

200521

|      |          |
|------|----------|
| 申請日期 | 81.6.8   |
| 案 號  | 81104450 |
| 類 別  |          |

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                                                                                                                               |
|--------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 三偶氮化合物，使用其染色纖維材料，紙或皮革之方法以及含其之油墨                                                                                                                               |
|        | 英 文           | TRISAZO COMPOUNDS, METHOD FOR DYEING FIBER MATERIALS, PAPER OR LEATHER USING THE SAME AND INKS CONTAINING THE SAME                                            |
| 二、發明人  | 姓 名           | 1. 荻野和哉<br>2. 赤堀金吾<br>3. 原田尚樹<br>4. 栢根豐<br>5. 川下英夫<br>6. 大田光宏                                                                                                 |
|        | 籍 貫<br>(國籍)   | 1.-6. 皆屬日本                                                                                                                                                    |
|        | 住、居所          | 1. 日本國大阪府箕面市櫻ヶ丘4-9-17<br>2. 日本國大阪府豐中市曾根東町2-10-3-339<br>3. 日本國大阪府茨木市桑田町2-1<br>4. 日本國奈良縣生駒市上町3100-133<br>5. 日本國大阪府箕面市牧落5丁目8番2-809號<br>6. 日本國大阪府淀川區東三國5-13-8-604 |
| 三、申請人  | 姓 名<br>(名稱)   | 日商・住友化學工業股份有限公司<br>住友化學工業株式會社                                                                                                                                 |
|        | 籍 貫<br>(國籍)   | 日本                                                                                                                                                            |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 大阪府大阪府中央區北浜四丁目5番33號                                                                                                                                           |
|        | 代表人<br>姓 名    | 森英雄                                                                                                                                                           |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

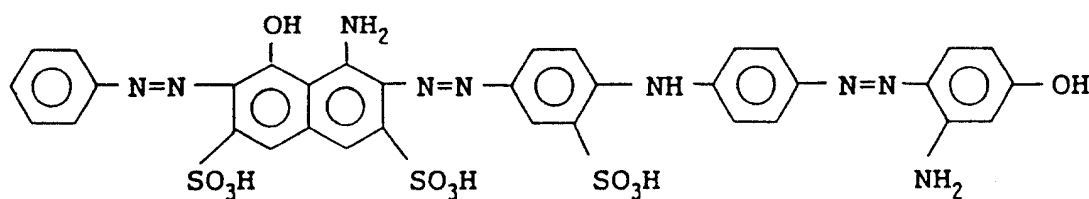
訂

線

## 五、發明說明 (1)

本發明係關於三偶氮化合物，以及用此三偶氮化合物與含該三偶氮化合物之油墨將纖維材料、紙張或皮革加以染色的方法，更特別的是，本發明係關於三偶氮化合物，以及用此三偶氮化合物將含有羥基或胺基的纖維材料、紙張或皮革加以染色的方法，以及含該三偶氮化合物之油墨。

下式所代表之化合物係以 C.I. 直接黑 168 之名被發表，在美國專利申請書 US 4767459 號中曾提到一種含有該化合物的油墨。



由聯苯胺或其衍生物所製備的多偶氮直接或酸性染料迄今已被用來做為對含有羥基或氨基的纖維材料加以染色之用。然而，用來當做這些染料之起始材料的聯苯胺，其生產製造是被禁止的，而如鄰聯甲苯胺和鄰聯二茴香胺之類的聯苯胺衍生物，則因其毒性而被列為在這些染料的生產製程中受限制處理的特殊化學物質，由是之故，乃倡議許多非聯苯胺型染料的化合物，然而，在染色能力上它們尚無一能滿足使用者的要求。

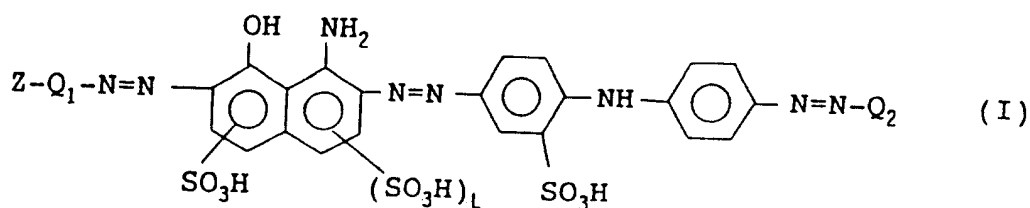
C.I. 直接黑 168 亦為所倡議之非聯苯胺染料的一種，可是，若用來染色纖維材料或紙張時，由於其粗劣的組

## 五、發明說明 (2)

成性質而使其無法賦予被染色者以深黑之顏色，尤有甚者，於做為油墨所需的各種性能中，在溶解性這一項上它也無法令人滿意，特別是當用做噴墨法中之油墨時，因為染料沉積而引起噴嘴阻塞，因此，就性能觀點而言它是無法令人滿意的。

本發明人為解決上述之問題曾進行廣泛之研究，結果發現了能夠滿足做為染料及油墨所需之條件，且不用聯苯胺及其衍生物當做起始材料便可製成的化合物，本發明即基於此一發現而得以完成。

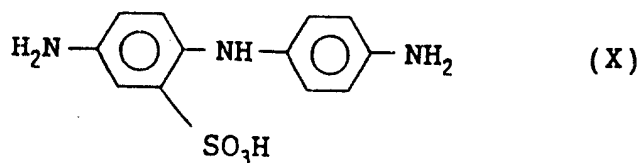
本發明提供一種如下列化學式 (I) 所示之三偶氮化合物 (以自由酸的型式表示之)：



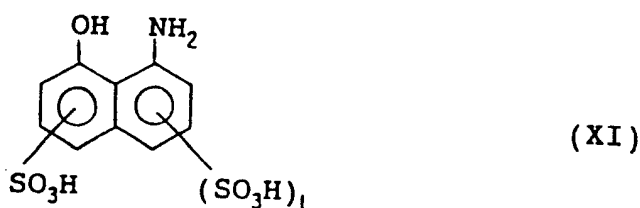
其中  $Q_1$  為一無取代基或有取代基之苯撐或萘撐基， $Q_2$  為一無取代基或有取代基 苯基或萘基， $Z$  為  $-SO_2CH_2CH_2OH$  或  $-SO_2CH_2CH_2SO_3H$  基， $L$  則為 0 或 1，一種對纖維材料、紙張或皮革的染色法便是使用該化合物以及含有該化合物的油墨。

本發明也提供一種製備如化學式 (I) 所表之三偶氮化合物的方法，其特徵在於令如下列化學式 (X) 所示之化合物 (以自由酸的型式表示之) 以一般方式予以雙偶氮化：

## 五、發明說明 (3)



接著，在酸性條件下於一水溶液介質中，與化學式 (XI) 所示之化合物 (以自由酸的型式表示之) 進行偶合：



其中之 L 同前，偶合反應的產物將在一中性或微鹼性水溶液介質中與藉由將化學式 (XII) 所示之化合物以一般的方式加以重氮化所製成的重氮化合物相互偶合：



其中之  $Q_1$  與 Z 同前，所得之二重氮 - 重氮化合物在一微鹼性水溶液介質中與由化學式 (XIII) 所示之化合物相互偶合：



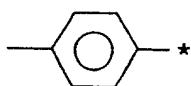
其中之  $Q_2$  同前。

當化學式 (I) 中之  $Q_1$  為一未取代或取代的苯撐基時，則它最好是如化學式 (II) 所示之的苯撐基：

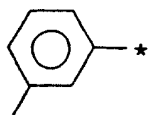


## 五、發明說明 (4)

其中之  $R_1$  及  $R_2$  各自可為氫、氯或溴原子或烷基、烷氧基、磺基或羧基；而 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵（以下皆同）。在這些苯撐基中以化學式 (III) 或化學式 (IV) 所示者為尤佳：



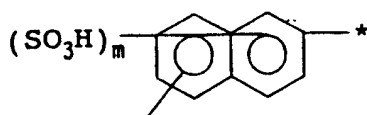
(III)



(IV)

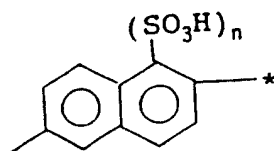
在化學式 (II) 中， $R_1$  及  $R_2$  所表之烷基的例子包括有甲基、乙基、丙基和丁基而烷氧基的例子包括有甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

當化學式 (I) 中之  $Q_1$  為一未取代或取代的苯撐基時，則它最好是如化學式 (V) 所示的苯撐基：



(V)

其中之  $m$  為 0, 1 或 2。在這些苯撐基中以化學式 (VI) 所示者為尤佳：



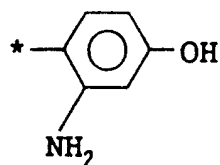
(VI)

## 五、發明說明 (5)

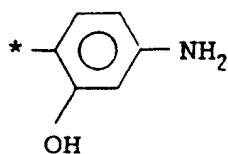
其中之  $n$  為 0 或 1。

當化學式 (I) 中之  $Q_2$  為一未取代或取代的苯撐基時，則它最好是 (1) 以羟基一次、二次或三次取代，並另以取代或未取代胺基、磺基、烷基、烷氧基或羧基加以取代或不取代的苯撐基或 (2) 以取代或未取代胺基做一次或二次取代，並另以羟基、磺基、烷基、烷氧基或羧基加以取代或不取代的苯撐基。以甲基、乙基、羟乙基、氧乙基、乙醯基或胺基甲醯基加以取代的胺基可為上述取代胺基之例，而甲基、乙基，甲氧基、乙氧基之類可為前述烷基和烷氧基之例。

$Q_2$  所示之苯基最好是化學式 (VII) 及 (VIII) 所示者：



(VII)



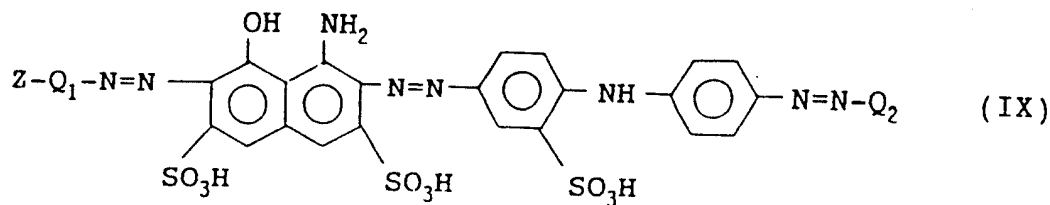
(VIII)

當化學式 (I) 中之  $Q_2$  為一未取代或取代的萘基時，則它最好是 (1) 以羟基一次或二次取代，並另以取代或未取代胺基或磺基加以取代或不取代的萘基或 (2) 以取代或未取代胺基做一次或二次取代，並另以羟基或磺基加以

## 五、發明說明 (6)

取代或不取代的苯基。以甲基、乙醯基、苯基、磺苯基、二磺苯基或苯醯基加以取代的胺基可為上述狀況(1)中之取代胺基的實例，而以甲基、乙基、羥乙基、氰乙基、乙醯基或胺基甲醯基加以取代的胺基則可為上述狀況(2)中之取代胺基的實例。

在由化學式(I)所示之三偶氮化合物中，具有1-胺基-8-萘酚環者以化學式(IX)表示之：

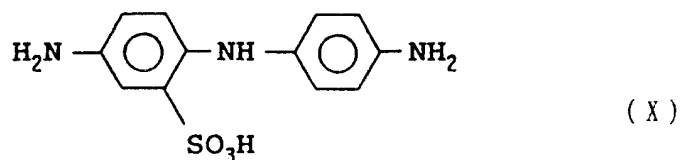


其中之  $Q_1$ 、 $Q_2$  及  $Z$  同前。

本發明之三偶氮化合物為自由酸或鹽類的型式，最好是鹼金屬鹽類、銨鹽類或有機胺鹽類的型式，該鹼金屬可為鋰、鈉或鉀；而該有機胺類可為一乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

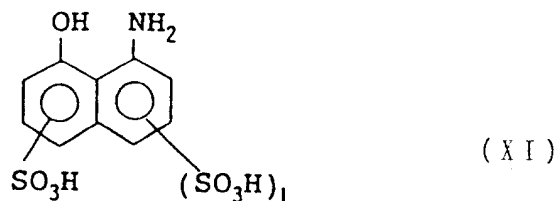
化學式(I)所示之三偶氮化合物可用下述方法加以製造。

亦即，將一由化學式(X)所示之化合物(以自由酸的型式表示之)：



## 五、發明說明 (7)

以一般的方式加以雙偶氮化，然後將被雙偶氮化的化合物與由化學式 (XI) 所示之化合物 (以自由酸的型式表示之)，在酸性環境下於水溶液介質中相互偶合以形成重氮化合物：



其中之 L 同前。而後將重氮化合物在一中性或微鹼性水溶液介質中與藉由將化學式 (XII) 所表之化合物以一般的方式加以重氮化所製成的重氮化合物相互偶合：



其中之  $Q_1$  與 Z 同前。然後將從偶合反應所得之化合物在一微鹼性水溶液介質中與由化學式 (XIII) 所示之化合物更進一步地相互偶合以形成如化學式 (I) 所表之三偶氮化合物：

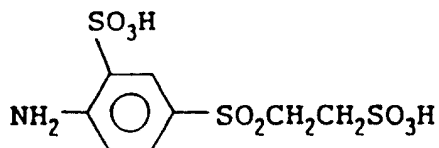
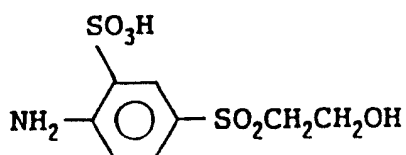
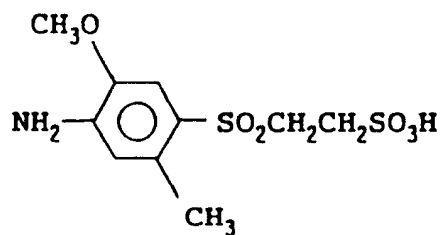
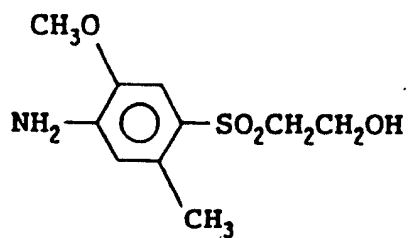
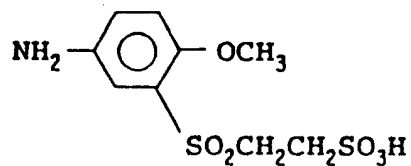
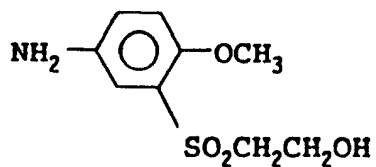
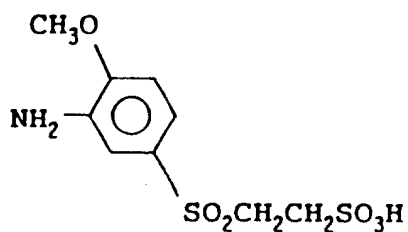
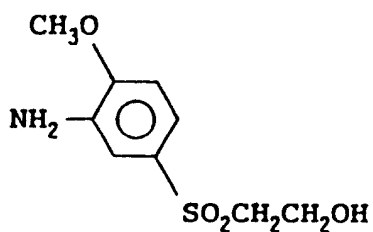
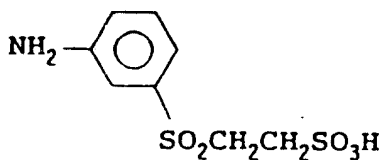
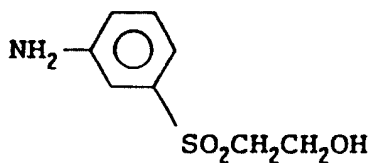
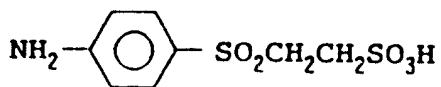
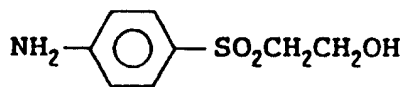


其中之  $Q_2$  同前。

化學式 (XI) 所示之化合物的例子包括有 1-胺基-8-萘酚-5-磺酸與 1-胺基-8-萘酚-3,6-或-4,6-二磺酸，其中以 1-胺基-8-萘酚-3,6-二磺酸為較佳。

下列化合物可為由化學式 (XII) 所表之化合物的實例：

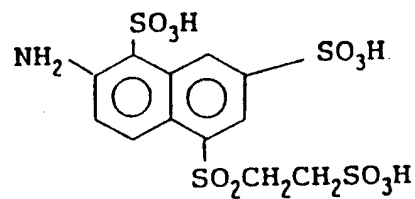
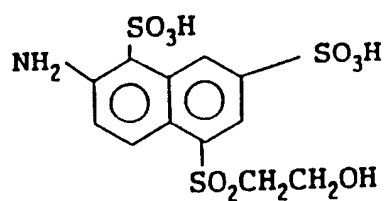
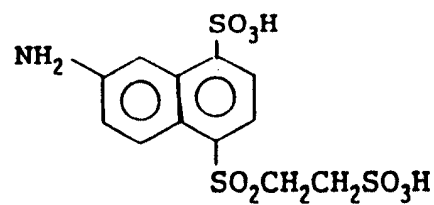
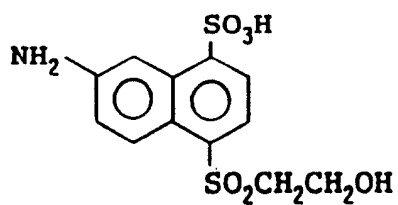
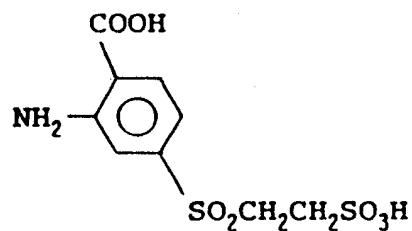
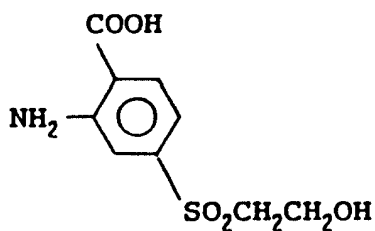
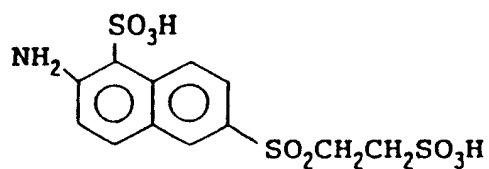
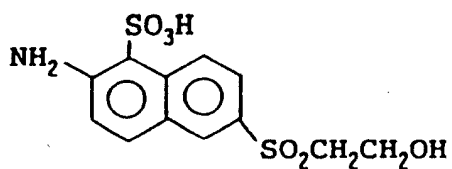
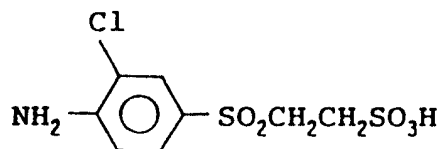
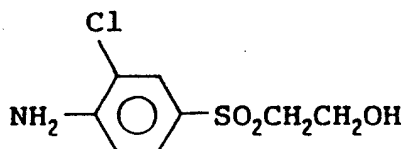
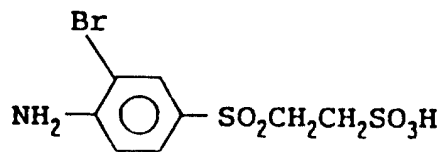
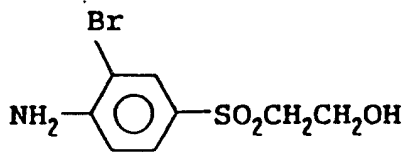
## 五、發明說明 (8)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

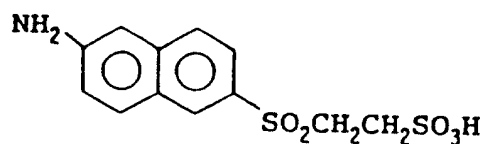
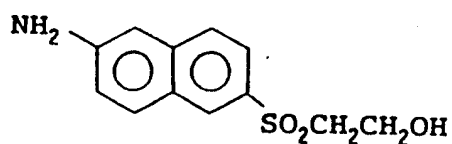
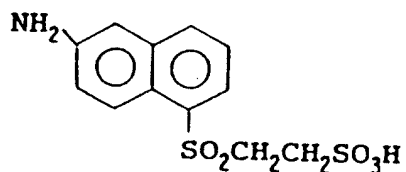
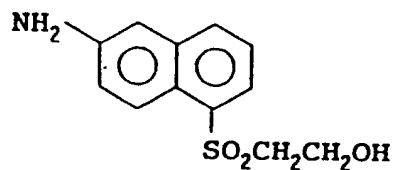
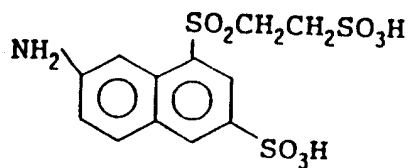
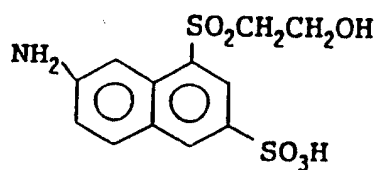
## 五、發明說明 (9)



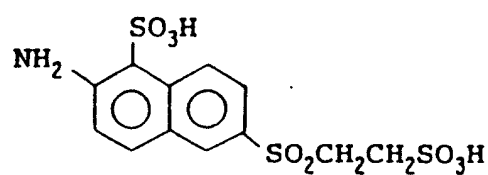
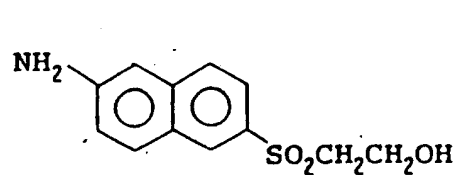
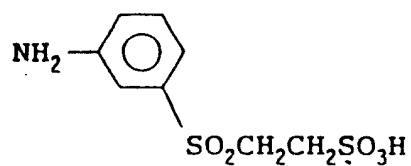
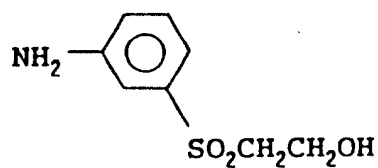
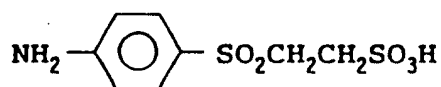
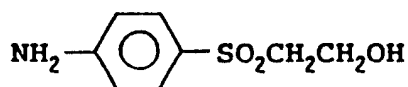
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

## 五、發明說明 (10)



其中以下列化合物為尤佳：



## 五、發明說明 (11)

苯胺衍生物、酚類衍生物、胺基酚類衍生物、萘酚衍生物、萘胺磺酸衍生物、萘酚磺酸衍生物之類可為由化學式 (XIII) 所示之化合物的實例。

其中較好的為 1-羥基苯、1-羥基-2-, 3-或 4-甲基苯、1, 3-二羥基苯、1-羥基-3-甲氧基苯、1-羥基-3-胺基苯、3-二 ( $\beta$ -羥乙基) 胺基-1-羥基苯、1-二 ( $\beta$ -羥乙基) 胺基苯、1, 3-二胺基-4-甲基苯、1-羥基-2-苯甲酸、1, 3-二胺基苯-6-磺酸、1-乙醯胺基-4-甲氧基-3-二 ( $\beta$ -羥乙基) 胺基苯、3-二乙胺基-1-羥基苯、1-羥基萘、1-羥基萘-4-, 5-或 3-磺酸、1-羥基萘-3, 8-或 3, 6-二磺酸、1-羥基萘-3, 6, 8-三磺酸、2-羥基萘、2-羥基萘-8-, 7-或 6-磺酸、2-羥基萘-6, 8-或 3, 6-二磺酸、2-胺基-、甲胺基-、乙胺基-、乙醯胺基-、丙醯胺基-、苯醯胺基-、胺基甲醯胺基-、胺磺醯胺基-或苯胺基-8-羥基萘-6-磺酸、3-胺基-、甲胺基-、乙胺基-、乙醯胺基-、丙醯胺基-、苯醯胺基-、胺基甲醯胺基-、胺磺醯胺基-或苯胺基-8-羥基萘-6-磺酸、1-胺基-或乙醯胺基-8-羥基萘-3, 6-二磺酸、1-胺基-或乙醯胺基-8-羥基萘-4, 6-二磺酸、1-胺基-8-羥基萘-2, 4-二磺酸、1, 8-二羥基萘-3, 6-二磺酸之類。

在這些化合物中又以 1-羥基-3-胺基苯為尤佳。

本發明之三偶氮化合物可單獨或以混合物的型式來使用，且對於如人造絲、棉及其相類者、紙張、皮革、生

## 五、發明說明 (12)

絲、合成聚醯胺之類的纖維素纖維的染色與印刷特別有用，可用如抽氣染色法之類的各種染色法來進行染色，由於本發明之三偶氮化合物顯示了良好的溶解力與高度的固定性，故能賦予被染色產品以深黑色。特別是當用來對紙張染色時，它顯示了良好的組成性質並賦予被染色產品以良好的不褪色性，因此，本發明之三偶氮化合物在上述的染色與印刷過程中展現了優良的性能，且為一極有用的黑色染料。

尤有甚者，本發明之三偶氮化合物可以穩定的液態組成物型式來使用，液態組成物的型式特別適用於對人造絲及紙張的染色。

更進一步而言，本發明之三偶氮化合物可單獨或以混合物的型式被用來當做應用於噴墨法（利用壓電震動器與熱能）中的油墨，尤有甚者，如果有需要的話，它也可與傳統用於噴墨法中的預染料（如 C.I. 直接黑 154 之類）一起使用。就油墨而言，它可以被應用到水溶液油墨中，水溶液油墨為一含有可溶於水之有機溶劑及水的組成物，該可溶於水之有機溶劑的例子包括有如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、另丁醇、特丁醇與異丁醇之類的  $C_1 - C_4$  鏈烷醇類；如二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺和 N-甲基吡咯烷酮之類的醯胺類；如丙酮與二丙酮醇之類的酮類或酮醇類；如四氫呋喃與二噁烷之類的醚類；如聚乙二醇和聚丙二醇之類的聚烷撐二醇類；如乙

## 五、發明說明 (13)

二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、硫二甘醇、己二醇與二乙二醇之類的烷撐二醇類及具有  $C_2 - C_6$  鏈烯基的硫甘醇類；如甘油與 1,2,6-己三醇之類的其它多醇類；如 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧乙氧基)-乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧乙氧基)-乙氧基]乙醇之類的多元醇之低級烷基醚類；如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺之類的醇胺類等等，這些可溶於水的有機溶劑可單獨或以其兩種以上之混合物的型式來使用（除非其相互有不利之影響）。

化學式 (I) 所示之三偶氮化合物通常於每一百重量份之油墨中使用 0.5 到 20 重量份，而最好則是 1 到 15 重量份。

可於水溶液油墨中添加如脫氫醋酸鈉、亞硝酸二環己酯之類的防腐或防霉劑，以及其它各種的添加劑，如紫外光吸收劑、紅外光吸收劑、黏度調節劑、表面張力調節劑、酸鹼度調節劑、電阻係數調節劑、滲透劑等等。

將由化學式 (I) 所示之三偶氮化合物、一可溶於水的有機溶劑及各種添加劑共同溶解於冷水或熱水中，並直接或於產物溶液冷卻之後，以一孔隙極小的薄膜過濾器將其加以過濾後可輕易地製得水溶液油墨。

本發明之三偶氮化合物具有優良的溶解性，據此，其遂有良好的貯存穩定性且無因沉澱所產生的噴嘴阻塞問

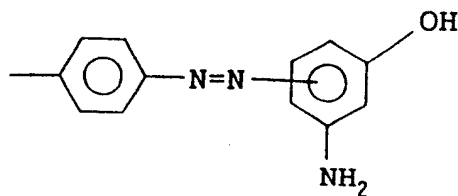
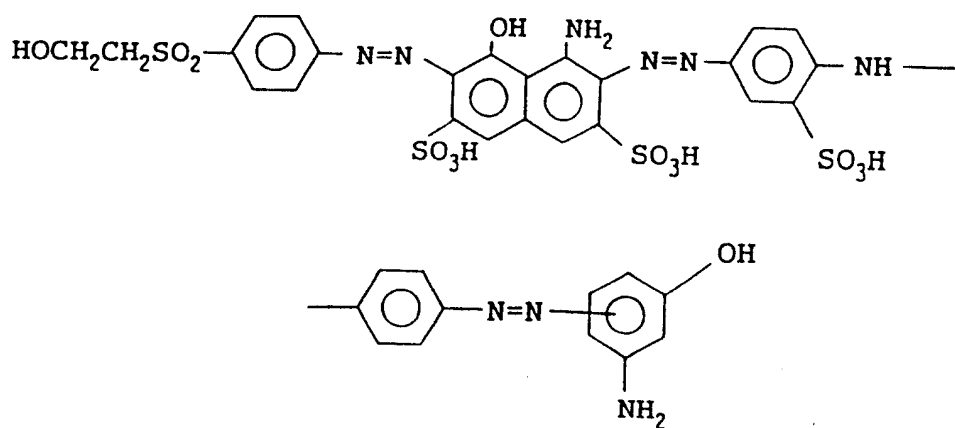
## 五、發明說明 (14)

題，更有甚者，使用本發明之三偶氮化合物的油墨賦予一在澄清度、防水性、光阻抗等方面俱佳的深黑色影像。

接下來，將以下列實例來對本發明做更詳細的說明，在這些實例中之份係為重量份。

## 實例 1

以傳統的方法將 4,4'-二胺基二苯胺-2-磺酸 (27.9 份) 雙偶氮化，將所得之雙偶氮化合物與 31.9 份的 1-胺基-8-萘酚-3,6-二磺酸在酸性環境下於 0° - 5°C 的溫度下相互偶合，然後，將一以傳統方式重氮化 20.1 份之 4-羥乙基磺醯基-1-氨基苯所得的重氮化合物注入其中，並於微鹼性環境下在 0° - 10°C 的溫度下進行偶合，更進一步地，添加 10.9 份的並於一鹼性環境下完成偶合反應。而後以傳統的方式將產物加以鹽析及離析以獲取由下列化學式所示之三偶氮化合物 (以自由酸的型式表之)，在水溶液介質中測得此三偶氮化合物的  $\lambda_{\max}$  為 625 nm。



## 五、發明說明 (15)

## 實例 2

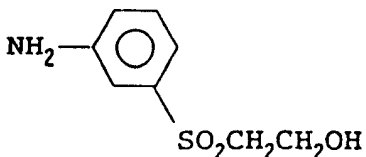
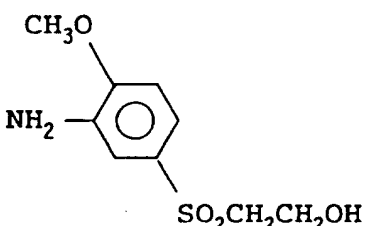
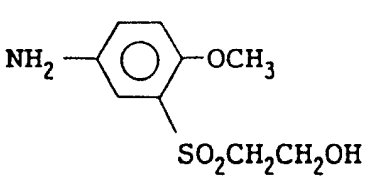
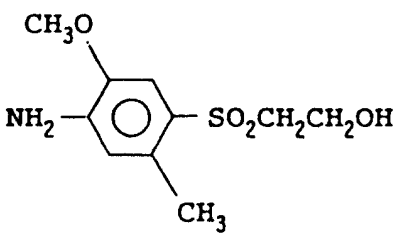
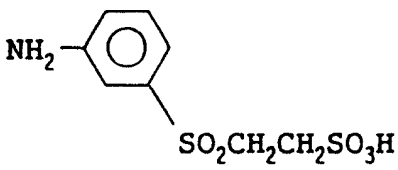
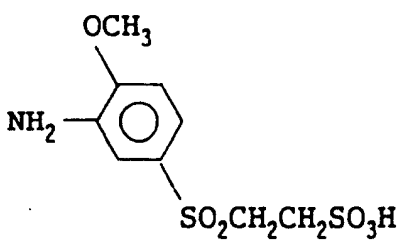
除以化學式 (XII) 所示之化合物 (如下表第二欄所示) 替代原例 1 中所使用的 4-羥乙基磺醯基-1-胺基苯外, 餘皆重覆例 1 所述之步驟, 如此可得相對應之三偶氮化合物, 在該表中,  $\lambda_{\max}$  表示在水溶液介質中所測量的值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (16)

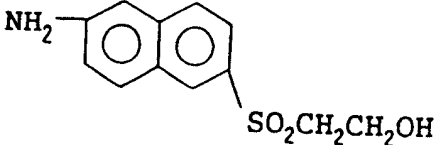
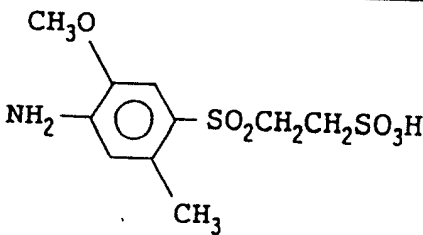
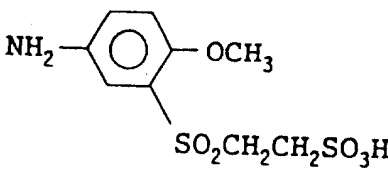
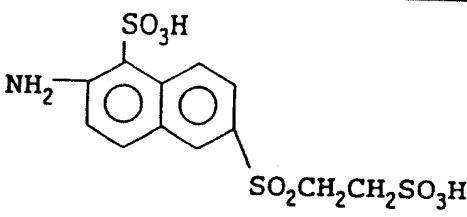
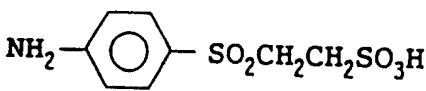
表 1

| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                   | $\lambda_{\max}$<br>(nm) |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1   |    | 620                      |
| 2   |    | 630                      |
| 3   |   | 630                      |
| 4   |  | 635                      |
| 5   |  | 625                      |
| 6   |  | 630                      |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

## 五、發明說明 (17)

| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                   | $\lambda_{\max}$<br>(nm) |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 7   |    | 635                      |
| 8   |    | 630                      |
| 9   |   | 630                      |
| 10  |  | 630                      |
| 11  |  | 630                      |

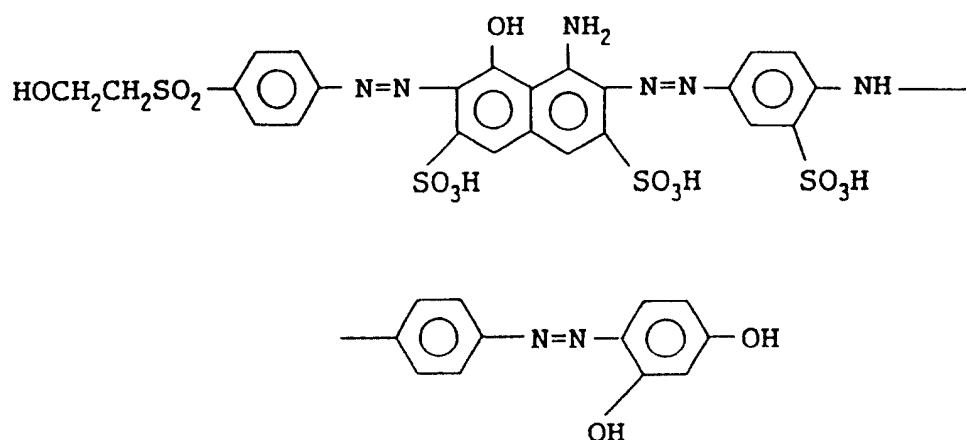
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

## 五、發明說明 (18)

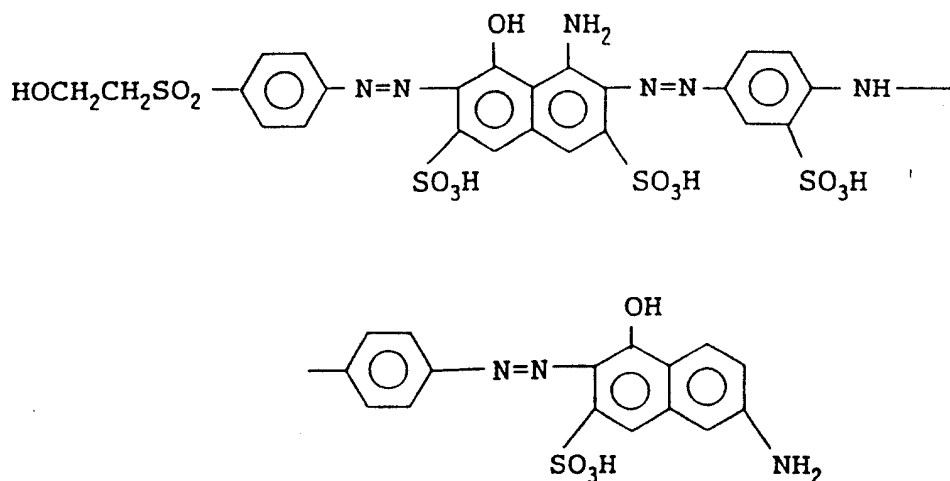
## 例 3

除以 1,3-二羟基苯替代原例 1 中所使用的 1-羟基-3-氨基苯外，餘皆重覆例 1 所述之步驟，如此可得由下列化學式所示之三偶氮化合物（以自由酸的型式表示之），在水溶液介質中測得此三偶氮化合物的  $\lambda_{\max}$  為 625 nm。



## 例 4

除以 3-氨基-8-羟基萘-6-磺酸替代原例 1 中所使用的 1-羟基-3-氨基苯外，餘皆重覆例 1 所述之步驟，如此，可得由下列化學式所示之三偶氮化合物（以自由酸的型式表示之），在水溶液介質中測得此三偶氮化合物的  $\lambda_{\max}$  為 630 nm。



## 五、發明說明 (19)

## 例 5

將例 1 中所得之三偶氮化合物 (0.8 份) 添加於 500 份之每升紙漿分散液中有 20 克 LBKP 的溶液中 (被攪打至起泡到 CF400 毫升的攪打度)，於攪拌該混合物 10 分鐘後，加入 0.3 份的 Sizepine E (由 Arakawa 化學工業公司所製造之填料劑) 並將結果混合物攪拌 10 分鐘，而後加入 0.3 份的結晶硫酸鋁，並持續攪拌 20 分鐘以進行染色，然後，紙漿被製成紙張且被乾燥，由此所製得之紙張具有深黑色澤與良好的不褪色性。

## 例 6

除了下表中第二欄的化合物 [化學式 (XII) 所示之化合物] 以及下表中第三欄的化合物 [化學式 (XIII) 所示之化合物] 分別替代原例 1 中所使用的 4-羥乙基磺醯基-1-氨基苯與 1-羥基-3-胺基苯之外，餘皆重覆例 1 所述之步驟，由此可得相對應之三偶氮化合物。用此處所得之三偶氮化合物，以同於例 5 中之方法進行染色以獲取其色澤如下表第四欄所示之被染色產品。

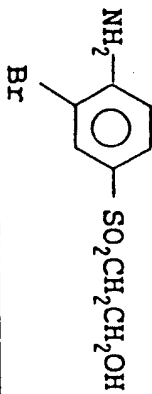
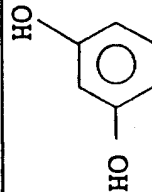
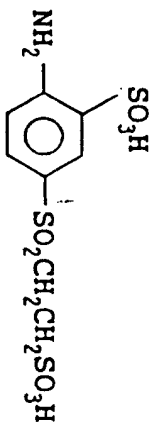
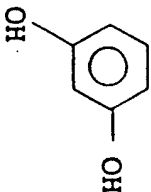
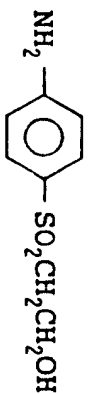
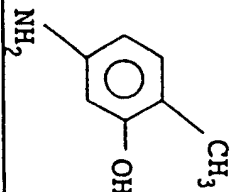
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

· · · · · · 裝 · · · · · · 訂 · · · · · · 線 · · · · · ·

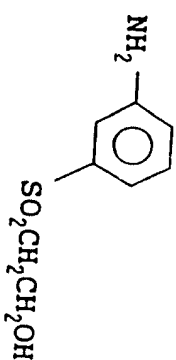
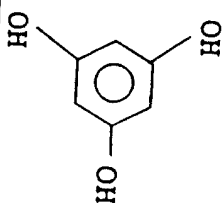
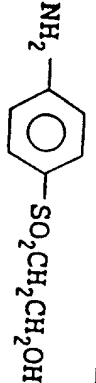
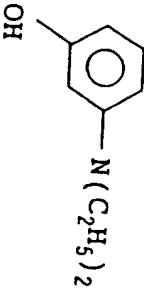
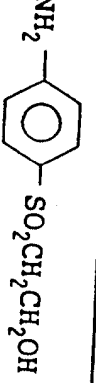
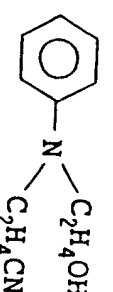
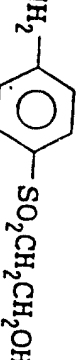
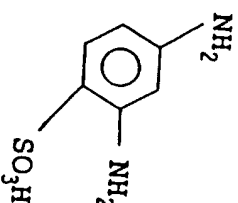
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

表 2

| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                  | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                    | 色澤  |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 12  |  |  | 綠黑色 |
| 13  |   |   | "   |
| 14  |   |   | "   |
| 15  | "                                                                                  |   | 黑色  |

## 五、發明說明 (20)

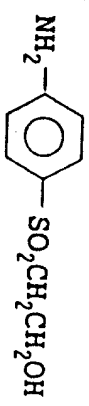
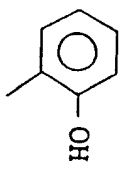
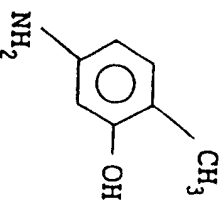
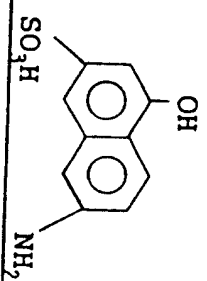
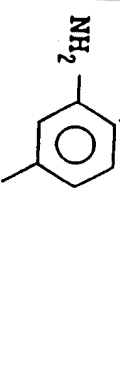
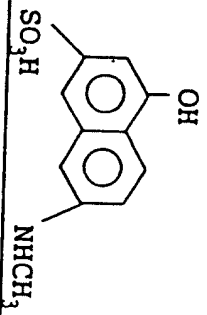
| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                  | 化學式 (XIII) 所代表之化合物                                                                   | 色澤          |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 16  |  |  | 藍黑色         |
| 17  |   |   | 略帶紫色<br>黑色的 |
| 18  |   |   | 藍黑色         |
| 19  |   |   | 綠黑色         |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

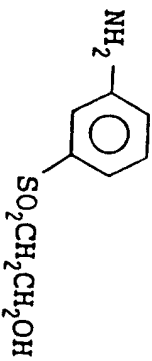
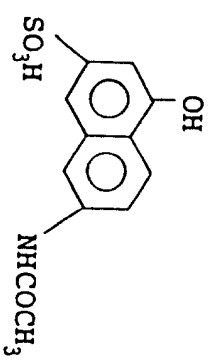
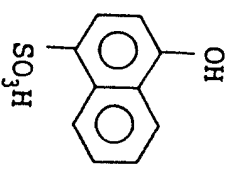
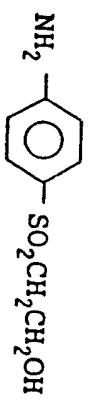
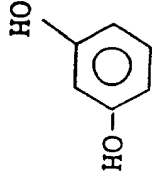
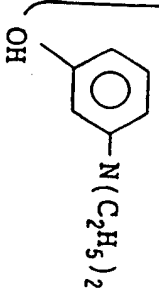
.....裝.....訂.....線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (22)

| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                                                        | 化學式 (XIII) 所代表之化合物                                                                                                                               | 色澤              |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 20  |  <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)CCO)cc1</chem> |  <chem>Nc1cccc(O)c1C(=O)O</chem>                            | 綠黑色             |
| 21  |  <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)CCO)cc1</chem>  |  <chem>Nc1cccc(O)c1C</chem>                                   | 黑色              |
| 22  | "                                                                                                                        |  <chem>Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1-c2cc(O)ccc2S(=O)(=O)O</chem>  | 略帶紫色<br>的<br>黑色 |
| 23  |  <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)CCO)cc1</chem>   |  <chem>CNc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1-c2cc(O)ccc2S(=O)(=O)O</chem> | "               |

## 五、發明說明 (23)

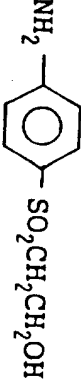
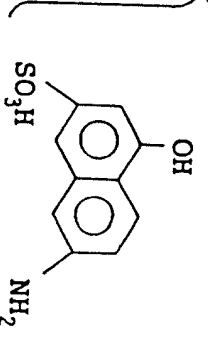
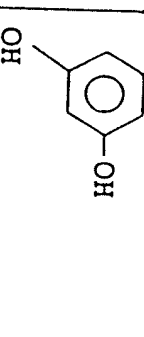
| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                   | 化學式 (XIII) 所代表之化合物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 色澤              |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 24  |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 略帶紫色<br>的<br>黑色 |
| 25  | "                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 藍黑色             |
| 26  |    | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> <br/>50         </div> <div style="margin: 0 10px;">vs.</div> <div style="text-align: center;"> <br/>50         </div> </div> | 黑色              |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (24)

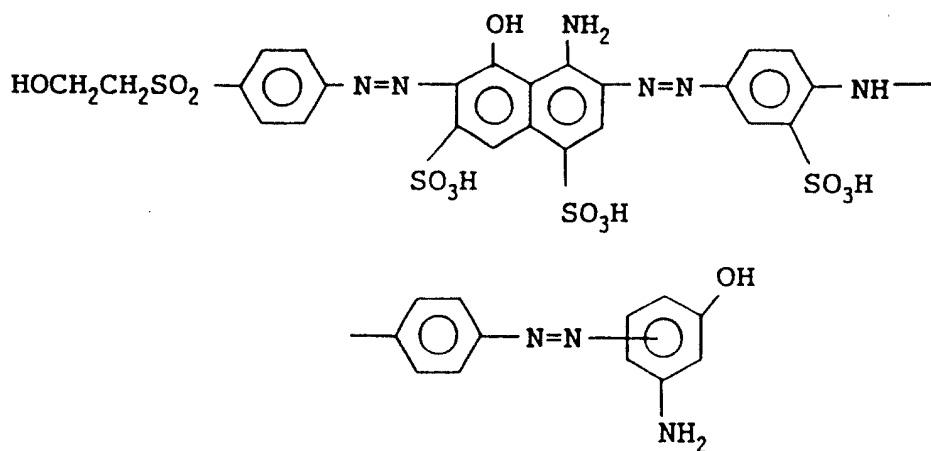
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

| No. | 化學式 (XII) 所代表之化合物                                                                 | 化學式 (XIII) 所代表之化合物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 色澤 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 27  |  | <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>45</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>vs.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>55</p> </div> </div> | 黑色 |

## 五、發明說明 (25)

## 例 7

除以 1-胺基-8-萘酚-4,6-二磺酸替代原例 1 中所使用的 1-胺基-8-萘酚-3,6-二磺酸之外，餘皆重覆例 1 所述之步驟，如此，可得由下列化學式所示之三偶氮化合物（以自由酸的型式表之），在水溶液介質中測得此三偶氮化合物的  $\lambda_{\text{MAX}}$  為 620 nm。



## 例 8

由溶解 0.25 份例 1 中所得之三偶氮化合物於 200 份的水中以製備一染色水浴，在該染色水浴中浸有黏膠人造棉紗，將該水浴維持在 90°C 的溫度下 10 分鐘後，加入 0.25 份的無水硫酸鈉，染色於該溫度下進行 40 分鐘，然後以水洗棉紗並乾燥之，由此所製得之被染色產品具有深黑色澤與良好的不褪色性。

## 例 9

將一組成如下之組成物邊攪拌邊加熱至 50°C 以形成一

## 五、發明說明 (26)

溶液，而後並經由一具有0.45微米之孔徑的Teflon過濾器將其過濾以製得一油墨。

|                |        |
|----------------|--------|
| 例 1 中所得之三偶氮化合物 | 5 份    |
| 去離子水           | 75 份   |
| 二甘醇            | 25 份   |
| 脫氫醋酸鈉          | 0.05 份 |

將由此所製得之油墨密封於一玻璃容器中，並於20℃及50℃的溫度下儲存一段長時間，於儲藏過後，油墨顯示並無任何之結晶物質沉澱，這也就證明了它具有高度的貯存穩定性。使用由此所得之油墨，於一具有商業價值的高品質紙張上，以裝置有On-Demand型記錄頭（其油墨之釋放係以壓電震動器之動作來加以操控）的記錄儀器來進行噴墨記錄，即使在持續記錄了一段長時間之後噴嘴亦無阻塞發生，由此形成之影像在防水性、光阻抗、色澤深度與澄清度等各方面的性質均優良。

## 例 10

以同於例 9 之步驟將下列組成物製成一油墨。

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| 例 2 中所得之三偶氮化合物 (No. 11) | 5 份    |
| 去離子水                    | 70 份   |
| 三甘醇                     | 5 份    |
| 聚乙二醇 (分子量 200)          | 20 份   |
| 脫氫醋酸鈉                   | 0.05 份 |

使用由此所製得之油墨，以同於例 9 之步驟進行噴墨

## 五、發明說明 (27)

記錄，其結果與例 9 相似。

## 例 11

以同於例 9 之步驟將下列組成物製成一油墨。

|                       |     |   |
|-----------------------|-----|---|
| 例 2 中所得之三偶氮化合物 (No.1) | 3   | 份 |
| 去離子水                  | 84  | 份 |
| 二甘醇                   | 10  | 份 |
| 甘油                    | 3   | 份 |
| 脫氫醋酸鈉                 | 0.1 | 份 |

使用由此所製得之油墨，以同於例 9 之步驟持續地進行噴墨記錄，結果，噴嘴無阻塞發生且獲致一性質良好的影像。

## 例 12

將一組成如下之組成物邊攪拌邊加熱至 50°C 以形成一溶液，而後並經由一具有 0.45 微米之孔徑的 Teflon 過濾器將其過濾以製得一油墨。

|                       |      |   |
|-----------------------|------|---|
| 例 2 中所得之三偶氮化合物 (No.2) | 5    | 份 |
| 去離子水                  | 75   | 份 |
| 二甘醇                   | 25   | 份 |
| 脫氫醋酸鈉                 | 0.05 | 份 |

將由此所製得之油墨密封於一玻璃容器中，並於 20°C 及 50°C 的溫度下儲存一段長時間，於儲藏過後，油墨顯示並無任何之結晶物質沉澱，這也就證明了它具有高度的貯存穩定性。

## 五、發明說明 (28)

使用該油墨，於一具有商業價值的高品質紙張上，以所謂的氣泡噴射型記錄儀器（其油墨之釋放係以熱能之動作來加以操控）來進行噴墨記錄，即使在持續記錄了一段長時間之後噴嘴亦無阻塞發生，由此形成之影像在防水性、光阻抗、色澤深度與澄清度等各方面的性質均極優良。

## 例 13

以同於例 12 之步驟將下列組成物製成一油墨。使用該油墨，以同於例 12 之方式進行噴墨記錄，其結果與例 12 相似。

|                        |      |   |
|------------------------|------|---|
| 例 2 中所得之三偶氮化合物 (No. 4) | 5    | 份 |
| 去離子水                   | 70   | 份 |
| 三甘醇                    | 5    | 份 |
| 聚乙二醇 (分子量 200)         | 20   | 份 |
| 脫氫醋酸鈉                  | 0.05 | 份 |

## 例 14

以同於例 12 之步驟將下列組成物製成一油墨。

|                        |     |   |
|------------------------|-----|---|
| 例 2 中所得之三偶氮化合物 (No. 9) | 3   | 份 |
| 去離子水                   | 84  | 份 |
| 二甘醇                    | 10  | 份 |
| 甘油                     | 3   | 份 |
| 脫氫醋酸鈉                  | 0.1 | 份 |

使用由此所製得之油墨，以同於例 12 之方式持續地進

## 五、發明說明 (29)

行噴墨記錄，結果，噴嘴無阻塞發生，且獲致一性質良好的影像。

## 比較例

仿實施例 5，惟使用 0.6 份下表第 1 欄中之三偶氮化合物來代替 0.8 份由實施例 1 所製得之三偶氮化合物，並與實施例 5 相同方法加以染色，則得着色紙。將所得着色紙之色值 (SQ) 以分光光度計予以測定，並進行色濃度之比較。又表中之值為所得色值 (SQ) 之比。

## 三偶氮化合物 色值 (SQ) 之比

|               |      |
|---------------|------|
| C. I. 直接黑 168 | 1    |
| 實施例 2. 編號 8   | 1.24 |
| 實施例 2. 編號 11  | 1.33 |
| 實施例 7.        | 1.24 |

本發明三偶氮化合物較 C. I. 直接黑 168 為顯示深黑色染色產品。

本發明之三偶氮化合物具有優良之溶解性，且於用以染色或印刷時可賦予被染色產品或影像以深度之色澤，故其就做為染料與油墨而言是非常有用的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

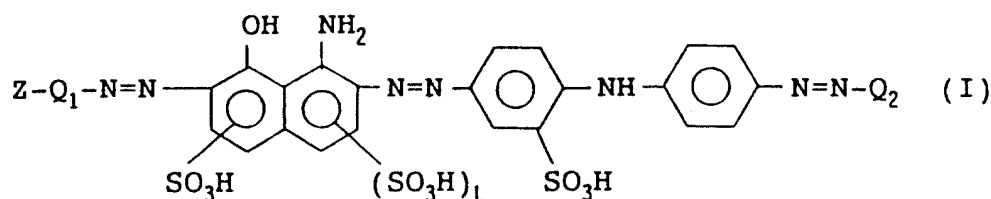
裝  
訂  
線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

三偶氮化合物，使用其染色纖維材)

料，紙或皮革之方法以及含其之油墨

本發明提供一種如化學式(I)所示之三偶氮化合物(以自由酸的型式表之)：



其中  $Q_1$  為一無取代基或有取代基之苯撐或萘撐基，  
 $Q_2$  為一無取代基或有取代基之苯基或萘基， $Z$  為  
 $-SO_2CH_2CH_2OH$  或  $-SO_2CH_2CH_2SO_3H$  基， $L$  則為 0 或  
 1。本發明所提供之三偶氮化合物具有優良之溶解性，且  
 在用於染色或印花時可使被染色之產品或影像具有深度  
 之色澤，故其就做為染料與油墨而言是非常有用的。本  
 發明亦提供一種使用此三偶氮化合物將纖維材料、紙張  
 或皮革加以染色的方法，以及含該三偶氮化合物之油墨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

附註：本案已向

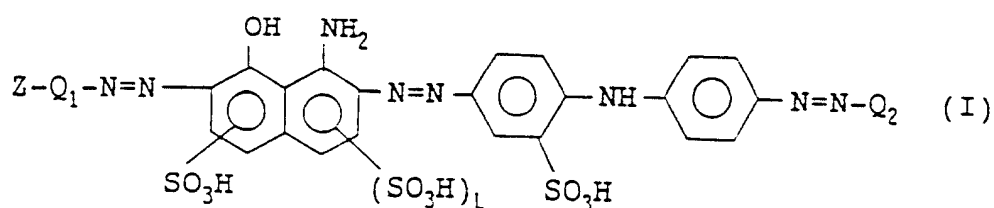
日 國 (地區) 申請專利，申請日期：

案號：

1991年6月10日特願平 3-138010

四、英文發明摘要(發明之名稱: TRISAZO COMPOUNDS, METHOD FOR DYEING FIBER MATERIALS, PAPER OR LEATHER USING THE SAME AND INKS CONTAINING THE SAME)

Herein is provided a trisazo compound represented by formula (I) in the free acid form:



wherein  $Q_1$  is an unsubstituted or substituted phenylene or naphthylene group,  $Q_2$  is an unsubstituted or substituted phenyl or naphthyl group, Z is  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  or  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  group, and L is 0 or 1. The trisazo compound provided herein is excellent in solubility and gives deep colored dyed product or image when used in dyeing or printing, so that it is useful as a dye and an ink. Herein are also provided a method for dyeing fiber materials, paper or leather by using said trisazo compound, and an ink containing said trisazo compound.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

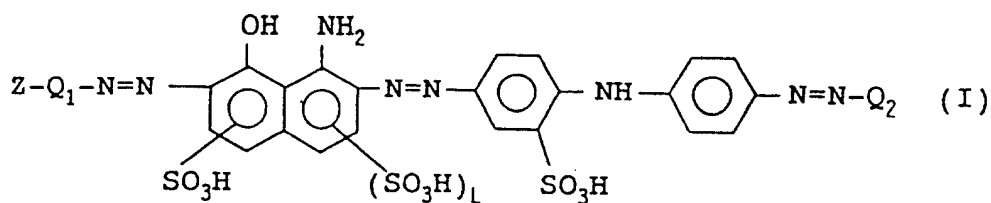
線

## 六、申請專利範圍

第 81104450 號「三偶氮化合物，使用其染色纖維材料，紙或皮革之方法以及含其之油墨」專利案

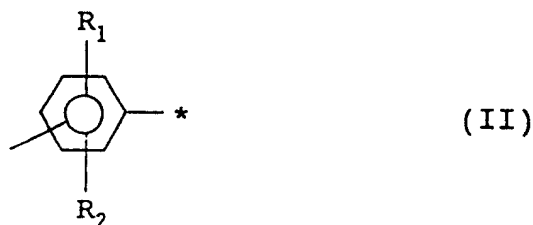
(81年 11月修正)

1. 一種如下列化學式 (I) 所示之三偶氮化合物 (以自由酸的型式表示之)：



其中  $Q_1$  為一無取代基或有取代基之苯撐或萘撐基， $Q_2$  為一無取代基或有取代基之苯基或萘基， $Z$  為  $-SO_2CH_2CH_2OH$  或  $-SO_2CH_2CH_2SO_3H$  基， $L$  則為 0 或 1。

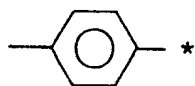
2. 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_1$  為如下列化學式 (II) 所示的苯撐基：



其中  $R_1$  及  $R_2$  各自獨立為氫、氯或溴原子或烷基、烷氧基、磺基或羧基；而 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵。

3. 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_1$  為由化學式 (III) 所示的苯撐基：

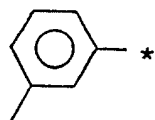
## 六、申請專利範圍



(III)

其中 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵。

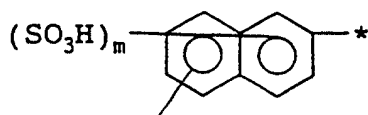
4. 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_1$  為由化學式 (IV) 所示的苯撐基：



(IV)

其中 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵。

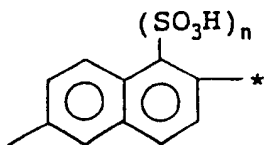
5. 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_1$  為由化學式 (V) 所示的萘撐基 (以自由酸的型式表示之)：



(V)

其中  $m$  為 0, 1 或 2，而 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵。

6. 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_1$  為由化學式 (VI) 所示的萘撐基 (以自由酸的型式表示之)：

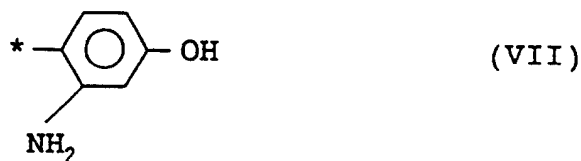


(VI)

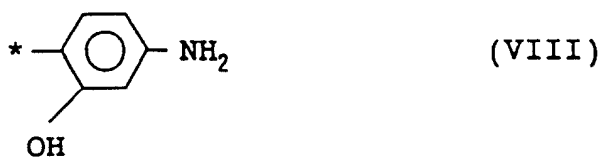
其中  $n$  為 0 或 1，而 \* 記號係指連接到偶氮基的鍵。

## 六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項之三偶氮化合物，其中 $Q_2$ 為以經基一次、二次或三次取代，並另以取代或未取代胺基、磺基，烷基、烷氧基或羧基加以取代或不取代的苯基。
8. 如申請專利範圍第1項之三偶氮化合物，其中 $Q_2$ 為以取代或未取代胺基一次或二次取代，並另以經基、磺基、烷基、烷氧基或羧基加以取代或不取代的苯基。
9. 如申請專利範圍第1項之三偶氮化合物，其中 $Q_2$ 為如下列化學式(VII)所示的苯基：



其中\*記號係指連接到偶氮基的鍵；或由化學式(VIII)所示之苯基：



其中\*記號係指連接到偶氮基的鍵。

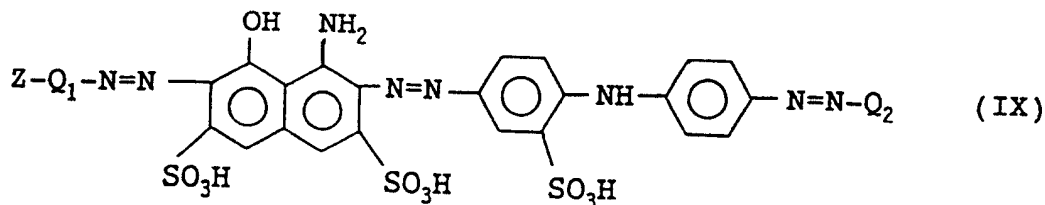
- 10 如申請專利範圍第1項之三偶氮化合物，其中 $Q_2$ 為以經基一次或二次取代，並另以取代或未取代胺基或

## 六、申請專利範圍

磺基加以取代或不取代的苯基。

11 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其中  $Q_2$  為以取代或未取代胺基一次或二次取代，並另以羥基或磺基加以取代或不取代的苯基。

12 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，係由化學式 (IX) 所示之三偶氮化合物 (以自由酸的型式表示之)：



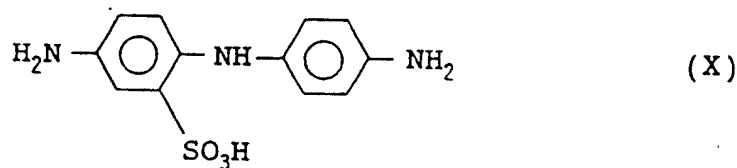
其中  $Q_1$ 、 $Q_2$  及  $Z$  如同申請專利範圍第 1 項所定義。

13 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，係用於染色纖維材料、紙張或皮革。

14 如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物，其係使用作為油墨。

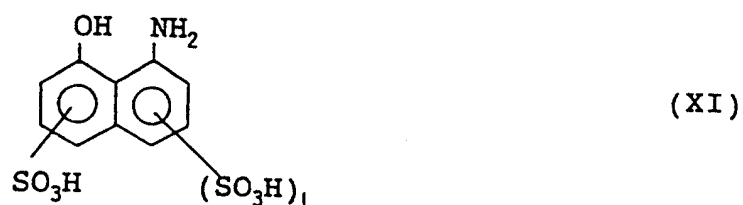
15 如申請專利範圍第 14 項之三偶氮化合物，其中油墨係用於噴墨記錄法中者。

16 一種如申請專利範圍第 1 項之三偶氮化合物的製法，其特徵在於令如下式化學式 (X) 所示之化合物 (以自由酸的型式表示之) 以一般方式予以雙偶氮化：



## 六、申請專利範圍

接著，在酸性條件下於一水溶液介質中，與化學式 (XI) 所示之化合物 (以自由酸的型式表示之) 進行偶合：



其中之 L 同於申請專利範圍第 1 項中所定義者，偶合反應的產物將在一中性或微鹼性水溶液介質中與重氮化合物加以偶合，該重氮化合物係藉由化學式 (XII) 所示之化合物以一般的方式加以重氮化所製得者：



其中  $Q_1$  與 Z 同於申請專利範圍第 1 項中所定義者，將所得之二重氮 - 重氮化合物在一微鹼性水溶液介質中與由化學式 (XIII) 所示之化合物相互偶合：



其中  $Q_2$  同於申請專利範圍第 1 項中所定義者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂