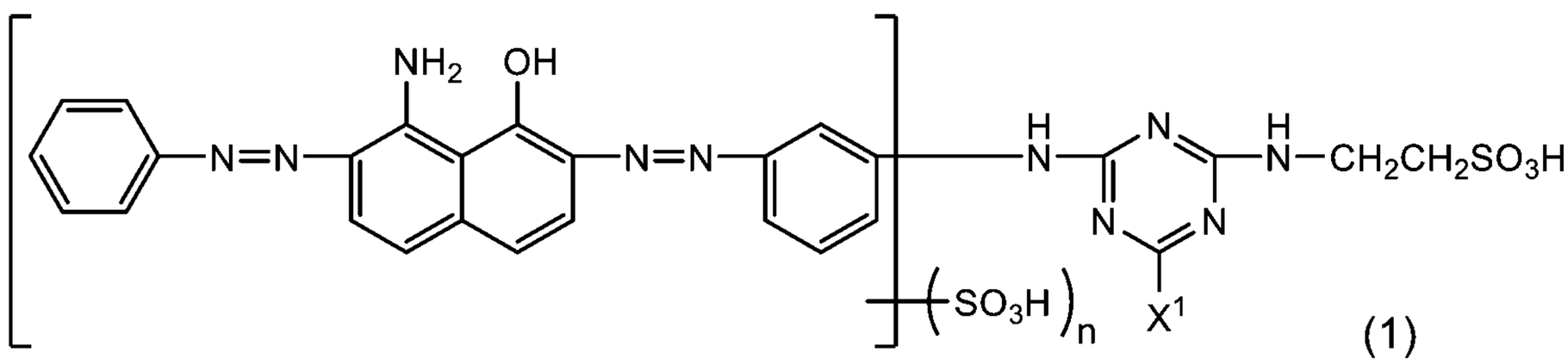
The present invention provides an ink composition containing a coloring material of an azo compound represented by the following formula (1) or a salt thereof, an inkjet recording method using the ink composition, and a recording material to which the ink composition is attached. Moreover, a novel azo compound or a salt thereof is provided. In the formula (1), X^1 represents a halogen atom or a hydroxyl group, and n represents an integer of 1 to 6.



【指定代表圖】　本案無圖式。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法

【英文發明名稱】 INK COMPOSITION AND INKJET RECORDING METHOD USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種含有偶氮化合物之印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法。

【先前技術】

【0002】 以往，就在布帛等押印圖像之方法而言，可使用網版印染法、滾筒印染法、旋轉網版印染法、轉印印染法等。然而，每一圖像設計之變更，必須準備昂貴的網版框、雕刻滾筒、轉印紙等，故在少量多樣之生產係不符合成本效益，很難迅速應對時尚的多樣化。

【0003】 為了解決如此之歷來印染方法的缺點，已開發出以掃描機讀取樣本，並以電腦進行圖像處理，將其結果以噴墨記錄方式進行押印之技術(以下，亦稱為「噴墨印染」。)。噴墨記錄方式係將印墨液滴從印墨頭朝向被記錄材(紙、布帛等)而噴灑，使印墨液滴附著於被記錄材之記錄方式。若應用如此噴墨記錄方式，不需製作以歷來印染方式所需的版，可快速地形成漸進性優異之圖像，故可縮短交期、並可應對少量多樣的生產等。又，噴墨印染在形成圖像時僅使用必需量之印墨，故相較於歷來網版印染等，亦具有廢液量少等之有利環境的優點。

【0004】 在噴墨印染用印墨係使用直接染料、酸性染料、反應染料等色素成分。此等之中，反應染料係史上最新的染料種類。反應染料係在纖維-染料間之各種鍵結之中，鍵結能量最高並以安定的共價鍵進行染色，故表現出極為優異之濕潤堅牢度。又，色相面亦可對從鮮豔色至深色的各種顏色進行染色，取代直接染料或酸性染料，在纖維素纖維用染料中成為最大之消費量的染料。

【0005】 在專利文獻 1 中提出一種對纖維素纖維呈現優異之顯色性，且噴墨頭之堵塞性優異之噴墨印染用黑色印墨。又，包含用以使布帛染成黑色之反應染料的噴墨印染用黑色印墨係已提出一種包含 C. I. 活性黑 39 者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本特開平 8-259866 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2011-84680 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 9-279488 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

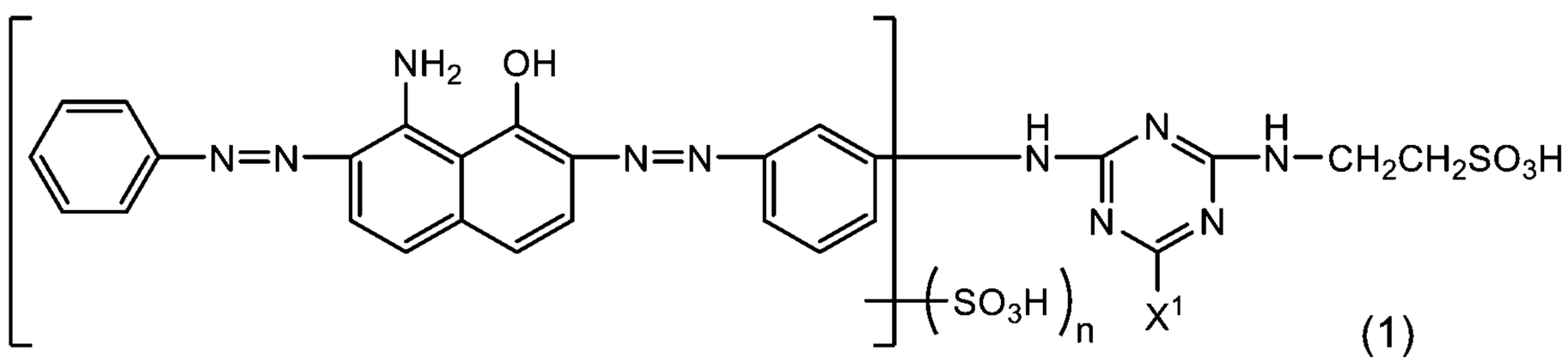
【0007】 在市場上係要求一種高顯色之黑色印墨，但為了提高顯色性，若增加 C. I. 活性黑 39 等之添加量，則顯色性變高，但有印墨之吐出可靠性(阻塞恢復性等)變差之問題。

【0008】 本發明之課題在於提供一種在押印布帛時獲得高顯色性，且吐出可靠性優異之印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法。

[用以解決課題之手段]

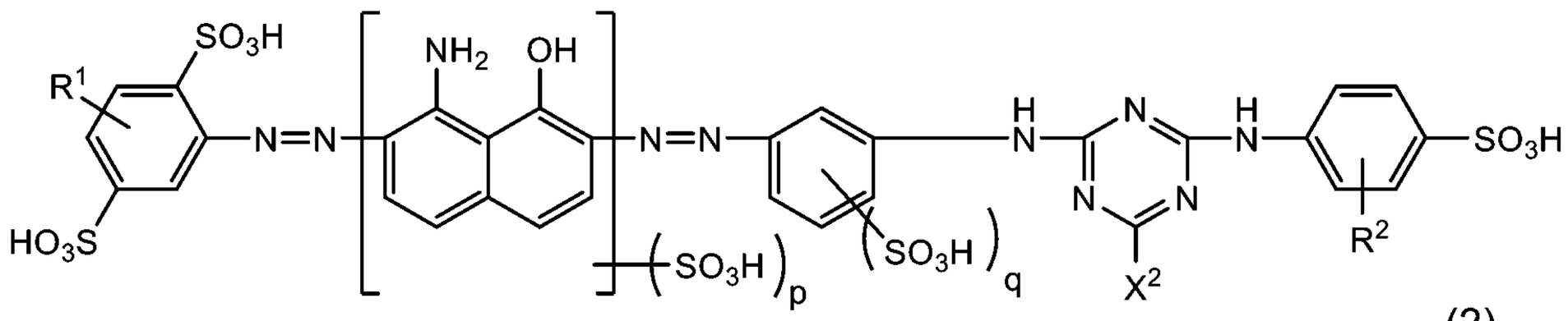
【0009】 為了解決上述課題之具體的手段係包含以下之實施態樣。

1) 一種印墨組成物，係含有：選自由下述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽、下述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽、下述式(3)所示之偶氮化合物或其鹽、及下述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽所成組群中之至少 1 種的色材。



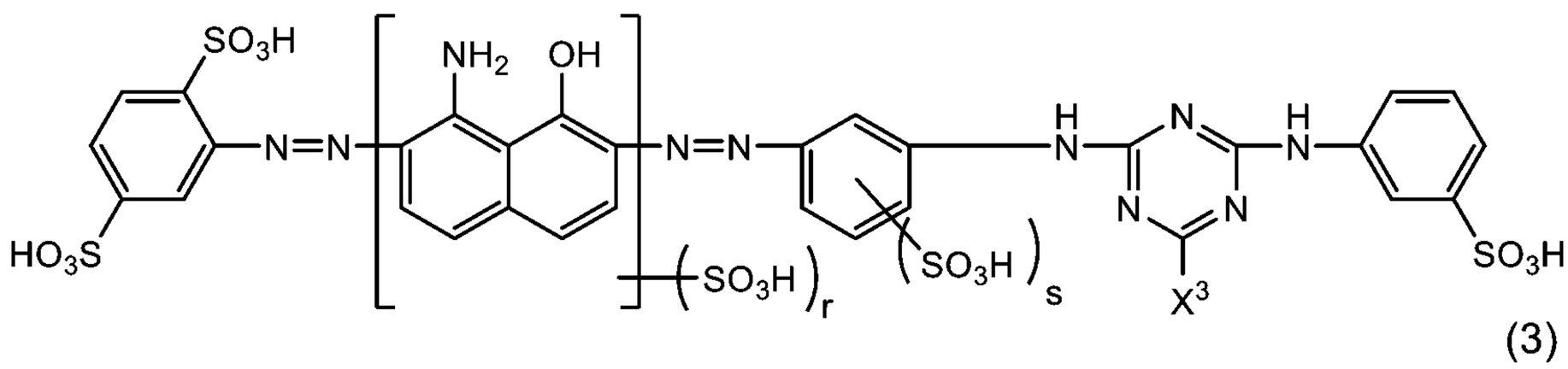
(1)

(式(1)中，X^1 表示鹵素原子或羥基。n 表示 1 至 6 之整數。)



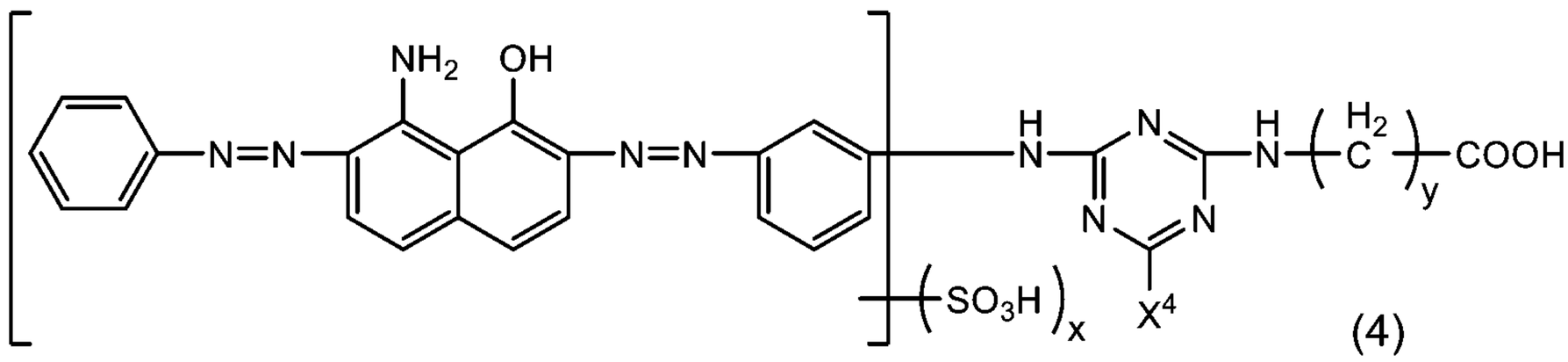
(2)

(式(2)中，X^2 表示氯原子、溴原子、或羥基。p 表示 2 至 4 之整數，q 表示 1 至 4 之整數。R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基。)



(3)

(式(3)中，X^3表示氯原子、溴原子、或羥基。r表示2至4之整數，s表示1至4之整數。)

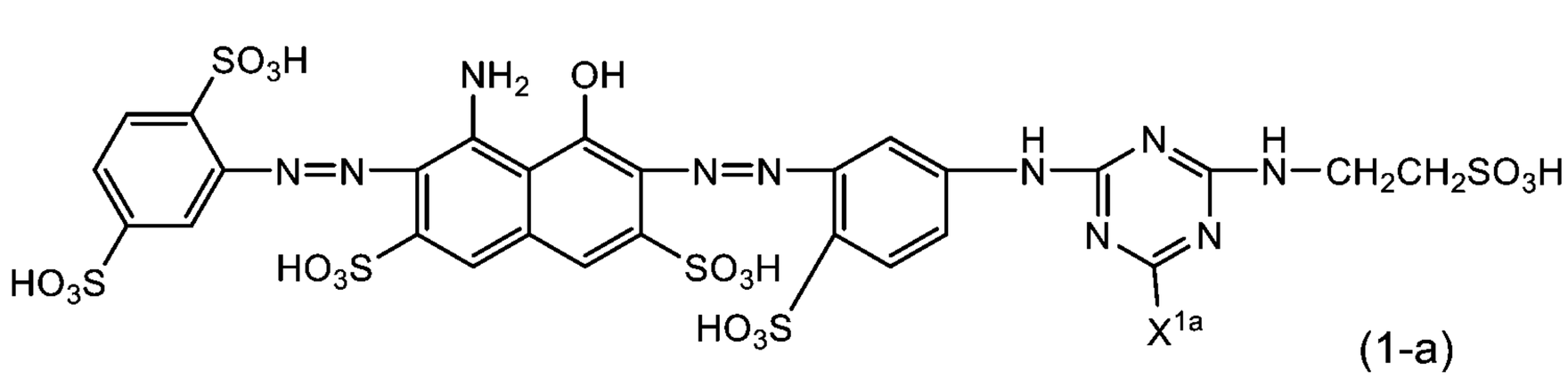


(4)

(式(4)中，X^4表示鹵素原子或羥基。x表示1至6之整數，y表示1至6之整數。)

【0010】 2) 如1)所述之印墨組成物，係更含有水溶性有機溶劑及界面活性劑。

【0011】 3) 如1)或2)所述之印墨組成物，其中，前述式(1)所示之偶氮化合物為下述式(1-a)所示者。



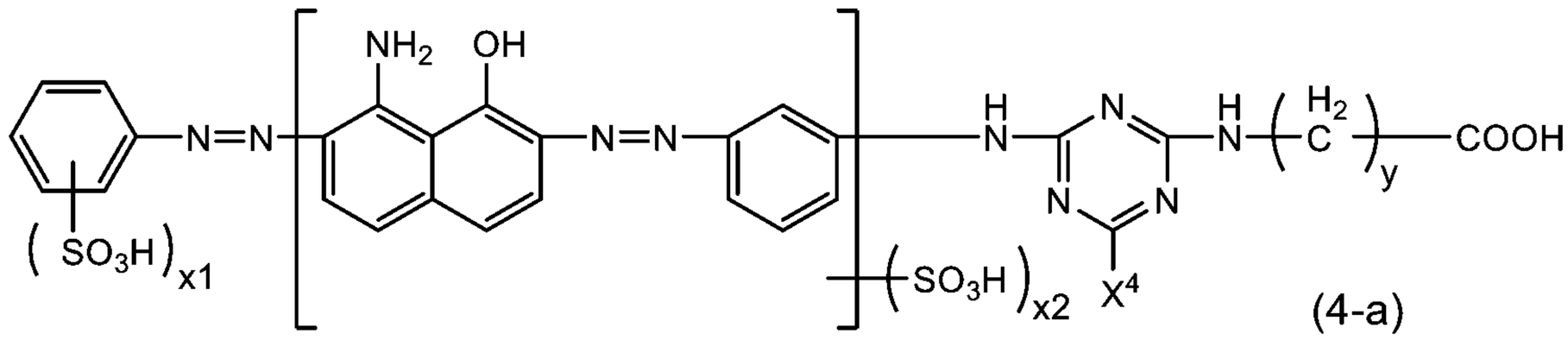
(1-a)

(式(1-a)中，X^{1a}表示氯原子或羥基。)

【0012】 4) 如1)至3)中任一項所述之印墨組成物，其中，在前述式(2)中，X^2表示氯原子或羥基，p為2，q為1，R^1及R^2表示氫原子。

【0013】 5) 如1)至4)中任一項所述之印墨組成物，其中，在前述式(3)中，X^3表示氯原子或羥基，r為2，s為1。

【0014】 6) 如1)至5)中任一項所述之印墨組成物，其中，前述式(4)所示之偶氮化合物為下述式(4-a)所示者。



(4-a)

(式(4-a)中，x1 表示 1 至 3 之整數，x2 表示 1 至 4 之整數，x1 與 x2 之合計係 2 至 6 之整數，X^4 及 y 係與前述式(4)同義。)

【0015】 7) 如 6)所述之印墨組成物，其中，在前述式(4-a)中，x1 為 2，x2 為 3。

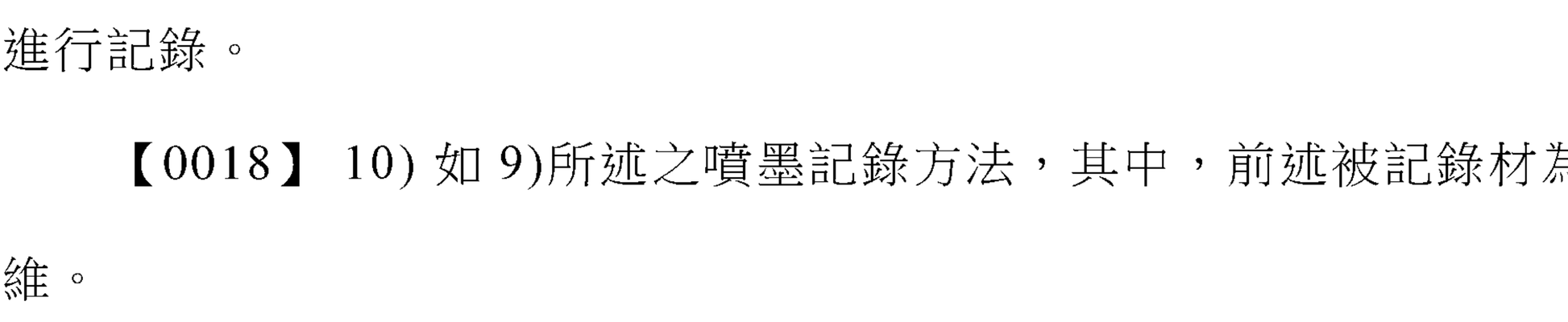
【0016】 8) 如 1)至 7)中任一項所述之印墨組成物，其係更含有將色相朝 $L^*a^*b^*$ 色空間之 a^* 方向進行調整之色材。

【0017】 9) 一種噴墨記錄方法，係使用 1)至 8)中任一項所述之印墨組成物作為印墨，並使該印墨之液滴依照記錄訊號而吐出，並在被記錄材進行記錄。

【0018】 10) 如 9)所述之噴墨記錄方法，其中，前述被記錄材為纖維。

【0019】 11) 一種被記錄材，係附著有 1)至 8)中任一項所述之印墨組成物者。

【0020】 12) 一種下述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽。

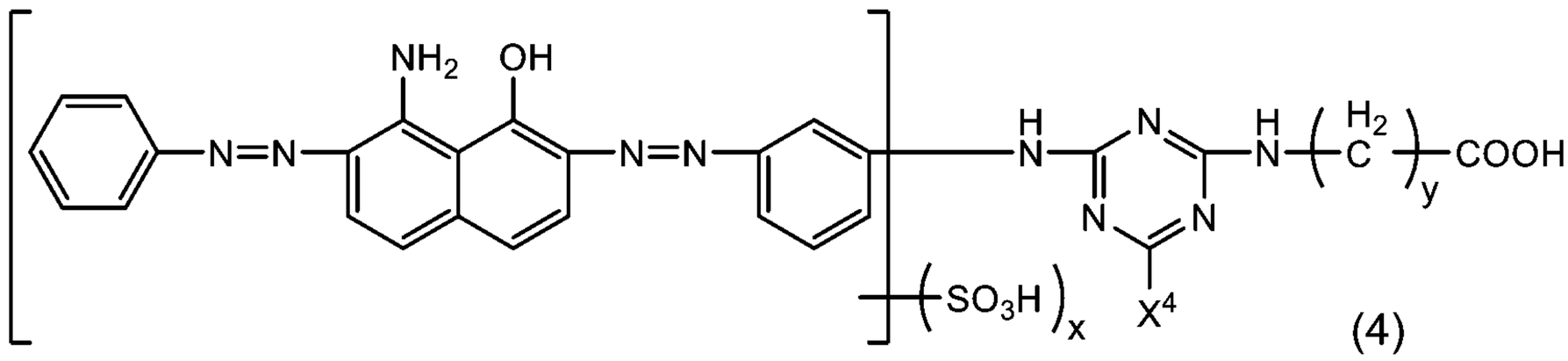


(2)

(式(2)中，X^2表示氯原子、溴原子、或羥基。p表示2至4之整數，q表示1至4之整數，R^1及R^2分別獨立地表示氫原子或取代基。)

【0021】 13) 如12)所述之偶氮化合物或其鹽，其中，在前述式(2)中，X^2表示氯原子或羥基，p為2，m為1，R^1及R^2表示氫原子。

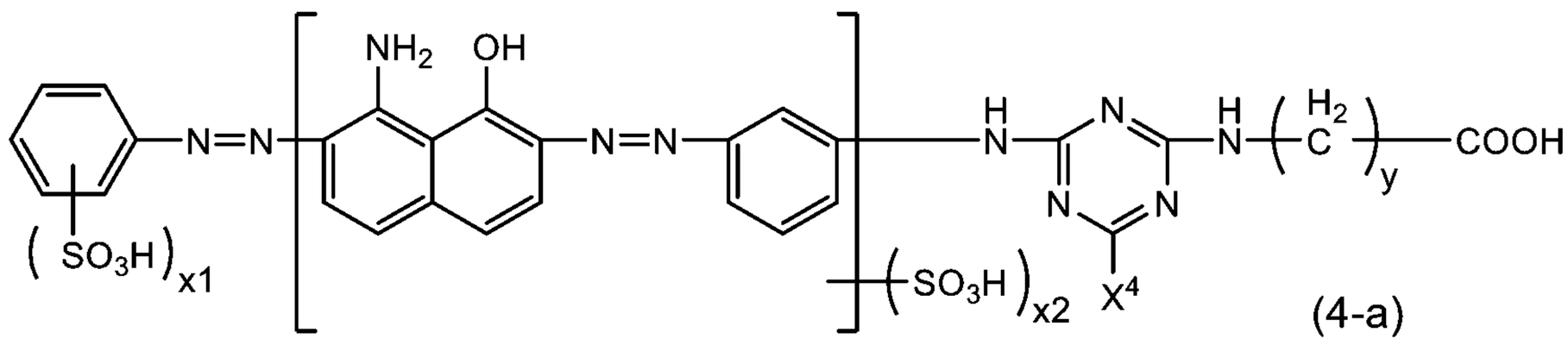
【0022】 14) 一種下述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽。



(4)

(式(4)中，X^4表示鹵素原子或羥基，x表示1至6之整數，y表示1至6之整數。)

【0023】 15) 如14)所述之偶氮化合物或其鹽，其中，前述式(4)所示之偶氮化合物為下述式(4-a)所示者。



(4-a)

(式(4-a)中，x1表示1至3之整數，x2表示1至4之整數，x1與x2之合計係2至6之整數；X^4及y係與前述式(4)同義。)

【0024】 16) 如15)所述之偶氮化合物或其鹽，其中，在前述式(4-a)中，x1為2，x2為3。

[發明之效果]

【0025】 若依據本發明，可提供一種押印於布帛時獲得高顯色性，且吐出可靠性優異之印墨組成物、及使用該印墨組成物之噴墨記錄方法。

【實施方式】

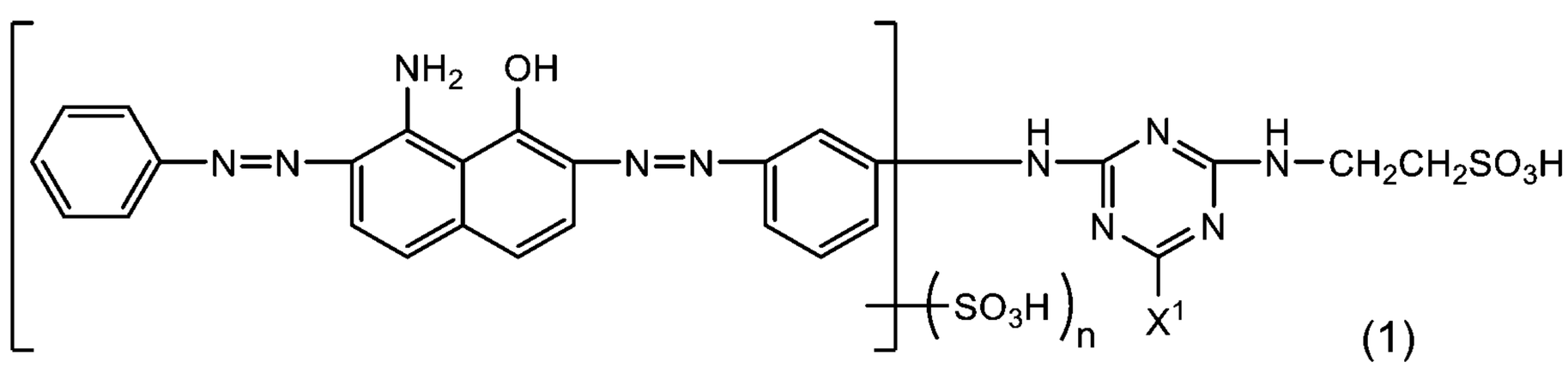
【0026】 以下，詳細說明本發明。在本說明書中，係包含實施例等，只要無特別聲明，「份」及「%」之任一者皆為質量基準。又，有時將偶氮化合物或其鹽僅簡稱為偶氮化合物。

【0027】 ＜印墨組成物＞

本發明之印墨組成物係含有：選自由式(1)所示之偶氮化合物或其鹽、式(2)所示之偶氮化合物或其鹽、式(3)所示之偶氮化合物或其鹽、及式(4)所示之偶氮化合物或其鹽所成組群中的至少 1 種之色材。

【0028】 〔色材〕

(式(1)所示之偶氮化合物或其鹽)



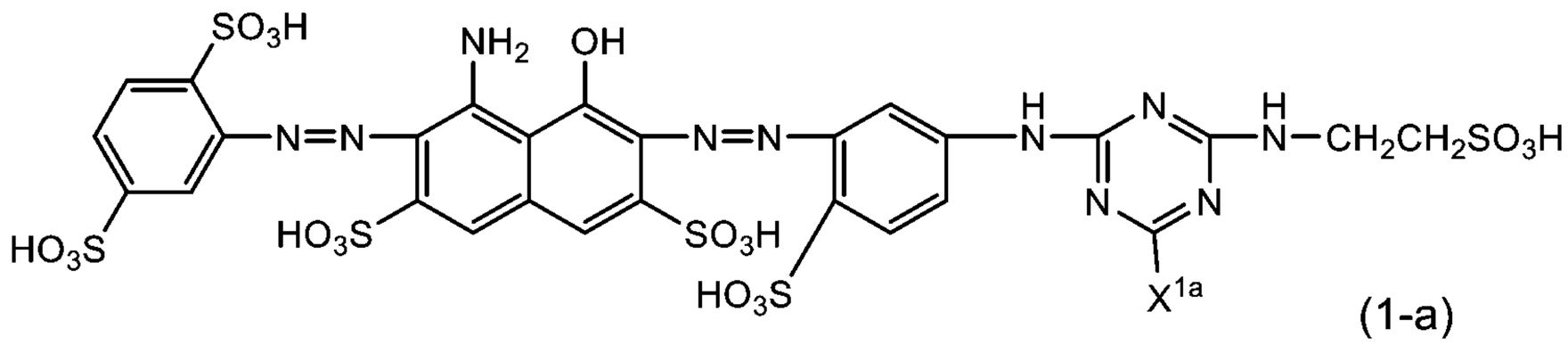
(1)

【0029】 上述式(1)中，X^1 表示鹵素原子或羥基。鹵素原子係可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，以氯原子及溴原子為佳，以氯原子更佳。X^1 係以氯原子或羥基為佳。

【0030】 上述式(1)中，n 表示 1 至 6 之整數，以 2 至 6 之整數為佳，以 4 至 6 更佳，以 5 又更佳。

【0031】 上述式(1)所示之偶氮化合物之中較佳者係可列舉如：下述式(1-a)所示之偶氮化合物。

【0032】



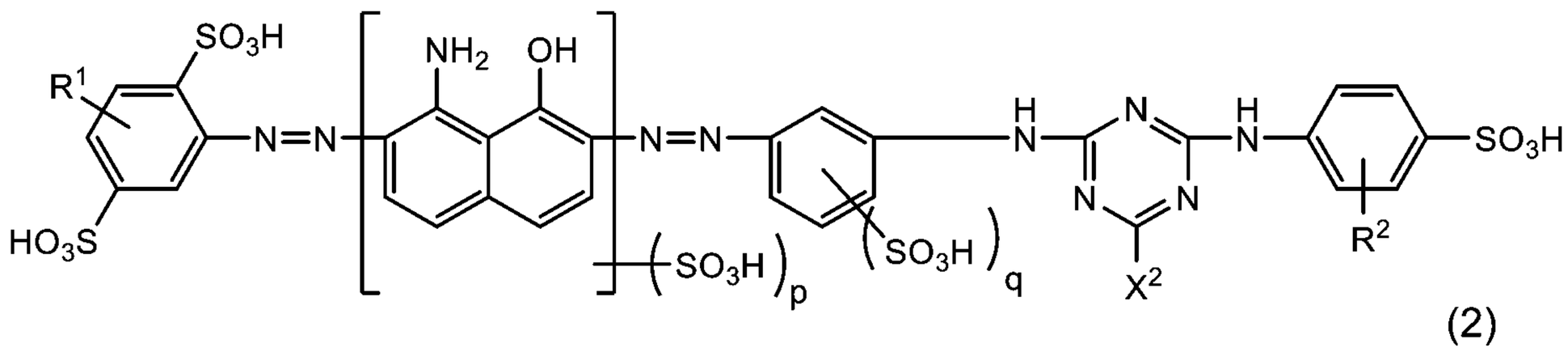
(1-a)

【0033】 上述式(1-a)中，X^{1a}表示氯原子或羥基。

【0034】 上述式(1)所示之偶氮化合物係可為鹽之形態。鹽係可列舉例如：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等之金屬鹽；銨鹽、四甲基銨鹽、四丁基銨鹽等之銨鹽；等。

【0035】 上述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。併用 2 種以上時，其組合比率係可任意地設定。併用 2 種以上時，較佳係組合 X^1 為氯原子之化合物與 X^1 為羥基之化合物而使用。此時，相對於 X^1 為羥基之化合物，X^1 為氯原子之化合物的質量比(X^1 為氯原子之化合物的質量/X^1 為羥基之化合物的質量)係以 1 至 10000 為佳，以 2 至 10000 更佳。

【0036】 (式(2)所示之偶氮化合物或其鹽)



(2)

【0037】 上述式(2)中，X^2 表示氯原子、溴原子、或羥基。X^2 係以氯原子或羥基為佳。

【0038】 上述式(2)中，p 表示 2 至 4 之整數，以 2 為佳。又，q 表示 1 至 4 之整數，以 1 或 2 為佳，以 1 更佳。

【0039】 上述式(2)中，R^1及R^2分別獨立地表示氫原子或取代基，以表示氫原子為佳。

【0040】 上述取代基係可列舉如：鹵素原子、氰基、磺基、磷酸基、羧基、C1-C6 烷基、具有取代基之胺基、芳香族基、雜環基等。

【0041】 鹵素原子係可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0042】 C1-C6 烷基係可列舉如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基等直鏈狀烷基；異丙基、第二丁基、第三丁基等分支鏈狀烷基；環己基等環狀烷基；等。

【0043】 具有取代基之胺基係可列舉如：甲基胺基、乙基胺基、正丁基胺基、苯基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、二苯基胺基、乙基甲基胺基、乙基苯基胺基等。

【0044】 芳香族基係可列舉如：苯基、萘基、茚基等。

【0045】 雜環基係可列舉如：噻吩基、呋喃基、噻唑基、吡咯基、吡啶基、吡嗪(pyrazine)基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等。

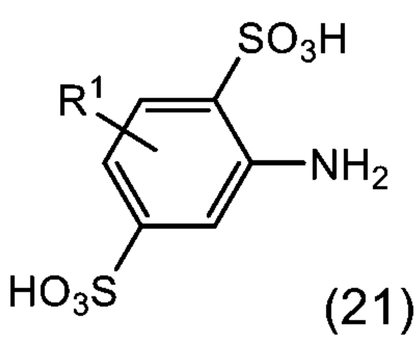
【0046】 上述式(2)所示之偶氮化合物之中較佳者係可列舉如：X^2表示氯原子或羥基，p 為 2，q 為 1，R^1及R^2表示氫原子之化合物。此時，p 個(2 個)磺基係萘環之胺基進行取代之位置設為 1 位，羥基進行取代之位置設為 8 位時，以取代成萘環之 3 位及 6 位者為佳。又，q 個(1 個)磺基係苯環之偶氮鍵進行取代之位置設為 1 位，胺基進行取代之位置設為 3 位時，以取代成苯環之 6 位者為佳。

【0047】 上述式(2)所示之偶氮化合物係可為鹽之形態。鹽係可列舉例如：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等金屬鹽；銨鹽、四甲基銨鹽、四丁基銨鹽等銨鹽；等。

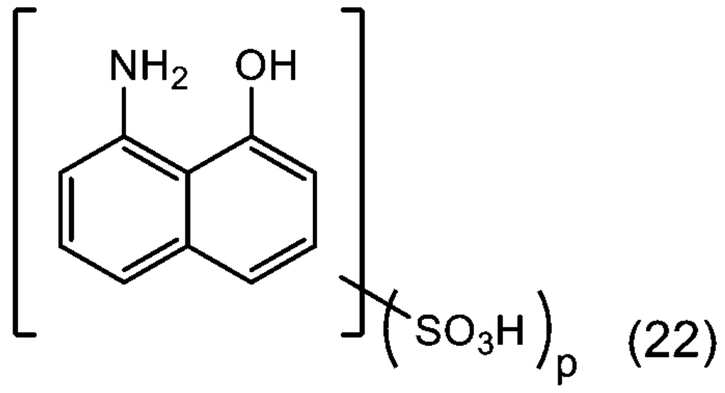
【0048】 上述式(2)所示之偶氮化合物係可用例如以下方法進行合成。又，在各步驟中之化合物的構造式係設為以游離酸之形式表示者。式中之 X^2，p、q、R^1、R^2 係與上述式(2)同義。

【0049】 首先，使下述式(21)所示之化合物藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與下述式(22)所示之化合物藉由常用方法進行酸性偶合反應，獲得下述式(23)所示之化合物。

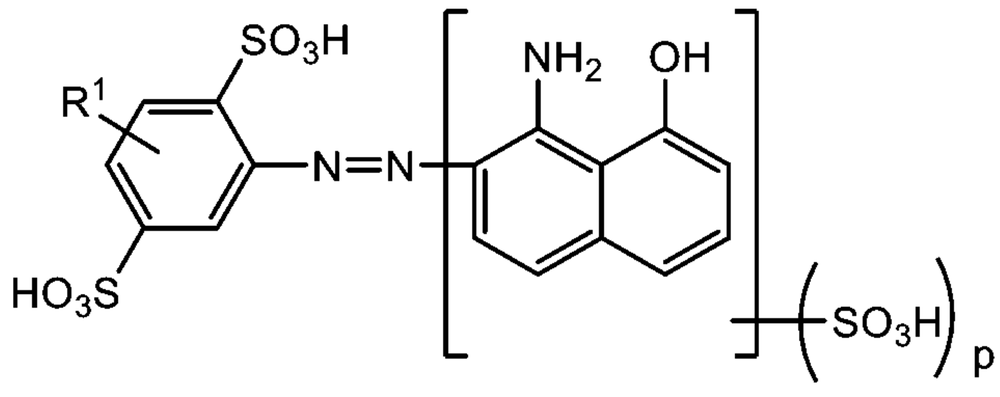
【0050】



(21)



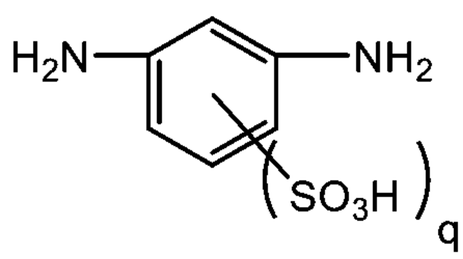
(22)



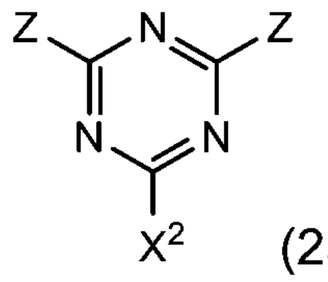
(23)

【0051】 又，使下述式(24)所示之化合物與下述式(25)所示之三嗪(triazine)化合物縮合反應，獲得下述式(26)所示之化合物。式中，Z 表示氯原子或溴原子。

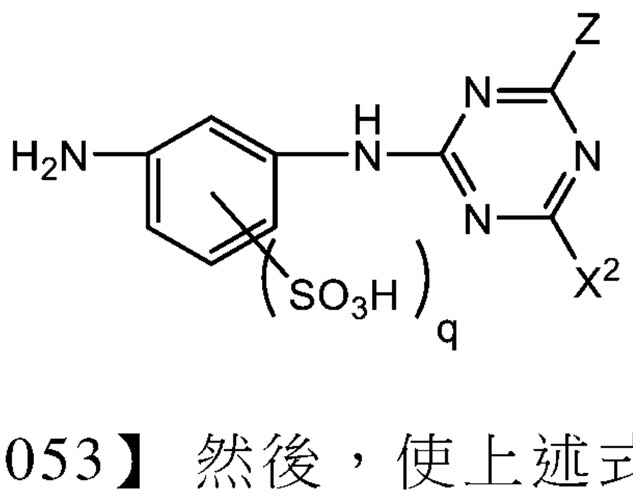
【0052】



(24)



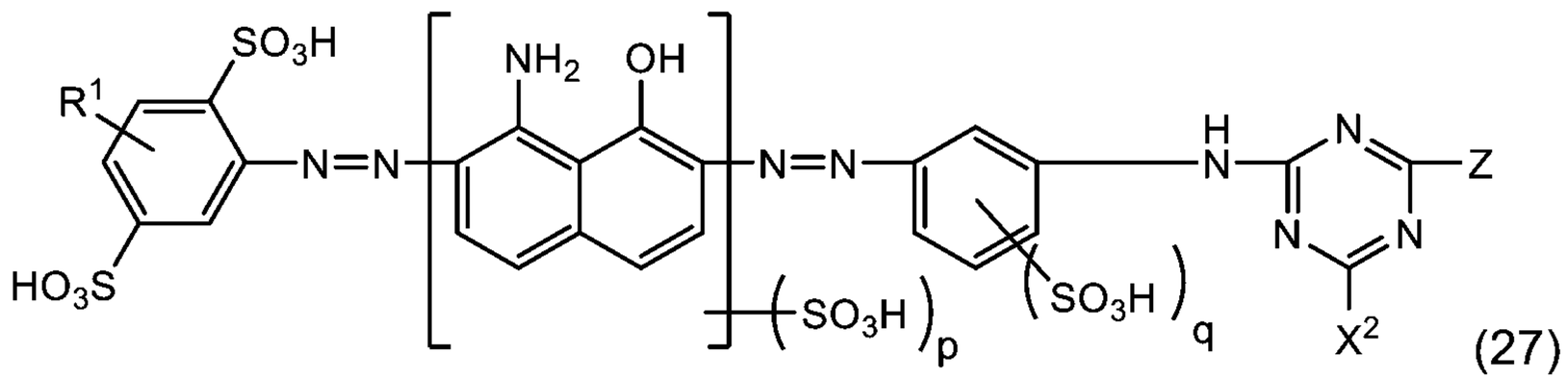
(25)



(26)

【0053】 然後，使上述式(26)所示之化合物藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與上述式(23)所示之化合物藉由常用方法進行鹼偶合反應，獲得下述式(27)所示之化合物。

【0054】



(27)

【0055】 最後，藉由使上述式(27)所示之化合物與下述式(28)所示之化合物在水中進行縮合反應，可獲得上述式(2)所示之偶氮化合物。

【0056】

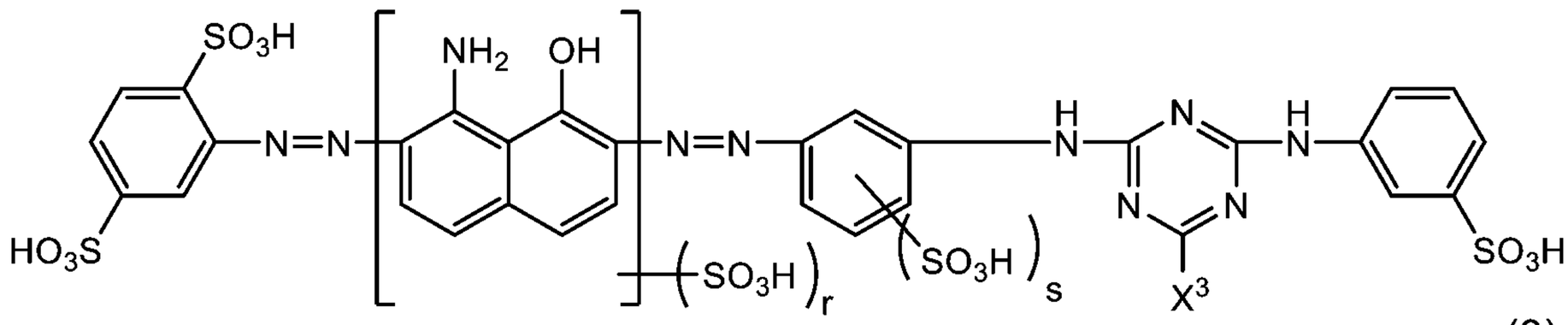


(28)

【0057】 上述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。併用 2 種以上時，其組合比率係可任意地設定。併用 2 種以上時，較佳係組合 X^2 為氯原子之化合物與 X^2 為羥基之化合物而使用。此時，相對於 X^2 為羥基之化合物，X^2 為氯原子之化合物的質量比(X^2 為氯

原子之化合物的質量/X^2為羥基之化合物的質量)係以 1 至 10000 為佳，以 2 至 10000 更佳。

【0058】 (式(3)所示之偶氮化合物或其鹽)



(3)

【0059】 上述式(3)中，X^3表示氯原子、溴原子、或羥基。X^3係以氯原子或羥基為佳。

【0060】 上述式(3)中，r 表示 2 至 4 之整數，以 2 為佳。又，s 表示 1 至 4 之整數，以 1 或 2 為佳，以 1 更佳。

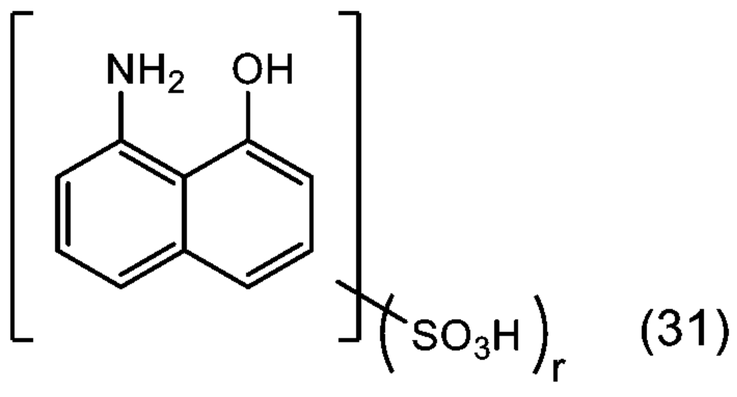
【0061】 上述式(3)所示之偶氮化合物之中較佳者係可列舉如：X^3表示氯原子或羥基，r 為 2，s 為 1 之化合物。此時，r 個(2 個)磺基係萘環之胺基進行取代之位置設為 1 位，羥基進行取代之位置設為 8 位時，以取代成萘環之 3 位及 6 位為佳。又，s 個(1 個)磺基係苯環之偶氮鍵進行取代之位置設為 1 位，胺基進行取代之位置設為 3 位時，以取代成苯環之 6 位為佳。

【0062】 上述式(3)所示之偶氮化合物係可為鹽之形態。鹽係可列舉例如：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等金屬鹽；銨鹽、四甲基銨鹽、四丁基銨鹽等銨鹽；等。

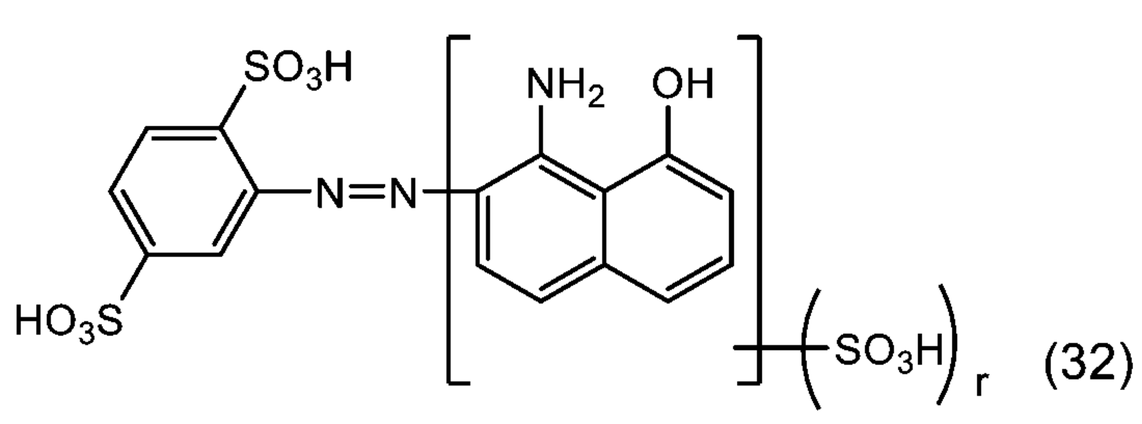
【0063】 上述式(3)所示之偶氮化合物係可用例如以下方法進行合成。又，在各步驟中之化合物的構造式係設為以游離酸之形式表示者。式中之 X^3，r、s 係與上述式(3)同義。

【0064】 首先，使苯胺-2,5-二磺酸藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與下述式(31)所示之化合物藉由常用方法進行酸性偶合反應，獲得下述式(32)所示之化合物。

【0065】



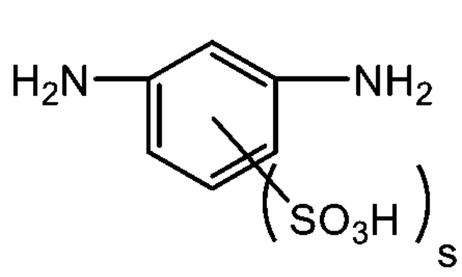
(31)



(32)

【0066】 又，使下述式(33)所示之化合物與下述式(34)所示之三嗪(triazine)化合物進行縮合反應，獲得下述式(35)所示之化合物。式中，Z 表示氯原子或溴原子。

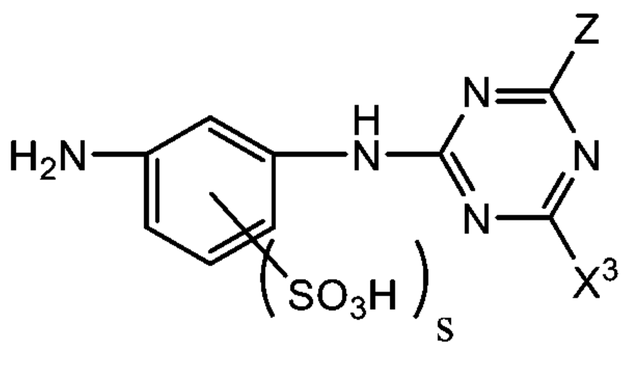
【0067】



(33)



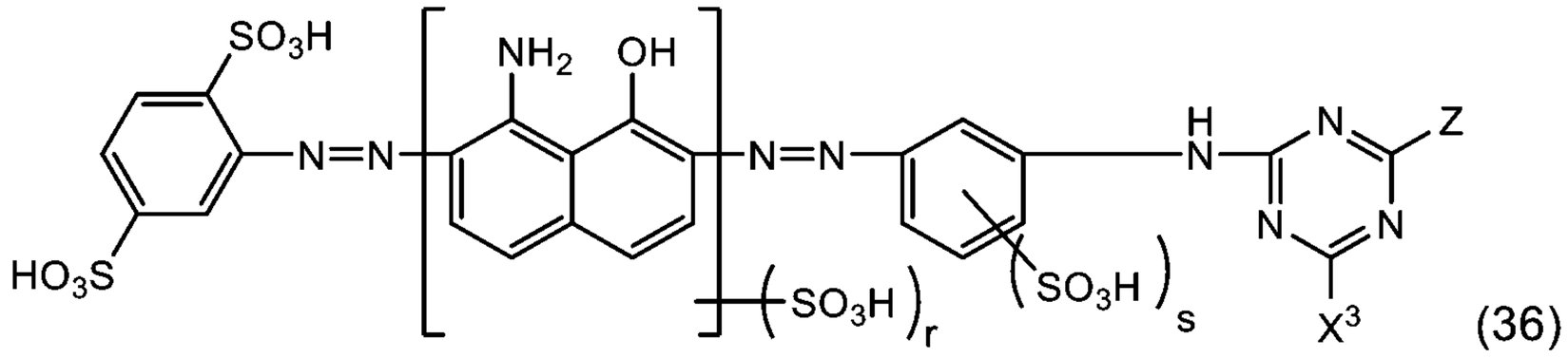
(34)



(35)

【0068】 然後，使上述式(35)所示之化合物藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與上述式(32)所示之化合物藉由常用方法進行鹼偶合反應，獲得下述式(36)所示之化合物。

【0069】

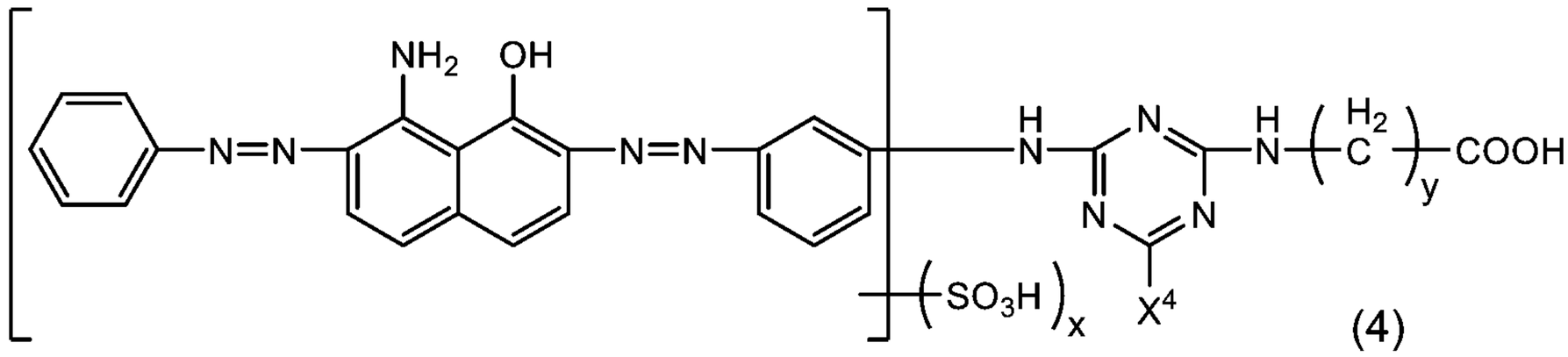


(36)

【0070】 最後，藉由使上述式(36)所示之化合物與 3-胺基苯磺酸在水中進行縮合反應，可獲得上述式(3)所示之偶氮化合物。

【0071】 上述式(3)所示之偶氮化合物或其鹽係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。併用 2 種以上時，其組合比率係可任意地設定。併用 2 種以上時，較佳係組合 X^3 為氯原子之化合物與 X^3 為羥基之化合物而使用。此時，相對於 X^3 為羥基之化合物，X^3 為氯原子之化合物的質量比(X^3 為氯原子之化合物的質量/X^3 為羥基之化合物的質量)係以 1 至 10000 為佳，以 2 至 10000 更佳。

【0072】 (式(4)所示之偶氮化合物或其鹽)



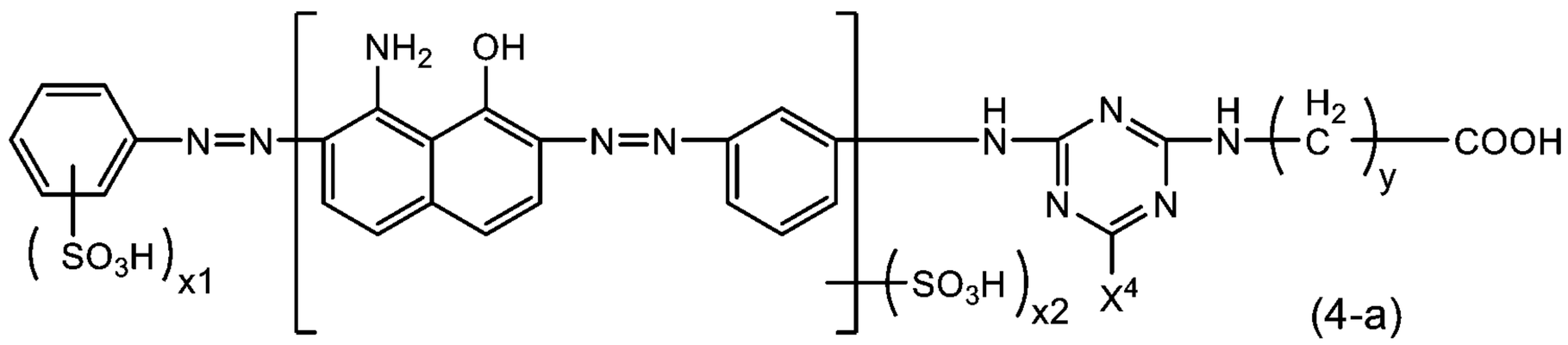
(4)

【0073】 上述式(4)中，X^4 表示鹵素原子或羥基。鹵素原子係可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，以氯原子及溴原子為佳，以氯原子更佳。X^4 係以氯原子或羥基為佳。

【0074】 上述式(4)中，x 表示 1 至 6 之整數，以 2 至 6 之整數為佳，以 4 至 6 之整數更佳，以 5 又更佳。又，y 表示 1 至 6 之整數，以 1 至 4 之整數為佳，以 2 或 3 更佳，以 2 又更佳。

【0075】 上述式(4)所示之偶氮化合物之中較佳者係可列舉如：下述式(4-a)所示之偶氮化合物。

【0076】



(4-a)

【0077】 上述式(4-a)中，x1 表示 1 至 3 之整數，x2 表示 1 至 4 之整數，x1 與 x2 之合計係 2 至 6 之整數。X^4 及 y 係與上述式(4)同義。

【0078】 上述式(4-a)所示之偶氮化合物之中，以 x1 為 2，x2 為 3，m 為 2 之化合物為佳。此時，x1 個(2 個)磺基係苯環之偶氮鍵進行取代之位置設為 1 位時，以取代成 2 位及 5 位為佳。又，x2 個(3 個)磺基係萘環之胺基進行取代之位置設為 1 位，羥基進行取代之位置設為 8 位時，以取

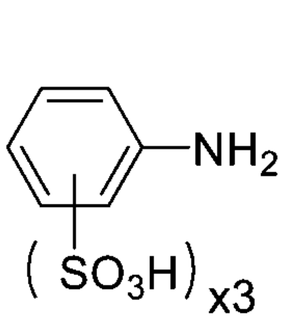
代成萘環之 3 位及 6 位，且苯環之偶氮鍵進行取代之位置設為 1 位，胺基進行取代之位置設為 3 位時，以取代成苯環之 6 位為佳。

【0079】 上述式(4)所示之偶氮化合物係可為鹽之形態。鹽係可列舉例如：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等金屬鹽；銨鹽、四甲基銨鹽、四丁基銨鹽等銨鹽；等。

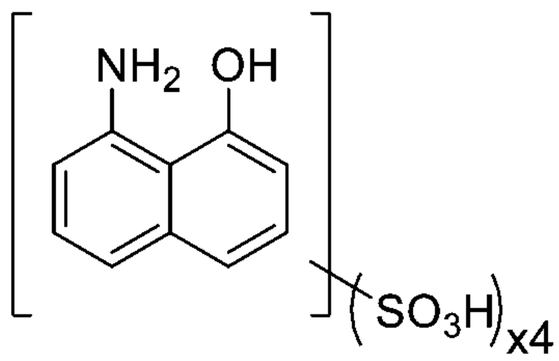
【0080】 上述式(4)所示之偶氮化合物係可用例如以下方法進行合成。又，在各步驟中之化合物的構造式係設為以游離酸之形式表示者。式中之 X^4、x、y 係與上述式(4)同義。

【0081】 首先，使上述式(41)所示之化合物藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與下述式(42)所示之化合物藉由常用方法進行酸性偶合反應，獲得下述式(43)所示之化合物。

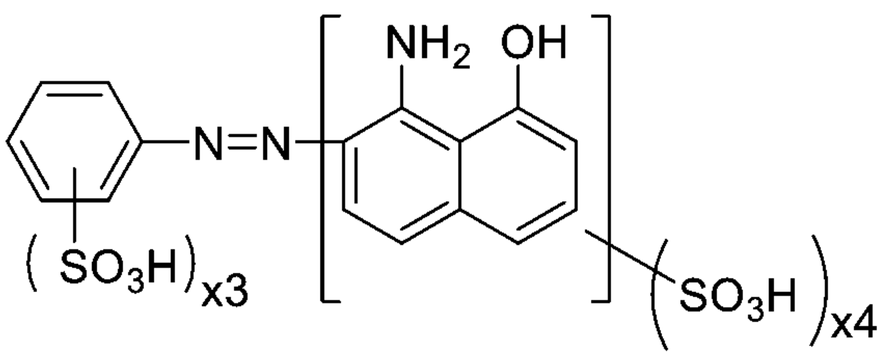
【0082】



(41)



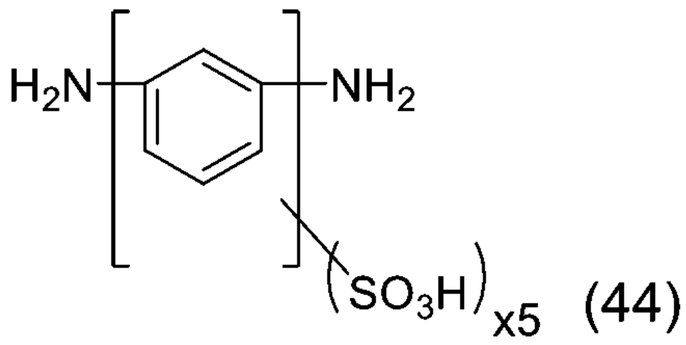
(42)



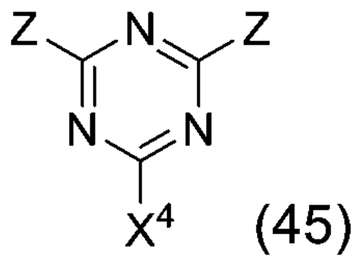
(43)

【0083】 又，使下述式(44)所示之化合物與下述式(45)所示之三嗪化合物進行縮合反應，獲得下述式(46)所示之化合物。式中，Z 表示氯原子或溴原子。

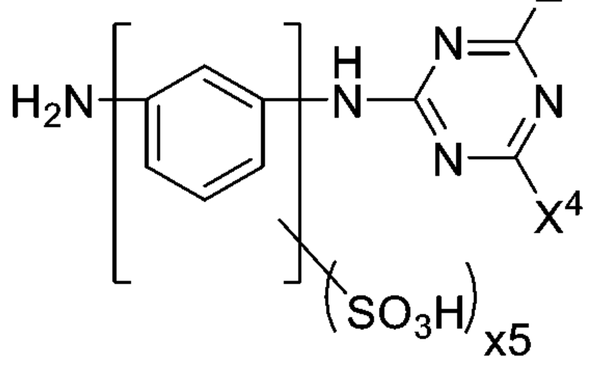
【0084】



(44)



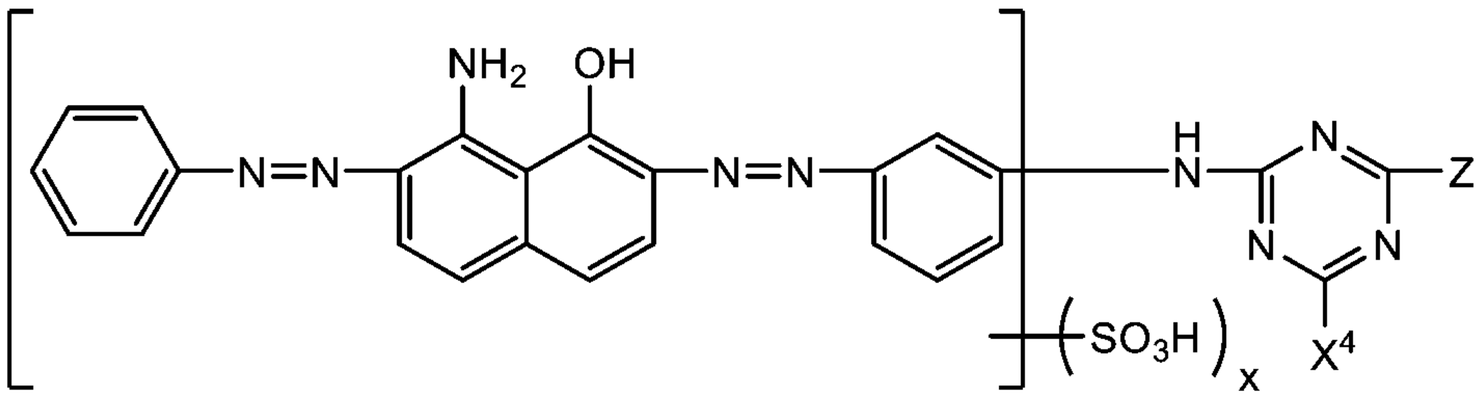
(45)



(46)

【0085】 然後，使上述式(46)所示之化合物藉由常用方法進行重氮化，使所得到之重氮化合物與上述式(43)所示之化合物藉由常用方法進行鹼偶合反應，獲得下述式(47)所示之化合物。又，在上述式(43)中之 x3 及 x4、與上述式(46)中之 x5 的合計係成為與上述式(4)中之 x 為相同的數，故在下述式(47)中係記載為 x。

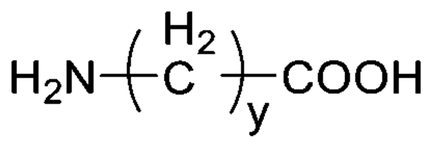
【0086】



(47)

【0087】 最後，藉由使上述式(47)所示之化合物與下述式(48)所示之化合物在水中進行縮合反應，可獲得上述式(4)所示之偶氮化合物。

【0088】



(48)

【0089】 上述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。併用 2 種以上時，其組合比率係可任意地設定。併用 2

種以上時，較佳係組合 X^4 為氯原子之化合物與 X^4 為羥基之化合物而使用。此時，相對於 X^4 為羥基之化合物，X^4 為氯原子之化合物的質量比(X^4 為氯原子之化合物的質量/X^4 為羥基之化合物的質量)係以 1 至 10000 為佳，以 2 至 10000 更佳。

【0090】 選自由上述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽、上述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽、上述式(3)所示之偶氮化合物或其鹽、及上述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽所成組群中之至少 1 種色材之合計含有率相對於印墨組成物之總量，係以 0.5 至 20 質量%為佳，以 1 至 16 質量%更佳。

【0091】 (其他色材)

本實施形態之印墨組成物係可更含有上述以外之其他色材。尤其，本實施形態之印墨組成物較佳係更含有將色相朝 $L^*a^*b^*$色空間之 a^*方向進行調整之色材。所謂 a^*係顯示 $L^*a^*b^*$表色系之色相及彩度的數值，a^*方向表示紅色方向，$-a^*$方向表示綠色方向。

【0092】 其他色材係以反應染料為佳。反應染料係可列舉例如：C.I.活性黃 2、3、18、81、84、85、95、99、102 等黃色染料；C.I.活性橙 5、9、12、13、35、45、99 等橙色染料；C.I.活性棕 2、8、9、11、17、33 等棕色染料；C.I.活性紅 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245 等紅色染料；等。此等色材係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0093】 其他色材之合計含有率相對於印墨組成物之總量，係以 0 至 50 質量%為佳，以 0 至 40 質量%更佳。

【0094】 〔水〕

本實施形態之印墨組成物係含有水。水較佳係離子交換水、蒸餾水、超純水等之雜質少者。

【0095】〔水溶性有機溶劑〕

本實施形態之印墨組成物較佳係更含有水溶性有機溶劑。水溶性有機溶劑之含有率相對於印墨組成物之總量，通常為 1 至 50 質量%，較佳係 5 至 40 質量%。

【0096】 水溶性有機溶劑係可列舉如：多元醇類、吡咯啶酮類等。多元醇類係可列舉如：甘油、1,3-戊二醇、1,5-戊二醇等具有 2 至 3 個羥基之 C2-C6 醇；二甘油、聚甘油等聚甘油基醚；聚氧伸乙基聚甘油基醚、聚氧伸丙基聚甘油基醚等聚氧 C2-C3 伸烷基聚甘油基醚；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇等單、二、或三 C2-C3 烷二醇；聚乙二醇、聚丙二醇等重複單元為 4 以上且分子量約為 20000 以下之聚 C2-C3 烷二醇(較佳係液狀者)；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚(丁基卡必醇)、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、三乙二醇單丁基醚等多元醇之 C1-C4 單烷基醚；等。吡咯啶酮類係可列舉如：2-吡咯啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等。此等之中，較佳係乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁基卡必醇、三乙二醇單丁基醚、及 2-吡咯啶酮。水溶性有機溶劑係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0097】〔界面活性劑〕

本實施形態之印墨組成物較佳係更含有界面活性劑。界面活性劑之含有率相對於印墨組成物之總量，通常為 0.01 至 3 質量%，較佳係 0.05 至 2 質量%。

【0098】 界面活性劑係可列舉如：陰離子、陽離子、兩性、及非離子之各界面活性劑。此等之中係以非離子界面活性劑為佳。陰離子界面活性劑係可列舉如：烷基磺羧酸鹽、α-烯烴磺酸鹽、聚氧伸乙基烷基醚乙酸鹽、N-醯基胺基酸或其鹽、N-醯基甲基牛磺酸鹽、烷基硫酸鹽聚氧烷基醚硫酸鹽、烷基硫酸鹽聚氧伸乙基烷基醚磷酸鹽、松脂酸皂、蓖麻油硫酸酯鹽、月桂基醇硫酸酯鹽、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基芳基磺酸鹽、二乙基磺基琥珀酸鹽、二乙基己基磺基琥珀酸鹽、二辛基磺基琥珀酸鹽等。陽離子界面活性劑係可列舉如：2-乙烯基吡啶衍生物、聚 4-乙烯基吡啶衍生物等。兩性界面活性劑係可列舉如：月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥乙基咪唑鎓甜菜鹼、椰子油脂肪醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、聚辛基聚胺基乙基甘胺酸、咪唑啉衍生物等。非離子界面活性劑係可列舉如：聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基十二烷基苯基醚、聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基烷基醚等醚系；聚氧伸乙基油酸酯、聚氧伸乙基二硬脂酸酯、山梨醇酐月桂酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐倍半油酸酯、聚氧伸乙基單油酸酯、聚氧伸乙基硬脂酸酯等酯系；2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等乙炔醇系；日信化學工業股份有限公司之商品名 SURFYNOL 104、

105PG50、82、420、440、465、485、OLFINE STG；等。此等之中，以SURFYNOL 為佳，以 SURFYNOL 104PG5 及 SURFYNOL 440 更佳。

【0099】〔印墨調製劑〕

本實施形態之印墨組成物就上述以外之成分而言，可更含有 pH 調整劑、防腐防霉劑等印墨調製劑。印墨調製劑之合計含有率相對於印墨組成物之總量，通常為 0 至 10 質量%，較佳係 0.05 至 5 質量%。

【0100】 pH 調整劑係只要可將印墨組成物之 pH 控制於 6.0 至 11.0 之範圍，可使用任意之物質。pH 調整劑係可列舉例如：二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬之氫氧化物；氫氧化銨(氨水)；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬之碳酸鹽；三(羥甲基)胺基甲烷；等。此等之中，以三(羥甲基)胺基甲烷為佳。pH 調整劑之含有率相對於印墨組成物之總量，通常為 0.01 至 2 質量%，較佳係 0.05 至 1 質量%。

【0101】 防腐防霉劑係可列舉例如：去氫乙酸鈉、苯甲酸鈉、吡啶硫酮-1-氧化物鈉、吡啶硫酮-1-氧化物鋅、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、1-苯并異噻唑啉-3-酮之胺鹽、LONZA 公司之 PROXEL GXL 等。此等之中，以 PROXEL GXL 為佳。

【0102】〔印墨組成物之調製方法等〕

本實施形態之印墨組成物係可藉由將色材、水、及依需要之水溶性有機溶劑、界面活性劑、印墨調製劑等混合作為溶液來調製。

【0103】 色材係可使用粉末狀、塊狀、濕塊狀等各種形態者。市售染料係有工業染色用、印染用、噴墨印染用等各種品質，製造方法、純度等

各自不同。尚且，在市售品之染料中，亦有含有相當量(在製品之總質量中，大概為 10 至 40 質量%)之氯化鈉、硫酸鈉等無機鹽者。使用於噴墨印染之印墨組成物係為了減少對印墨本身之保存安定性、及從噴墨印表機之吐出精度等的不良影響，故儘可能地以無機雜質之含量少者為佳。又，即使使用於印墨組成物之調製之水，若進行精製操作，通常係因含有鈣離子、鎂離子等金屬離子，因此若將如此之水使用於印墨組成物之調製，金屬離子會混入。含有上述無機鹽及金屬離子，在本說明書中係所謂「無機雜質」。此等無機雜質不僅使染料對印墨組成物之溶解度及保存(貯存)安定性明顯變差，亦成為噴墨印表機頭之腐蝕及磨損之原因。將本實施形態之印墨組成物使用於噴墨印染時，為了除去此等無機雜質，利用超濾法、反浸透法、離子交換法等公知方法，儘可能地除去在印墨組成物中含有之無機雜質為佳。印墨組成物中之無機雜質之含有率通常為 1 質量%以下，較佳係 0.5 質量%以下，更佳係 0.1 質量%以下。下限係檢測機器之檢測極限以下，亦即 0 質量%。

【0104】 本實施形態之印墨組成物係可依需要而使用濾膜等進行精密過濾以去除雜質。濾膜之孔徑通常為 0.1 至 1μm，較佳係 0.1 至 0.5μm。

【0105】 本實施形態之印墨組成物在 25℃之黏度係以 E 型黏度計測定時為 3 至 20mPa・s；以平板法測定時為 20 至 50mN/m；之各範圍內者為佳。印墨組成物之黏度在上述之範圍，本實施形態之印墨組成物係可考量印表機之吐出量；應答速度；印墨液滴之飛行特性；及噴墨印表機頭之特性；等，調整成適當的值。

【0106】 ＜印墨組＞

除了本實施形態之印墨組成物以外，藉由加入青色、黃色、及洋紅色之各印墨組成物作為印墨組，可實現全彩印染。再者，併用一般被稱為「特色」之淡黃色、淡洋紅色、淡青色、淡黑色、淡紅色、藍色、紫色、橙色、綠色等之各印墨組成物的印墨組，亦可進一步進行高精細的印染。在上述各色之印墨組成物所含有的色材係以染料為佳，以反應染料更佳。

【0107】＜噴墨記錄方法＞

本實施形態之噴墨記錄方法係使用上述印墨組成物作為印墨，使該印墨之印墨滴依照記錄訊號而吐出在被記錄材進行記錄者。被記錄材並無特別限制，但以纖維(包含纖維之構造體的布帛)為佳。亦即，本實施形態之噴墨記錄方法係以纖維之噴墨印染方法為佳。以下，就噴墨記錄方法之一例而言，說明有關布帛之噴墨印染方法。

【0108】從可充分發揮本發明之效果的觀點而言，布帛係以包含纖維素纖維之布帛為佳。纖維素系纖維係可列舉如：棉、嫘縈、麻、多元腦纖維(Polynosic)、銅銨纖維(Cupra)、萊賽爾(Lyocell)等。若依據上述印墨組成物，可獲得呈現良好的色相，且形成有顯色性及堅牢性優異之顯色部的印染纖維素纖維。

【0109】包含纖維素系纖維之布帛係以纖維素系纖維 100%者為適宜，但可含有纖維素系纖維以外之材料。纖維素系纖維之混紡率係以 30%以上為佳，以 50%以上更佳。

【0110】〔印染步驟〕

布帛之噴墨印染方法係包含：使用上述印墨組成物作為印墨，使該印墨之印墨滴依照記錄訊號而吐出並附著於布帛之印染步驟。該印染步驟係

可列舉如：將填充有上述印墨組成物的容器裝填於噴墨印表機之預定位置，使印墨之液滴依照記錄訊號而吐出並附著於布帛之步驟。

【0111】〔前處理步驟〕

布帛之噴墨印染方法係以促進在印染步驟中之染料的固定化反應的方式，可包含將前處理劑賦予至布帛之前處理步驟作為進行印染步驟之前的步驟。

【0112】(前處理劑)

前處理劑係可列舉例如：含有水溶助劑、水溶性金屬鹽、pH 調整劑、pH 緩衝劑、高分子成分、界面活性劑等成分者。

【0113】水溶助劑一般係在蒸氣下加熱經賦予印墨組成物之布帛時，發揮提高圖像之顯色濃度的作用。水溶助劑係可列舉例如：尿素、烷基脲、乙烯脲、丙烯脲、硫脲、胍鹽、鹵化四烷基銨等。

【0114】水溶性金屬鹽係可列舉如：如鹼金屬或鹼土金屬之鹵化物，為形成典型的離子結晶者，且為 pH4 至 10 之化合物。如此化合物的代表例，鹼金屬鹽係可列舉如：NaCl、Na_2SO_4、KCl、CH_3COONa 等，鹼土金屬鹽係可列舉如：$CaCl_2$、$MgCl_2$ 等。其中，以 Na、K、Ca 之鹽類為佳。

【0115】pH 調整劑一般係發揮提高各種染料在布帛之固定反應的作用。在此，所謂 pH 調整劑係指調整賦予至布帛的印墨之 pH 的化合物或組成物，且改變印墨之 pH 之成分。pH 調整劑係可列舉如：鹼、酸、或鹼與酸之組合。

【0116】pH 緩衝劑與 pH 調整劑相同，係發揮提高各種染料在布帛之固定反應的作用。pH 緩衝劑係可列舉例如：碳酸氫鈉、碳酸鈉等。

【0117】高分子成分一般係發揮作為使各種染料賦予至布帛之糊劑的作用。高分子成分可為天然高分子化合物及合成高分子化合物之任一者，但因印墨組成物含有水，故以水溶性高分子為佳。水溶性高分子係可列舉例如：玉蜀黍、小麥等澱粉物質；羧基甲基纖維素、甲基纖維素、羥乙基纖維素等纖維素系高分子化合物；精胺酸鈉、阿拉伯膠、槐樹豆膠、黃耆膠(Tragacanth Gum)、瓜爾膠、羅望子(tamarind)種子等多糖類系水溶性高分子化合物；明膠、酪蛋白等蛋白質系物質；單寧系物質；木質素系物質；等天然水溶性高分子化合物。又，合成水溶性高分子化合物係可列舉例如：公知之聚乙烯基醇系化合物、聚環氧乙烷系化合物、丙烯酸酸系水溶性高分子化合物、馬來酸酐系水性高分子化合物等。其中，以多糖類系水溶性高分子化合物或纖維素系高分子化合物為佳。

【0118】界面活性劑係可列舉如：陰離子、非離子、陽離子、及兩性之各界面活性劑等。陰離子、非離子、及兩性之界面活性劑係可分別為與印墨組成物之項所舉例者為相同，尤其，以 HLB 值為 12.5 以上之非離子界面活性劑為佳，以 HLB 值為 14 以上之非離子界面活性劑更佳。陽離子界面活性劑係可使用烷基胺鹽、四級銨鹽等。兩性界面活性劑係可使用甜菜鹼型等。

【0119】前處理劑係可依照使用之染料的特性等，而含有抗還原劑、抗氧化劑、均染劑、濃染劑等添加劑。

【0120】前處理劑係可作為混合有水溶助劑、界面活性劑等各種成分而成之混合物而賦予至布帛，亦可依序將各成分賦予至布帛者。

【0121】將前處理劑賦予至布帛之方法係可列舉如：浸漬法、壓吸(pad)法、塗佈法、噴塗法、噴墨法等。此等之中，擠壓率 5 至 150%，較佳係在 10 至 130%之範圍以前處理劑進行壓吸。

【0122】〔後處理步驟〕

印染步驟後之布帛較佳係藉由經過後處理步驟，促進染料在布帛之固定，其後，宜充分去除未固定之染料、其他成分、及前處理劑。後處理步驟通常分成幾個步驟。例如，可藉由依序進行預備乾燥步驟、蒸氣步驟、洗淨步驟、及乾燥步驟作為後處理步驟。

【0123】(預備乾燥步驟)

首先，印染步驟之後，較佳係將賦予有印墨之布帛在常溫至 150℃下放置 0.5 至 30 分鐘，使印墨進行預備乾燥。藉由該預備乾燥提高押印濃度，且可有效地防止滲透。所謂該預備乾燥亦包含印墨滲入布帛中者。又，亦可在連續步驟進行加熱乾燥。例如，可將布帛作成輪狀而供給至噴墨印表機進行押印，然後，在捲繞已形成圖像之布帛之前，使用乾燥機進行乾燥。乾燥機係可為直接連結至噴墨印表機者，亦可為從噴墨印表機分開者。已形成有圖像之布帛的乾燥係在常溫至 150℃進行 0.5 至 30 分鐘為佳。較佳之乾燥方法係可列舉如：空氣對流方式、直接附加至加熱滾筒之方式、照射方式等。

【0124】(蒸氣步驟)

蒸氣步驟係藉由將賦予有印墨之布帛曝露於飽和蒸氣中，促進染料在布帛固定的步驟。後處理之中，蒸氣步驟較佳係依布帛種類而改變其條件，尤其是改變其時間。例如，布帛為羊毛時，蒸氣步驟之時間係以 1 至 120

分鐘為佳，更佳係 3 至 60 分鐘左右。又，布帛為絹布時，蒸氣步驟之時間係以 1 至 30 分鐘為佳，更佳係 3 至 20 分鐘左右。

【0125】(洗淨步驟)

藉由上述步驟，染料之大部分係固定於布帛，但部分染料有時不染色於布帛。該未固定之染料較佳係預先沖洗。未固定染料的去除係可採用以往公知之洗淨方法。例如，較佳係使用從常溫至 100℃之範圍的水或溫水，或使用陰離子、非離子系之皂洗劑。若未完全去除未固定之染料，有時在各種之濕潤堅牢性，例如洗滌堅牢性、汗堅牢性等中未獲得良好的結果。

【0126】(乾燥步驟(洗淨後之乾燥))

洗淨布帛後係必須乾燥。在乾燥步驟係壓擠或脫水經洗淨之布帛後，經晾乾或使用乾燥機、加熱滾筒、電熨斗等使其乾燥。

【0127】如上所述，可藉由將印墨組成物賦予至含有纖維素纖維之布帛，呈現良好的色相，形成顯色性及堅牢性優異之顯色部。又，經押印之布帛係呈現良好的色相，顯色性及堅牢性優異。

【0128】＜噴墨印染以外之纖維之染色方法＞

纖維之染色方法大致區分為浸染法與印染法。所謂浸染法係在將染料溶解或分散於溶劑而成之染料液中浸漬被染布或被染紗，使均勻地吸附於纖維表面，將染料擴散至纖維內部，藉由鍵結而進行染色之染色法。所謂印染法係將染料或顏料塗佈於被染布上而賦予圖樣之形式，藉由使染顏料染色或固定而製作具有圖樣之染色物的染色法，使用單色或多色而在被染布上顯現圖樣效果。現狀，工業上係進行使用版之網版印染、滾筒印染、使用轉印紙之轉印印染、無製版之噴墨印染。

【0129】〔網版印染、滾筒印染、轉印印染〕

進行網版印染、滾筒印染、或轉印印染時，上述印墨組成物係使用來作為隔著印刷版或轉印紙而用以押印至纖維之色糊。布帛之印染方法較佳係至少包含以下之(1)至(4)之步驟。

(1) 在至少包含高分子化合物及水之液中添加染料等，調製色糊之步驟、

(2) 將上述(1)之色糊押印至布帛之步驟、

(3)再經押印之布帛上施加蒸氣的步驟、

(4) 洗淨經押印之布帛，乾燥被洗淨之布帛的步驟。

【0130】色糊較佳係滿足適於押印至印刷版之押印適性、及在染色、水洗處理等印染物必需的印染適性。因此，就賦予押印適性及印染適性之目的，在色糊中，除了染料以外，可含有糊劑、溶劑、染色助劑等。

【0131】糊劑係以水溶性高分子為佳。水溶性高分子係可列舉如：澱粉類、海藻類、天然膠類、纖維素衍生物、精胺酸鈉、蛋白質物質、單寧系物質、木質素系物質等公知之天然高分子。又，聚乙烯基醇系化合物、聚環氧乙烷系化合物、丙烯酸系水性高分子、苯乙烯系水性高分子、馬來酸酐系水性高分子等公知之合成高分子亦使用來作為糊劑。

【0132】溶劑係例如以使用水溶性溶劑為佳，以使用至少包含水之溶劑為佳。

【0133】染色助劑係可列舉例如：顯色劑(酸、鹼等)、染料溶解劑、濕潤劑、保濕劑、濃染劑、抗還原劑、金屬離子螯合劑、紫外線吸收劑、

分散劑、均染劑、拔染劑、防腐劑、防黴劑、抗氧化劑、移染抑制劑、染料固定劑、消泡劑等。

【0134】 調製色糊之步驟，較佳係在將糊溶解或分散於溶劑而成之糊溶液中添加染色助劑，在其中添加攪拌使染料溶解或分散於溶劑而成之染料液而調製色糊者。

【0135】 在印染方法係與浸染方法相異，在布帛押印色糊(將色糊押印至布帛之步驟)後，進行使押印至布帛之色材於纖維上染色之處理。該步驟稱為「顯色步驟」，係有使用加熱空氣之方法，使用常壓飽和蒸氣、過熱蒸氣之方法，以使用常壓飽和蒸氣之方法為佳。在經押印之布帛施加蒸氣之步驟中，以蒸氣進行處理之溫度及時間係依色糊之種類或布帛之種類而異，但溫度係以 90 至 140℃為佳，以 100 至 108℃更佳。時間係以 1 至 60 分鐘為佳，以 10 至 40 分鐘更佳。經押印之布帛接觸蒸氣之步驟後，係經過與浸染法相同之洗淨步驟及乾燥步驟，獲得印染物。

[實施方式]

[實施例]

【0136】 以下，藉由實施例更詳細說明本發明，本發明係不受實施例所限定者。在實施例中，只要無特別聲明，「份」係指質量份，「%」係指質量%。

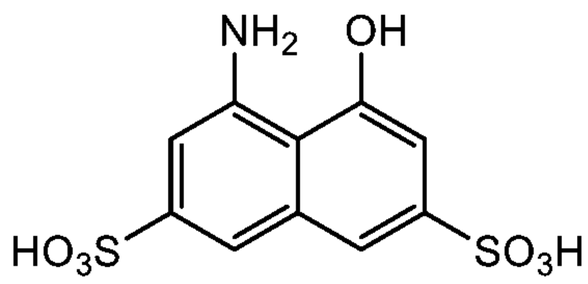
【0137】 ＜合成例 1：偶氮化合物(B)之合成＞

(步驟 1)

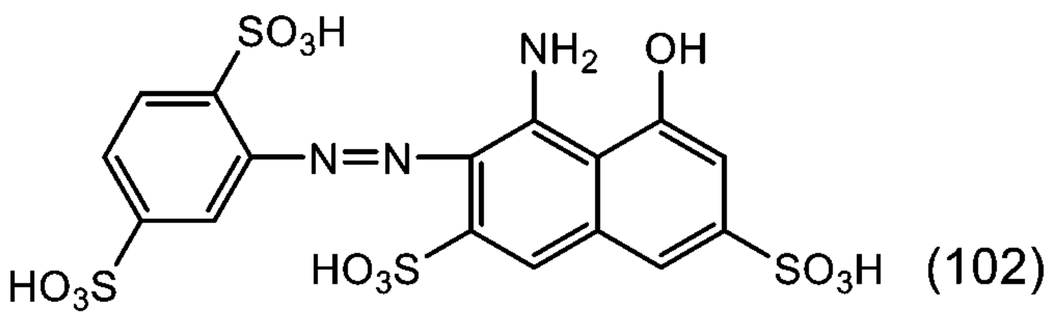
在水 75 份中添加苯胺-2,5-二磺酸 22 份之後，添加 25%氫氧化鈉水溶液，獲得 pH4.0 至 5.0 之水溶液。在該水溶液中添加冰 100 份而調整至 5

℃以下之後，添加 35%鹽酸 25 份，進一步添加 40%亞硝酸鈉水溶液 14.4 份，使反應約 30 分鐘。在此，添加胺磺酸 2 份並攪拌 5 分鐘，獲得重氮反應液。另一方面，在水 100 份中添加下述式(101)所示之化合物 23.2 份後，添加 25%氫氧化鈉水溶液，獲得 pH5.0 至 6.0 之水溶液。將該水溶液以約 5 分鐘滴入上述所得到之重氮反應液中。滴入後，藉由 15%碳酸鈉水溶液之添加將 pH 保持於 1.5 至 2.0 且同時在 0 至 5℃反應 2 小時之後，一邊將 pH 保持於 2.0 至 2.2 一邊在 0 至 5℃反應 1 小時，再一邊將 pH 保持於 4.0 至 4.5 一邊在 0 至 5℃反應 1 小時，藉此獲得包含下述式(102)所示之化合物的反應液。

【0138】



(101)



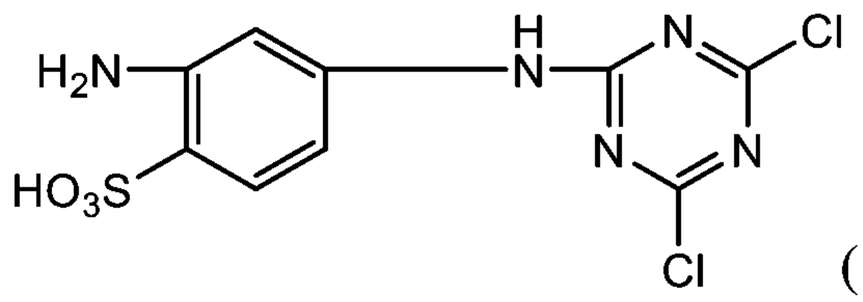
(102)

【0139】(步驟 2)

在冰水 200 份中加入三聚氯化氰 15.0 份及商品名 LEOCOL TD-50 (0.2 份)在 10℃以下攪拌 30 分鐘，獲得分散液。另一方面，在水 95 份中加入 2,4-二胺基苯磺酸 15 份之後，添加 10%氫氧化鈉水溶液，獲得 pH5.0 至 6.0 之水溶液。將該水溶液以約 30 分鐘滴入上述所得到之分散液中。滴入後，在 0 至 10℃下攪拌 1 小時之後，藉由在同溫度下一邊將 pH 保持於

5.8 至 6.2，一邊反應 1 小時，獲得包含下述式(103)所示之化合物的反應液。

【0140】

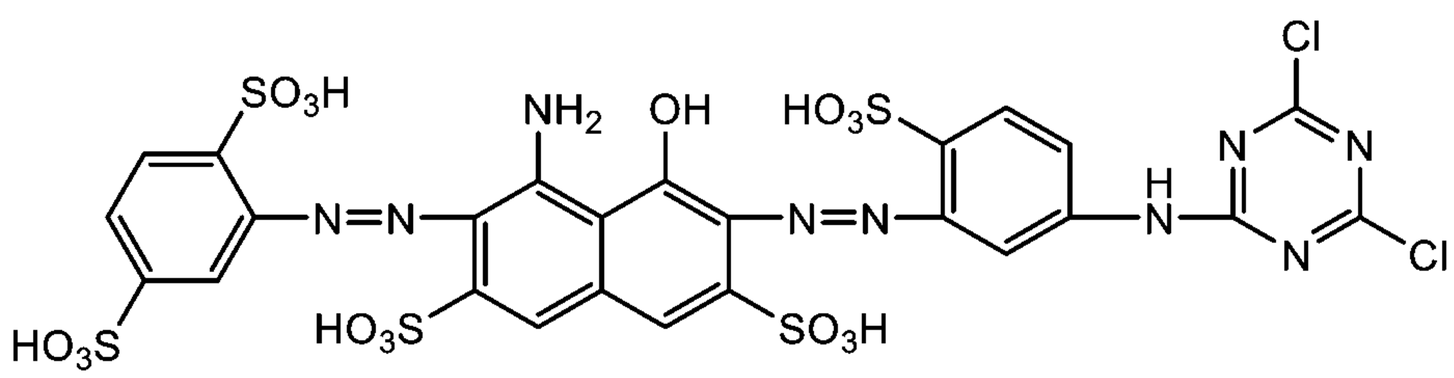


(103)

【0141】(步驟 3)

在包含上述式(103)所示之化合物的反應液中添加 35%鹽酸 26.1 份之後，添加 40%亞硝酸鈉水溶液 14.4 份，在 0 至 10℃下反應約 30 分鐘。在此，添加胺磺酸 2 份並攪拌 5 分鐘，獲得重氮反應液。在該重氮反應液中，添加包含在步驟 1 所得到之上述式(102)所示的化合物之反應液。添加後，藉由添加 10%碳酸鈉水溶液將 pH 調整至 6.8，一邊將 pH 保持於 6.8 至 7.0，一邊在 5 至 10℃下反應 2 小時，藉此獲得包含下述式(104)所示之化合物的反應液。

【0142】



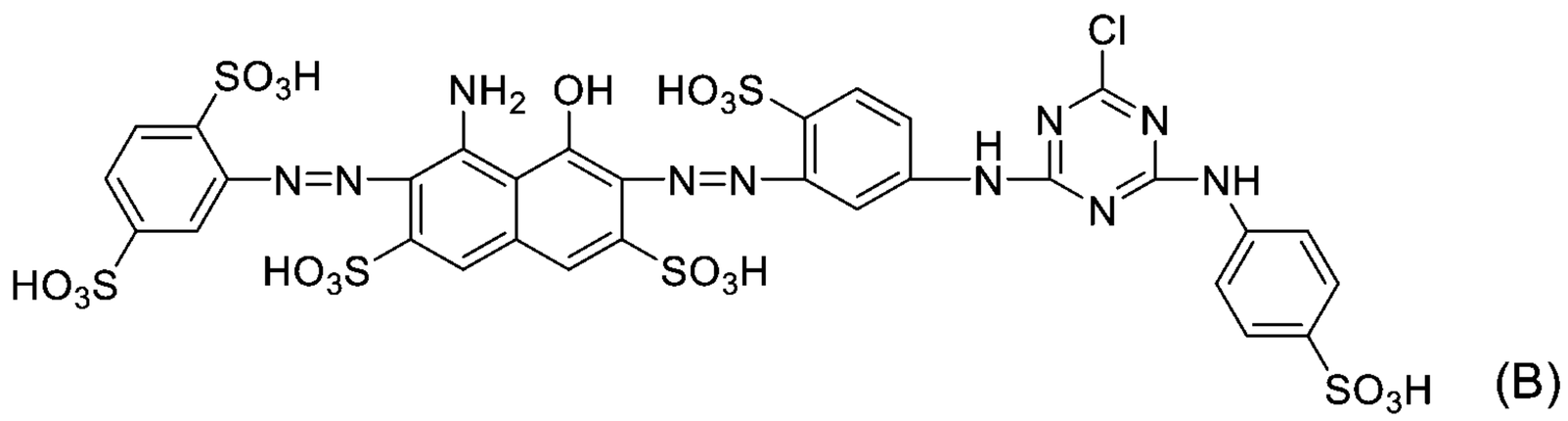
(104)

【0143】(步驟 4)

在水 150 份中添加 4-胺基苯磺酸 24 份之後，添加 10%氫氧化鈉水溶液，獲得 pH5.0 至 6.0 之水溶液。將該水溶液添加於包含上述式(104)所示之化合物的反應液中。添加後，藉由添加 10%碳酸鈉水溶液將 pH 調整至 6.8，一邊將 pH 保持於 6.8 至 7.2，一邊在 35 至 40℃下反應 2 小時。反應

後，將液溫升溫至 70℃。此時之液量為 2250 份。在該液中添加氯化鈉 675 份，攪拌 30 分鐘之後，藉由過濾經析出之固體，獲得包含下述式所示之偶氮化合物(B)的濕式塊體 210 份。在所得到之濕式塊體加入離子交換水設為 420 份，攪拌 1 小時。再加入強鹼性陰離子交換樹脂 DIAION SA10AOH (三菱化學股份有限公司製)126 份並攪拌 1 小時之後，過濾分離樹脂，在濾液中加入強酸性陽離子交換樹脂 DIAION SK1BH(三菱化學股份有限公司製)21 份並攪拌 1 小時之後，過濾分離樹脂。繼而，藉由在 50℃下乾燥濾液，獲得下述式所示之偶氮化合物(B)之乾燥固形物 105 份。

【0144】



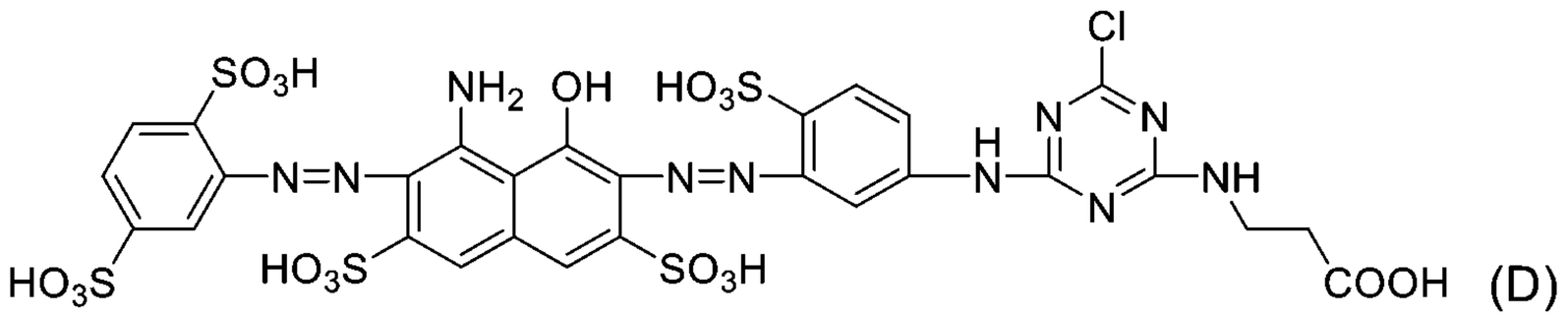
(B)

【0145】＜合成例 2：偶氮化合物(D)之合成＞

在水 150 份中加入 β-丙胺酸 12.3 份之後，添加 10%氫氧化鈉水溶液，獲得 pH5.0 至 6.0 之水溶液。將該水溶液添加於包含合成例 1 之步驟 3 所得到之上述式(104)所示之化合物的反應液中。添加後，藉由添加 10%碳酸鈉水溶液將 pH 調整至 6.8，一邊將 pH 保持於 6.8 至 7.2，一邊在 35 至 40 ℃下反應 2 小時。反應後，將液溫升溫至 70℃。此時之液量為 2250 份。在該液中添加氯化鈉 675 份，攪拌 30 分鐘之後，藉由過濾經析出之固體，獲得包含下述式所示之偶氮化合物(D)的濕式塊體 210 份。在所得到之濕式塊體加入離子交換水設為 420 份，攪拌 1 小時。再加入強鹼性陰離子交換

樹脂 DIAION SA10AOH(三菱化學股份有限公司製)126 份並攪拌 1 小時之後，過濾分離樹脂，在濾液中加入強酸性陽離子交換樹脂 DIAION SK1BH(三菱化學股份有限公司製)21 份並攪拌 1 小時之後，過濾分離樹脂。繼而，藉由在 50℃下乾燥濾液，獲得下述式所示之偶氮化合物(D)之乾燥固形物 105 份。

【0146】



【0147】＜實施例 1 至 15 及比較例 1 至 4：印墨組成物之調製＞

混合下述表 1 至 3 所示之各成分，攪拌 1 小時之後，藉由以孔徑 0.45μm 之過濾膜(商品名：纖維素乙酸酯系濾紙、ADVANTECH 公司)進行濾過，分別調製實施例 1 至 15 及比較例 1 至 4 之印墨組成物。表 1 至 3 中，各成分之數值表示已添加之份數。

【0148】 [表 1]

	成分名	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
染料	偶氮化合物(A)	12	12	12			
	偶氮化合物(B)				12	12	12
	偶氮化合物(C)						
	偶氮化合物(D)						
	C.I. 活性黑 39						
	C.I. 活性橘 13		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. 活性橘 99		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. 活性紅 3:1		1.5			1.5	
	C.I. 活性紅 245			1.5			1.5
添加劑	乙二醇	5	5	5	5	5	5
	丙二醇	20	20	20	20	20	20
	2-吡咯啶酮	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2
	三（羥基甲基）胺基甲烷	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	SURFYNOL 440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐劑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	離子交換水	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分
合計		100	100	100	100	100	100

【0149】 [表 2]

	成分名	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
染料	偶氮化合物(A)						
	偶氮化合物(B)				6	4.5	7.5
	偶氮化合物(C)	12	12	12	6	7.5	4.5
	偶氮化合物(D)						
	C.I. 活性黑 39						
	C.I. 活性橘 13		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. 活性橘 99		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. 活性紅 3:1		1.5			1.5	
	C.I. 活性紅 245			1.5			1.5
添加劑	乙二醇	5	5	5	5	5	5
	丙二醇	20	20	20	20	20	20
	2-吡咯啶酮	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2
	三(羥基甲基)胺基甲烷	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	SURFYNOL 440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐劑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	離子交換水	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分
合計		100	100	100	100	100	100

【0150】 [表 3]

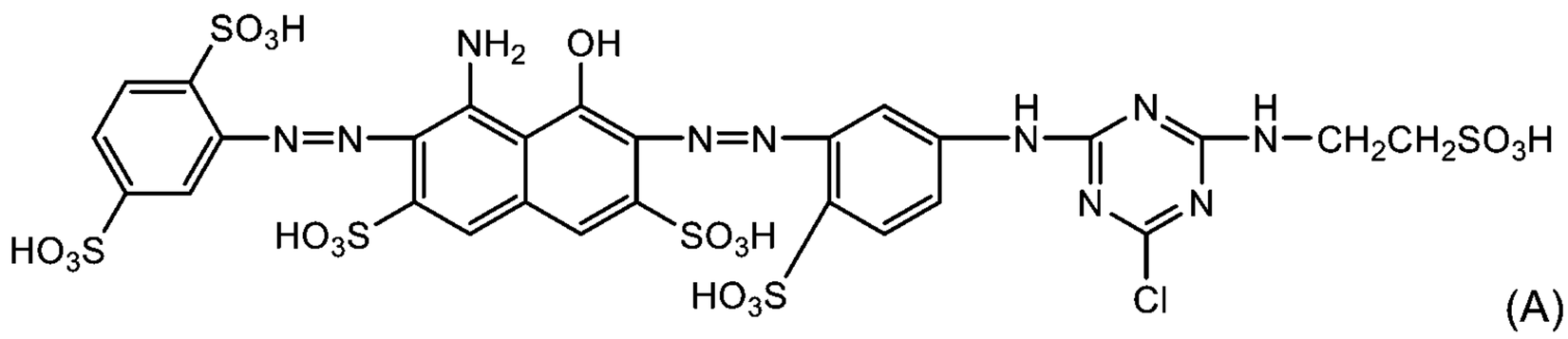
	成分名	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
染料	偶氮化合物(A)							
	偶氮化合物(B)							
	偶氮化合物(C)							
	偶氮化合物(D)	12	12	12				
	C.I. 活性黑 39				12	12	12	10
	C.I. 活性橘 13		1.5	1.5		1.5	1.5	1.2
	C.I. 活性橘 99		1.5	1.5		1.5	1.5	1.2
	C.I. 活性紅 3:1		1.5			1.5		1.2
	C.I. 活性紅 245			1.5			1.5	
添加劑	乙二醇	5	5	5	5	5	5	5
	丙二醇	20	20	20	20	20	20	20
	2-吡咯啶酮	10	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2	2
	三(羥基甲基)胺基甲烷	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	SURFYNOL 440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐劑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	離子交換水	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分	殘留部分
合計		100	100	100	100	100	100	100

【0151】 表 1 至 3 中之偶氮化合物(A)及偶氮化合物(C)係分別以下述式表示。又，表 1 至 3 中之簡稱係分別表示如下。

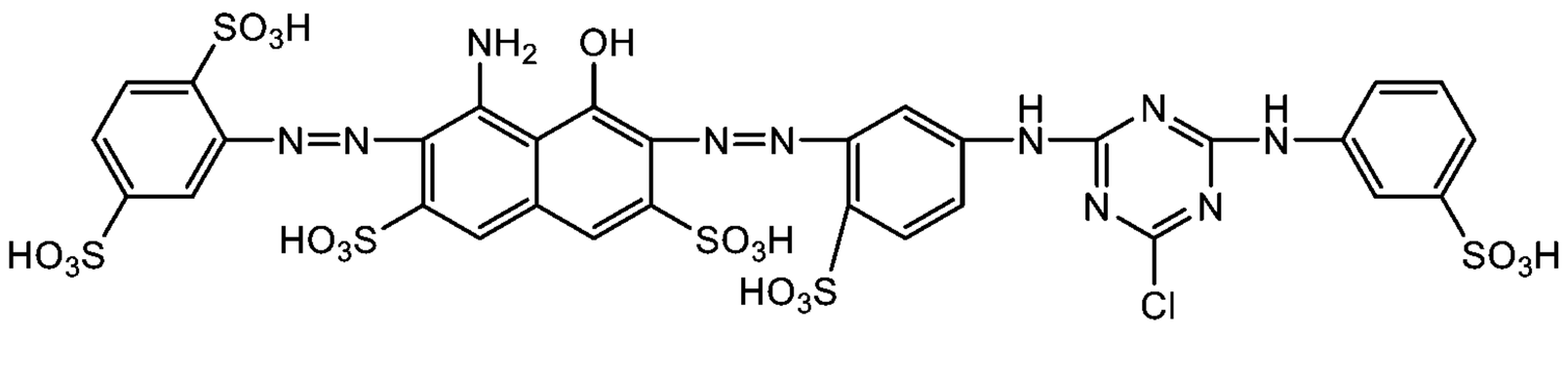
SURFYNOL 440：非離子界面活性劑(日信化學工業股份有限公司製)

防腐劑：PROXEL GXL(LONZA 公司)

【0152】



(A)



(C)

【0153】＜評定＞

使用如上述方式調製成之實施例 1 至 15 及比較例 1 至 4 的印墨組成物，進行以下之阻塞恢復性試驗及顯色性試驗。將結果呈示於下述表 4 至 6。

【0154】〔阻塞恢復性〕

將填充有實施例 1 至 15 及比較例 1 至 4 之各印墨組成物的容器裝填於產業用噴墨頭評定裝置(擴張型塗佈裝置 EV2500、RICOH 股份有限公司製)，確認出全列正常地吐出。其後，使印表機頭從待機位置偏移而在印字區域停止之狀態下，在 40℃、20%RH 之環境下放置 3 日。放置後，使印表機頭返回待機位置，進行清洗動作，計算至吐出恢復為止所需之清洗次數。評定基準係如以下，

－評估基準－

A：清洗 1 次以下全部噴嘴恢復原狀。

B：清洗 2 至 3 次時全部噴嘴恢復原狀。

C：即使清洗 3 次亦未恢復原狀。

【0155】〔顯色性〕

(試驗染布之作製)

將精胺酸鈉(富士化學工業股份有限公司製、Snow Algin M)1 份、尿素 6 份、碳酸氫鈉 4 份、間硝基苯磺酸鈉(抗還原劑)2 份、及水 87 份混合，調製前處理劑。使用所得到之前處理劑，將壓擠率設為 90%並以押吸法對棉布(寬幅棉、色染社股份有限公司製)進行前處理之後，在 60℃進行乾燥，藉此獲得經前處理之布帛。

【0156】 將填充有實施例 1 至 15 及比較例 1 至 4 之各印墨組成物的容器裝填於產業用噴墨頭評定裝置(擴張型塗佈裝置 EV2500、RICOH 股份有限公司製)，在 25℃之環境下，對經前處理之布帛押印立體圖像。將該押印物在 60 至 80℃下預備乾燥之後，在飽和蒸氣中 100 至 103℃下進行 8 分鐘蒸氣處理，使染料固定於纖維。其後，將押印物以冷水洗淨 5 分鐘之後，以熱水洗淨 5 分鐘，進行乾燥，藉此獲得試驗染布。

【0157】 (OD 值(Dk 值)之測色)

將所得到之押印物之染色部分使用分光測色計(X-Rite eXact、X-Rite 公司製)進行測色，測色 OD 值(Dk 值)。測色係光源：D65、狀態：A、視角：以 2°之條件進行。

【0158】 [表 4]

評定結果	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
阻塞恢復性	A	A	A	A	A	A
顯色性（Dk值）	1.68	1.67	1.66	1.67	1.65	1.66

【0159】 [表 5]

評定結果	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
阻塞恢復性	A	A	A	A	A	A
顯色性（Dk值）	1.66	1.65	1.66	1.68	1.67	1.67

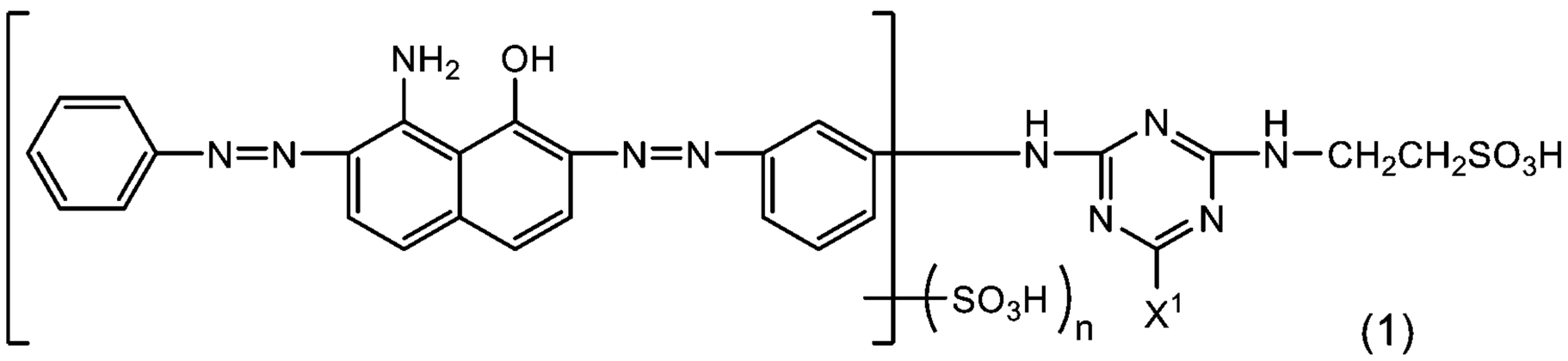
【0160】 [表 6]

評定結果	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
阻塞恢復性	A	A	A	C	C	C	B
顯色性（Dk值）	1.66	1.65	1.66	1.68	1.68	1.67	1.55

【0161】 如上述表 4 至 6 所示，實施例 1 至 15 之印墨組成物相較於比較例 1 至 4 之印墨組成物，阻塞恢復性優異。又，使用實施例 1 至 15 之印墨組成物的押印物係顯色性亦優異。

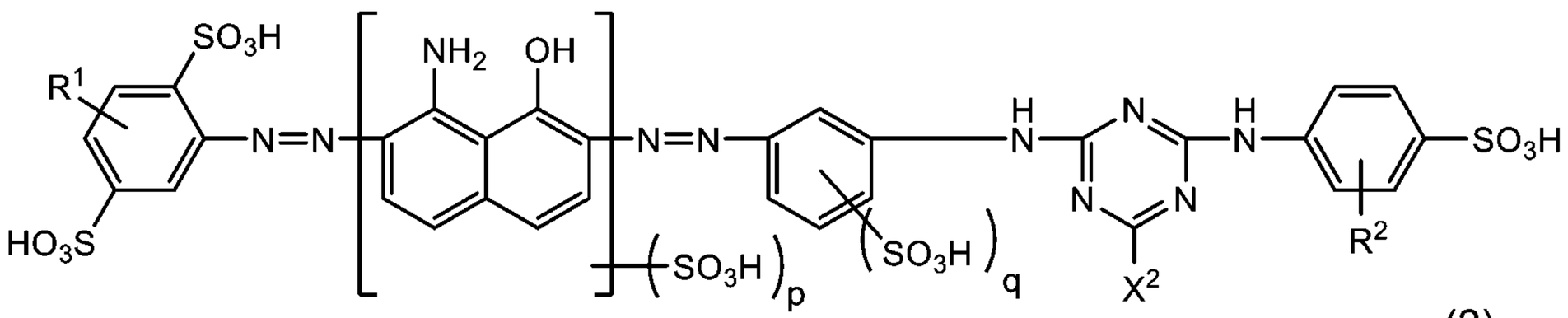
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種印墨組成物，係含有：選自由下述式(1)所示之偶氮化合物或其鹽、下述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽、下述式(3)所示之偶氮化合物或其鹽、及下述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽所成組群中之至少 1 種的色材；



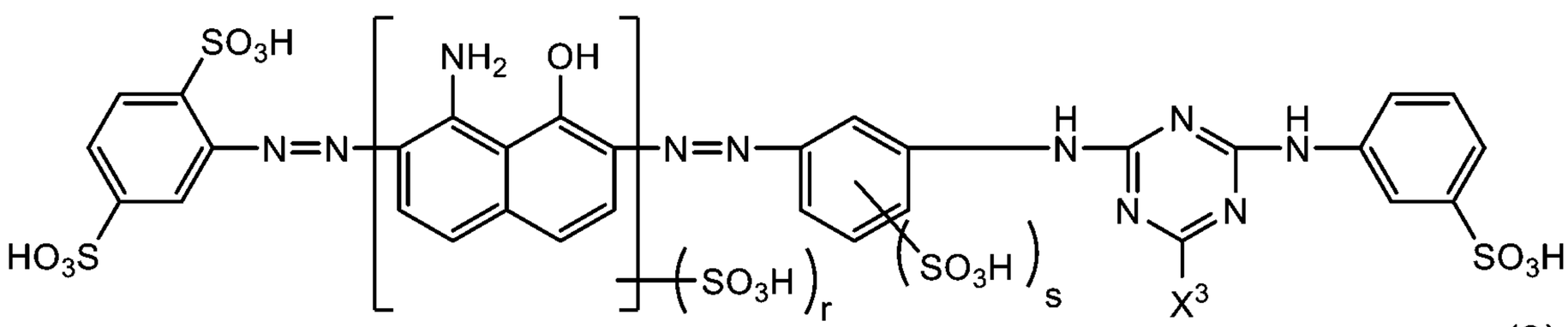
(1)

式(1)中，X^1 表示鹵素原子或羥基，n 表示 1 至 6 之整數；



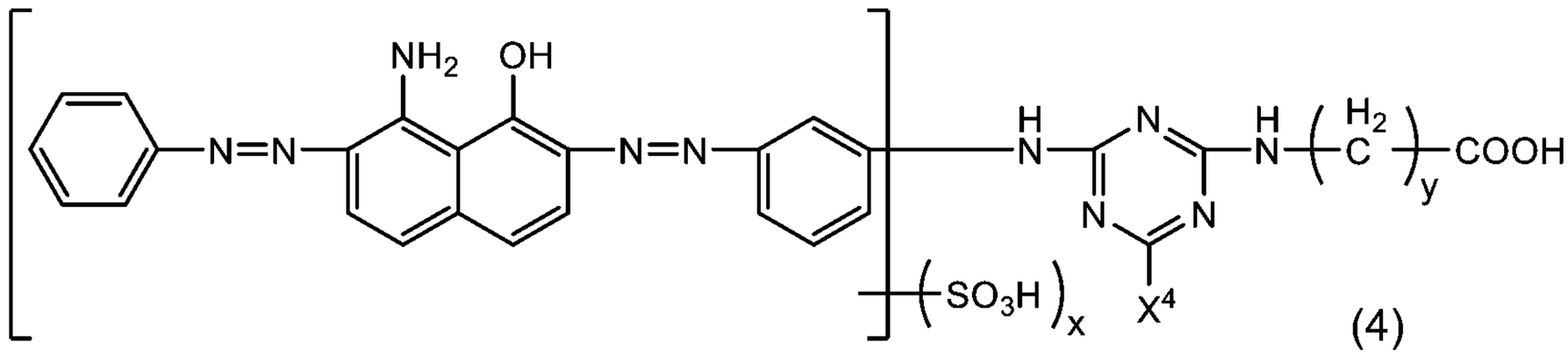
(2)

式(2)中，X^2 表示氯原子、溴原子、或羥基，p 表示 2 至 4 之整數，q 表示 1 至 4 之整數，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基；



(3)

式(3)中，X^3 表示氯原子、溴原子、或羥基，r 表示 2 至 4 之整數，s 表示 1 至 4 之整數；

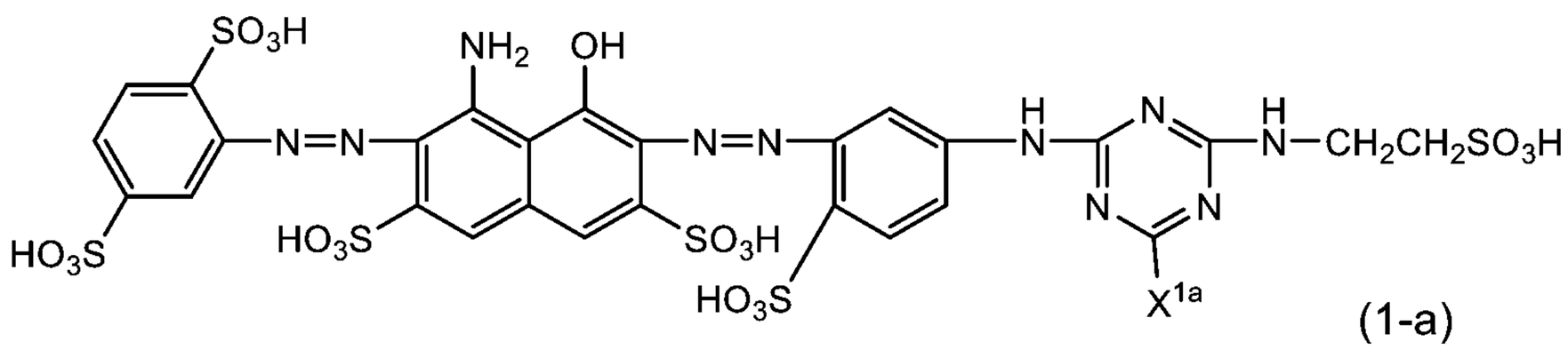


(4)

式(4)中，X^4表示鹵素原子或羥基，x表示1至6之整數，y表示1至6之整數。

【請求項2】 如請求項1所述之印墨組成物，係更含有水溶性有機溶劑及界面活性劑。

【請求項3】 如請求項1或2所述之印墨組成物，其中，前述式(1)所示之偶氮化合物為下述式(1-a)所示者；



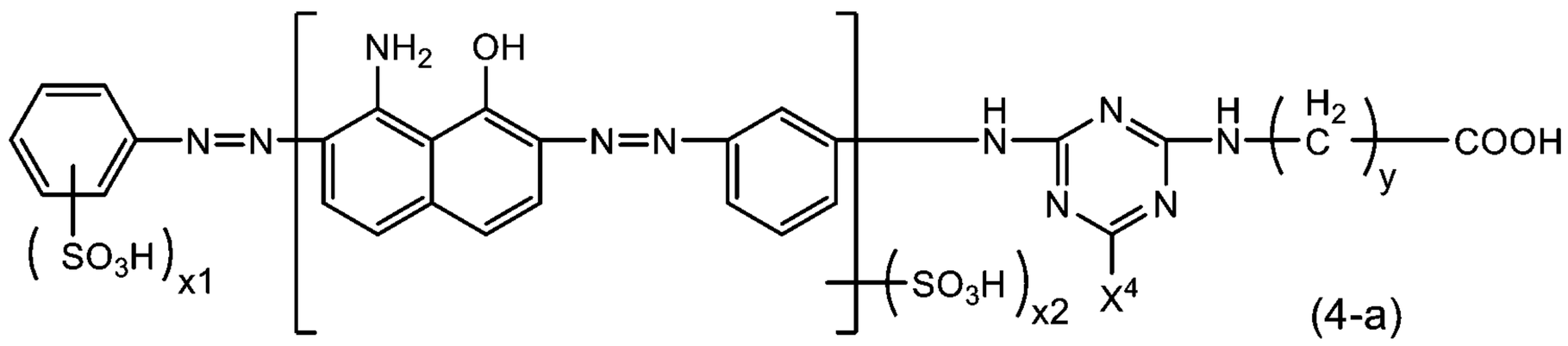
(1-a)

式(1-a)中，X^{1a}表示氯原子或羥基。

【請求項4】 如請求項1或2所述之印墨組成物，其中，在前述式(2)中，X^2表示氯原子或羥基，p為2，q為1，R^1及R^2表示氫原子。

【請求項5】 如請求項1或2所述之印墨組成物，其中，在前述式(3)中，X^3表示氯原子或羥基，r為2，s為1。

【請求項6】 如請求項1或2所述之印墨組成物，其中，前述式(4)所示之偶氮化合物為下述式(4-a)所示者；



(4-a)

式(4-a)中，x1 表示 1 至 3 之整數，x2 表示 1 至 4 之整數，x1 與 x2 之合計係 2 至 6 之整數，X^4 及 y 係與前述式(4)同義。

【請求項7】 如請求項 6 所述之印墨組成物，其中，在前述式(4-a)中，x1 為 2，x2 為 3。

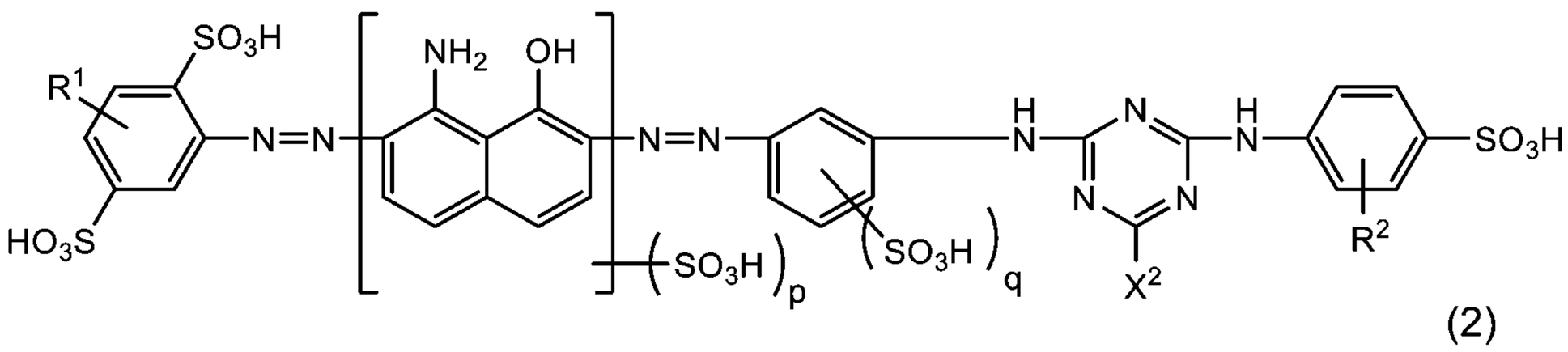
【請求項8】 如請求項 1 或 2 所述之印墨組成物，其係更含有將色相朝 $L^*a^*b^*$色空間之 a^*方向進行調整之色材。

【請求項9】 一種噴墨記錄方法，係使用如請求項 1 至 8 中任一項所述之印墨組成物作為印墨，並使該印墨之液滴依照記錄訊號而吐出，並在被記錄材進行記錄。

【請求項10】 如請求項 9 所述之噴墨記錄方法，其中，前述被記錄材為纖維。

【請求項11】 一種被記錄材，係附著有請求項 1 至 8 中任一項所述之印墨組成物者。

【請求項12】 一種下述式(2)所示之偶氮化合物或其鹽，

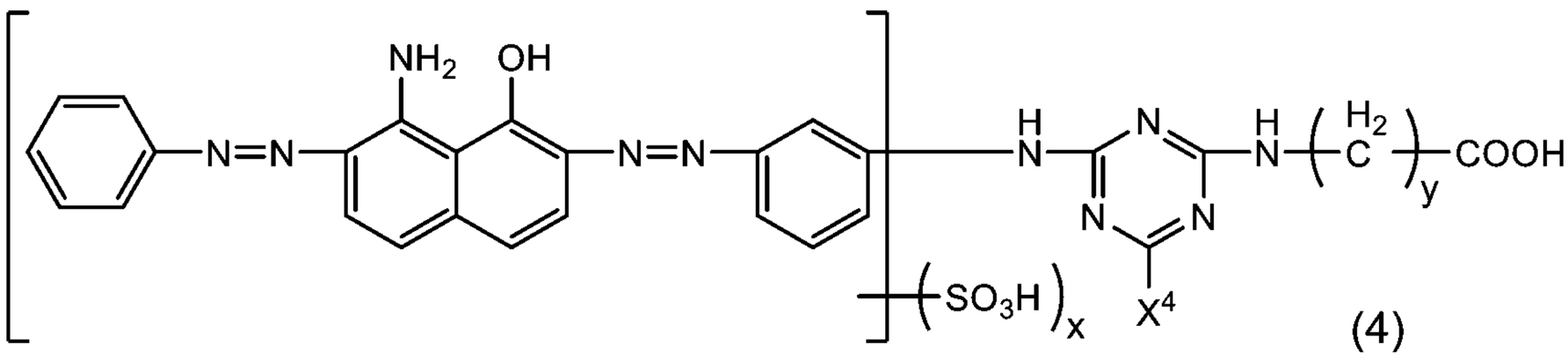


(2)

式(2)中，X^2 表示氯原子、溴原子、或羥基，p 表示 2 至 4 之整數，q 表示 1 至 4 之整數，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基。

【請求項13】 如請求項 12 所述之偶氮化合物或其鹽，其中，在前述式(2)中，X^2 表示氯原子或羥基，p 為 2，m 為 1，R^1 及 R^2 表示氫原子。

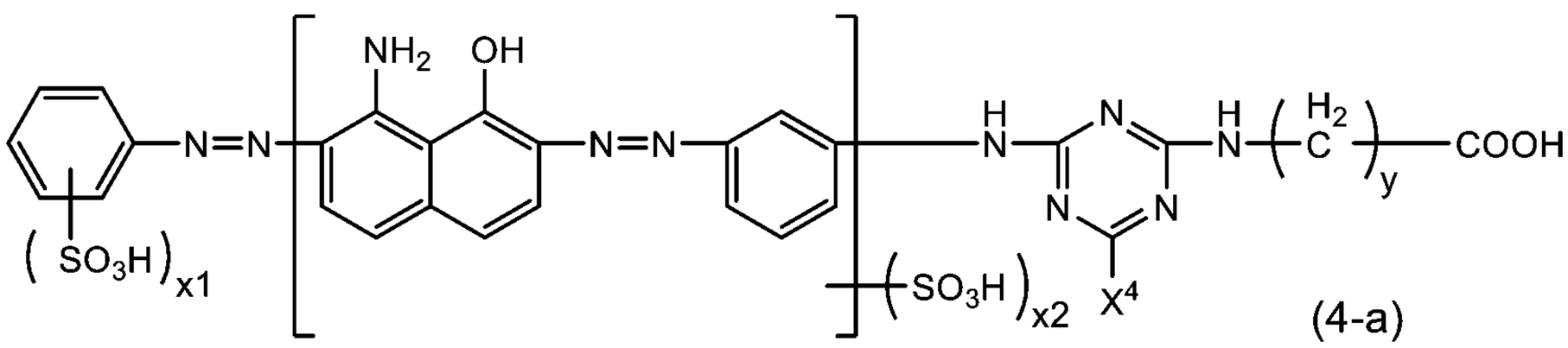
【請求項14】 一種下述式(4)所示之偶氮化合物或其鹽，



(4)

式(4)中，X^4 表示鹵素原子或羥基，x 表示 1 至 6 之整數，y 表示 1 至 6 之整數。

【請求項15】 如請求項 14 所述之偶氮化合物或其鹽，其中，前述式(4)所示之偶氮化合物為下述式(4-a)所示者，



(4-a)

式(4-a)中，x1 表示 1 至 3 之整數，x2 表示 1 至 4 之整數，x1 與 x2 之合計係 2 至 6 之整數；X^4 及 y 係與前述式(4)同義。

【請求項16】 如請求項 15 所述之偶氮化合物或其鹽，其中，在前述式(4-a)中，x1 為 2，x2 為 3。