



(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 201028411 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：098142758

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. :

C07D417/14 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/20

英國

0823266.2

2009/06/02

英國

0909389.9

2009/11/26

世界智慧財產權 PCT/GB2009/051603

組織

(71)申請人：富士軟片影像著色有限公司 (英國) FUJIFILM IMAGING COLORANTS LIMITED (GB)

英國

富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：弗斯特 克里夫 艾德恩 FOSTER, CLIVE EDWIN (GB)；萊特 嘉文 WRIGHT, GAVIN (GB)；藤原淑記 FUJIWARA, TOSHIKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 36 頁

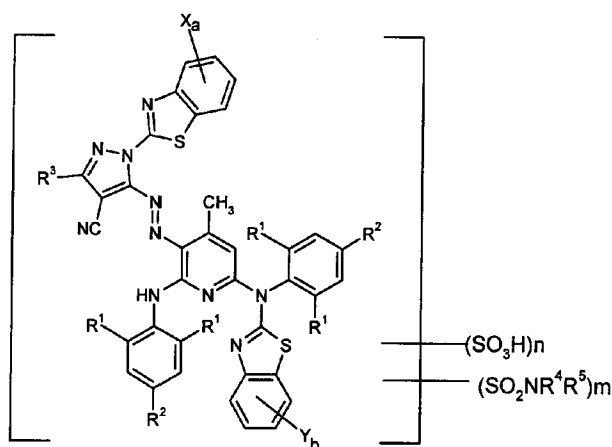
(54)名稱

用於噴墨印刷之品紅染料及墨水

MAGENTA DYES AND INKS FOR USE IN INK-JET PRINTING

(57)摘要

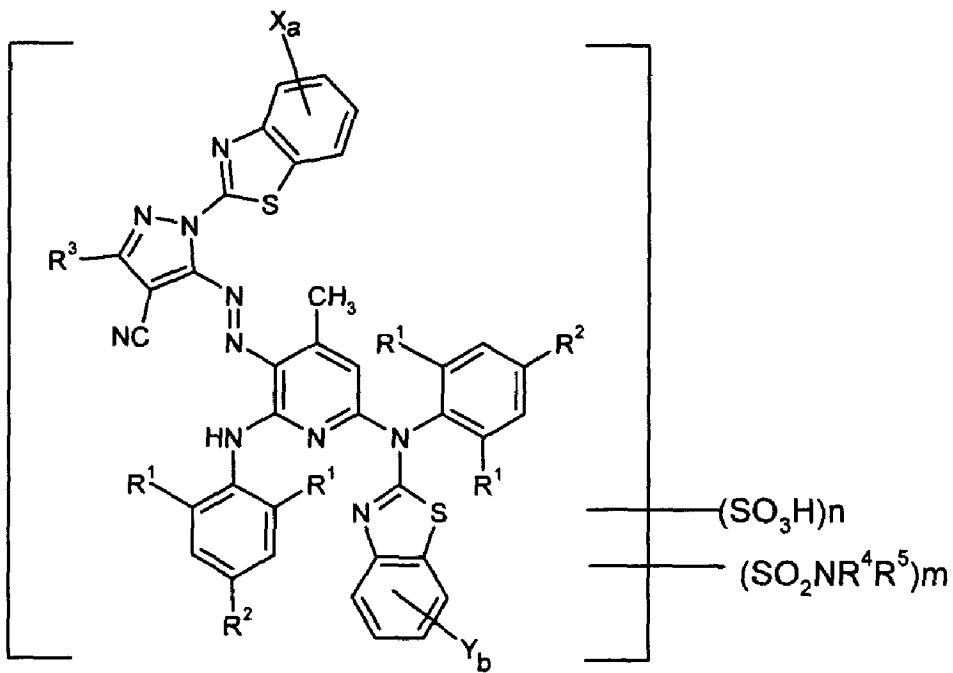
本發明係關於一種式(1)化合物及其鹽：



式(1)

其中：R¹ 及 R² 獨立為 H 或視需要經取代之 C₁₋₄ 烷基；R³ 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；R⁴ 及 R⁵ 獨立為 H、視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基，其限制條件為 R⁴ 及 R⁵ 不帶有羧酸取代基；X 及 Y 獨立為乙醯基、乙酸酯基、醯胺基、亞砷基、砷基、磷酸酯基、硝基、腈基、異腈基、四級銨基、羰基(羧酸除外)、多鹵烷基或鹵原子；a+b=0 至 4；n=1 至 6；及 m 大於 0；但條件為式(1)化合物包含至少一

種選自由-SO₃H及-PO₃H₂組成之群之取代基。本發明亦關於一種組合物、墨水、印刷方法、印刷材料及噴墨墨盒。



式(1)



(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 201028411 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：098142758

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. :

C07D417/14 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/20

英國

0823266.2

2009/06/02

英國

0909389.9

2009/11/26

世界智慧財產權 PCT/GB2009/051603

組織

(71)申請人：富士軟片影像著色有限公司 (英國) FUJIFILM IMAGING COLORANTS LIMITED (GB)

英國

富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：弗斯特 克里夫 艾德恩 FOSTER, CLIVE EDWIN (GB)；萊特 嘉文 WRIGHT, GAVIN (GB)；藤原淑記 FUJIWARA, TOSHIKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 36 頁

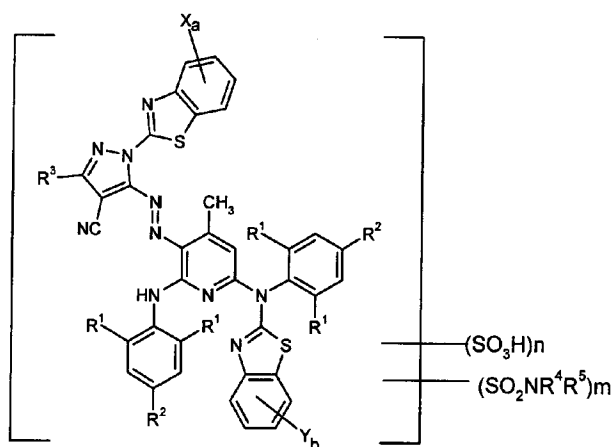
(54)名稱

用於噴墨印刷之品紅染料及墨水

MAGENTA DYES AND INKS FOR USE IN INK-JET PRINTING

(57)摘要

本發明係關於一種式(1)化合物及其鹽：



式(1)

其中：R¹及R²獨立為H或視需要經取代之C₁₋₄烷基；R³為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；R⁴及R⁵獨立為H、視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基，其限制條件為R⁴及R⁵不帶有羧酸取代基；X及Y獨立為乙醯基、乙酸酯基、醯胺基、亞砷基、砷基、磷酸酯基、硝基、腈基、異腈基、四級銨基、羰基(羧酸除外)、多鹵烷基或鹵原子；a+b=0至4；n=1至6；及m大於0；但條件為式(1)化合物包含至少一

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種染料、用於噴墨印表機之組合物及墨水、印刷方法、印刷基材及噴墨印表機墨盒。

【先前技術】

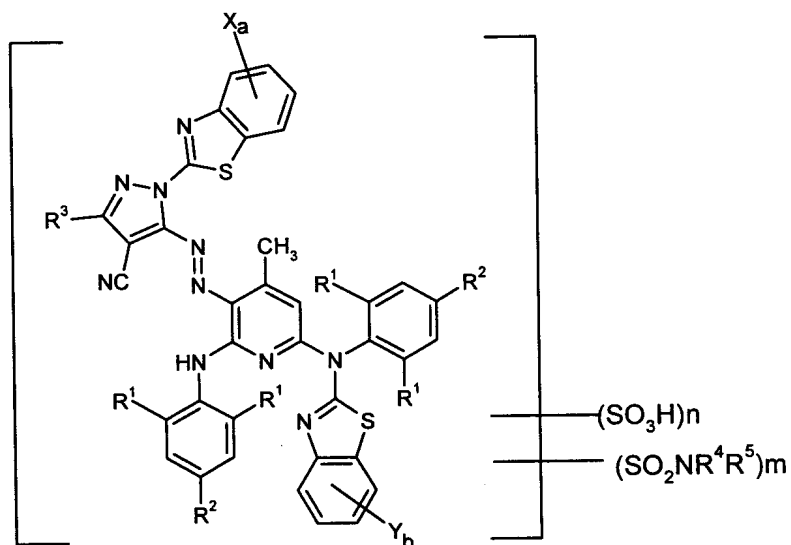
噴墨印刷係一種非密實印刷技術，其中墨水滴係經由一微細噴嘴噴射至一基材上而不使該噴嘴與該基材接觸。用於此技術中之此組墨水一般包括黃色、品紅、藍色及黑色墨水。

雖然噴墨印表機具有很多優於其他印刷及圖像顯影形式之優點，但仍然存在待解決之技術挑戰。舉例而言，存在提供可溶於墨水介質中卻又表現出極佳濕堅牢性(亦即在印刷時，印刷物不會滲開或留下污漬)之墨水著色劑的矛盾要求。墨水亦需要快速乾燥以避免紙張在經印刷之後黏在一起，但其等不應在用於印表機頭中的微小噴嘴上形成結痂。儲存安定性對於避免可堵塞印表機中所用之微小噴嘴顆粒形成亦很重要，尤其是因為消費者可能保留噴墨墨水盒數月。此外，且對於高品質照片複製而言尤其重要的是：所得影像在曝露於光或一般氧化氣體(諸如臭氧)時，不應很快變成褐色或褪色。亦重要的是：著色劑之色調及色度應極為精確，以使得任何影像可經最佳再現。

因此，開發用於噴墨印刷之新穎著色劑的特殊挑戰在於平衡所有此等相互矛盾且要求嚴格的性質。

【發明內容】

本發明係關於一種式(1)化合物及其鹽：



式(1)

其中：

R¹及R²獨立為H或視需要經取代之C₁₋₄烷基；

R³為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；

R⁴及R⁵獨立為H、視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基，其限制條件為R⁴及R⁵不帶有羧酸取代基；

X及Y獨立為乙醯基、乙酸酯基、甲醯胺基、亞碲基、碲基、磷酸酯基、硝基、脞基、異脞基、四級銨基、羰基(羧酸除外)、多鹵烷基或鹵原子；

(a+b)=0至4；

n在1至7的範圍內；及

m大於0。

R¹及R²較佳獨立為H或未經取代之C₁₋₄烷基(尤其係甲基

及乙基)。

R^1 較佳為甲基或乙基。

R^2 較佳為甲基。

R^3 較佳為視需要經取代之 C_{1-8} 烷基(尤其係視需要經取代之 C_{1-4} 烷基)、視需要經取代之苯基或視需要經取代之萘基。

R^3 特別佳為第三丁基或苯基，尤其係第三丁基。

R^4 及 R^5 較佳獨立為H、烷基(尤其係 C_{1-4} -烷基，更尤其為甲基)、帶有至少一個磺酸或膦酸取代基之烷基(尤其係 C_{1-4} -烷基)、帶有一種或兩個(尤其係一種)羥基取代基之 C_{1-4} -烷基、帶有至少一個硫酸氫鹽取代基之 C_{1-4} -烷基或帶有至少一個磺酸或膦酸取代基(尤其係帶有至少一個磺酸取代基)之芳基(尤其係苯基)。

R^4 及 R^5 尤佳皆為羥乙基或乙基硫酸氫鹽。

X及Y較佳獨立選自由以下組成之群： $-Cl$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_2R^6$ ，其中 R^6 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜環基。

X及Y更佳獨立為 $-Cl$ 及 $-SO_2R^6$ ；且特別係 $-Cl$ 。

X及Y較佳係相同。

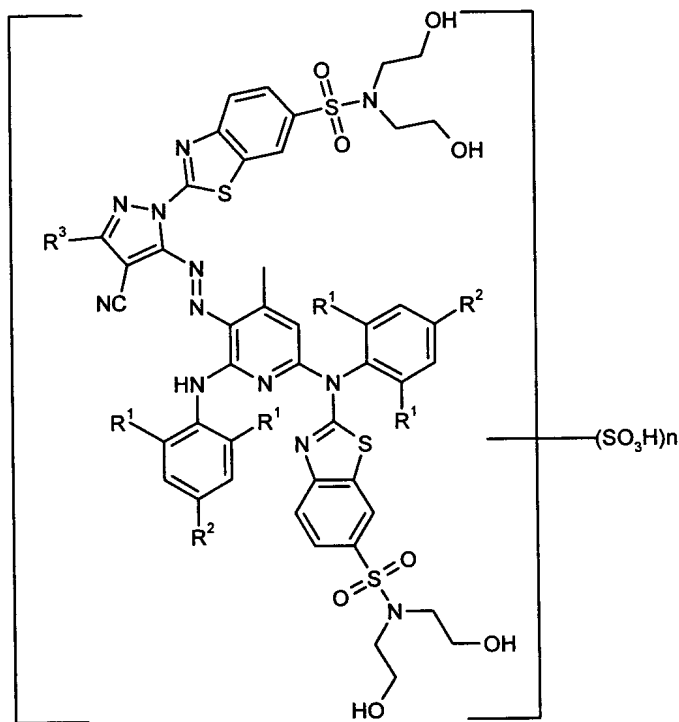
a較佳為0或1。

b較佳為0或1。

(a+b)較佳為0。

在一實施例中，n較佳在4至6的範圍內。在第二實施例中，n較佳在4至7的範圍內。

在一特別佳實施例中，式(1)化合物為式(2)化合物及其鹽：



式(2)

其中：

R^1 及 R^2 獨立為H或視需要經取代之 C_{1-4} 烷基；

R^3 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；及

n 係在1至7的範圍內。

在式(2)化合物及其鹽中， R^1 、 R^2 及 R^3 以如上較佳者。

當 R^1 、 R^2 及 R^6 為視需要經取代之烷基時，可存在於 R^1 、 R^2 及 R^6 上的視需要選用之取代基較佳係獨立選自：視需要經取代之芳基(較佳為視需要經取代之苯基)、視需要經取代之芳氧基(較佳為視需要經取代之苯氧基)、視需要經取代之雜環基(包括視需要經取代之雜環芳基)、聚環氧烷(較佳為聚環氧乙烷或聚環氧丙烷)、 CO_2H 、 SO_3H 、 PO_3H_2 、硝基、氰基、鹵基、脲基、 $-SO_2F$ 、羥基、酯基、硫酸酯基、 $-NR^aR^b$ 、

-COR^a、-CONR^aR^b、-NHCOR^a、羧酯基、-SO₂R^a、-SO₂NR^aR^b、-S-R^a、-O-R^a、-NH-R^a，其中R^a、R^b及R^c分別獨立為H、視需要經取代之芳基(尤其係視需要經取代之苯基)、視需要經取代之烷基(尤其係視需要經取代之C₁₋₄-烷基)或視需要經取代之雜環基。用於任何上述取代基的視需要選用之取代基可選自相同列示之取代基。

當R³及R⁶為視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜環基時，可存在於R³及R⁶上的視需要選用之取代基較佳係獨立選自：視需要經取代之烷基(較佳為視需要經取代之C₁₋₄-烷基)、視需要經取代之烯基(較佳為視需要經取代之C₁₋₄-烯基)、視需要經取代之炔基(較佳為視需要經取代之C₁₋₄-炔基)、視需要經取代之烷氧基(較佳為視需要經取代之C₁₋₄-烷氧基)、視需要經取代之芳基(較佳為視需要經取代之苯基)、視需要經取代之芳氧基(較佳為視需要經取代之苯氧基)、視需要經取代之雜環基(包括視需要僅取代之雜芳基)、聚環氧烷(較佳為聚環氧乙烷或聚環氧丙烷)、CO₂H、SO₃H、PO₃H₂、硝基、氰基、鹵、脲基、-SO₂F、羥基、酯基、硫酸酯基、-NR^aR^b、-COR^a、-CONR^aR^b、-NHCOR^a、羧酯基、-SO₂R^a、-SO₂NR^aR^b、-S-R^a、-O-R^a、-NH-R^a，其中R^a、R^b及R^c分別獨立為H、視需要經取代之芳基(尤其係視需要經取代之苯基)、視需要經取代之烷基(尤其係視需要經取代之C₁₋₄-烷基)或視需要經取代之雜環基。用於任何上述取代基的視需要選用之取代基可選自相同列示之取代基。

就R⁴及R⁵而言，視需要之取代基可選自對於R¹、R²、R³

及R⁶之以上所列中任一者(羧基除外)。

式(1)化合物較佳亦不含纖維反應性基。術語纖維反應性基為本技藝已悉知且描述於(例如)EP 0356014 A1中。纖維素反應性基可在適宜條件下，與存在於纖維素纖維中的羥基或存在於天然纖維中的胺基反應，以在纖維與染料之間形成共價鍵。可提及之未包含於式(1)化合物內之纖維素反應性基團之實例為：在相對於硫原子之β-位置上包含硫酸酯基之脂族磺醯基，例如：β-硫酸根-乙基磺醯基、脂族羧酸(例如丙烯酸，α-氯-丙烯酸、α-溴-丙烯酸、丙炔酸、馬來酸及單-及二氯馬來酸)之α、β-不飽和磺醯基；及包含可在鹼存在下與纖維素反應之取代基之酸之磺醯基，例如鹵代脂肪酸(諸如氯乙酸、β-氯丙酸及β-溴丙酸及α、β-二氯丙酸及α、β-二溴丙酸)之基或乙烯基磺醯基-或β-氯乙基磺醯基-或β-硫酸根乙基-磺醯基-橋-亞甲基環己烷羧酸之基。其他纖維素反應性基之實例為四氟環丁基羰基、三氟-環丁烯基羰基、四氟環丁基乙烯基羰基、三氟-環丁烯基乙烯基羰基；活化之鹵化1,3-二氟基苯基；及雜環基(其在雜環中包含1、2或3個氮原子且包含至少一種位於該環之碳原子上的纖維素反應性取代基)，例如三嗪基鹵化物。

式(1)化合物上之酸基及鹼基，尤其係酸基，較佳呈鹽形式。因此，文中所示之式包括呈游離酸及鹽形式之化合物。

較佳的鹽為鹼金屬鹽，尤其係鋰鹽、鈉鹽及鉀鹽、銨鹽及經取代之銨鹽(包括四級銨，諸如((CH₃)₄N⁺))及其混合物。尤佳為鈉鹽、鋰鹽、銨鹽及揮發性胺鹽，更尤其係鈉鹽。

可利用已知技術將式(1)化合物轉化為鹽。

除彼等說明書中所示者以外，式(1)化合物可以互變異構形式存在。此等互變異構體係包括在本發明之範疇內。然而，互變異構體在羥基/烯醇氧上可不帶有取代基。

熟悉此項技術者應瞭解到本發明化合物可藉由多種方法製造。

在第一較佳方法中，係合成帶有磺酸及磺醯胺取代基之組分，以提供式(1)離散化合物。

在第二較佳方法中，成成一中間物，其相當於式(1)化合物，但其僅帶有磺醯胺基。在此第二較佳方法中，最後的步驟為磺化作用，以得到式1化合物。此可適宜地利用發煙硫酸處理而達到。此反應之產物為聚分散混合物，其包含具有不同磺酸程度之不同物種。某些磺化劑(諸如發煙硫酸)可將磺醯胺取代基轉化為磺酸。因此m及n為平均值。

在第三較佳方法中，合成中間物，其相當於式(1)化合物，但其僅於一已知位置上帶有磺酸基或其活性類似物，諸如磺醯氯。在此方法中，最後的步驟為將磺酸基(或其活性類似物)轉化為磺醯胺。此可首先適宜地藉由(若需要)將(例如)氯磺酸及/或氯化劑(例如 POCl_3 、 PCl_5 或亞硫醯氯)反應而將磺酸基轉化為磺醯氯而達到。將因此形成的磺醯氯基與式 HNR^4R^5 胺反應，其中 R^4 及 R^5 係如前文定義。當磺醯氯與胺在水性環境中反應時，存在兩種競爭反應。在一反應中，磺醯氯與胺反應得到磺醯胺基以及在另一反應中，磺醯氯水解成磺酸。熟悉此項技術者應瞭解此且因此理解，

當式(1)化合物係藉由第三較佳方法製備時，應已知經整體的磺酸及磺醯胺基所取代位置。然而，此產物將為聚分散混合物，其包含具有磺酸及磺醯胺取代基之不同程度的不同物種。因此，當化合物係藉由第三較佳方法製備時， m 與 n 之和等於磺酸或其活性類似物、最初存在於中間物上之殘基的量，即 m 與 n 之和為一整數。然而， n 與 m 之值將不為整數，反而為存在於式(1)化合物中之磺酸與磺醯胺殘基總量之平均值。

在第四較佳方法中，合成一中間物，其相當於式(1)化合物，但其不帶有磺酸或磺醯胺基。此中間物隨後與氯磺酸及視需要與氯化劑(例如 POCl_3 、 PCl_5 或亞硫醯氯)反應，以得到含磺醯氯基之中間物。之後將如第三種典型方法使此中間物與醯胺反應。在第四較佳方法產物中， n 及 m 將不為整數，反而為存在於染料中之磺酸與磺醯胺殘基總量之平均值。

第二至第四(尤其係第四)較佳方法之一優勢為：其可以較藉由第一較佳方法製備者低成本條件下製備式(1)染料。

式(1)化合物係適用於製備噴墨印刷墨水，尤其係製備品紅墨水之有用著色劑。其等獲益於可溶性、儲存安定性及對臭氧及對光之耐堅牢度之良好平衡。特別係其等展現出極佳對臭氧之耐堅牢度。

根據本發明第二態樣，提供一種組合物，其包含如本發明第一態樣所述之式(1)化合物及/或其鹽以及一液體介質。

根據本發明第二態樣之較佳組合物包括：

(a) 0.01至30份的根據本發明第一態樣之式(1)化合物及其鹽；及

(b) 70至99.99份的液體介質；

其中所有份數皆為重量份。

數值部份較佳為， $(a)+(b)=100$ 。

組分(a)之份數較佳為0.1至20，更佳為0.5至15，且尤其係1至5份。組分(b)之份數較佳為80至99.9，更佳為85至99.5，且尤其係95至99份。

組分(a)較佳係完全溶解於組分(b)中。較佳地，組分(a)於組分(b)中之溶解度在20°C下為至少10%。此能夠製備液體染料濃縮物，其可用於製備更加稀釋的墨水且若在儲存期間出現液體介質的蒸發，則其可減少染料沉澱的機率。

此等墨水可以高濃度品紅墨水、低濃度品紅墨水或高濃度與低濃度墨水之二者併入噴墨印表機中。在後者的情況下，此可改善印刷圖案的解析度及品質。因此，本發明亦提供一種組合物(較佳為墨水)，其中組分(a)係以2.5至7份，更佳以2.5至5份之量存在(高濃度墨水)，或組分(a)係以0.5至2.4份，更佳以0.5至1.5份之量存在(低濃度墨水)。

較佳的液體介質包括水、水與有機溶劑之混合物及無水有機溶劑。此液體介質較佳包含水與有機溶劑之混合或無水有機溶劑。

當液體介質(b)包含水與有機溶劑之混合物時，則水對有機溶劑的重量比較佳為99:1至1:99，更佳為99:1至50:50。且尤其係95:5至80:20。

較佳的情況為：水與有機溶劑之混合物中所存在的有機溶劑為易與水混溶的有機溶劑或該等溶劑之混合物。較佳的易與水混溶的有機溶劑包括C₁₋₆-烷醇，較佳為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、環戊醇及環己醇；直鏈醯胺，較佳為二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺；酮類及酮醇類，較佳為丙酮、甲基醚酮、環己酮及二丙酮醇；易與水混溶的醚，較佳為四氫呋喃及二噁烷；二醇，較佳為含2至12個碳原子之二醇，諸如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇及硫代二甘醇以及寡-及聚伸烷基二醇，較佳為二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇；三醇，較佳為丙三醇及1,2,6-己三醇；二醇之單-C₁₋₄-烷基醚，較佳為含2至12個碳原子之二醇的單-C₁₋₄-烷基醚，尤其係2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)-乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇及乙二醇單烯丙基醚；環醯胺，較佳為2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、己內醯胺及1,3-二甲基咪唑啉酮；環酯，較佳為己內酯；亞砷類，較佳為二甲亞砷；以及砷類，較佳為環丁砷。此液體介質較佳包含水及兩種或更多種(尤其係2至8種)易與水混溶之有機溶劑。

特佳的易與水混溶之有機溶劑為環醯胺，尤其係2-吡咯啉酮、N-甲基-吡咯啉酮及N-乙基-吡咯啉酮；二醇類，尤其係1,5-戊二醇、乙二醇、硫代二甘醇、二乙二醇及三乙二醇；以及二醇之單-C₁₋₄-烷基及C₁₋₄-烷基醚，更佳為含2至

12個碳原子之二醇之單-C₁₋₄-烷基醚，尤其係2-甲氧基-2-乙氧基-2-乙氧基乙醇。

當該液體介質包含無水有機溶劑時(即少於1重量%的水)，該溶劑較佳具有30至200°C，更佳為40至150°C，尤其係50至125°C的沸點。此有機溶劑可為難與水混溶的有機溶劑、易與水混溶的有機溶劑或此等溶劑之混合物。較佳的易與水混溶的有機溶劑為任何前文所述易與水混溶的有機溶劑及其混合物。較佳的難與水混合的溶劑包括(例如)：脂族烴；酯類，較佳為乙酸乙酯；氯代烴類，較佳為CH₂Cl₂；以及醚類，較佳為二乙基醚；及其之混合物。

當該液體介質包括難與水混溶的有機溶劑時，其較佳包括一極性溶劑，因為此可增強染料在液體介質中的溶解度。極性溶劑之實例包括C₁₋₄-醇類。

就上文較佳而言，尤佳的情況為：當液體介質為無水有機溶劑時，其包括酮(尤其係甲基乙基酮)及/或醇(尤其係C₁₋₄-烷醇，更尤其係乙醇或丙醇)。

此無水有機溶劑可為單一有機溶劑或兩種或更多種有機溶劑之混合物。較佳地，當液體介質為無水有機溶劑時，其為2至5種不同的有機溶劑之混合物。此使得液體介質可經選用，以良好地控制墨水的乾燥特性及儲存安定性。

包含無水有機溶劑之液體介質在要求快速乾燥時間之處且尤其當印刷疏水性及非吸收性基材(如：塑料、金屬及玻璃)時，係特別適用。

此液體介質當然可包含慣用於噴墨印刷墨水中之其他組

分，例如：黏度及表面張力改質劑、腐蝕抑制劑、殺生物劑、減結垢劑及離子性或非離子性界面活性劑。

雖然並非通常所需要，但可將其他著色劑添加至墨水中以修飾色調及性能性質。

較佳地，本發明組合物為適用於噴墨印表機之墨水。適用於噴墨印表機之墨水為能夠經由噴墨印刷頭重複射出而不堵塞微細噴嘴的墨水。為此，該墨水必須為不含顆粒、安定(即在儲存時不發生沉澱)、不含腐蝕性元素(諸如氯化物)並具有可使良好液滴形成於印刷頭處之黏度。

適用於噴墨印表機之墨水在25°C下之黏度較佳係少於20 cP，更佳少於10 cP，尤其係少於5 cP。

適用於噴墨印表機之墨水較佳包含總量少於500 ppm，更佳少於250 ppm，尤其係少於100 ppm，更尤其係少於10 ppm的二價及三價金屬離子(鍵接至式(1)著色劑或任何其他併入墨水中之著色劑或添加劑之任何二價及三價金屬離子除外)。

適用於噴墨印表機之墨水較佳已經由一平均孔徑低於10 μm ，更佳低於3 μm ，尤其係低於2 μm ，更尤其係低於1 μm 之過濾器過濾。此過濾可移除發現於許多噴墨印表機中之可能反而堵塞微細噴嘴的顆粒物質。

適用於噴墨印表機中之墨水較佳包含總量少於500 ppm，更佳少於250 ppm，尤其係少於100 ppm，更尤其係少於10 ppm的鹵離子。

本發明之第三態樣提供一種用於在一基材上形成影像之

方法，其包括藉由一噴墨印表機，將根據本發明第二態樣之組合物(較佳為適用於噴墨印表機之墨水)施用於該基材上。

此噴墨印表機較佳以液滴的形式將墨水施用於基材上，該等液滴係經由一小噴嘴噴射至基材上。較佳的噴墨印表機為壓電噴墨印表機及熱噴墨印表機。在熱噴墨印表機中，藉由鄰近該噴嘴之電阻器將熱的程式脈衝施加於儲液器中之墨水上，藉此使該墨水在於該基材及該噴嘴間相對運動期間，以小液滴形式自該噴嘴直接射向基材。在壓電噴墨印表機中，小晶體的振動使墨水自噴嘴射出。

基材較佳為紙、塑料、織物、金屬或玻璃，更佳為紙、高架投影儀幻燈片或織物材料，尤其係紙。

較佳的紙為具有酸性、鹼性或中性特性之未處理紙或經處理之紙。以照片等級紙尤佳。照片等級紙係對一般所見的紙用鹵化銀光學印刷進行類似處理之紙。

本發明第四態樣提供一種材料，其較佳為紙、塑料、織物、金屬或玻璃，更佳為紙、高架投影儀幻燈片或織物材料，尤其係紙，更尤其係未處理紙、經塗覆或經處理之紙，該等係經如本發明第一態樣所述之化合物、根據本發明第二態樣之組合物或藉由根據本發明第三態樣之方法印刷。

本發明第四態樣之經印刷之材料尤佳為在照片等級紙上利用根據本發明第三態樣之方法印刷之印刷物。

本發明第五態樣提供一種噴墨印表機墨盒，其包括一室及一組合物，其較佳為適用於噴墨印表機之墨水，其中該

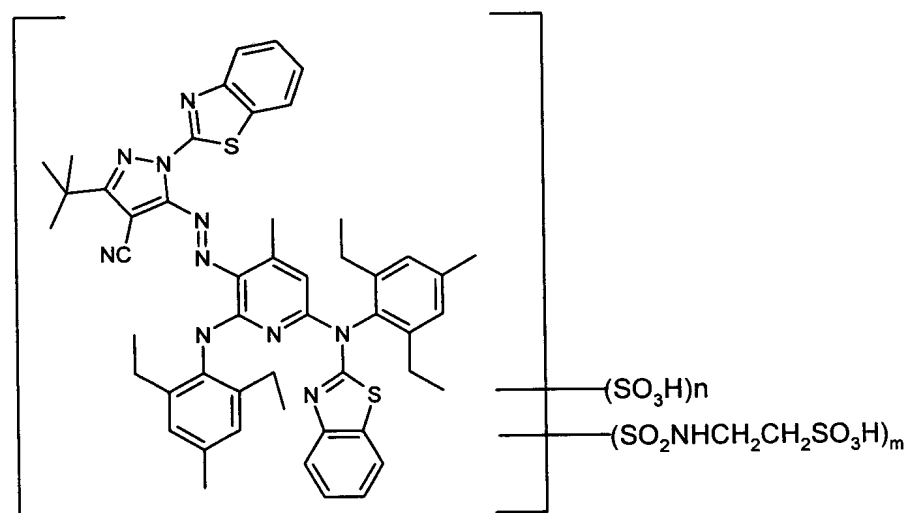
組合物係位於該室內，且該組合物係如定義且於本發明第二態樣中且為較佳。該墨盒可在不同的室內包含高濃度墨水及低濃度墨水(如本發明第二態樣所述)。

【實施方式】

本發明係藉由以下實例進一步闡釋，其中除非另外說明，否則所有的份數及百分比皆以重量計。在以下所示實例中，若磺醯胺及/或磺酸取代基之確切位置及數目係未知，則磺醯胺及/或磺酸取代基之數目係以式(1)化合物括弧外之平均值表示。在以下所示之某些實例中，對於熟悉此項技術者而言，很明顯磺醯胺及/或磺酸基僅在式(1)化合物之特定位置鍵接。

實例 1

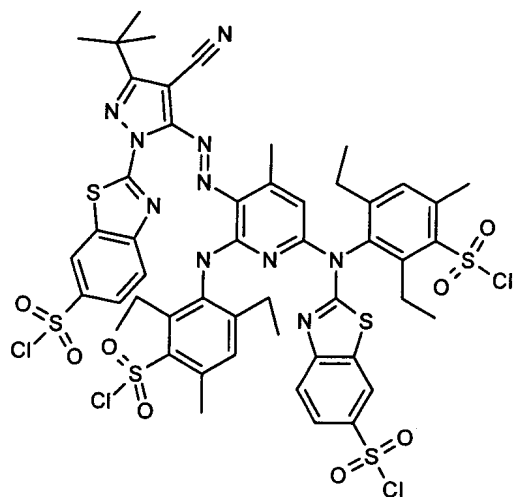
下式物質之製備：



其中 n 加上 m 為 4。

步驟 (a)

中間物 (1a) 之製備



中間物(1a)

如 US20060009357 中所述而製備 US20060009357 之化合物 d5。將 US20060009357 之化合物 d5(40 g, 0.034 莫耳)添加至亞硫醯氯(235 g)中並冷卻至 0 至 10°C。將 DMF(10 ml)添加至反應混合物中,隨後將其在 0 至 10°C 的溫度下攪拌 2 小時。將此反應混合物於 50°C 的溫度下另外攪拌 2 小時後,冷卻至室溫並添加至己烷(2000 ml)中。將所形成的沉澱物藉由過濾收集,使其溶解於二氯甲烷(500 ml)中,經由助濾器過濾以及蒸發,得到 44 g 的紅色固體。

步驟 1(b)

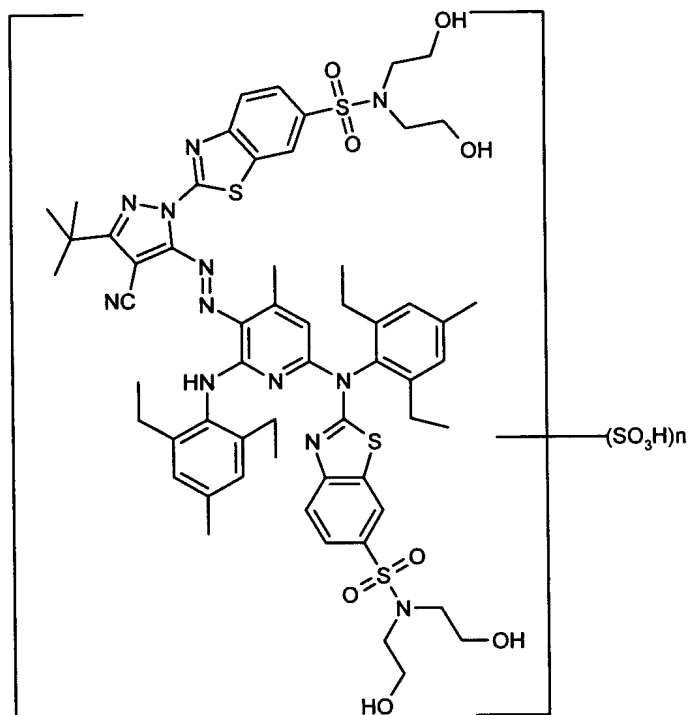
標題化合物之製備

將於甲醇(200 ml)中之胺基乙磺酸(12.5 g, 0.1 莫耳)與四甲基氫氧化銨(9.1 g, 0.1 莫耳)的溶液蒸發至乾。將殘留物於甲醇(100 ml)之溶液冷卻至 0°C,之後逐份添加化合物 1a(12.5 g, 0.01 莫耳)。在 20 至 25°C 下攪拌該反應混合物 16 小時且隨後將其添加至丙-2-醇(300 ml)中。將沉澱物藉由過濾收集並用丙-2-醇(100 ml)沖洗。將粗產物溶解於水(100 ml)中並將其透析至低傳導性。將此溶液在烘箱中於 60°C 下

乾燥，得到3.6g紅色固體。

實例2

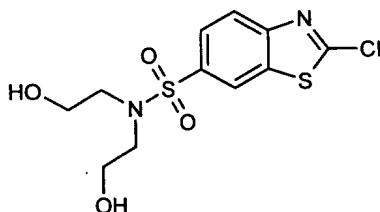
以下化合物之製備：



n的確切值未知，但HPLC顯示實例2化合物為聚分散混合物，其所包括主要組分為：40%的己磺基、25%戊磺基及1%庚磺基類似物。

步驟(a)

中間物(2a)之製備



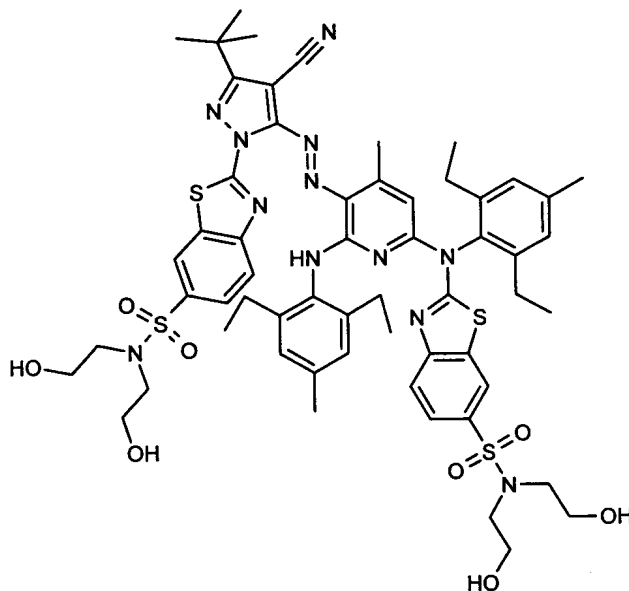
中間物(2a)

在25至35°C的溫度下，將乙酸酐(365 g, 3.7莫耳)逐滴添加至2-胺基苯并噻唑(500 g, 3.33莫耳)之乙酸(1000 ml)溶液中。將反應混合物在60至70°C下攪拌5小時，緩慢添加至冰(4000 g)中並另外攪拌1小時。將所形成的固體藉由過濾收集，用水(2×500 ml)沖洗以及在烘箱中於60°C下乾燥。之後將此固體(134 g, 0.70莫耳)在20至30°C的溫度下以30分鐘的時間逐份添加至氯磺酸(500 ml)中。將此反應混合物在60至70°C的溫度下攪拌3小時，冷卻至室溫以及將其逐滴添加至冰(3000 kg)中。將所得沉澱物(磺醯氯化化合物)藉由過濾收集，用冷水(2×500 ml)沖洗並作為潮濕膏狀物使用。在0至5°C下，將此磺醯氯化化合物(以上所形成)逐份添加至二乙醇胺(184 g, 1.75莫耳)之水(500 g)與丙酮(500 g)之混合物溶液中。將此反應混合物溫和加熱至室溫並攪拌過夜。將所形成的沉澱物(乙醯基磺醯胺基化合物)藉由過濾收集，用水(2×500 ml)沖洗並在烘箱中於60°C下乾燥。隨後在70至75°C下，將此磺醯胺基化合物於氫氧化鈉(28 g, 0.70莫耳)之水(500 ml)溶液中攪拌6小時。將反應混合物冷卻，藉由過濾收集產物，用水(2×500 ml)沖洗並抽乾。將所得化合物溶解於水(500 ml)與濃鹽酸(500 ml)之混合物中並在20至30°C下，將亞硝酸鈉(53 g, 0.76莫耳)之水(50 ml)溶液逐滴添加至該反應混合物中。之後將此反應混合物在30至35°C下攪拌2小時，且繼之藉由過濾收集粗產物並用水(2×500 ml)沖洗。將所得固體於水(1000 ml)中攪拌，利用碳酸氫鈉溶液將懸浮液的pH調至6.5，並再次藉由過濾收集固體。繼而將

固體在烘箱中乾燥，得到 72 g 的棕黃色粉末。

步驟 (b)

中間物 (2b) 之製備



中間物 (2b)

在 45°C 的溫度下，將中間物 2a (13.5 g, 0.04 莫耳)、如 US2006/0009357 中所述而製備之單偶氮化合物 (6.3 g, 0.01 莫耳) (化合物 d5a) 以及碳酸鉀 (5.5 g, 0.04 莫耳) 於二甲亞砜 (20 ml) 之混合物中攪拌 4 小時。將反應混合物添加至甲醇 (500 ml) 中以及將所得沉澱物藉由過濾收集。將粗產物藉由管柱層析法在矽膠上用乙酸乙酯洗提。

步驟 2(c)

標題化合物之製備

在 0 至 10°C 的溫度下，將中間物 (2b) (1 g) 添加至 20% 的發煙硫酸 (15 ml) 中。將反應混合物在 20 至 25°C 下攪拌 4 小時並將其緩慢添加至碎冰 (100 g) 中。用氫氧化鈉溶液將因此獲得之溶液的 pH 調整至 7，且隨後將此溶液透析至低傳導性。

將此溶液在烘箱中於60°C下乾燥，得到1 g的紅色固體。

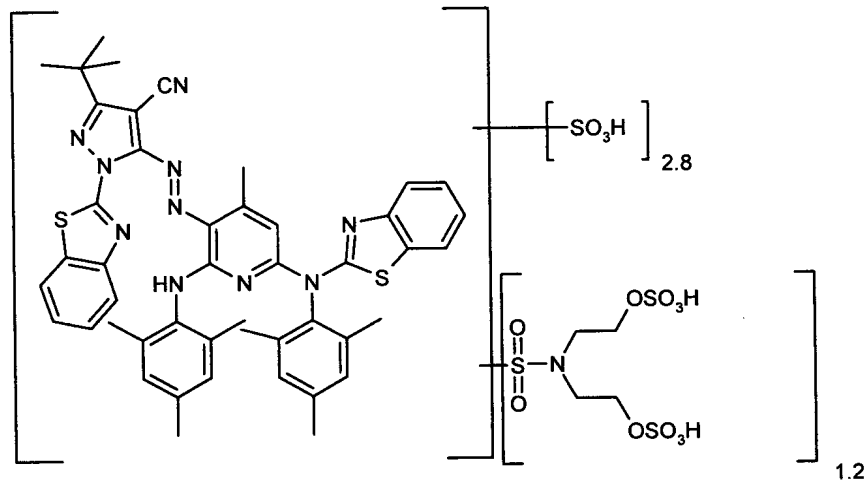
實例3至13

在所有此等實例中，n加上m為4，a及b二者皆等於0以及R²為甲基。實例3至10係根據實例1而製備，除在階段1(b)中，胺基乙磺酸係用下表所示之胺基化合物替代。實例11至13係根據實例2製備，除在階段2(a)中，二乙醇胺係用下表所示之胺基化合物替代。

實例	R ¹	R ³	胺基化合物
3	C ₂ H ₅	第三丁基	
4	C ₂ H ₅		
5	CH ₃	第三丁基	
6	C ₂ H ₅	第三丁基	
7	CH ₃		
8	C ₂ H ₅		
9	CH ₃	第三丁基	
10	C ₂ H ₅	第三丁基	
11	C ₂ H ₅	第三丁基	
12	CH ₃	第三丁基	
13	C ₂ H ₅		

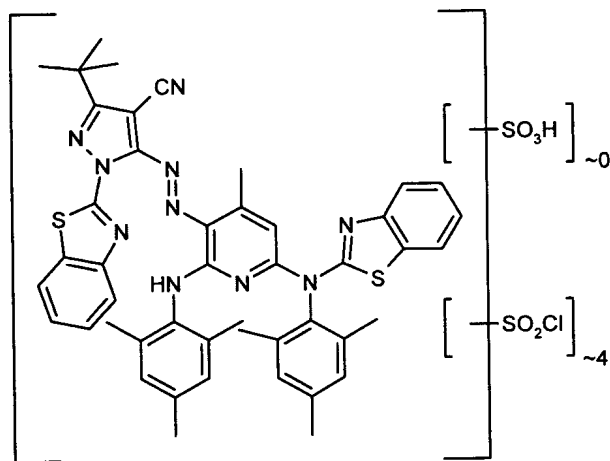
實例 14

下式化合物之製備：



步驟 (a)

中間物 14(a) 之製備

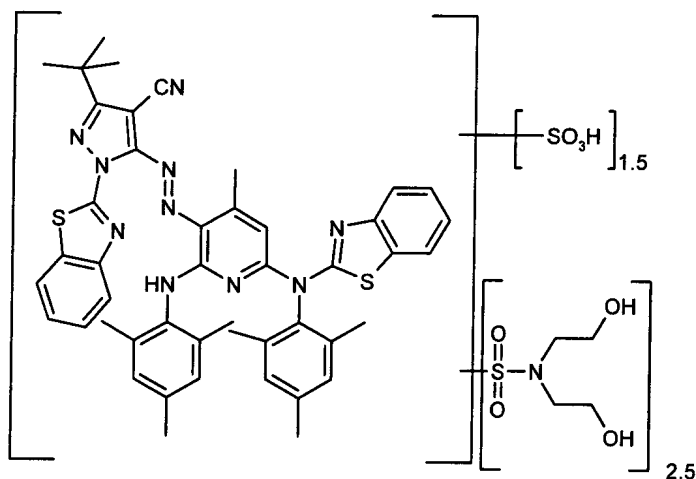


如 US20060009357 中所述製備 US20060009357 之化合物 d6。將 US20060009357 之化合物 d6 (25.7 g, 0.018 莫耳) 添加至亞硫醯氯 (80 ml) 中並將混合物冷卻至 15°C。添加數滴二甲基甲醯胺。在攪拌 1 小時之後，將反應溫度升高至 50°C 又

一小時。將反應混合物冷卻至 25°C，倒入己烷(400 ml)中且將移動液相自油狀產物中輕輕倒出。將油於二氯甲烷中提取出來，得到固體，其藉由過濾移除。將含標題化合物之濾液濃縮，且接著於二氯甲烷中複水，之後再次濃縮以得到酸氯化物(31.2 g)。

步驟 (b)

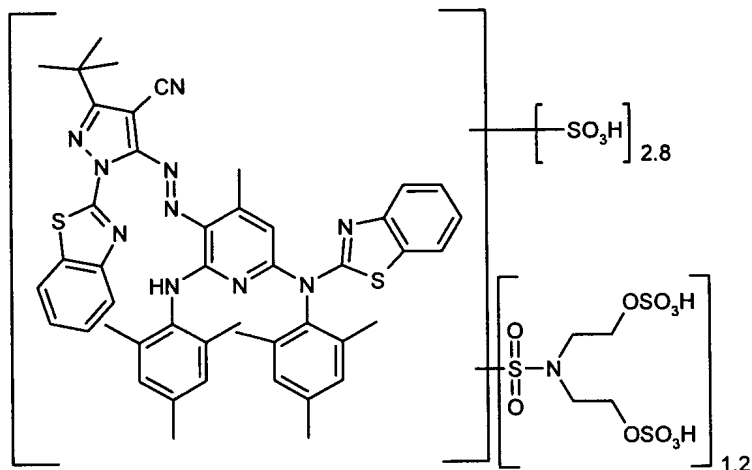
磺醯胺/磺酸之形成



在 pH 為 2 下，將二乙醇胺(4.2 g, 10 當量)溶解於水(260 ml)中。將階段 1 中所製備的酸氯化物(4.8 g, 0.004 莫耳)添加至此水溶液中並利用 2 M 氫氧化鋰將 pH 升高至 pH 8。將反應混合物緩和加熱至 70°C 歷時 16 小時，並將 pH 保持在 8 至 9 的範圍內。之後將反應混合物過濾並用透析管透析。在濃縮之後，收集到 2.5 g 之由 1H NMR 光譜分析所測定，平均每個分子含有 2.5 個磺醯胺分子之標題化合物。

步驟 (c)

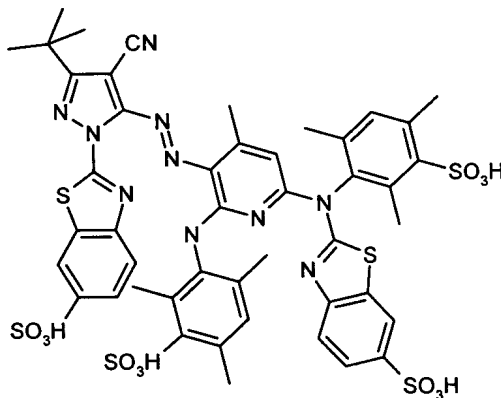
其他磺化作用



在 5 至 10°C 下，將自步驟 (b) 之羥基磺醯胺 (1.5 g) 添加至含五氧化二磷 (0.15 g) 之 20% 的發煙硫酸 (6 ml) 中。攪拌反應混合物以使溫度於 2 小時內緩慢升高至 21°C。隨後將反應混合物添加至冰水中並將此溶液用透析管透析。用 2 M 氫氧化鋰將所收集的溶液中中和，過濾，之後再透析。在蒸發水之後收集到產物 (1.35 g)，其每分子包含 1.2 個磺醯胺，係藉由 ^1H NMR 分光計測定。

比較例

將獲自 US 7,108,743 之實例染料 F1 用作比較例：



實例 15**墨水之製備**

實例墨水及比較墨水係藉由將3.2 g的實例1、3及6之染料或比較例染料溶解於液體介質中而製備，該液體介質包括(重量%)：

二乙二醇	7%
2-吡咯啉酮	7%
乙二醇	7%
Surfynol ^{RTM} 465	1%
三羥甲基胺基甲烷緩衝液	0.2%
水	77.8%

Surfynol^{RTM} 465係購自艾爾化工產品公司(Air Products)之界面活性劑。

實例 16**噴墨印刷**

將如以上經製備的墨水經由0.45微米的尼龍過濾器過濾，之後使用注射筒將其併入空印刷墨盒中。

將此等墨水隨後以50%的深度印刷至以下噴墨介質上：

Epson Ultra Premium Glossy Photo Paper (SEC PM)；

Canon Premium PR101 Photo Paper (PR101)；及

HP Advanced Photo Paper (HPP)。

在一Hampden 903臭氧櫃中，藉由將所得之印刷物在25°C及50%的相對濕度下曝露於5 ppm臭氧達24小時來檢測其對臭氧之堅牢度。藉由曝露於臭氧之前及之後的光學密度之

差異來評估該印刷墨水對臭氧之堅牢度。

利用將 Gretag Macbeth Spectrolino^{RTM} spectrophotometer 設置為以下參數進行光學密度測量：

測量幾何	:	0°/45°
光譜範圍	:	380-730 nm
光譜間隔	:	10 nm
光源	:	D50
觀察者	:	2° (CIE 1931)
密度	:	Ansi A
內部填料	:	無

藉由印刷物的光學密度之百分比變化評估對臭氧之堅牢度，在此低數值表示較高的堅牢度。即使發生較小的百分比變化，其亦可與性能的明顯改良有關。結果顯示於下：

染料	基材	ROD損失%
比較例F1	HPP	14
	PR101	31
	SEC PM	17
實例1	HPP	4
	PR101	15
	SEC PM	5
實例3	HPP	6
	PR101	14
	SEC PM	6
實例6	HPP	5
	PR101	16
	SEC PM	5

顯然，使用本發明染料所形成的印刷物在對臭氧之堅牢度方面表現出明顯的改良。

其他墨水

表A及B中所述墨水可利用實例1化合物製備。第一欄中所示染料係溶解於100份的如第二欄以後所示之墨水中。在第二欄往前所引用的數值係指相關的墨水成份之份數，並且所有份數皆為重量份。墨水之pH值可利用適宜的酸或鹼進行調整。此等墨水可藉由噴墨印刷施用於基材。

於表A及B中使用以下縮寫：

PG=丙二醇

DEG=二乙二醇

NMP=N-甲基吡咯啉酮

DMK=二甲基酮

IPA=異丙醇

2P=2-吡咯啉酮

MIBK=甲基異丁基酮

P12=丙-1,2-二醇

BDL=丁-2,3-二醇

TBT=第三丁醇

表 A

染料	水	PG	DEG	NMP	DMK	IPA	2P	MIBK
2.0	80	5		6	4		5	
3.0	90		5	5				
10.0	85	3		3	3		6	
2.1	91		8					1
3.1	86	5				4		5
1.1	81			9			10	
2.5	60	4	15	3	3	6	5	4
5	65		20			10	5	
2.4	75	5	10		5			5
4.1	80	3	5	2	10			
3.2	65		5	4	6	5	10	5
5.1	96						4	
10.8	90	5				5		
10.0	80	2	6	2	5	1	4	
1.8	80		5				15	
2.6	84			11			5	
3.3	80	4			10			6
12.0	90				7	3		
5.4	69	2	20	2	1		3	3
6.0	91			4			5	

表 B

染料含量	水	PG	DEG	NMP	TBT	BDL	PI2
3.0	80	20					
9.0	90		5				5
1.5	85	5	5		5		
2.5	90		6	4			
3.1	82	4	8				6
0.9	85		10			5	
8.0	90		5	5			
4.0	70		10	4		5	11
2.2	75	10	10	3		2	
10.0	91			9			
9.0	76		9	7	3	5	
5.0	78	5	11			6	
5.4	86			7	7		
2.1	70	5	10	5	5	5	
2.0	90		10				
2	88		12				
5	78			5		7	10
8	70	2	20	8			
10	80	10	10				
10	80		20				

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98142758

※申請日： 98.12.14

※IPC 分類：C07D 417/14 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

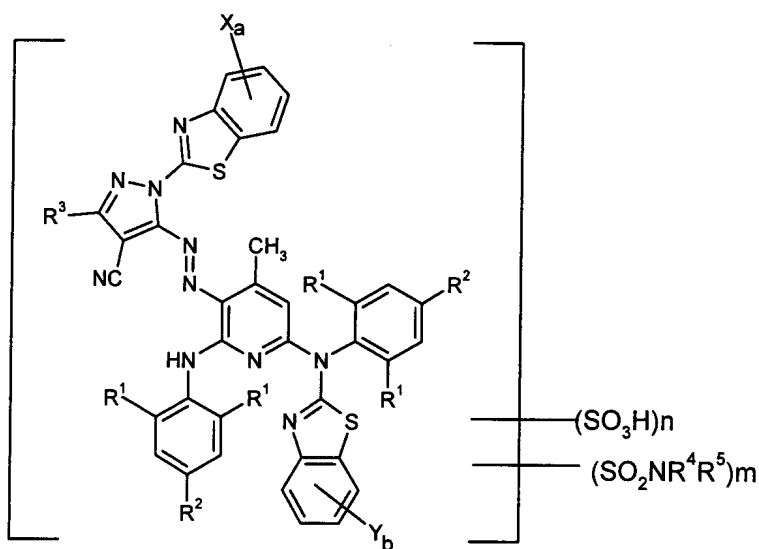
一、發明名稱：(中文/英文)

用於噴墨印刷之品紅染料及墨水

MAGENTA DYES AND INKS FOR USE IN INK-JET PRINTING

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種式(1)化合物及其鹽：



式(1)

其中：

R^1 及 R^2 獨立為H或視需要經取代之 C_{1-4} 烷基；

R^3 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；

R^4 及 R^5 獨立為H、視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基，其限制條件為 R^4 及 R^5 不

substituted heteroaryl;

R^4 and R^5 are independently H, optionally substituted alkyl optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl with the proviso that R^4 and R^5 do not carry a carboxylic acid substituent;

X and Y are independently an acetyl group, an acetate ester group, an amide group, a sulfoxide group, a sulfone group, a phosphonate group, a nitro group, a nitrile group, an isonitrile group, a quaternary amine, a carbonyl group (other than a carboxylic acid), a polyhaloalkyl group or a halogen atom;

$a + b = 0$ to 4;

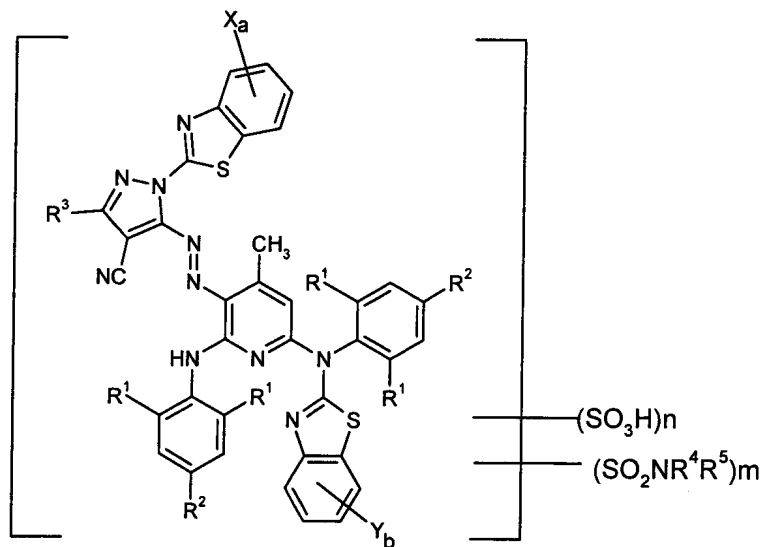
$n = 1$ to 6; and

m is greater than 0:

provided that the compounds of Formula (1) contain at least one substituent selected from the group consisting of $-SO_3H$ and $-PO_3H_2$. Also compositions, inks, printing processes, printed materials and ink-jet cartridges.

七、申請專利範圍：

1. 一種式(1)化合物及其鹽，



式(1)

其中：

R¹及R²獨立為H或視需要經取代之C₁₋₄烷基；R³為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；R⁴及R⁵獨立為H、視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基，其限制條件為R⁴及R⁵不帶有羧酸取代基；

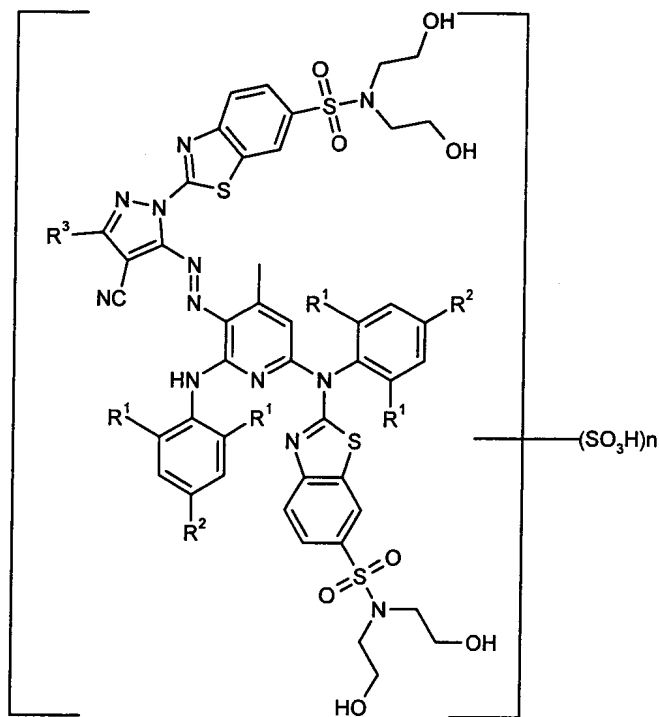
X及Y獨立為乙醯基、乙酸酯基、醯胺基、亞砷基、砷基、磷酸酯基、硝基、腈基、異腈基、四級銨基、羰基(羧酸除外)、多鹵烷基或鹵原子；

a+b=0至4；

n在1至7的範圍內；及

m大於0。

2. 如請求項1之式(1)化合物及其鹽，其中 R^1 及 R^2 獨立為H或未經取代之 C_{1-4} 烷基。
3. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中 R^1 為甲基或乙基。
4. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中 R^3 為視需要經取代之 C_{1-8} 烷基、視需要經取代之苯基或視需要經取代之萘基。
5. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中 R^4 及 R^5 獨立為H、帶有至少一個磺酸或膦酸取代基之烷基、帶有一或二個羥基取代基之 C_{1-4} -烷基或帶有至少一個磺酸或膦酸取代基之芳基。
6. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中 R^4 及 R^5 皆為羥乙基。
7. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中X及Y獨立為-Cl或 $-SO_2R^6$ ，其中 R^6 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜環基。
8. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中 $(a+b)=0$ 。
9. 如請求項1或2之式(1)化合物及其鹽，其中n係在4至7的範圍內。
10. 如請求項1之式(1)化合物，其為式(2)化合物及其鹽：



式(2)

其中：

R^1 及 R^2 獨立為H或視需要經取代之 C_{1-4} 烷基；

R^3 為視需要經取代之烷基、視需要經取代之芳基或視需要經取代之雜芳基；及

n 係在1至7的範圍內。

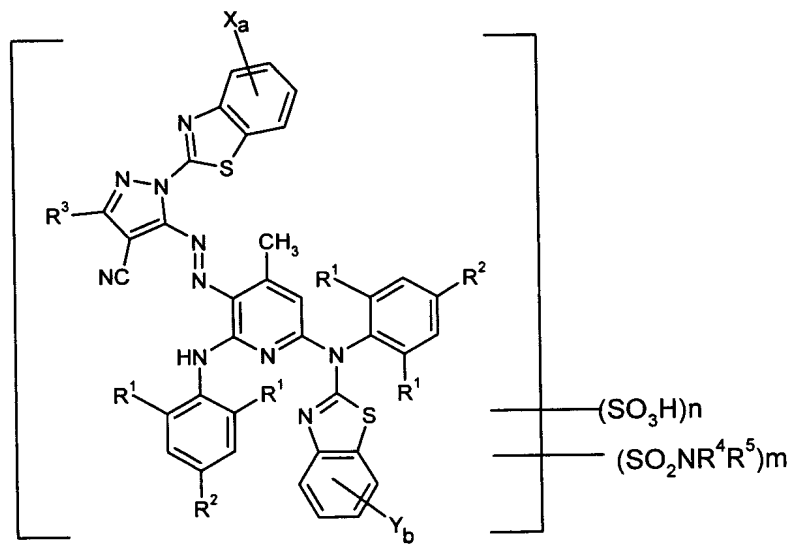
11. 一種組合物，其包含如請求項1至10中任一項之式(1)化合物及其鹽，以及液體介質。
12. 如請求項11之組合物，其為適用於噴墨印表機之墨水。
13. 一種用於在基材上形成一影像之方法，其包含藉由噴墨印表機將如請求項12之適用於噴墨印表機之墨水施用於該基材上。
14. 一種經如請求項1至10中任一項之化合物印刷之材料。
15. 一種噴墨印表機墨盒，其包括一室及如請求項12之適用於噴墨印表機之墨水，其中該墨水係在該室中。

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式(1)