

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ， ☒有 ☐無主張優先權

2001.06.22 特願 2001-190214

2001.06.22 特願 2001-189982

2001.06.22 特願 2001-190215

2001.06.22 特願 2001-190216

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

技術領域

本發明係有關一種新穎酞青素化合物及含該化合物之著色圖像形成組成物、特別是酞青素噴墨用油溶性墨水、噴墨記錄方法以及藉由利用噴墨記錄之圖像記錄物的臭氧氣退色耐性（以下稱為臭氧氣耐性）之改良方法。

先前技術

近年來，著色圖像材料特別以為形成彩色圖像之材料為主流，具體而言盛行利用噴墨方式之記錄材料、感熱影印方式之記錄材料、電子照相方式之記錄材料、影印式鹵化銀感光材料、印刷墨水、記錄筆等。而且，攝影機器之 CCD 等攝影元件、顯示器之 LCD 或 PDP 中、為記錄・再生彩色圖像時使用濾色器。此等彩色圖像記錄材料或濾色器係為使全彩色再現或記錄時、即使用加法混色法或減法混色法之三原色色素（染料或顏料），不具有使較佳顏色再現範圍實現的吸收特性、且不具可耐各種使用條件、環境條件之堅牢色素之情形，故強烈企求改善。

噴墨記錄方法由於材料費便宜、可高速記錄、記錄時雜音少、以及容易彩色記錄，故急速普及、發展。噴墨記錄方法有使液滴連續飛翔的連續方式與視圖像資訊信號而定以液滴飛翔的要求方式，其吐出方式有藉由下方元件施加壓力以吐出液滴的方式、藉由熱在墨水中產生氣泡以使液滴吸引吐出的方式、使用超音波的方式、或藉由靜電以使液滴吸引吐出的方式。另外，噴墨用墨水係使用水性墨水

五、發明說明（2）

、油性墨水、或固體（熔融型）墨水。

對該噴墨用墨水所使用的色素而言，要求對溶劑之溶解性或分散性佳、可以高濃度記錄、色相佳、對光、熱、環境中之活性氣體（ NO_x 、臭氧等氧化性氣體外之 SO_x 等）而言堅牢、對水或藥品而言堅牢性優異、對受像材料而言固定性佳、不容易滲出、作為墨水之保存性優異、沒有毒性、純度高、以及可容易低價得手。

特別是具有良好酞青色相、且對光、濕度、熱而言為堅牢的色素、其中具有含多孔質白色無機顏料粒子之墨水容受層的受像材料上印字時，強烈企求環境中臭氧氣等之氧化性氣體的堅牢性。

利用電子照相方式之彩色影印機、彩色雷射印表機中，一般使用樹脂粒子中分散有著色材料之漿料。要求彩色漿料之性能例如可使較佳的色再現範圍之吸收特性、特別是以 overhead Projector（以下為 OHP）使用時問題之高透過性（透明性）、以及使用的環境條件下各種堅牢性。使顏料作為著色材料以粒子分散的漿料，於日本特開昭 62-157051 號、同 62-255956 號及特開平 6-118715 號中揭示，此等漿料之耐光性優異、惟因不溶性而容易凝聚、導致著色層之透明性降低或透過色之色相變化之問題。另外，以染料作為著色材料所使用的漿料於特開平 3-276161 號、同 7-209912 號、同 8-123085 號中揭示，此等漿料之透明性高、色相沒有變化，惟會有耐光性之問題。

五、發明說明（3）

感熱影印記錄具有可使裝置小型、低成本化、容易操作或保存、以及流動成本便宜等之優點。感熱影印記錄所使用色素要求的性能例如使較佳顏料再現範圍實現的吸收特性、熱影印性與影印後之固定性兩立、熱安定性、所得圖像之各種堅牢性，惟習知色素沒有可滿足此等之全部性能者，例如就改良固定性與耐光性為目的時，可藉由預先在熱擴散性色素之受像材料中添加過渡金屬離子，形成螯合物之感熱影印記錄材料及圖像形成方法（於特開昭 60-2398 號等提案），所形成的螯合物色素之吸收特性無法令人滿足，會有因過渡金屬之環境問題。

由於濾色器必須要求高透明性，可進行使用染料、稱為著色之染色法的方法。例如使被染色性之光阻劑藉由圖樣曝光、顯像以形成圖樣，再使濾色之染料予以染色的方法、藉由順序重複全部濾色，可製造濾色器。除染色法外可藉由美國專利 4,808,501 號或特開平 6-35182 號公報等記載的正型光阻劑的方法，可製造濾色器。此等方法由於使用染料、高透過率高、濾色器之光學特性優異，惟耐光性或耐熱性等有限制，企求各種特性優異、且透明性高的色素。另外，使用耐光性或耐熱性優異的有機顏料取代染料之方法係為已知，惟以使用顏料之濾色器可得如染料之光學特性係為困難。

以上述各種用途使用的色素都必須具有下述性質。換言之，就色再現性而言具有較佳的吸收特性、在使用的環境

五、發明說明（4）

條件下之堅牢性、例如對耐光性、耐熱性、耐濕性、臭氧氣等氧化性氣體而言之耐性、其他亞硫酸氣體等之耐藥品堅牢性佳、莫耳吸光計數大等。

直至目前，酞青色素大部分使用色相與光堅牢性優異的酞青素化合物，惟由於氧化性氣體、特別是對臭氧氣而言不具充分的堅牢性，故企求改良。

噴墨用墨水所使用的氰系色素架構之典型為酞青或三苯基甲烷之構造者。

最為廣泛報告、利用的典型酞青素化合物例如分類為下述(1)~(6)之酞青素衍生物。

(1) 如 Direct Blue 86 或 Direct Blue 87 之銅酞青素化合物[例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$: $m=1\sim 4$ 之混合物]

上式中及下述本說明書中所使用的「Pc」係指酞青素架構。

(2) 如 Direct Blue 199 及特開昭 62-190273 號、特開昭 63-28690 號、特開昭 63-306075 號、特開昭 63-306076 號、特開平 2-131983 號、特開平 3-122171 號、特開平 3-200883 號、特開平 7-138511 號等記載的酞青素化合物[例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SONa})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$: $m+n=1\sim 4$ 之混合物(以下 Pc 係指酞青色架構)]

(3) 特開昭 63-210175 號、特開昭 63-37176 號、特開昭 63-304071 號、特開平 5-171085 號、WO 00/08102 號等記載的酞青素[例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$

五、發明說明 (5)

之數]

(4) 特開昭 59-30874 號、特開平 1-126381 號、特開平 1-19070 號、特開平 6-16982 號、特開平 7-82499 號、特開平 8-34942 號、特開平 8-60053 號、特開平 8-113745 號、特開平 8-310116 號、特開平 10-140063 號、特開平 10-298463 號、特開平 11-29729 號、EP173476A2 號、EP468649A1 號、EP559309A2 號、EP596383A1 號、EP468649A1 號、EP559309A2 號、EP596383A1 號、DE3411476 號、US6086955 號、WO 99/13009 號、GB2341868 號等記載的酞青素 [例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$ 之數、且 $m\neq 0$]

(5) 特開昭 60-208365 號、特開昭 61-2772 號、特開昭 6-57653 號、特開昭 8-60052 號、特開昭 8-295819 號、特開平 10-130517 號、特開平 11-72614 號、特表平 11-515047 號、特表平 11-515048 號、EP196901A2 號、WO 95/29208 號、WO 98/49239 號、WO 98/49240 號、WO 99/50363 號、WO 99/67334 號等記載的酞青素 [例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $1+m+n=0\sim 4$ 之數]

(6) 特開昭 59-22967 號、特開昭 61-185675 號、特開平 1-95093 號、特開平 3-195783 號、FP649881A1 號、WO 00/08101 號、WO 00/08103 號等記載的酞青素 [例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $n=1\sim 5$ 之數]

現在一般廣泛使用的 Direct Blue 87 或 Direct Blue

五、發明說明（6）

199 之典型酞青素，其特徵與一般所知的品紅色素或黃色素相比具有優異的耐光性。

然而，酞青素在酸性條件下為綠味色相，氘系不適當。因此，使用此等色素作為氘墨水時，在中性～鹼性條件下最為適當。而且，墨水為中性～鹼性時，所使用的被記錄材料為酸性紙時印刷物之色相會大為改變。

另外，目前環境問題之大多來自氧化氮或臭氧氣等氧化性氣體，會有綠味變色及消色、同時使印字濃度降低。

另外，有關三苯基甲烷染料及 / 或顏料之色相佳，惟耐光性、耐臭氧氣性等極為不佳。

今後，擴大使用範圍、且廣泛使用於廣告之展示物時，由於大多曝曬於光或環境中之活性氣體中，故尤其漸為強烈企求具有良好色相、且光堅牢性及環境中之惰性氣體（ NO_x 、除臭氧氣等之氧化性氣體外之 SO_x 等）堅牢性優異的色素及墨水組成物。

而且，開發滿足高水準之此等要求的氘系色素（例如酞青素）及氘系墨水有困難產生，且直至目前無法製得滿足此等要求的色素及墨水。

直至目前，賦予臭氧氣耐性之酞青素於特開平 3-103484 號、特開平 4-39365 號、特開 2000-303009 號等揭示，任何公報皆無法達成色相與對光及氧化性氣體而言堅牢性兩立，氘系墨水尚且無法達成充份滿足市場要求之製品。

發明所欲解決的問題

五、發明說明（7）

本發明之課題係為解決上述習知問題，且可達成下述之目的。換言之，本發明之目的係提供

(1) 一種具有三原色色素之色再現性優異的吸收特性、且對光、熱、濕渡及環境中活性氣體而言具有充分堅牢性之新穎著色劑(染料或顏料)，

(2) 一種具有色相與堅牢性優異的著色圖像或著色材料、噴墨等之印刷用墨水、感熱記錄材料之墨水片、電子照相用之彩色漿料、LCD、PD、PDP等之顯示器或CCD等之攝影元件所使用的濾色器等各種著色組成物，

(3) 一種特別藉由使用該酞青素化合物衍生物、可形成具有良好色相、且對光、熱及環境中之活性氣體、特別是臭氧氣而言堅牢性高的圖像之噴墨用墨水及噴墨記錄方法，以及

(4) 一種藉由利用上述噴墨記錄方法，可提高圖像記錄物之臭氧氣退色耐性之圖像堅牢化方法、

為目的。

解決問題的手段

本發明人等詳細檢討良好色相與光堅牢性及氣體堅牢性(特別是臭氧氣)高的酞青素化合物衍生物時，發現藉由具有習知沒有的特定色素構造(在特定的取代位置導入特定取代基數之特定取代基種)之下述通式(I)、(II)、(III)及(IV)所示酞青素化合物，可解決上述課題，遂而完成本發明。換言之，上述本發明之課題可藉由下述方法予以達

五、發明說明 (11)

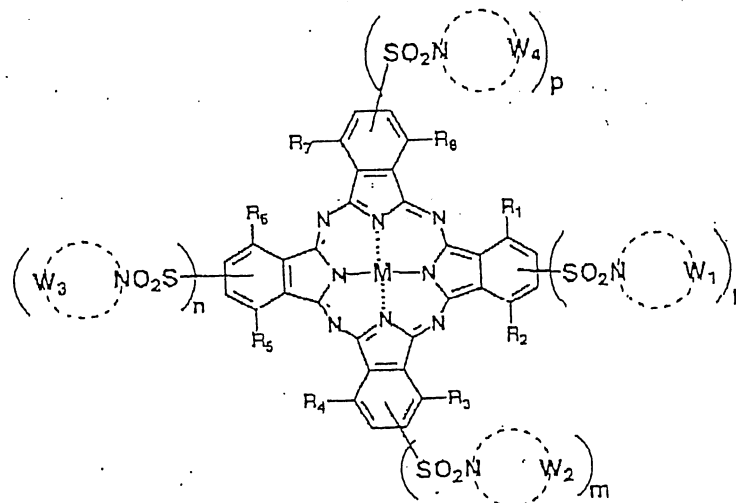
甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及 Z_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的雜環基， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 之取代基的碳數總和 8 以上，

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

通式 (IV)



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、磷醯胺基、磷醯基、烷

五、發明說明 (12)

氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

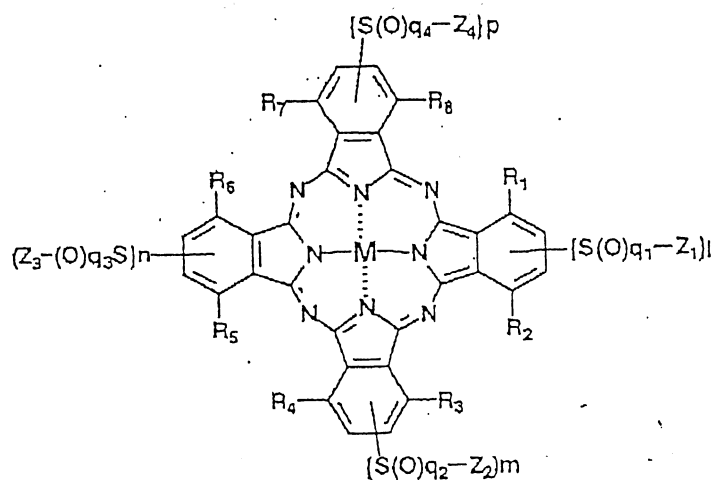
W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 係各自獨立地表示含氮雜環或為形成該雜環與其他環之縮合環的必要原子群，惟至少一個由 W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 所形成的雜環具有碳數 2 以上之取代基，且以 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 所示之基另外取代的取代基之碳數總和為 8 以上，

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物)。

(2) 如上述(1)之墨水，其中通式(I)、通式(II)、通式(III)及通式(IV)所示化合物係各以下述通式(V)、通式(VI)、通式(VII)及通式(VIII)所示化合物，

通式(V)



(其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基

五、發明說明 (13)

、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、砒醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及 Z_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基，經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雜環基，

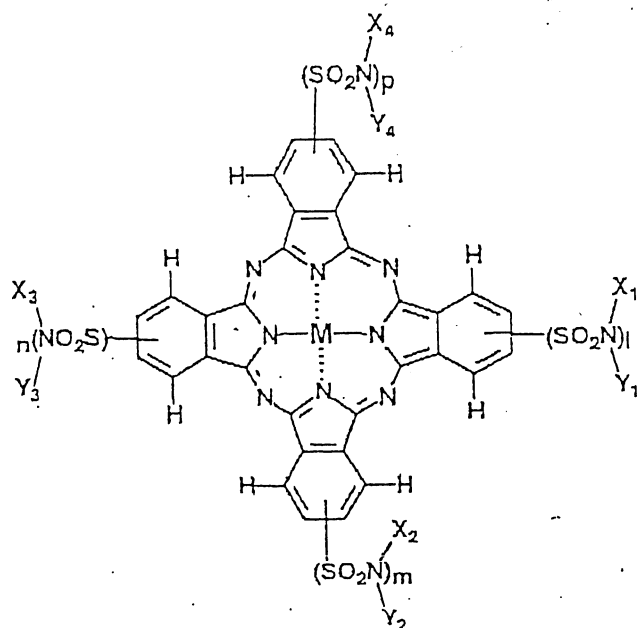
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 之取代基的碳數總和 8 以上，

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，

M 係與通式 (I) 之 M 同義，

五、發明說明 (14)

通式 (VI)



其中， X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係各自獨立地表示氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、或經取代或未經取代的雜環基，

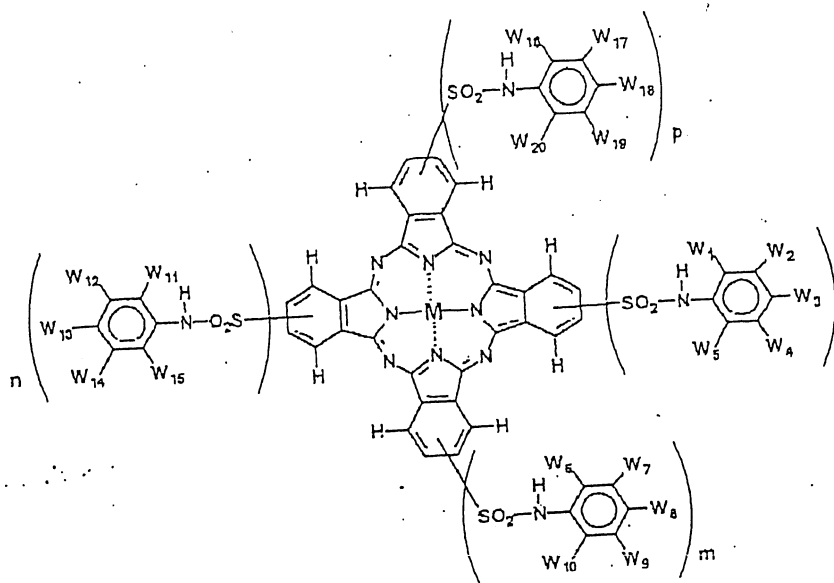
Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基或芳基，惟 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 所示取代基的碳數總和為 8 以上，

M 係與通式 (II) 之 M 同義，

l、m、n、p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，

五、發明說明 (17)

通式 (X)



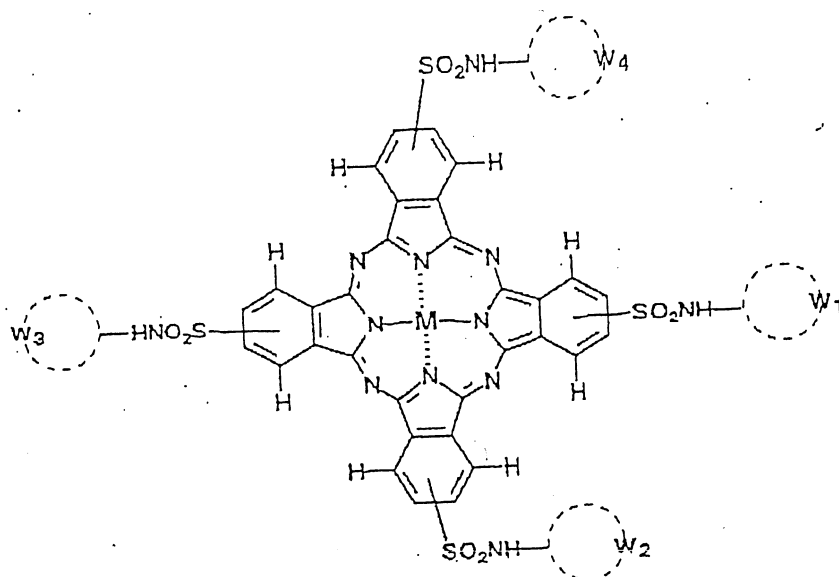
其中， $W_1 \sim W_{20}$ 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、磺醯胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、磺醯胺基、胺甲醯基、胺磺醯基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺甲醯氧基、矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、亞磺醯基、磷醯基、或醯基，各基另可具取代基，

$W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 、中任何一個為碳數 2 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_{20}$ 所示取代基之碳數總和為 8 以上，

M 、 l 、 m 、 n 及 p 係各與上述通式 (VI) 之 M 、 l 、 m 、 n 及 p 同義，

五、發明說明 (18)

通式 (XI)

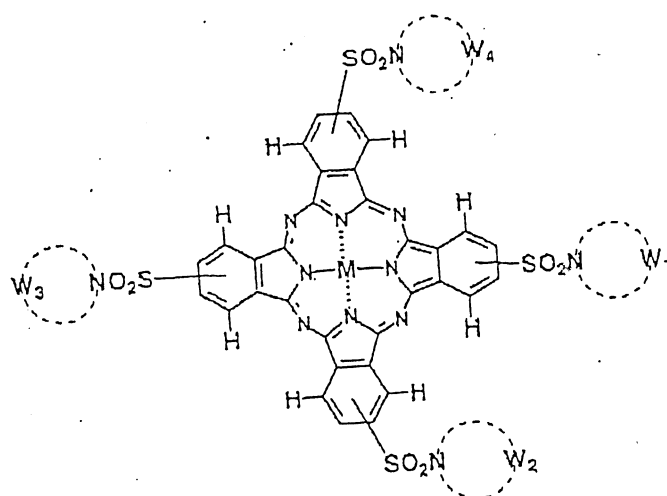


其中， W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 係各自獨立地表示碳數 5~6 之含氮雜環或為形成該雜環與其他環之縮合環的必要原子群，惟至少一個由 W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 為 6 碳含氮雜環或形成該雜環與其他環之縮合環之原子群時，6 碳含氮雜環或為構成縮合環之氮數形成的雜環具有氮原子為 1 或 2 個，由 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 所形成的 5~6 碳環含氮雜環或該雜環與其他環之縮合環中至少一個具有碳數 2 以上之取代基、且取代 W_1 、 W_2 、 W_3 及、 W_4 的取代基之碳數總和為 8 以上，

M 係與通式 (VII) 之 M 同義，

五、發明說明 (19)

通式 (XII)



其中， W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 係各自獨立地表示碳數 5~6 之含氮雜環或為形成該雜環與其他環之縮合環的必要原子群，由 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 所形成的 5~6 碳環含氮雜環或該雜環與其他環之縮合環中至少一個具有碳數 2 以上之取代基、且取代 W_1 、 W_2 、 W_3 及、 W_4 的取代基之碳數總和為 8 以上，

M 係與上述通式 (VIII) 之 M 同義)。

(4) 如上述 (1)~(3) 之墨水，其中 100 重量份墨水含有 0.2~10 重量份 (I)~(IV) 所示化合物。

(5) 一種墨水，其特徵為如上述 (1)~(4) 之墨水係為噴墨記錄用墨水。

(6) 一種噴墨記錄方法，其特徵為在載體上具有含白色無機顏料粒子之墨水受像層的受像材料上，使用如上述 (5) 之噴墨、記錄用墨水形成圖像。

(7) 一種臭氧氣體耐性改良方法，其特徵為一種噴墨記

五、發明說明 (21)

於上述通式(I)中， Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、砒醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基。

其中，以氫原子、鹵素原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、醯胺基、脲基、砒醯胺基、胺甲醯基、胺磺醯基及烷氧基羰基較佳，更佳者為氫原子、鹵素原子、氰基，最佳者為氫原子。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係各自獨立地表示 $-SO-Z$ 及 / 或 $-SO_2-Z$ ，較佳者為 $-SO_2-Z$ 。

Z 係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雜環基，較佳者為經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雜環基，最佳者為經取代的烷基、經取代的芳基、經取代的雜環基。

五、發明說明 (22)

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總數為 8 以上。

其中，以 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 中至少一個為碳數 3 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總數為 8 以上較佳，更佳者為 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總數為 8 以上。最佳者為 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總數為 10 以上。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及 Z 為可另具取代基之基，亦可以為下述所示之取代基。

具有鹵素原子(例如氯原子、溴原子)、碳數 1~12 之直鏈或支鏈烷基、碳數 7~18 之芳烷基、碳數 2~12 之烯基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈炔基、碳數 3~12 之側鏈。環烷基、或環烯基(具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、第 3-丁基、2-甲烷磺醯基乙基、3-苯氧基丙基、三氟甲烷、環戊基等之各基)、芳基(例如苯基、4-第 3-丁基苯基、2,4-二-第 3-戊基苯基等之各基)、雜環基(例如咪唑基、吡咩基、三唑基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻吩基等之各基)、氰基、羥基、硝基、羧基、胺基、

五、發明說明 (23)

烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲烷磺醯基乙氧基等之各基)、芳氧基 (例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第 3-丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、3-第 3-丁氧基胺甲醯基苯氧基等之各基)、醯基胺基 (例如乙醯基醯胺基、苯并醯胺基、4-(3-第 3-丁基-4-羥基苯氧基)丁烷醯胺基等之各基)、烷基胺基 (例如甲基胺基、丁基胺基、二乙基胺基、甲基丁基胺基等之各基)、苯胺基 (例如苯基胺基、2-氯苯胺基等之各基)、脲基 (例如苯基脲基、甲基脲基、N,N-二丁基脲基等之各基)、磺醯基胺基 (例如 N,N-二丙基磺醯基胺基)、烷硫基 (例如甲硫基、辛硫基、2-苯氧基乙硫基)、芳硫基 (例如苯硫基、2-丁氧基-5-第 3-辛基苯硫基、2-羧基苯硫基)、烷氧基羰基胺基 (例如甲氧基羰基胺基)、磺醯胺基 (例如甲烷磺醯胺基、苯磺醯胺基、對-甲苯磺醯胺基、十八碳烷等之各基)、胺甲醯基 (例如 N-乙基胺甲醯基、N,N-二丁基胺甲基醯等之各基)、胺磺醯基 (例如 N-乙基胺磺醯基、N,N-二丙基胺磺醯基、N,N-二乙基胺磺醯基等之各基)、磺醯基 (例如甲烷磺醯基、辛烷磺醯基、苯磺醯基、甲苯磺醯基等之各基)、烷氧基羰基 (例如甲氧基羰基、丁氧基羰基等之各基)、雜環氧基 (例如 1-苯基三唑-5-氧基、2-四氫呋喃氧基等之各基)、偶氮基 (例如苯基偶氮基、4-甲氧基苯基偶氮基、4-戊醯基胺基苯基偶氮基、2-羥基-4-丙醯基苯基偶氮基等之各基)、醯氧基 (例如乙醯氧基)、胺甲醯氧基 (例如 N-甲基胺甲醯氧

五、發明說明 (24)

基、N-苯基胺甲醯氧基等之各基)、甲矽烷氧基(例如三甲基甲矽烷氧基、二丁基甲基甲矽烷氧基等之各基)、芳氧基羰基胺基(例如苯氧基羰基胺基)、醯亞胺基(例如 N-琥珀醯亞胺基、N-酞酸醯亞胺基等之各基)、雜環硫基(例如 2-苯并噻唑硫基、2,4-二-苯氧基-1,3,5-三唑-6-硫、2-吡啶硫基等之各基)、亞磺醯基(例如 3-苯氧基丙基亞磺醯基)、磷醯基(例如苯氧基磷醯基、辛氧基磷醯基、苯基磷醯基等之各基)、芳氧基羰基(例如苯氧基羰基)、醯基(例如乙醯基、3-苯基丙醯基、苯醯基等之各基)。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ 係各表示 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 之取代基數， $a_1 \sim a_4$ 係各自獨立地表示 0~4 之整數。 $b_1 \sim b_4$ 係各自獨立地表示 0~4 之整數。 $a_1 \sim a_4$ 全部不可同時為 0。 $a_1 \sim a_4$ 係各為 1 或 2 較佳、更佳者為 1。

a_1 、 b_1 表示各滿足 $a_1 + b_1 = 4$ 關係之獨立的 0~4 之整數，更佳者係 a_1 表示 1 或 2、 b_1 表示 3 或 2 之組合，其中以 a_1 表示 1、 b_1 表示 3 之組合最佳。

a_2 、 b_2 表示各滿足 $a_2 + b_2 = 4$ 關係之獨立的 0~4 之整數，更佳者係 a_2 表示 1 或 2、 b_2 表示 3 或 2 之組合，其中以 a_2 表示 1、 b_2 表示 3 之組合最佳。

a_3 、 b_3 表示各滿足 $a_3 + b_3 = 4$ 關係之獨立的 0~4 之整數，更佳者係 a_3 表示 1 或 2、 b_3 表示 3 或 2 之組合，其中以 a_3 表示 1、 b_3 表示 3 之組合最佳。

a_4 、 b_4 表示各滿足 $a_4 + b_4 = 4$ 關係之獨立的 0~4 之整數

五、發明說明 (25)

，更佳者係 a4 表示 1 或 2、b4 表示 3 或 2 之組合，其中以 a4 表示 1、b4 表示 3 之組合最佳。

M 表示氫原子、金屬元素或其氧化物、氫氧化物或鹵化物。較佳的 M 例如氫原子、及 Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等之金屬元素。氧化物例如 VO、GeO 等。另外，氫氧化物例如 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等。而且，鹵化物例如 AlCl 、 SiCl 、 VCl 、 VCl_2 、 VOCl 、 FeCl 、 GaCl 、 ZrCl 等。

其中，以 Cu、Ni、Zn、Al 更佳、最佳者為 Cu。

另外，經由 L(2 價鍵結基)、Pc(酞青素環)可形成二聚物(例如 Pc-M-L-M-Pc)或三聚物，此時之 M 可以相同或各不相同。

以 L 所示之 2 價鍵結基以氧基(-O-)、硫基(-S-)、羰基(-CO-)、磺基(-SO₂-)、亞胺基(-NH-)、伸甲基(-CH₂-)、及此等組合形成的機較佳。

Y₁、Y₂、Y₃ 及 Y₄ 所示鹵素原子例如氟原子、氯原子及溴原子。

Y₁、Y₂、Y₃ 及 Y₄ 所示烷基包含具有取代基之烷基及未經取代的烷基。烷基以碳數 1~12 之烷基較佳。取代基包含羥基、烷氧基、氰基、及鹵素原子。烷基例如甲基、乙基、丁基、異丙基、第 3-丁基、羥基乙基、甲氧基乙基、氰

五、發明說明 (26)

基乙基、三氟甲基、3-磺丙基及4-磺丁基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之環烷基包含具有取代基之環烷基及未經取代的環烷基。環烷基以碳數 5~12 之環烷基較佳。環烷基例如環己基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之芳烷基包含具有取代基之芳烷基及未經取代的芳烷基。芳烷基以碳數 7~12 之芳烷基。芳烷基例如苯甲基、及 2-苯乙基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之芳基包含具有取代基之芳基及未經取代的芳基。芳基以碳數 6~12 之芳基較佳。取代基例如烷基、鹵素原子及烷基胺基。芳基例如苯基、對-甲苯基、對-甲氧基苯基、鄰-氯苯基及間-(3-磺基丙基胺基)苯基等之各基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示雜環基包含具有取代基之雜環基及未經取代的雜環基。雜環基以 5 碳或 6 碳環之雜環基較佳。雜環基例如 2-吡啶基、2-噻吩基及 2-呋喃基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之烷基胺基包含具有取代基之烷基胺基及未經取代的烷基胺基。烷基胺基以碳數 1~6 之烷基胺基較佳。烷基胺基例如甲胺基及二乙胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之烷氧基包含具有取代基之烷氧基及未經取代的烷氧基。烷氧基以碳數 1~12 之烷氧基較佳。取代基包含烷氧基及羥基。烷氧基例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、甲氧基乙氧基、羥基乙氧基及 3-羧基丙氧基。

五、發明說明 (27)

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示芳氧基包含具有取代基之芳氧基及未經取代的芳氧基。芳氧基以碳數 6~12 之芳氧基較佳。取代基例如烷氧基。芳氧基例如苯氧基、對-甲氧基苯氧基及鄰-甲氧基苯氧基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示醯胺基包含具有取代基之醯胺基及未經取代的醯胺基。醯胺基以碳數 2~12 之醯胺基較佳。醯胺基例如乙醯胺基、丙醯胺基、苯并醯胺基及 3,5-二磺基苯并醯胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示芳胺基包含具有取代基之芳胺基及未經取代的芳胺基。芳胺基以碳數 6~12 之芳胺基較佳。取代基例如鹵素原子。芳胺基例如苯胺基及 2-氯苯胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示脲基包含具有取代基之脲基及未經取代的脲基。脲基以碳數 1~12 之脲基較佳。取代基例如烷基及芳基。脲基例如 3-甲基脲基、3,3-二甲基脲基及 3-苯基脲基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示磺醯基胺基包含具有取代基之磺醯基胺基及未經取代的磺醯基胺基。取代基例如烷基。磺醯基胺基例如 N,N-二丙基磺醯基胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示烷硫基包含具有取代基之烷硫基及未經取代的烷硫基。烷硫基以碳數 1~12 之烷硫基較佳。烷硫基例如甲硫基及乙硫基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示芳硫基包含具有取代基之芳硫基及未經取代的芳硫基。芳硫基以碳數 6~12 之芳硫基較佳。

五、發明說明 (28)

取代基例如烷基。芳硫基例如苯硫基及對-甲苯硫基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示烷氧基羰基胺基包含具有取代基之烷氧基羰基胺基及未經取代的烷氧基羰基胺基。烷氧基羰基胺基以碳數 2~12 之烷氧基羰基胺基較佳。烷氧基羰基胺基例如乙氧基羰基胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示磺醯胺包含具有取代基之磺醯胺基及未經取代的磺醯胺基。磺醯胺基以碳數 1~12 之磺醯胺基較佳。磺醯胺基例如甲烷磺醯胺基、苯磺醯胺基、及 3-羧基苯磺醯胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示胺甲醯基包含具有取代基之胺甲醯基及未經取代的胺甲醯基。取代基例如烷基。胺甲醯基例如甲基胺甲醯基及二甲基胺甲醯基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示磺醯基包含具有取代基之磺醯基及未經取代基磺醯基。取代基例如烷基、芳基。磺醯基例如二甲基磺醯基及二-(2-羥基乙基)磺醯基、苯基磺醯基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示烷氧基羰基包含具有取代基之烷氧基羰基及未經取代的烷氧基羰基。烷氧基羰基以碳數 2~12 之烷氧基羰基較佳。上述烷氧基羰基例如甲氧基羰基及乙氧基羰基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示雜環氧基包含具有取代基之雜環氧基及未經取代的雜環氧基。上述雜環氧基以具有碳數 5 或 6 之雜環的雜環氧基較佳。取代基例如羥基。雜環基例如 2-四氫吡喃氧基。

五、發明說明 (29)

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示偶氮基包含具有取代基之偶氮基及未經取代的偶氮基。偶氮基例如對-硝基苯基偶氮基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示醯氧基包含具有取代基之醯氧基及未經取代的醯氧基。上述醯氧基以碳數 1~12 之醯氧基較佳。上述醯氧基例如乙醯氧基及苯甲醯氧基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示胺甲醯氧基包含具有取代基之胺甲醯氧基及未經取代的胺甲醯氧基。取代基例如烷基。上述胺甲醯氧基例如 N-甲基胺甲醯氧基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示甲矽烷氧基包含具有取代基之甲矽烷氧基及未經取代的甲矽烷氧基。取代基例如烷基。甲矽烷氧基例如三甲基甲矽烷氧基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之芳氧基羰基包含具有取代基之芳氧基羰基及未經取代的芳氧基羰基。芳氧基羰基以碳數 7~12 之芳氧基羰基較佳。芳氧基羰基例如苯氧基羰基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示芳氧基羰基胺基包含具有取代基之芳氧基羰基胺基及未經取代的芳氧基羰基胺基。芳氧基羰基胺基以碳數 7~12 之芳氧基羰基胺基較佳。芳氧基羰基胺基例如苯氧基羰基胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示醯亞胺包含取代基之醯亞胺基及未經取代的醯亞胺基。上述醯亞胺基例如 N-酞酸醯亞胺基及 N-琥珀醯亞胺基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示雜環硫基包含具有取代基之雜環硫基及未經取代的雜環硫基。雜環硫基以具有碳數 5 或 6 之

五、發明說明 (30)

雜環基較佳。雜環硫基例如 2-吡啶硫基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示磷醯基包含具有取代基之磷醯基及未經取代的磷醯基。磷醯基例如苯氧基磷醯基及苯基磷醯基。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示醯基包含具有取代基之醯基及未經取代的醯基。醯基以碳數 1~12 之醯基較佳。醯基例如乙醯基及苯甲醯基。

Z 所示烷基包含具有取代基之烷基及未經取代的烷基。烷基以碳數 1~12 之烷基較佳。取代基例如羥基、烷氧基、氰基、及鹵素原子。烷基例如甲基、乙基、丁基、異丙基、第 3-丁基、羥基乙基、甲氧基乙基、氰基乙基、三氟甲基、3-磺基丙基及 4-磺基丁基之各基。

Z 所示環烷基包含具有取代基之環烷基及未經取代的環烷基。環烷基以碳數 5~12 之環烷基較佳。環氧基例如環己基。

Z 所示烯基包含具有取代基之烯基及未經取代的烯基。烯基以碳數 2~12 之烯基較佳。烯基例如乙烯基、烯丙基等。

Z 所示芳烷基包含具有取代基之芳烷基及未經取代的芳烷基。芳烷基以碳數 7~12 之芳烷基較佳。芳烷基例如苯甲基、及 2-苯乙基。

Z 所示芳基包含具有取代基之芳基及未經取代的芳基。芳基以碳數 6~12 之芳基較佳。芳基例如苯基、對-甲苯

五、發明說明 (31)

基、對-甲氧基苯基、鄰-氯苯基及間-(3-磺基丙基胺基)苯基、間-磺基苯基。取代基例如烷基、烷氧基、鹵素原子及烷胺基。

Z 所示雜環基包含具有取代基之雜環基及未經取代的雜環基，另可與其他環形成縮合環。雜環基以碳數 5 或 6 之雜環基(亦可另與其他環形成縮合環)較佳。雜環基例如沒有限定雜環之取代位置時，包含獨立的咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、噻吡基、嘧啶基、吡吡基、噻啉基、酞吡基、噻啉基、噻啉基、三吡等之各基。取代基例如烷基、烷氧基、烷胺基、胺甲醯基、磺醯基、磺胺基、鹵素原子。

上述通式(I)所示酞青素化合物之較佳組合係在 X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 中各獨立組合 $-SO-Z$ 及 / 或 $-SO_2-Z$ ，更佳者為 $-SO_2-Z$ 。

通式(I)之酞青素化合物的取代基之上述較佳組合中 Z 係各以經取代烷基、經取代芳基、經取代雜環基，更佳者為經取代烷基、經取代雜環基，最佳者未經取代烷基。

上述較佳組合中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各為獨立的氫原子或鹵素原子、氰基、磺基，較佳者為氫原子或鹵素原子、磺

五、發明說明 (32)

基，更佳者為氫原子、磺基。

上述較佳的組合中以 X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 表示碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基的碳數總和為 8 以上較佳，更佳者為 X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 表示碳數 2 以上之取代基，且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示之取代基的碳數總和為 10 以上。

以通式 (I) 所示酞青素化合物一分子中以至少具有 1 個以上碳數 2 以上之親油性基較佳，更佳者為碳數 3 以上之親油性基，其中親油性基之碳數總和以 10 以上最佳。

通式 (I) 所示酞青素化合物，由於酞青素化合物一分子中取代基之碳數和為 8 以上，對親油性介質而言溶解性或分散性更佳。

而且，有關通式 (I) 所示化合物之較佳取代基的組合以至少一個各種取代基為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為較多各種取代基為上述較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

於通式 (I) 所示酞青素化合物中以下述通式 (V) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中，詳細說明本發明通式 (V) 所示酞青素化合物。

五、發明說明 (34)

原子或鹵素原子、氰基、磺基，較佳者為氫原子或鹵素原子、磺基，更佳者為氫原子、磺基。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 係各以獨立的取代烷基、取代芳基、取代雜環基較佳，更佳者為取代烷基、取代雜環基，最佳者為取代烷基。

取代烷基係 $-A_1-L_1-A_2-Q$ 所示之基更佳。 A_1 、 A_2 係各自獨立地表示經取代或未經取代的伸烷基、經取代或未經取代的伸芳基或經取代或未經取代的雜環基。較佳者為經取代或未經取代的伸烷基、經取代或未經取代的伸苯基、其中以經取代或未經取代的伸烷基較佳。更詳言之，以碳數 1 ~ 18 之直鏈或支鏈伸烷基較佳、更佳者為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基、最佳者為碳數 2 ~ 6 之直鏈或支鏈伸烷基。

L_1 表示二價鍵結基，以氧 ($-O-$)、硫 ($-S-$)、羰基 ($-CO-$)、磺基 ($-SO_2-$)、亞胺基 ($-NR-$)、磺醯基 ($-SO_2NR-$)、胺甲醯基 ($-CONR-$)、烷氧基羰基 ($-CO_2-$)、醯基胺基 ($-NRCO-$)、磺醯胺基 ($-NRSO_2-$) 較佳，其中以氧、磺醯基、胺甲醯基、烷氧基羰基較佳，更佳者為磺醯基、烷氧基羰基。惟表示說明上述 L_1 之鍵結基的具體例的式中 R 表示氫原子、烷基、芳基或雜環基，較佳者為氫原子、烷基，更佳者為氫原子。

Q 表示氫原子或取代基。較佳的取代基例如上述通式 (I) 中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及 Z 與例如另可具有取代基之基的取代

五、發明說明 (35)

基相同。較佳者為烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、2-乙氧基乙氧基、3-異丙氧基、2-甲烷磺基乙氧基等各基)、芳氧基(例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第3-丁基苯氧基、4-甲氧基苯氧基、3-第3-丁氧基胺甲醯基苯氧基等之各基)，以碳數1~18之直鏈或支鏈烷氧基較佳，更佳者為碳數1~8之直鏈或支鏈烷氧基。

l、m、n、p係各為獨立的1或2之整數，較佳者各為獨立1($l=m=n=p=1$)。

q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 係各為獨立的1或2之整數，較佳者為 $q_1=q_2=q_3=q_4=2$ 。

M表示氫原子、金屬元素或其氧化物、氫氧化物或鹵化物，較佳者為Cu、Ni、Zn、Al，更佳者為Cu。

以 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 中至少一個為碳數2以上之取代基、且 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 所示之取代基的碳數總和為8以上較佳，更佳者為 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個為碳數2以上之取代基、且 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 所示之取代基的碳數總和為8以上，最佳者 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個為碳數2以上之取代基、且 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 所示之取代基的碳數總和為10以上。

另外，通式(V)所示化合物之較佳取代基的組合係以各種取代基中至少一個為上述較佳基之化合物較佳，更佳者

五、發明說明 (40)

於通式 (IX) 及 $M-(Y)_d$ 中，M 係與上述通式 (I)、(V)、(IX) 之 M 相同，Y 表示鹵素原子、醋酸陰離子、乙醯基乙酸酯、氧等 1 價或 2 價配位子，d 表示 1~4 之整數。

$M-(Y)_d$ 所示之金屬衍生物例如 Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb 之鹵化物、羧酸衍生物、硫酸鹽、硝酸鹽、羰基化合物、氧化物、複合物等。具體例如氯化銅、溴化銅、碘化銅、氯化鎳、溴化鎳、醋酸鎳、氯化鈷、溴化鈷、醋酸鈷、氯化鐵、氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅、醋酸鋅、氯化鉑、氧化三氯鉑、氯化鉑、醋酸鉑、氯化鋁、氯化錳、醋酸錳、乙醯基丙酮錳、氯化錳、氯化鉛、醋酸鉛、氯化銻、氯化鈦、氯化錫等。

金屬衍生物與通式 (IXa) 所示酞青素化合物之使用量莫耳比以 1:3~1:6 較佳。

此外，金屬衍生物與通式 (IXb) 所示酞青素化合物之使用量莫耳比以 1:3~1:6 較佳。

反應通常在溶劑存在下進行。溶劑使用沸點 80℃ 以上、較佳者 130℃ 以上之有機溶劑。例如正-戊醇、正己醇、環己醇、2-甲基-1-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇、苯甲醇、乙二醇、丙二醇、乙氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、二甲基胺基乙醇、二乙基胺基乙醇、三氯苯、氯苯、環丁砜、硝基苯、喹啉、尿素等。溶劑之使用量為酞青素化合物之 1~100 重量倍、較佳者為 5~20

五、發明說明（41）

重量倍。

反應中可以添加觸媒之 1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)或鉬酸銻。添加量對 1 莫耳酞青素化合物而言以 0.1~10 倍莫耳、較佳者為 0.5~2 倍莫耳。

反應溫度在 80~300℃、較佳者為 100~250℃ 之反應溫度下進行較佳，更佳者在 130~230℃ 之反應溫度範圍內進行。80℃ 以下時反應速度極慢。300℃ 以上可能會引起酞青素化合物分解。

反應時間為 2~20 小時、較佳者為 5~15 小時之反應時間範圍內進行較佳，更佳者在 5~10 小時之反應時間範圍內進行。2 小時以下時存在有很多未反應原料，而若為 20 小時以上時可能會引起酞青素化合物分解。

藉由此等反應所得的生成物藉由一般有機合成反應之後處理方法處理後，可以精製或不經精製。

例如使自反應系游離者沒有精製、或可單獨或組合再結晶、柱色層分析法等精製操作。而且，可以單獨或組合反應終了後餾去反應溶劑、或沒有餾去、加水或冰、中和或沒有中和下游離者在沒有精製下、或以再結晶、柱色層分析法等精製操作。

或可單獨或組合反應終了後、餾去反應溶劑、或沒有餾去、加入水或冰、中和或沒有中和下、在有機溶劑/水溶液下萃取者在沒有精製、或以晶析、柱色層分析法精製操作。

五、發明說明 (43)

換言之，上述通式(a)-1~(a)-4所示化合物係具有 β -位取代型(2及/或3位、6及/或7位、10及/或11位、14及/或15位上簡單地以 $R_1 \sim R_4$ 所示特定取代基之酞青素化合物)。

本發明通式(I)所示酞青素化合物係在上述 α, β -位混合取代型、通式(V)或(IX)之化合物係在上述 β -位取代型(2及/或3位、6及/或7位、10及/或11位、14及/或15位上具有特定取代基之酞青素化合物)。本發明之任一取代型中例如通式(I)中以-SO-Z及/或-SO₂-Z所示特定取代基可提高堅牢性係極為重要的發現，另外，可確認使特定取代基在特定位置(例如 β -位取代型較 α, β -位混合取代型為佳)以特定數{例如以酞青素化合物一分子中4~8個、且通式(II)所示酞青素母核說明時，在(2及/或3位)、(6及/或7位)、(10及/或11位)、(14及/或15位)各組中至少含有一個特定取代基}導入酞青素母核的衍生物，係本發明解決課題方法之極為重要構造特徵。此等原因雖詳細不明，惟藉由特定取代基之構造上的特徵具有提高色相・光堅牢性・臭氧氣退色耐性(臭氧氣耐性)等效果，係自上述習知技術完全沒有辦法預想者。

於本說明書中，稱為臭氧氣耐性者係以對臭氧氣而言之耐性為典型者，包含除臭氧氣外對氧化性氣氛之耐性。換言之，上述本發明通式(I)所示酞青素化合物之特徵係汽車排氣中很多的氮氧化物、火力發電所或工廠之排氣中很

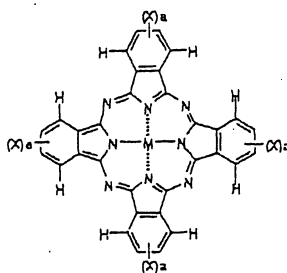
五、發明說明（44）

多的硫氧化物、此等藉由太陽光光化學性游離基連鎖反應所產生的富含臭氧氣或氧-氮或氧-氫游離基之光化學煙霧、美容院等使用特殊藥液產生的過氧化氫游離基等、一般環境中存在的對氧化性氣體而言耐性強。而且，控制屋外廣告、或鐵道設施內之接待等圖像氧化惡化致使圖像壽命受到限制時，藉由使用本發明之酞青素化合物作為圖像形成材料，可提高氧化性氣氛耐性、即提高臭氧氣耐性。

本發明酞青素化合物之具體例使用上述通式(IX)如下述表 I-1~表 I-6 及表 I-11(例示化合物 101~150、176~185)、與使用通式(I)如下述表 I-7~I-10(例示化合物 151~175)，惟本發明所使用的酞青素化合物不受下述例所限制。

五、發明說明 (45)

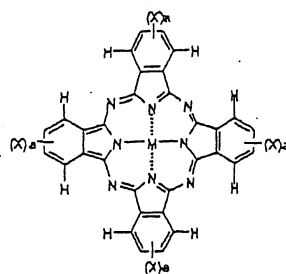
【表 I-1】



化合物 No.	M	X	a
I-101	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1
I-102	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	2
I-103	Cu	$-\text{SO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1
I-104	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(n)$	1
I-105	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCOC}_4\text{H}_9(n)$	1
I-106	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1
I-107	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONHC}_3\text{H}_7(i)$	1
I-108	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(n)$	1
I-109	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$	1
I-110	Ni	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n)$	1

五、發明說明 (46)

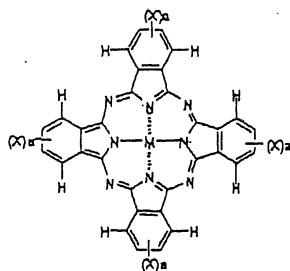
【表 I - 2】



化合物 No.	M	X	a
I-111	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{SO}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}(n)$	1
I-112	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n)$	1
I-113	Zn	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{NHCOCHC}_4\text{H}_9(n)$	1
I-114	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}(n)$	1
I-115	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2-\text{OC}_8\text{H}_{17}(n)$	1
I-116	Ni	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2-\text{OC}_4\text{H}_9(l)$	1
I-117	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$	1
I-118	Zn	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_3\text{H}_7(l)$	1
I-119	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHCONHC}_8\text{H}_{15}(n)$	1
I-120	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_{10}$	1

五、發明說明 (47)

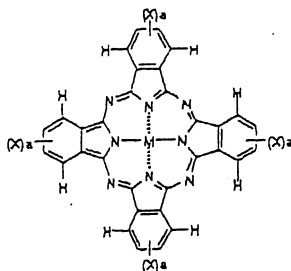
【表 I - 3】



化合物 No.	M	X	a
I-121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-\text{NHSO}_2-$  $\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{n})$ $\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{n})$	1
I-122	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHSO}_2-$  $\text{NHSO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
I-123	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHSO}_2-$  $(\text{n})\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_9(\text{l})$	1
I-124	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHSO}_2-$  $\text{NHCOC}_3\text{H}_7(\text{l})$	1
I-125	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-$  $\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{n})$ $\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{n})$	1
I-126	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-$  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1
I-127	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{CONH}-$  $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{l})$ $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{l})$	1
I-128	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{CONH}-$  $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{s})$ $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{s})$	1
I-129	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}-$  $\text{OC}_8\text{H}_{13}(\text{s})$	1
I-130	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONHC}_4\text{H}_9(\text{i})$	1

五、發明說明 (48)

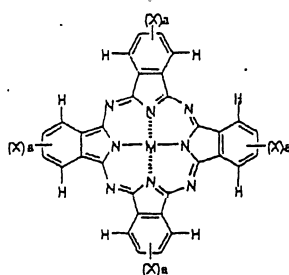
【表 I - 4】



化合物 No.	M	X	a
I-131	Cu		1
I-132	Cu		1
I-133	Ni		1
I-134	Cu		1
I-135	Cu		1
I-136	Cu		1
I-137	Cu		1
I-138	Cu		1
I-139	Cu		1
I-140	Cu		1

五、發明說明 (49)

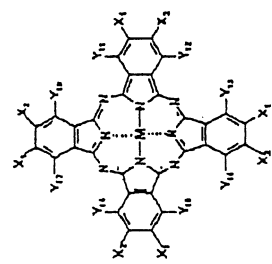
【表 I - 5】



化合物 No.	M	X	a
I-141	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
I-142	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(n)$	1
I-143	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(l)$	1
I-144	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
I-145	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(l)$	1
I-146	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
I-147	Ni	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1
I-148	Ni	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(n)$	1
I-149	Zn	$-\text{SO}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(l)$	1
I-150	Zn	$-\text{SO}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(n)$	1

五、發明說明 (50)

【表 I - 6】

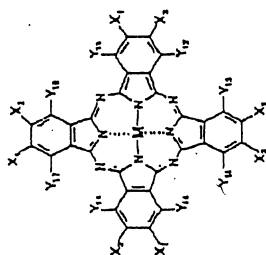


表中(X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈)之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-151	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-152	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-153	Cu	-SO-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-154	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-155	Ni	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明 (51)

【表 I - 7】

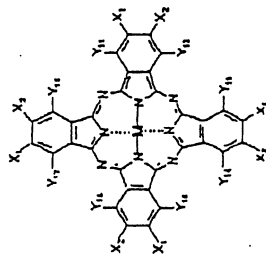


表中 (X_1, X_2) 、 (Y_{11}, Y_{12}) 、 (Y_{13}, Y_{14}) 、 (Y_{15}, Y_{16}) 、 (Y_{17}, Y_{18}) 之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}
I-156	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHCOC}_4\text{H}_9(n)$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-157	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCOC}_4\text{H}_9(n)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-158	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-159	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONHC}_3\text{H}_7(i)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-160	Zn	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}(n)$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明 (52)

【 表 I - 8 】

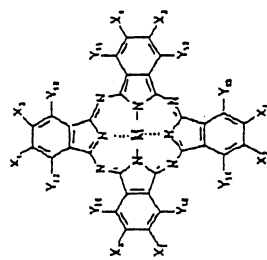


表中 (X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈)之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-161	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-162	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(n)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-163	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n)$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-164	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})-\text{CONHC}_2\text{H}_5(n)$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
I-165	Ni	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n))_2$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明 (53)

【 表 I - 9 】



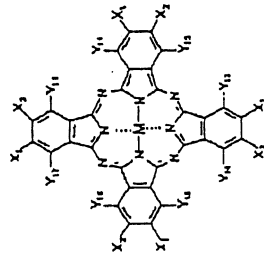
表中 (X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈)之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-166	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-167	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-168	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONHC}_4\text{H}_9(\text{i})$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-169	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-170	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明（54）

【表 I-10】

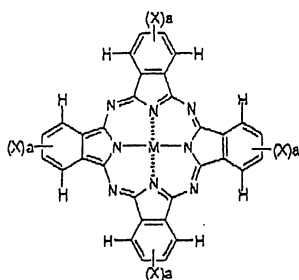
表中(X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈)之各組具體例可各為獨立、不同順序。



化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
I-171	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-172	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-173	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-174	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
I-175	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

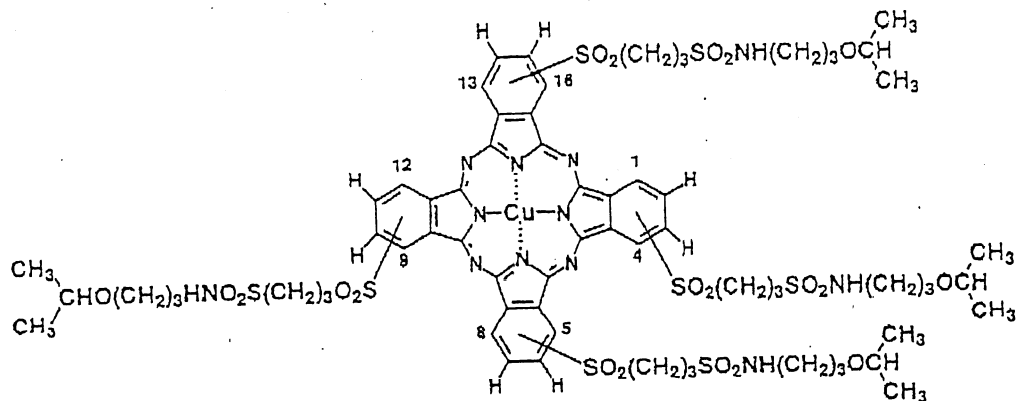
五、發明說明 (55)

【表 I-11】

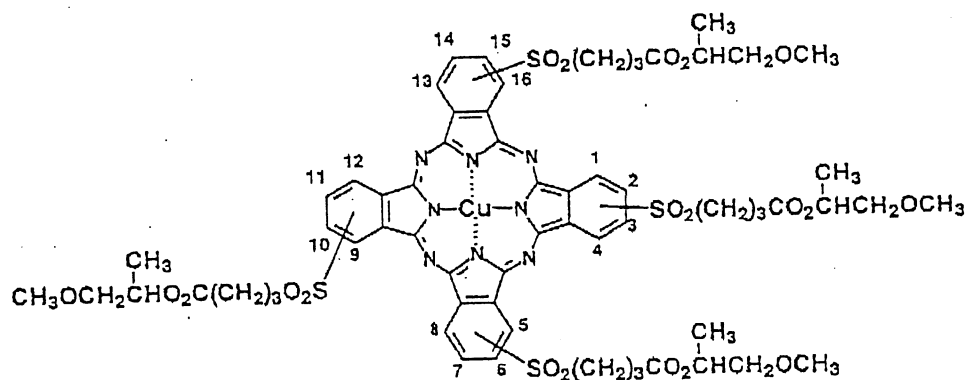


化合物 No.	M	X	a
176	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
177	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
178	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
179	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
180	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
181	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
182	Ni	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
183	Ni	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1
184	Zn	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ (i)	1
185	Zn	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1

五、發明說明 (56)

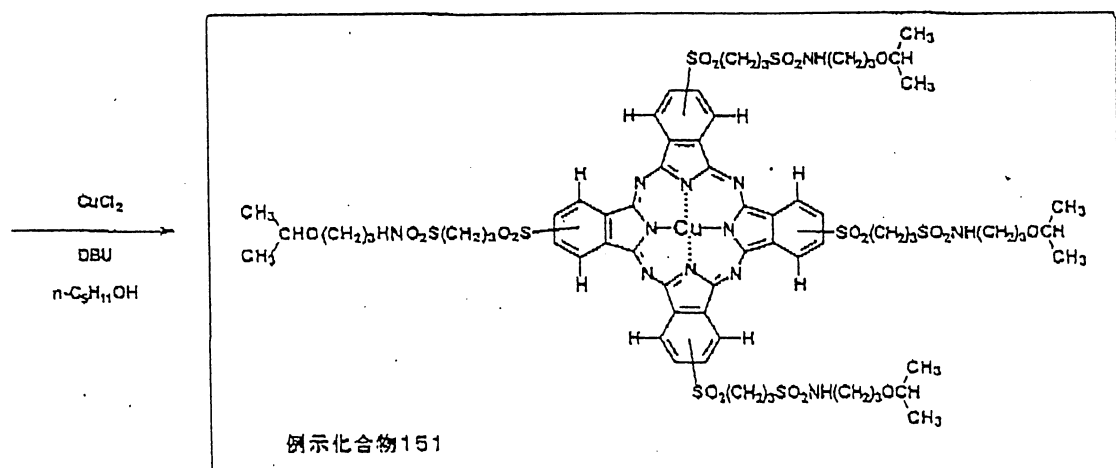
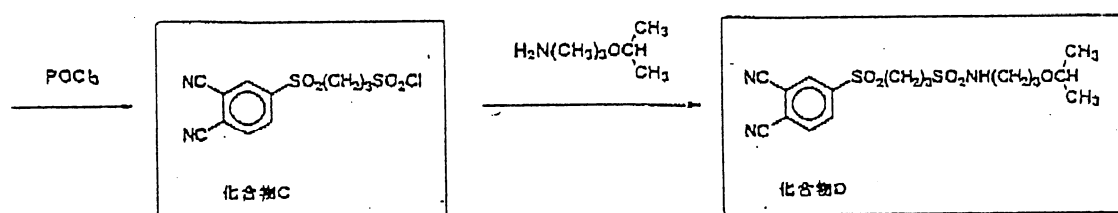
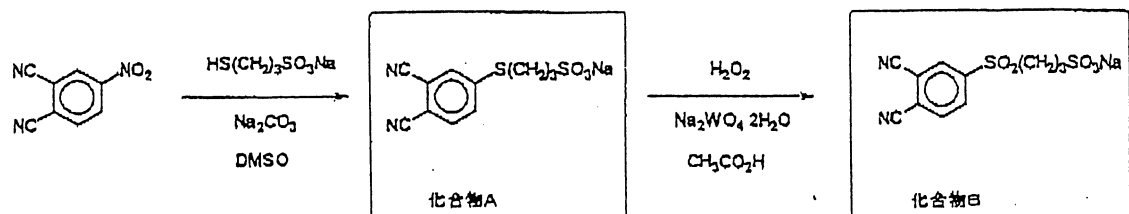


例示化合物 1 8 6

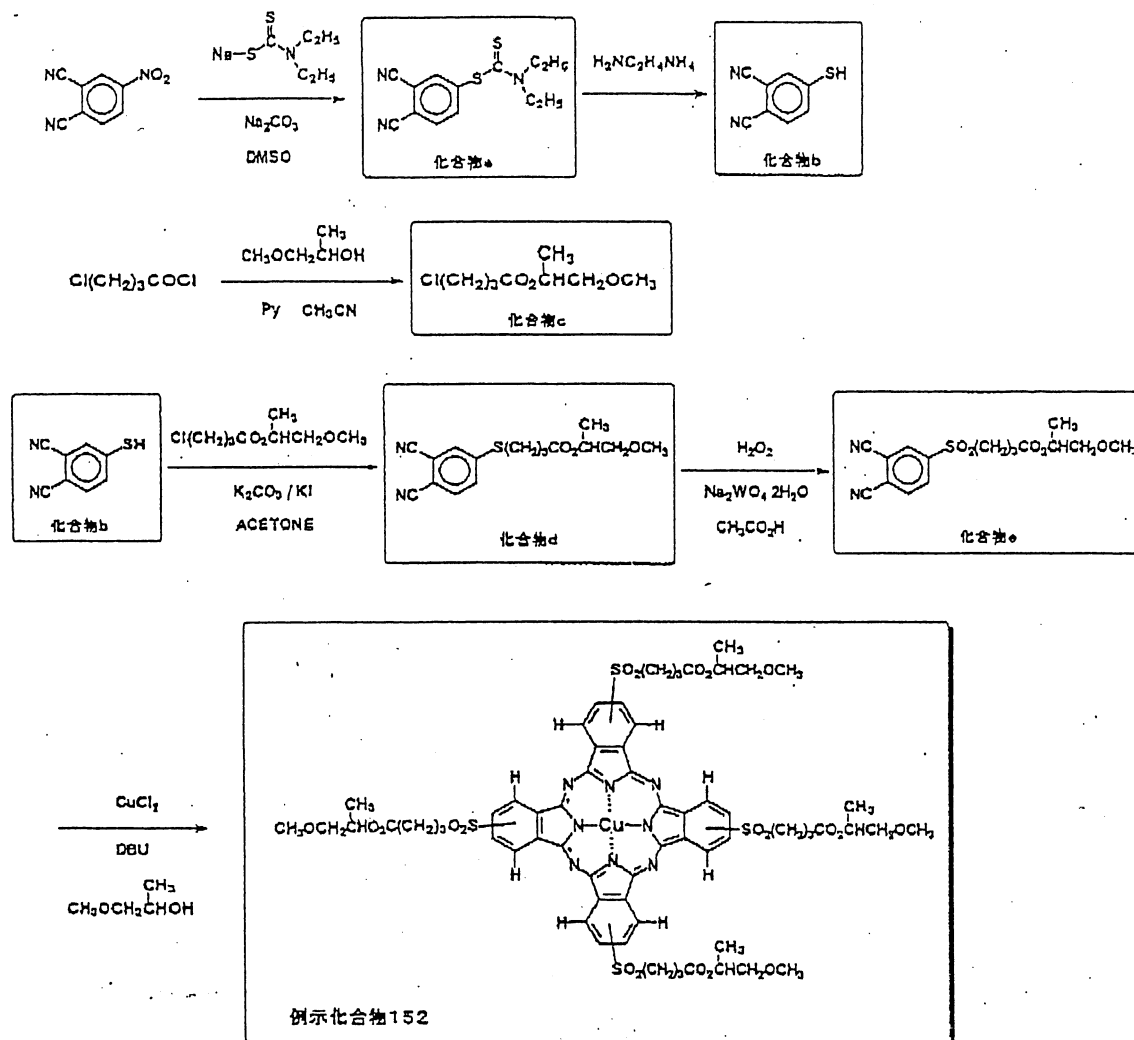


本發明通式 (IX) 之典型酞菁素化合物例如可自下述合成順序衍生。於下述合成例中， $\lambda_{\max}$ 係指吸收極大波長、 $\epsilon_{\max}$ 係指吸收極大波長之莫耳吸光係數。

五、發明說明 (57)



五、發明說明 (58)



合成例 1：本發明例示化合物 176 之合成
化合物 A 之合成

在氮氣氣流下，使 26.0 克 4-硝基酞青(東京化成)溶解於 200 毫升 DMSO(二甲基亞砷)，在內溫 20℃ 下攪拌、添加 30.3 克 3-巯基丙烷-磺酸鈉(alldorich)。然後，在內溫

五、發明說明 (59)

20℃ 下攪拌、徐徐地加入 24.4 克無水碳酸鈉。使反應液攪拌且加溫至 30℃、在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至 20℃ 後，使反應液以努採漏斗過濾、且使濾液以 15000 毫升醋酸乙酯晶析，再於室溫下攪拌 30 分鐘、使結晶的粗結晶以努採漏斗過濾以醋酸乙酯洗淨、乾燥。使所得的粗結晶自甲醇/醋酸乙酯再結晶，製得 42.5 克化合物 A。¹H-NMR(DMSO-d₆)，δ 值 TMS 基準：1.9~2.0(2H,t)、2.5~2.6(2H,m)、3.2~3.3(2H,t)、7.75~7.95(1H,d)、7.93~8.03(1H,d)、8.05~8.13(1H,s)。

化合物 B 之合成

使 42.4 克化合物 A 溶解於 300 毫升醋酸，在內溫 20℃ 下攪拌、添加 2.5 克 Na₂WO₄·2H₂O 後，在冰浴中冷卻至內溫 10℃。然後，使 35 毫升過氧化氫水(30%)發熱且徐徐滴入。在內溫 15~20℃ 下攪拌 30 分鐘後、使反應液加溫至內溫為 50℃，在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至 20℃ 後，在反應液中注入 1500 毫升醋酸乙酯，再於同溫度下攪拌 30 分鐘後，使結晶的粗結晶以努採漏斗過濾以 200 毫升醋酸乙酯洗淨、乾燥。使所得的粗結晶自甲醇/醋酸乙酯再結晶，製得 41.0 克化合物 B。¹H-NMR(DMSO-d₆)，δ 值 TMS 基準：1.8~1.9(2H,m)、2.4~2.5(2H,m)、3.6~3.7(2H,t)、8.3~8.4(1H,d)、8.4~8.5(1H,d)、8.6~8.7(1H,s)。

五、發明說明 (60)

化合物 C 之合成

使 67.2 克化合物 2 分散於 150 毫升 DMAc(二甲基乙烯醯胺)與 1000 毫升丙烯腈中，在內溫 20℃ 下攪拌、使 38.0 毫升氧氯化磷發熱且徐徐地滴入。然後，使反應液加溫至內溫 70℃、在同溫度下攪拌 2 小時。冷卻至 20℃ 後，在反應液中注入 3000 毫升冰水，再於 15℃ 下攪拌 30 分鐘後，使結晶的粗結晶以努採漏斗過濾以 5000 毫升水洗淨。使所得的粗結晶以 500 毫升異丙醇取出洗淨後，使結晶以努採漏斗過濾、以 200 毫升異丙醇洗淨、減壓乾燥、製得 52.2 克化合物 C。¹H-NMR(DMSO-d₆)， δ 值 TMS 基準：1.8 ~ 1.9(2H, m)、2.5 ~ 2.6(2H, t)、3.6 ~ 3.7(2H, t)、8.4 ~ 8.5(2H, dd)、8.6 ~ 8.7(1H, s)。

化合物 D 之合成

使 12.0 克 3-異丙氧基丙胺(東京化成)溶解於 50 毫升乙腈中，在內溫 4℃ 下攪拌、在內溫小於 10℃ 下徐徐添加 16.7 克化合物。在室溫下攪拌後、使反應液加入 100 毫升蒸餾水與 300 克冰之混合液中。使結晶的固體過濾，且以水充分洗淨。使所得的粗結晶自異丙醇再結晶，製得 16.2 克化合物 D。¹H-NMR(DMSO-d₆)， δ 值 TMS 基準：1.0 ~ 1.1(6H, t)、1.9 ~ 2.0(2H, m)、2.9 ~ 3.0(2H, dd)、3.0 ~ 3.1(2H, d)、3.3 ~ 3.4(2H, m)、3.4 ~ 3.5(1H, m)、3.6 ~ 3.7(2H, t)、7.1 ~ 7.2(1H, t)、8.3 ~ 8.5(2H, dd)、8.6 ~ 8.7(1H, s)。

五、發明說明 (61)

本發明例示化合物 176 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 60 毫升正戊醇，於其中加入 16.2 化合物 D、1.3 克氯化銅(II)，攪拌且在室溫下滴入 0.3 毫升 1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)。然後，使反應液加溫至內溫 100℃、在同溫度下攪拌 1 小時。注入 100 毫升甲醇，在回流下攪拌 1 小時。其次，使反應液冷卻至室溫後，過濾不溶物、以 200 毫升甲醇洗淨。在過濾液中滴入 500 毫升異丙醇予以晶析後，使所得的粗結晶以努採漏斗過濾。使該結晶溶解於 200 毫升甲醇後，滴入 300 毫升異丙醇、再沉澱。使粗結晶過濾後，再溶解於 200 毫升甲醇中、攪拌、加溫至回流溫度，滴入 450 毫升異丙醇以進行再沉澱。使粗結晶過濾後以異丙醇進行洗淨、乾燥，製得 11.2 克例示化合物 176 作為藍色結晶。 $\lambda_{\max}$ (吸收極大波長): 676.1nm: $\epsilon_{\max}$ (吸收極大波長之莫耳吸光係數)= 1.78×10^6 (DMF 中)。使所得化合物分析(質量分析法: ESI-MS、藉由元素分析等各種機器分析方法測定)的結果，本說明書中所定義的酞青銅(II)-取代位置可確認為 β -位取代型{各苯核之(2 或 3 位)、(6 或 7 位)、(10 或 11 位)、(14 或 15 位)上各具有 1 個 -{SO₂-(CH₂)₃-SO₂NH-(CH₂)₃-OCH(CH₃)₂}、銅酞青素分子中具有 -{SO₂-(CH₂)₃-SO₂NH-(CH₂)₃-OCH(CH₃)₂}合計為 4 個}。

合成例 2: 本發明例示化合物 177 之合成

化合物 a 之合成

五、發明說明 (62)

在氮氣氣流下，附有冷卻管之三口燒瓶中加入 600 毫升 DMSO(二甲基亞砷)，於其中添加 195.2 克 N,N-二乙基二硫胺基甲酸鈉三水合物、再使 152 克無水碳酸鉀攪拌、在室溫下分割添加。

其次，使內溫昇溫至 50℃ 下攪拌、在同溫度下 1 小時內滴入 125 克 4-硝基酞青(東京化成)之 300 毫升 DMSO 溶液。然後，在同溫度下攪拌 4 小時後，使內溫冷卻至室溫，使反應液加入 4000 毫升水中晶析，於室溫下攪拌 1 小時後予以過濾。使所得的粗結晶以 3000 毫升水、250 毫升冷甲醇洗淨後，在 40℃ 下乾燥一晚。使所得的粗結晶使用 500 毫升甲醇加熱洗淨、冷卻至 10℃ 予以過濾、乾燥，製得 184.7 克化合物 a。¹H-NMR(DMSO-d₆)， δ 值 TMS 基準：1.2 ~ 1.3(3H,t)、1.3 ~ 1.4(3H,t)、3.8 ~ 3.9(2H,q)、3.9 ~ 4.0(2H,q)、7.9 ~ 8.0(1H,d)、8.2 ~ 8.3(1H,d)、8.3 ~ 8.4(1H,s)。

化合物 b 之合成

在氮氣氣流下，附有冷卻管之三口燒瓶中加入 390 毫升乙二胺(東京化成)、在室溫下於其中分割添加 130 克化合物 a，再於攪拌且昇溫至內溫 42℃。

然後，在同溫度下攪拌 4 小時後，冷卻至內溫 20℃、使反應液加入 1300 毫升水、再滴入 1000 毫升濃鹽酸以使溶液調整至 pH=2。使結晶過濾、以 2N 鹽酸洗淨後、以異丙醇洗淨、乾燥後，製得 70.0 克化合物 b。¹H-NMR(DMSO-d₆)

五、發明說明 (63)

， δ 值 TMS 基準：7.85~7.95(1H,d)、7.93~8.05(1H,d)、8.15~8.25(1H,s)。

化合物 c 之合成

在 50 毫升乙烯腈中混合 18.3 毫升 1-甲氧基-2-丙醇(東京化成)、保持於 4℃。其中，添加 21.0 毫升 4-氯次丁基氯化物(東京化成)、再於內溫小於 15℃ 下慢慢地滴入 15.1 毫升吡啶。滴入後，在室溫下攪拌 30 分鐘、且添加 500 毫升水後，以 200 毫升醋酸乙酯萃取目的物、以分液漏斗分取有機層。使該有機層以飽和食鹽水洗淨 5 次，以無水硫酸鈉乾燥後濃縮、製得 32.1 克油狀化合物 c。¹H-NMR(DMSO-d₆)， δ 值 TMS 基準：1.2~1.3(3H,d)、2.0~2.2(2H,dd)、2.2~2.4(2H,t)、3.3(3H,s)、3.4~3.5(2H,d)、3.5~3.7(2H,t)、5.0~5.2(1H,m)。

化合物 d 之合成

在 23.9 克碳酸鉀(和光純藥)、28.7 克碘化鉀(和光純藥)之 50 毫升丙酮懸浮溶液中，在室溫下混合 23.0 克化合物 b 與 31.0 克化合物 c。攪拌且回流 1 小時回復至室溫。使不溶物過濾後，在過濾液中加入 500 毫升水、以 150 毫升醋酸乙酯萃取目的物、以分液漏斗分取有機層。使其有機層以飽和食鹽水洗淨 5 次、以無水硫酸鈉乾燥後濃縮、製得 51.5 克油狀化合物 d。¹H-NMR(DMSO-d₆)， δ 值 TMS 基準：1.1~1.2(3H,d)、1.8~1.9(2H,m)、2.4~2.5(2H,t)、3.1~3.2(2H,t)、3.2~3.3(3H,s)、3.3~3.4(2H,d)、

五、發明說明 (64)

4.9~5.1(1H,m)、7.7~8.0(2H,dd)、8.0~8.1(1H,s)。

化合物 e 之合成

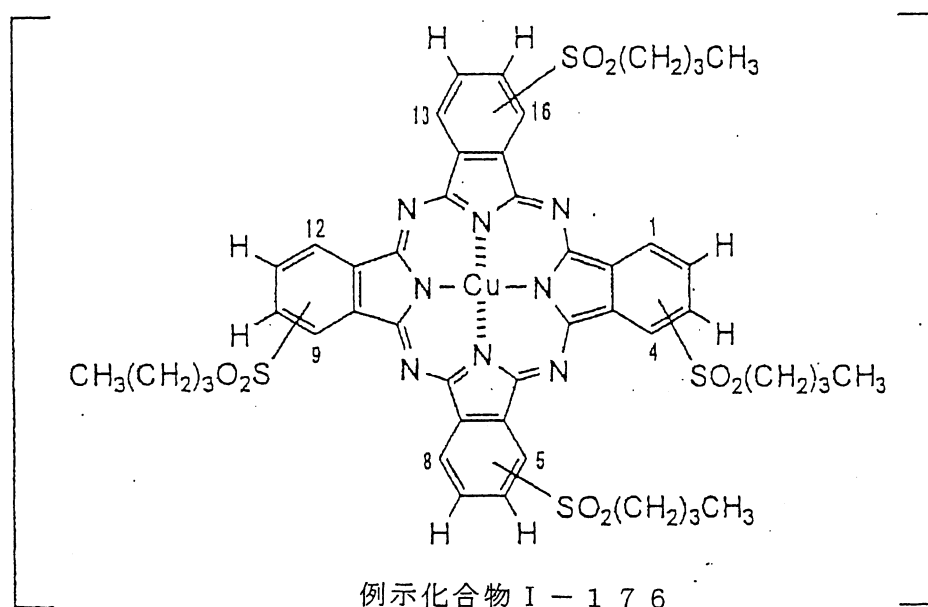
在 100 毫升醋酸中混合 50.0 克化合物 d、在冰浴中、在內溫 10℃ 下攪拌下添加 2.6 克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後，使 30 毫升過氧化氫水(30%)發熱且徐徐滴入。在內溫 15~20℃ 下攪拌 30 分鐘後，使反應液加溫至 60℃、在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至 20℃ 後，在反應液中注入 500 毫升醋酸乙酯與 1000 毫升水，以分液漏斗震盪後使有機層分取。使有機層以 500 毫升飽和食鹽水洗淨 3 次、以無水硫酸鈉乾燥後濃縮、製得 49.1 克油狀化合物 e。 $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ ， δ 值 TMS 基準：1.1~1.2(3H,d)、1.7~1.9(2H,m)、2.3~2.5(2H,t)、3.2~3.3(2H,s)、3.3~3.4(2H,d)、3.5~3.6(2H,t)、4.9~5.0(1H,m)、8.3~8.5(2H,dd)、8.6~8.7(1H,s)。

本發明例示化合物 177 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 200.0 毫升 1-甲氧基-2-丙醇(東京化成)，於其中加入 46.0 克化合物 e、攪拌且在室溫下滴入 1.0 毫升 1,8-二疊氮二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)。然後，使反應液加溫至內溫 100℃、添加 4.41 克氯化銅(II)。在同溫度下攪拌 3 小時後，冷卻至室溫、過濾不溶物。以 200 毫升乙烯腈洗淨不溶物後，在濾液中滴入 1300 毫升甲醇予以晶析，使所得的粗結晶以努採漏斗過濾、洗淨。在過濾液中滴入 500 毫升異丙醇予以晶析後

五、發明說明 (65)

，使所得的粗結晶以努採漏斗過濾。使該結晶以 200 毫升甲醇進行洗淨、乾燥，製得 24.2 克例示化合物 177 作為藍色結晶。 $\lambda_{\max}$ (吸收極大波長)：675.5nm： $\epsilon_{\max}$ (吸收極大波長之莫耳吸光係數)= 1.85×10^5 (DMF 中)。使所得化合物分析(質量分析法：ESI-MS、藉由元素分析等各種機器分析方法測定)的結果，本說明書中所定義的酞青銅(II)-取代位置可確認為 β -位取代型{各苯核之(2 或 3 位)、(6 或 7 位)、(10 或 11 位)、(14 或 15 位)上各具有 1 個 - $\{SO_2-(CH_2)_3-SO_2NH-(CH_2)_3-OCH(CH_3)_2\}$ 、銅酞青素分子中具有 - $\{SO_2-(CH_2)_3-SO_2NH-(CH_2)_3-OCH(CH_3)_2\}$ 合計為 4 個}。



五、發明說明 (67)

(其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、砒醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

$R_1 \sim R_8$ 之具體例及較佳例與上述 $Y_1 \sim Y_4$ 相同，

其中，以氫原子、鹵素原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、醯胺基、脲基、砒醯胺基、胺甲醯基、磺醯基及烷氧基羰基較佳，更佳者為氫原子、鹵素原子、氰基，最佳者為氫原子，

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、或經取代的磺醯基，惟 R_{11} 與 R_{12} 、 R_{13} 與 R_{14} 、 R_{15} 與 R_{16} 、及 R_{17} 與 R_{18} 中至少一方具有碳數 2 以上之取代基，且以 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 所示取代基之碳數總和為 8 以上，

可另具 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 之取代基例如可具有上述通式 (I) 之 $Y_1 \sim Y_4$ 及 Z 的取代基，

較佳者表示 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 之

五、發明說明 (68)

取代磺醯基中，另使取代基取代的基例如上述取代基 $R_1 \sim R_8$ 所例示之基，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物、或金屬鹵化物，M 之較佳者與通式(I)之 M 相同)。

另外，通式(II)所示酞青素化合物可以經由 L(2 價鍵結基)使 Pc(酞青素環)形成二聚物(例如 Pc-M-L-Pc)或三聚物，此時存在的數個 M 可以相同或不相同。

L 所示之 2 價鍵結基以氧基 -O-、硫基 -S-、羰基 -CO-、磺基 -SO₂-、亞胺基 -NH-、伸甲基 -CH₂-、及組合此等所形成的基較佳。

通式(II)所示酞青素化合物之更佳化合物為具有下述(1)~(4)組合之化合物。

(1) 有關 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 ，此等係為獨立的氫原子或鹵素原子、氰基，尤其是氫原子或鹵素原子，其中以氫原子最佳。

(2) 有關 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} ，此等係為獨立的氫原子或取代的磺醯基較佳，尤其是 R_{11} 與 R_{12} 、 R_{13} 與 R_{14} 、 R_{15} 與 R_{16} 、及 R_{17} 與 R_{18} 之各組合中至少一方以取代磺醯基較佳，其中以磺醯基之取代基全部具有碳數 2 以上取代基較佳。

(3) M 係以 Cu、Ni、Zn 或 Al 較佳，其中以 Cu 最佳。

通式(II)所示酞青素化合物以分子中至少具有一個以上碳數 2 以上親油性基者較佳，尤其是碳數 3 以上親油性基

五、發明說明 (70)

(其中， X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係各自獨立地表示氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的胺基、或經取代或未經取代的雜環基，

其中，以氫原子、經取代或未經取代的烷基、或經取代或未經取代的芳基較佳，其中以氫原子較佳)

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 所示之烷基包含具有取代基之烷基及未經取代的烷基。烷基以碳數 1~12 之烷基較佳。取代基例如羥基、烷氧基、氰基、及鹵素原子。烷基例如甲基、乙基、丁基、異丙基、第 3-丁基、羥基乙基、甲氧基乙基、氰基乙基及三氟甲基。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 所示之芳基包含具有取代基之芳基及未經取代的芳基。芳基以碳數 6~12 之芳基較佳。取代基包含烷基、烷氧基、鹵素原子、烷胺基。芳基例如苯基、對-甲苯基、對-甲氧基苯基、及鄰-氯苯基。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 所示環烷基包含具有取代基之環烷基及未經取代的環烷基。環烷基以碳數 5~12 之環烷基較佳。環烷基例如環己基。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係所示烯基包含具有取代基之烯基及未經取代之烯基。烯基以碳數 2~12 之烯基。烯基例如乙烯基、烯丙基等。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 所示芳烷基包含具有取代基之芳烷基及

五、發明說明 (71)

未經取代的芳烷基。芳烷基以碳數 7~12 之芳烷基較佳。芳烷基例如苯甲基、及 2-苯乙基。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 所示雜環基包含具有取代基之雜環基及未經取代的雜環基。雜環基以 5 碳或 6 碳環之雜環基較佳。雜環基例如 2-吡啶基、2-噻吩基及 2-呋喃基。

X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 之另可具取代基的取代基例如與通式 (II) 之 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 例相同，較佳的取代基例亦相同。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基或芳基。

l 、 m 、 n 、 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，尤以 1 較佳。

通式 (VI) 所示酞青素化合物之更佳的化合物為具有下述 (1)~(5) 組合之化合物。

(1) X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係各為獨立的氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基，較佳者為氫原子、經取代或未經取代的烷基，其中以氫原子更佳。

(2) Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各為獨立的經取代烷基、或經取代芳基，尤以磺基、磺醯基、胺磺醯基、或醯基、或以具有此等之基作為取代基的基取代之芳基。

(3) l 、 m 、 n 、 p 以 1 較佳。

(4) M 係以 Cu、Ni、Zn、Al 較佳，其中以 Cu 更佳。

五、發明說明 (72)

(5) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係中至少一個表示碳數 2 以上之取代基，且以 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總和為 8 以上較佳，以 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係中至少一個表示碳數 2 以上之取代基，且以 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總和為 8 以上較更佳，以 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係中至少一個表示碳數 2 以上之取代基，且以 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總和為 10 以上最佳。

通式 (II) 及通式 (VI) 所示酞青素化合物，由於在分子中至少具有 4 個以上取代胺磺鹽基，故對親油性介質而言溶解性或分散性佳。

而且，通式 (VI) 所示化合物之較佳取代基的組合以各種取代基中至少一個為較佳基之化合物較佳，更佳者為較多的各種取代基為較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為較佳基之化合物。

於通式 (VI) 所示酞青素化合物中，以上述通式 (X) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明通式 (X) 所示之酞青素化合物。

五、發明說明 (74)

基、胺磺醯基及磺醯基，尤佳者為氫原子、鹵素原子、烷胺基、胺磺醯基、磺醯基，最佳者為氫原子。

惟 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 係各以任何一個為取代胺磺醯基較佳，

M 、 l 、 m 、 n 及 p 係各與通式(VI)之 M 、 l 、 m 、 n 及 p 同義，較佳的 M 、 l 、 m 、 n 及 p 例亦相同)

通式(X)所示酞青素化合物之更佳組合如下所述。

$W_1 \sim W_{20}$ 係以各為獨立的氫原子、鹵素原子、烷胺基、醯胺基(-NHCOR-)、磺醯胺基(-NHSO₂-R)、胺甲醯基(-CONHR-)、胺磺醯基、磺醯基、離子性親水性基較佳，更佳者為氫原子、烷胺基、醯胺基(-NHCOR-)、磺醯胺基(-NHSO₂-R)、胺甲醯基(-CONHR-)、胺磺醯基，其中以氫原子、胺甲醯基及胺磺醯基最佳。而且，上述括號內之 R 表示取代基。

l 、 m 、 n 、 p 係為滿足 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ 、且各為獨立的 1 或 2，較佳者係滿足 $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ ，最佳者為 1 ($l=m=n=p=1$)。

M 係以 Cu、Ni、Zn、Al 等較佳，以 Cu、Ni、Zn 更佳，最佳者為 Cu。

通式(X)所示酞青素化合物係以 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 各組中至少一組表示該組中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_{20}$ 所示取代基之碳數總和為 8 以上較佳，以 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 各獨立具

五、發明說明 (75)

有任何碳數 2 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_{20}$ 所示取代基之碳數總和為 8 以上更佳，最佳者為 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 係各自獨立地表示碳數 3 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_{20}$ 所示取代基之碳數總和為 12 以上。

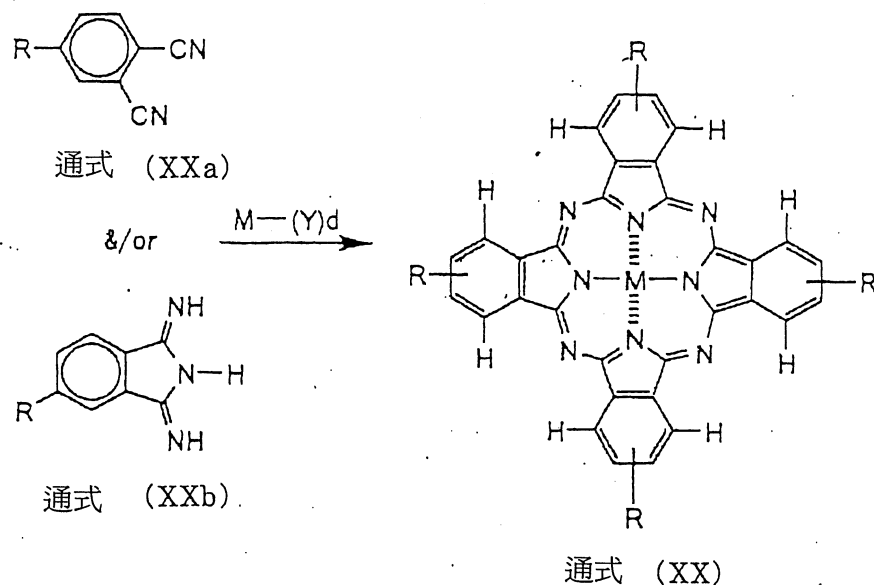
通式 (X) 所示酞青素化合物，由於分子內至少具有 4 個取代胺磺鹽基，故對親油性介質而言溶解性或分散性佳。

而且，通式 (X) 所示化合物之較佳取代基的組合係以各取代基中至少一個為較佳基之化合物較佳，更佳者為較多的各種取代基為較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為較佳基之化合物。

通式 (X) 所示化合物為以往不知的特定構造之新穎化合物，作為噴墨用水溶性染料及該水溶性染料合成中間物極為有用、且以有用的化學・醫學・農藥有機化合物中間物所得的化合物。

上述本發明較佳酞青素化合物之通式 (VI)、(X) 及 (X) 之典型通式 (XX) 所示酞青素化合物，例如藉由使通式 (XXa) 所示酞氫化合物及 / 或通式 (XXb) 所示二亞胺基異吡啶衍生物與 $M-(Y)_d$ 所示金屬衍生物反應合成。

五、發明說明 (76)



其中，通式 (XXa) 及 (XXb) 中 R 表示取代胺磺醯基，該取代基係為通式 (VI)、(X) 及以 (X) 說明的 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 中之上述取代基。

通式 (XX) 中 M 係與上述通式 (II)、(VI)、(X) 之 M 相同。
 $M-(Y)_d$ 所示金屬衍生物係與上述通式 (XI) 所說明者相同。

金屬衍生物與通式 (XXa) 所示酞青素化合物之使用量以莫耳比 1 : 3 ~ 1 : 6 較佳。

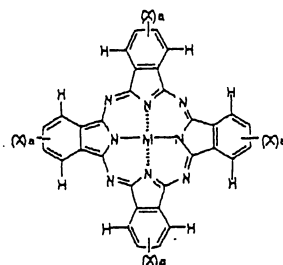
而且，金屬衍生物與通式 (XXb) 所示二亞胺基異吡啶衍生物之使用量以莫耳比 1 : 3 ~ 1 : 6 較佳。

與上述通式 (IX) 記載例相同，較佳例亦相同。

通式 (II) 所示酞青素化合物之具體例 (例示化合物 101 ~ 150) 以下述表 II-1 ~ 表 II-10 所示，惟本發明所使用的酞青素化合物不受下述例所限制。

五、發明說明（77）

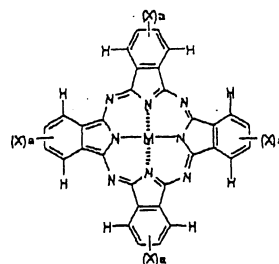
【表 II-1】



化合物 No.	M	X	a
II-101	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1
II-102	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9(\text{l})$	1
II-103	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})-\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{l})$	1
II-104	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1
II-105	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1

五、發明說明 (78)

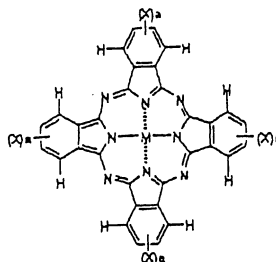
【 表 II-2 】



化合物 No.	M	X	a
II-106	Cu		1
II-107	Cu		1
II-108	Cu		1
II-109	Cu		1
II-110	Cu		1

五、發明說明 (79)

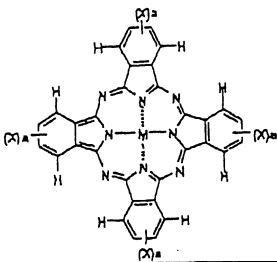
【表 II-3】



化合物 No.	M	X	a
II-111	Cu		1
II-112	Cu		1
II-113	Cu		1
II-114	Cu		1
II-115	Cu		1

五、發明說明 (80)

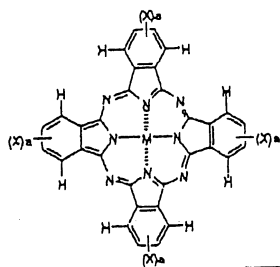
【 表 II-4 】



化合物 No.	M	X	a
II-116	Cu		1
II-117	Cu		1
II-118	Cu		1
II-119	Cu		1
II-120	Cu		1

五、發明說明（81）

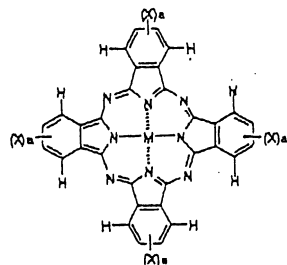
【表 II-5】



化合物 No.	M	X	a
II- 121	Cu		1
II- 122	Cu		1
II- 123	Cu		1
II- 124	Cu		1
II-125	Cu		1

五、發明說明 (82)

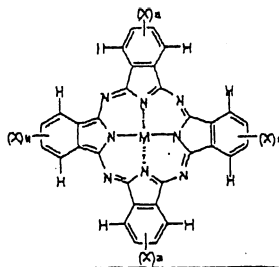
【 表 II-6 】



化合物 No.	M	X	a
II- 126	Cu		1
II- 127	Cu		1
II- 128	Cu		1
II- 129	Cu		1
II- 130	Cu		1

五、發明說明 (83)

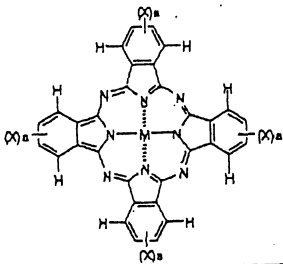
【 表 II-7 】



化合物 No.	M	X	a
II- 131	Cu		1
II- 132	Cu		1
II- 133	Cu		1
II-134	Cu		1
II-135	Cu		1

五、發明說明 (84)

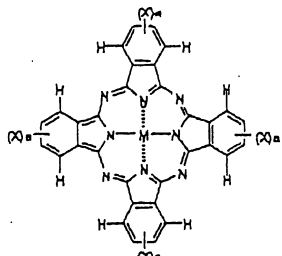
【表 II-8】



化合物 No.	M	X	a
II-136	Ni		1
II-137	Ni		1
II-138	Ni		1
II-139	Ni		1
II-140	Ni		1

五、發明說明 (85)

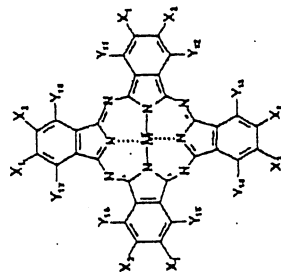
【 表 II-9 】



化合物 No.	M	X	a
II-141	Zn		1
II-142	Zn		1
II-143	Zn		1
II-144	Zn		1
II-145	Zn		1

五、發明說明（86）

【表 II-10】



表中 (X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈) 之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
II-146	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
II-147	Cu		-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
II-148	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
II-149	Cu		-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
II-150	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明（ 87 ）

[合成例]

於下述中藉由合成例詳細說明本發明之酞青素化合物衍生物之合成法，惟有關出發物質、色素中間物及合成順序不受此等所限制。而且，於下述中 $\lambda_{\max}$ 係指吸收極大波長、 $\epsilon_{\max}$ 係指吸收極大波長之莫耳吸收係數。

本發明典型的酞青素化合物例如可自下述合成順序衍生

。

五、發明說明 (89)

合成例 II-1：化合物 II-A 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 100 毫升硝基苯，在 1 小時內昇溫至 180℃、於其中加入 43.2 克 4-磺基酞酸鈉鹽、4.7 克氯化銨、58 克尿素、0.68 克鉬酸銨、6.93 克氯化銅(II)，在同溫度下攪拌 6 小時。使反應液冷卻至 40℃ 後、注入 200 毫升加溫至 50℃ 的甲醇，使所生成的固體物粉碎、且在室溫下攪拌 1 小時。使所得的分散物以努採漏斗過濾、以 400 毫升甲醇洗淨。然後，使所得固體加入以氯化鈉飽和的 1000 毫升之 1M 鹽酸水溶液，予以煮沸以使未反應銅鹽溶出。冷卻後，使沉澱的固體以努採漏斗過濾、且以 100 毫升之 1M 鹽酸飽和食鹽水溶液洗淨。使所得固體溶解於 700 毫升之 0.1M 氫氧化鈉水溶液中。使溶液攪拌且加溫至 80℃、在同溫度下攪拌 1 小時。使水溶液取出過濾熱時碎屑後，攪拌過濾液且徐徐地添加氯化鈉予以鹽析。使該鹽析液攪拌且加溫至 80℃、在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至室溫後，使析出的結晶過濾、且以 150 毫升之 20%食鹽水洗淨。然後，在 200 毫升之 80%乙醇中加入所得結晶，回流下攪拌 1 小時且冷卻至室溫後，使析出的結晶過濾，另在 200 毫升之 60%乙醇水溶液中加入所得的結晶，回流攪拌 1 小時、且冷卻至室溫後，使析出的結晶過濾、以 300 毫升乙醇洗淨後乾燥、製得 29.25 克化合物 A 作為藍色結晶。 $\lambda_{\max}$: 629.9nm: $\epsilon_{\max}=6.11 \times 10^4$ (水溶液中)。

五、發明說明 (90)

使所得化合物 A 分析(質量分析法: ESI-MS、藉由元素分析等各種機器分析方法測定)的結果, 本說明書中所定義的酞青銅(II)-取代位置可確認為 β -位取代型{各苯核之(2 或 3 位)、(6 或 7 位)、(10 或 11 位)、(14 或 15 位)上各具有 1 個磺基、銅酞青素分子中具有磺基合計為 4 個}。

合成例 II-2: 化合物 II-B 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 150 毫升氯磺酸, 在 30℃ 以下攪拌且徐徐地分割添加 19.0 克上述合成的化合物 A。另外, 在 20℃ 下攪拌 30 分鐘後, 在 25℃ 以下徐徐地分割添加 60 克五氯化磷。使反應液加溫至 140℃、在同溫度下攪拌 3 小時。冷卻至 80℃ 後, 在 15 分鐘滴入 30 毫升氯化噁嗪。其次, 使反應液加溫至 80℃、在同溫度下攪拌 2 小時。冷卻至 10℃ 後, 使反應液徐徐地添加於 1000 毫升水與 500 克冰之混合物, 使藍色結晶之目的物析出。懸浮液內之溫度藉由充分添加冰、保持於 0~5℃。另在室溫下攪拌 1 小時後, 以努採漏斗過濾、以 1500 毫升冷水洗淨。其次, 使結晶以 150 毫升冷乙烯腈洗淨後, 在減壓下在加有乾燥劑之乾燥器中乾燥一晚, 製得 15.6 克化合物 II-B(M.W. 970.09)作為藍色結晶。

分析所得化合物 B 之結果, 本說明書中所定義的酞青銅(II)、即取代位置為 β -型四磺醯基氯化物。另外使 0.01 份所得的結晶以 2-乙基己氧基丙胺/丙酮急冷後, 以 HPLC

五、發明說明 (91)

檢測純度時 (檢測波長 254nm ; 0.1% 醋酸 / 三乙胺 buffer 系 ; THF/H₂O=7/3) 時 , 相對面積 % = 90.95% [Cu-Pc (-SO₂NH-R)₄ 衍生物之總和檢定] 。

合成例 II-3 : 具體化合物 II-101 之合成

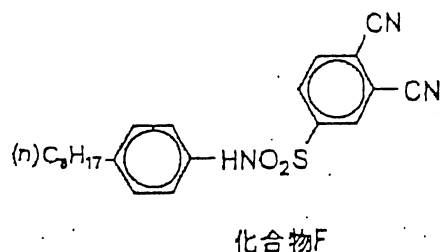
使 6.2 克 4-辛基酞靛溶解於 50 毫升 DMAc 中、在內溫 5℃ 下攪拌、徐徐加入 3.0 克上述合成的化合物 B。在室溫下攪拌 30 分鐘後, 加溫至 55℃、在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至 20℃ 後, 使反應液加 300 毫升水、且在室溫下攪拌 30 分鐘、使結晶的粗結晶以努採漏斗過濾、以 100 毫升冷水洗淨、乾燥。使所得的粗結晶使用矽膠柱色層分析法 (CH₂Cl₂/THF) 除去副生成物 [例如 Cu-Pc-(SO₃X)_m (SO₂NHAr)_n 衍生物 : m+n=4, m≠0], 製得 4.1 克例示化合物 II-101。λ_{max} : 628.5nm : ε_{max} = 1.84 × 10⁵ (水溶液中) 。

合成例 II-4 : 藉由具體例化合物 II-101 之其他法合成

以上述化合物作為出發原料, 以詳細說明的反應條件合成 β-位取代型 : Cu-Pc-{SO₂NH(4-辛基苯基)}₄ 衍生物。

分析所得化合物之結果, 取代位置之混合分布 [各苯核之 (2 或 3 位)、(6 或 7 位)、(10 或 11 位)、(14 或 15 位) 中 1 個 4-辛基苯基] 稍微不同, 在銅酞靛青一分子中合計有 4 個取代胺磺醯基、本說明書中所定義的 β-位取代型衍生物, 與合成例 II-3 合成的化合物相同的化合物。(合成順序不同、合成例 II-3 與合成例 II-4 合成的化合物為相同 β-位取代型酞靛青銅 (II), 係在有機合成之常識)。

五、發明說明 (92)



[比較化合物之合成例]

比較合成例 II-1

(a) 比較化合物 II-1 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 150 毫升氯磺酸，然後保持小於 20℃ 之溫度且徐徐地分割添加 25.0 克銅酞青。(為使發熱同時實施冷卻)。

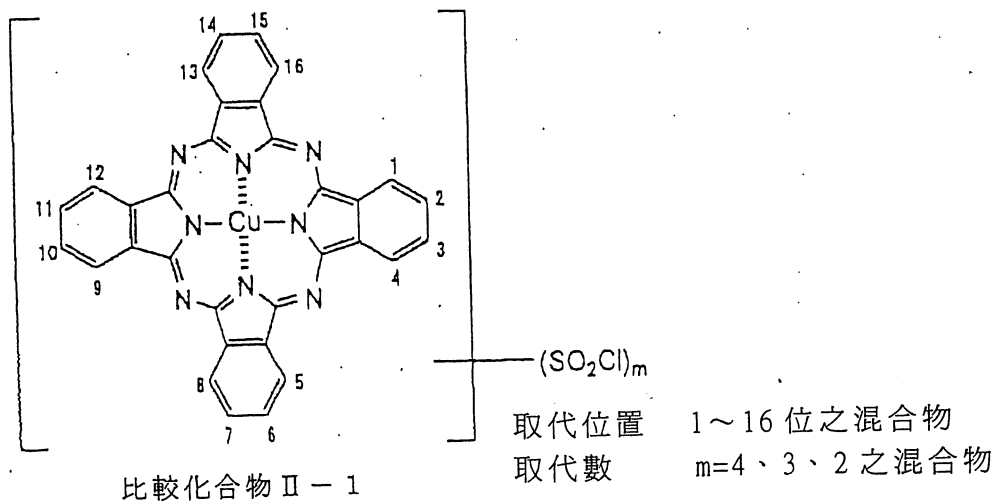
然後，使混合物在 1 小時內加溫至 100℃、再於 1 小時內加溫至 135℃、直至氣體產生完成下在同溫度下攪拌 4 小時。其次，使該反應液冷卻至 75℃ 後，在 30 分鐘滴入 30 毫升氯化噻嗪。然後，使反應液加溫至 80℃、且在同溫度下攪拌 2 小時。冷卻至 10℃。

其次，使反應液徐徐地添加於 1000 毫升水與 500 克冰之混合物，使藍色結晶之目的物析出。懸浮液內之溫度藉由充分添加冰、保持於 0~5℃。另在室溫下攪拌 1 小時後，以努採漏斗過濾、以 2500 毫升冷水洗淨。然後，使結晶以 100 毫升冷乙烯腈洗淨後，在減壓下在加有乾燥劑之乾燥器中乾燥一晚，製得 35.5 克下述所示比較化合物 II-

五、發明說明 (93)

1 作為藍色結晶。

分析所得化合物之結果，可確認本說明書中所定義的酞青銅(II)之取代位置為 α, β -混合型、且取代數為二-、三-、四混合物之磺醯基氯化物。使 0.01 份所得的結晶以 2-乙基己氧基丙胺/丙酮急冷後，以 HPLC 檢測純度時(檢測波長 254nm；0.1%醋酸/三乙胺 buffer 系；THF/H₂O=7/3)時，相對面積%=80.52%[Cu-Pc(-SO₂NH-R)₄ 衍生物之總和]



(b) 比較化合物 II-2 之合成

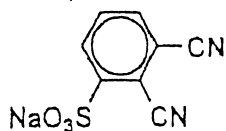
使用特開平 10-130517 號、WO 00/08101 號、WO 00/08103 號等記載的方法、實施比較化合物 II-2 之合成後，使所得的化合物分析的結果、與比較化合物 II-1 相比、(1)取代位置之混合分布稍微不同、(2)取代數(二聚物、三聚物、四聚物)之混合分布稍微不同、(3)磺醯基氯

五、發明說明 (94)

化物之純度(檢測上述 $\text{Cu-Pc-}(-\text{SO}_2\text{NH-R})_n$ 衍生物之總和)的差、以記載方法(比較化合物 1 之合成法)合成的比較化合物 II-1 及比較化合物 II-2 皆為本說明書中定義的酞青銅(II)-取代位置為 α, β -混合型、且取代數為二、三、四混合物之磺醯基氯化物。

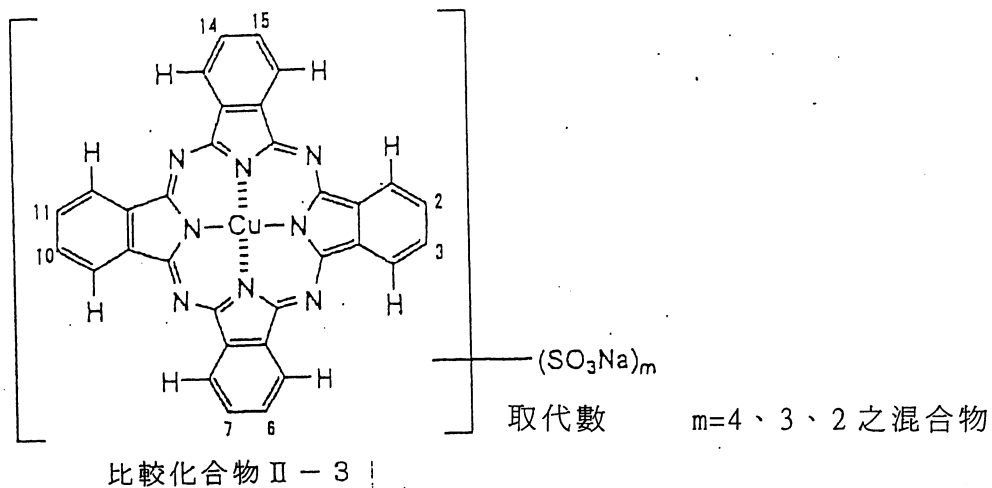
(c) 比較化合物 II-3 之合成

使用特開平 10-204053 號公報等記載的方法合成、以下述化合物(G)為出發原料、以該公報中詳細說明的反應條件使下述所示 α -位取代型酞青銅(II)衍生物合成。分析所得化合物之結果,本說明書中定義的酞青銅(II)-取代位置為 α -位取代型[各苯核之(1 或 4 位)、(5 或 8 位)、(9 或 12 位)、(13 或 16 位)中具有 1 個、銅酞青一分子中磺基合計為 4 個]。



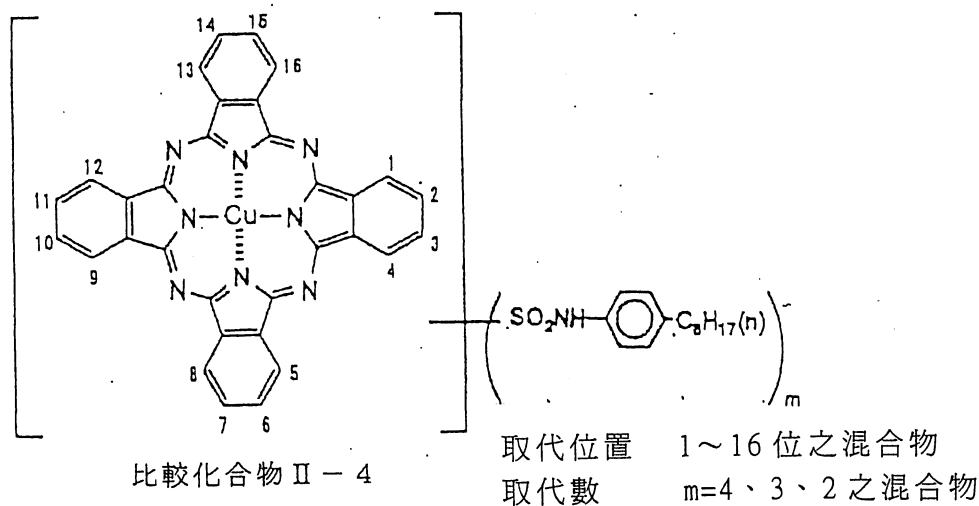
化合物 II - G

五、發明說明 (95)



(d) 比較化合物 II-4 之合成

以上述比較例 II-2 為出發原料、實施合成例 II-3 相同的操作，製得下述所示比較化合物 II-4 (與具體化合物例 II-101 衍生物之比較化合物)。



五、發明說明 (96)

[酞青化合物]

首先，詳細說明本發明通式(III)所示酞青素化合物。該酞青素化合物由於為油溶性、分子內不具離子性親水性基。

於上述通式(III)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 與上述通式(II)記載例同義、較佳例亦相同。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及 Z_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的雜環基， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 中至少一個具有碳數2以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 之取代基的碳數總和8以上，

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示1或2之整數，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、或鹵化物，

具有 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 之取代基係與上述通式(II)中 $R_1 \sim R_8$ 記載之例相同，較佳例亦相同。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示之雜環基各為獨立的 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中飽和雜環基、亦可以為不飽和雜環基。

而且， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示雜環基另可獨立與其他環形成縮合環。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示雜環基及其縮合環基之較佳例不受雜環基之取代位置所限制，各為獨立的咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噁唑基、苯并噁唑基、異噁唑基、苯并異噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻二

五、發明說明 (97)

唑基、吡咯基、苯并吡唑基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、吡啶基、噻啉基、異噻啉基、噻吩基、嘧啶基、吡嗪基、噻啉基、酞嗪基、噻唑啉基、噻喔啉基。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示雜環基及其縮合環基之較佳者為 5 ~ 6 碳含氮雜環 (可另與其他環形成縮合環)。惟 W_1 、 W_2 、 W_3 及 W_4 、係各獨立為 6 碳環或該雜環與其他環形成縮合環時，構成 6 碳含氮雜環之氮數為 1 個或 2 個 (構成 6 碳含氮雜環之氮數為 3 個以上者，例如除三吡啶環外)。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示 5~6 碳含氮雜環基及其縮合環基之更佳例不受雜環之取代位置所限制，各為獨立的咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基、吡啶基、噻啉基、異噻啉基、噻吩基、嘧啶基、吡嗪基、噻啉基、酞嗪基、噻唑啉基、噻喔啉基，較佳者為咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基，更佳者為吡唑基、三唑基、苯并噻唑基及苯并異噻唑基。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示雜環及其縮合環、另可具有取代基之環亦可以作為具有 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 之

五、發明說明 (98)

各基的取代基之上述基予以取代。

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物、或金屬鹵化物。

M 之較佳者係與上述通式(I)中之 M 相同。

其中，尤以 Cu、Ni、Zn、Al 等較佳、Cu 最佳。

而且，通式(III)所示酞青素化合物經由 L(2 價鍵結基)、Pc(酞青素環)形成二聚物(例如 Pc-M-L-M-Pc)或三聚物，此時存在的數個 M 可以相同或各不相同。

L 所示之 2 價鍵結基以氧基(-O-)、硫基(-S-)、羰基(-CO-)、磺基(-SO₂-)、亞胺基(-NH-)、伸甲基(-CH₂-)、及此等組合形成的基較佳。

l、m、n、p 係在 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ 之範圍內各表示 1 或 2 之整數，更佳者為 $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ 、最佳者為 $l(m=n=p=1)$ 。

通式(III)所示酞青素化合物之較佳組合如下所述。

(1) 有關 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 及 R₈，此等係為獨立的氫原子或鹵素原子、氰基，尤其是氫原子或鹵素原子，其中以氫原子最佳。

(a) Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ 所示雜環基及其縮合環中至少一個為具有碳數 2 以上之取代基的雜環及其縮合環。或

(b) Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 及 R₈ 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 及 R₈ 之取代基的碳數總

五、發明說明 (99)

和 8 以上，或

(c) Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 之取代基的碳數總和 8 以上。

(d) 較佳者為 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 之取代基的碳數總和 10 以上，或 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個具有碳數 3 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 之取代基的碳數總和 10 以上。

(2) Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示雜環基及其縮合環不受雜環之取代位置所限制，例如咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、及苯并異噁唑基，其中以吡唑基、三唑基、苯并噻唑基及苯并異噻唑基最佳。

(3) l 、 m 、 n 、 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，尤以 1 較佳。

(4) M 表示氫原子、金屬元素或其氧化物、氫氧化物或鹵化物，較佳者為 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al ，更佳者為 Cu 。

於通式 (III) 所示酞青素化合物中，以上述 (VII) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明之通式 (VII) 所示酞青素化合物。

上述通式 (VII) 之 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及 M 係各與上述通式 (III) 中之 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及 M

五、發明說明 (100)

同義，較佳例亦相同。

於通式(VII)所示酞氫素化合物中較佳的取代基組合與上述通式(III)中之較佳的取代基組合相同。

此外，上述通式(VII)所示化合物之較佳取代基的組合係以各種取代基中至少一個為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為多數各種取代基為上述較佳的基，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

以通式(VII)所示酞青素化合物中以下述通式(XI)所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明之通式(XI)所示酞青素化合物。

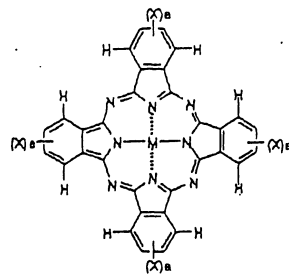
W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 係各自獨立地表示碳數 5~6 之含氮雜環或該環與其他環形成縮合環時所需的必要原子群。惟 W_1 、 W_2 、 W_3 、及 / 或 W_4 為碳數 6 之含氮雜環或該雜環與其他環形成之縮合環的原子群時，碳數 6 之含氮雜環或構成縮合環之氮數為 1 個或 2 個，構成 6 碳含氮雜環之氮數為 3 個以上之環，例如除三吡啶環等外。

M 係與上述通式(VII)之 M 同義。

通式(XI)中， W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 形成的 5~6 碳含氮雜環及其縮合環之較佳例為咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基、吡啶基、噻啉基、異噻啉基、吡嗪基、嘧啶基、哌嗪基、噻啉基、

五、發明說明 (103)

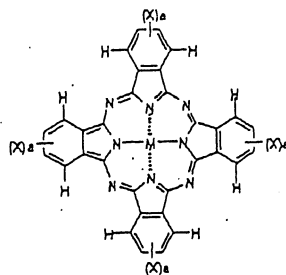
【 表 III-1 】



化合物 No.	M	X	a
III-101	Cu		1
III-102	Cu		1
III-103	Cu		1
III-104	Cu		1
III-105	Cu		1

五、發明說明 (104)

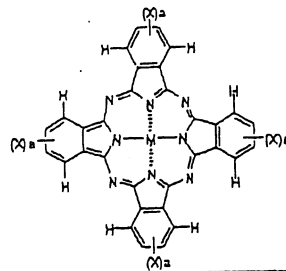
【 表 III-2 】



化合物 No.	M	X	a
III-106	Cu		1
III-107	Cu		1
III-108	Cu		1
III-109	Cu		1
III-110	Cu		1

五、發明說明 (105)

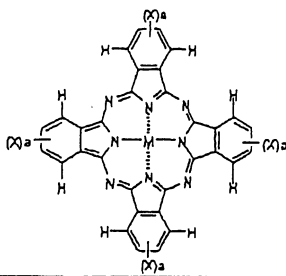
【表 III-3】



化合物 No.	M	X	a
III-111	Cu		1
III-112	Cu		1
III-113	Cu		1
III-114	Cu		1
III-115	Cu		1

五、發明說明 (106)

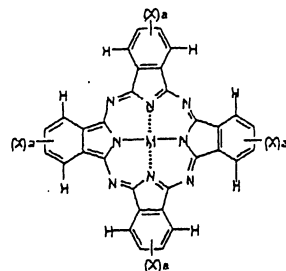
【 表 III-4 】



化合物 No.	M	X	a
III-116	Cu		1
III-117	Cu		1
III-118	Cu		1
III-119	Cu		1
III-120	Cu		1

五、發明說明 (107)

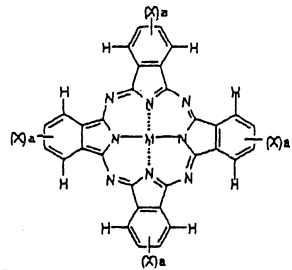
【 表 III-5】



化合物 No.	M	X	a
III-121	Cu		1
III-122	Cu		1
III-123	Cu		1
III-124	Cu		1
III-125	Cu		1

五、發明說明 (108)

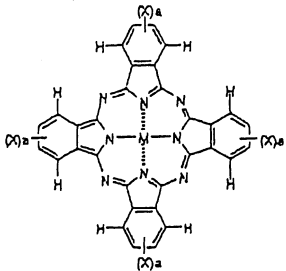
【 表 III-6 】



化合物 No.	M	X	a
III-126	Cu	<chem>CCCCCCCCC(=O)OC1=CC=C(C=C1C2=C(C(=N2)N3C=CC(=C3)NS(=O)(=O)N)O)Cl</chem>	1
III-127	Cu	<chem>CCCCCCCCC(=O)OC1=CC=C(C=C1C2=C(C(=N2)N3C=CC(=C3)NS(=O)(=O)N)O)C4=CC=CC=C4</chem>	1
III-128	Cu	<chem>CCCCCCCCC(=O)OC1=CC=C(C=C1C2=C(C(=N2)N3C=CC(=C3)NS(=O)(=O)N)O)C4=CC=C(C=C4)C</chem>	1
III-129	Cu	<chem>CCCCCCCCC(=O)OC1=CC=C(C=C1C2=C(C(=N2)N3C=CC(=C3)NS(=O)(=O)N)O)C4=CC(=C(C(=C4)Cl)C(=O)NCCCCCCCC)Cl</chem>	1
III-130	Cu	<chem>CCCCCCCCC(=O)OC1=CC=C(C=C1C2=C(C(=N2)N3C=CC(=C3)NS(=O)(=O)N)O)C4=CC(=C(C(=C4)Cl)C(=O)NCCCCCCCC)Cl</chem>	1

五、發明說明 (109)

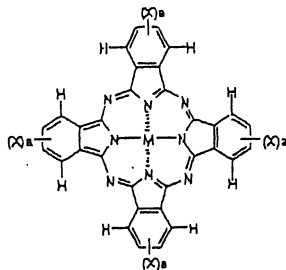
【表 III-7】



化合物 No.	M	X	a
III-131	Cu		1
III-132	Cu		1
III-133	Cu		1
III-134	Cu		1
III-135	Cu		1

五、發明說明 (110)

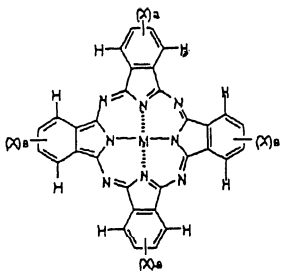
【 表 III-8 】



化合物 No.	M	X	a
III-136	Ni		1
III-137	Ni		1
III-138	Ni		1
III-139	Ni		1
III-140	Ni		1

五、發明說明 (111)

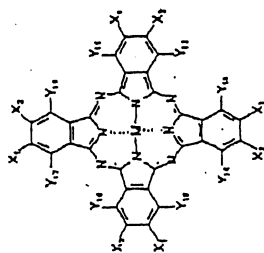
【 表 III-9 】



化合物 No.	M	X	a
III-141	Zn		1
III-142	Zn		1
III-143	Zn		1
III-144	Zn		1
III-145	Zn		1

五、發明說明 (112)

【 表 III-10】



表中 (X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈) 之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
III-146	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
III-147	Cu		-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
III-148	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
III-149	Cu		-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
III-150	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

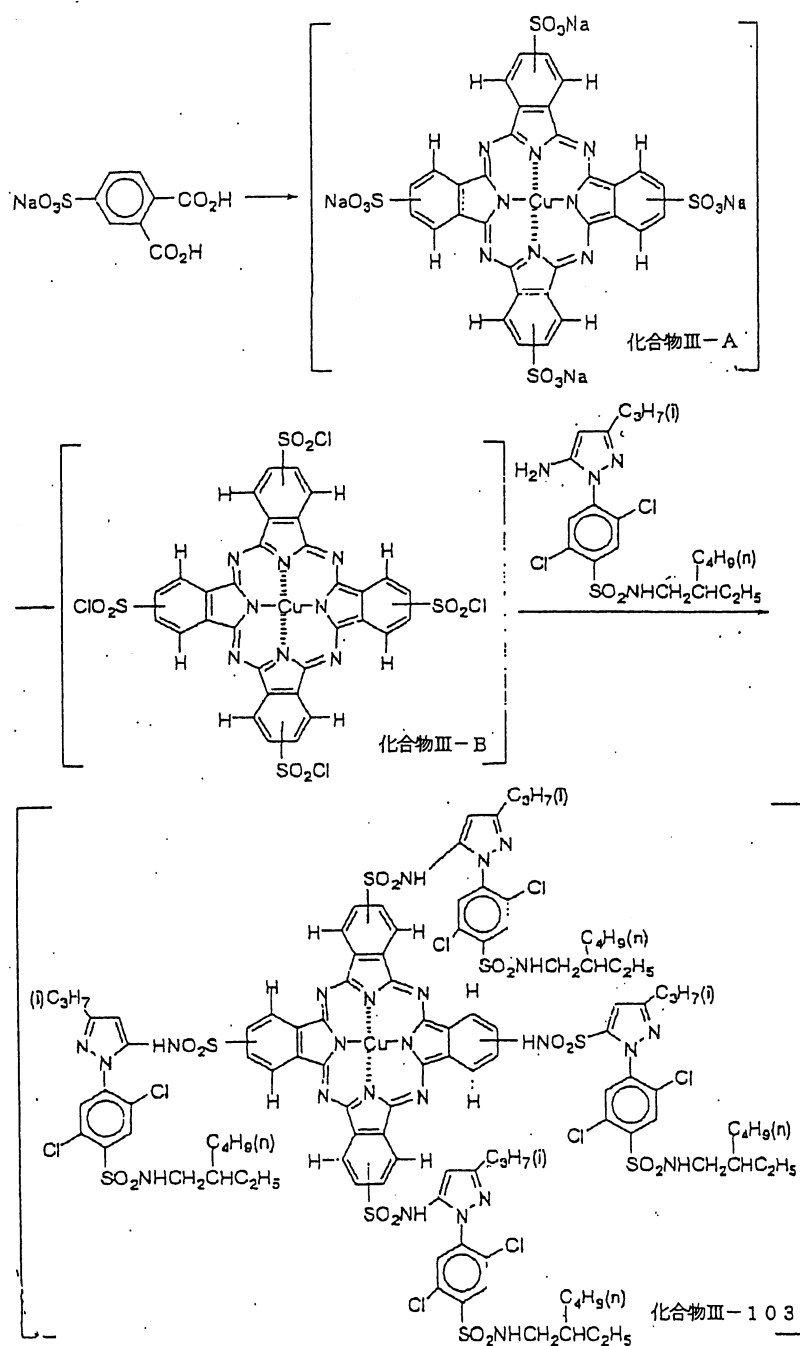
五、發明說明（ 113 ）

<合成例>

於下述中藉由實施例詳細說明本發明之酞青素化合物之合成法，為出發物質、色素中間物及合成順序不受此等所限制。

本發明之典型酞青素化合物例如自下述合成順序衍生。

五、發明說明 (114)



五、發明說明 (115)

(合成例 III-1)化合物 III-A 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 100 毫升硝基苯、在 1 小時內昇溫至 180℃、於其中加入 43.2 克 4-磺基酞酸鈉、4.7 克氯化銨、58 克尿素、0.68 克鉬酸銨、6.93 克氯化銅(II)，在同溫度下攪拌 6 小時。使反應液冷卻至 40℃ 後，注入加溫至 50℃ 之 200 毫升甲醇，使生成的固體物粉碎且在室溫下攪拌 1 小時。使所得的分散物以努採漏斗過濾，且以 400 毫升甲醇洗淨。然後使所得固體以氯化鈉飽和的 1000 毫升之 1M 氯酸水溶液，煮沸使未反應銅鹽溶出。冷卻後使沉澱的固體以努採漏斗過濾，且 100 毫升之 1M 鹽酸飽和食鹽水溶液洗淨。使所得的固體溶解於 700 毫升之 0.1M 氫氧化鈉水溶液。使溶液攪拌且加溫至 80℃、在同溫度下攪拌 1 小時。使水溶液熱時碎屑取出過濾後，使濾液攪拌且徐徐地添加 270 毫升氯化鈉予以鹽析。使該鹽析液攪拌且加溫至 80℃，在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至室溫後，使析出的結晶過濾、以 150 毫升之 20%食鹽水洗淨。然後，在 200 毫升之 80%乙醇加入所得的結晶、回流下攪拌 1 小時、冷卻至室溫後，使析出的結晶、且在 200 毫升之 60%乙醇水溶液加入所得的結晶，回流下攪拌 1 小時、冷卻至室溫後，使析出的結晶經過濾、以 300 毫升乙醇洗淨後乾燥，製得 29.25 克化合物 A 作為藍色結晶。 $\lambda_{\max}$: 629.9nm ; $\epsilon_{\max}=6.11 \times 10^4$ (水溶液中)。分析所得化合物 (質量分析法 : ESI-MS、藉由元素分析、中和滴定等各種

五、發明說明 (116)

機器解析方法測定)的結果，本說明書中定義的酞青銅(II)-取代位置可確認為 β -位取代型(各苯核之(2或3位)、(6或7位)、(10或11位)、(14或15位)上具有1個磺基、在銅酞青素分子內具有磺基合計為4個)。

合成例 III-2：化合物 III-B 之合成

在附有冷卻管之三口燒瓶中加入 150 毫升氫磺酸，在 30℃ 以下攪拌且徐徐地分割添加 19.0 克上述合成的化合物 III-A(合成例 III-1 之化合物)。另外，在 20℃ 下攪拌 30 分鐘後，在 25℃ 以下徐徐地分割添加 60 克五氯化磷。使反應液加溫至 140℃、在同溫度下攪拌 3 小時。冷卻至 80℃ 後，在 15 分鐘滴入 30 毫升氯化噻吩。其次，使反應液加溫至 80℃、在同溫度下攪拌 2 小時。冷卻至 10℃ 後，使反應液徐徐地添加於 1000 毫升水與 500 克冰之混合物，使藍色結晶之目的物析出。懸浮液內之溫度藉由充分添加冰、保持於 0~5℃。另在室溫下攪拌 1 小時後，以努採漏斗過濾、以 1500 毫升冷水洗淨。其次，使結晶以 150 毫升冷乙烯腈洗淨後，在減壓下在加有乾燥劑之乾燥器中乾燥一晚，製得 15.6 克化合物 II-B(M.W. 970.09)作為藍色結晶。分析所得化合物 B 之結果，本說明書中所定義的酞青銅(II)、即取代位置為 β -型四磺醯基氯化物。另外使 0.01 份所得的結晶以 2-乙基己氧基丙胺/丙酮急冷後，以 HPLC 檢測純度時(檢測波長 254nm；0.1%醋酸/三乙胺 buffer 系；THF/H₂O=7/3)時，相對面積%=90.95%[Cu-Pc

五、發明說明 (117)

($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$)₄ 衍生物之總和檢定]。

合成例 III-3：具體化合物 III-103 之合成

使 27.7 克 1-{2,5-二氯-4-(2-乙基己基胺基磺基)苯基}-3-二異丙基-5-胺基吡咯溶解於 50 毫升 DMAc 中、在內溫 5℃ 下攪拌、滴入 6.5 毫升吡啶、徐徐加入 9.7 克上述化合物 III-B(合成例 III-2 之化合物)。在 5~10℃ 下攪拌 30 分鐘後，加溫至 55℃、在同溫度下攪拌 1 小時。冷卻至 20℃ 後，使反應液加入 1000 毫升水、且在室溫下攪拌 30 分鐘、使結晶的粗結晶以努採漏斗過濾、以 100 毫升冷水洗淨、乾燥。使所得的粗結晶使用矽膠柱色層分析法 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$) 除去副生成物 [例如 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{X})_m(\text{SO}_2\text{NH 雜環})_n$ 衍生物： $m+n=4$ ， $m \neq 0$]，製得 16.8 克具體化合物 III-103。 λ_{max} ：671.9nm： $\epsilon_{\text{max}}=2.0 \times 10^5$ (DMF 中)。分析所得化合物(質量分析法：ESI-MS、藉由元素分析、中和滴定等各種機器解析方法測定)的結果，本說明書中定義的酞青銅(II)-取代位置可確認為 β -位取代型(各苯核之(2 或 3 位)、(6 或 7 位)、(10 或 11 位)、(14 或 15 位)上具有 1 個 { $\text{SO}_2\text{NH 雜環}$ }磺基、在銅酞青素分子內具有 { $\text{SO}_2\text{NH 雜環}$ }磺基合計為 4 個)。

[酞青素系化合物]

首先，詳細說明本發明上述通式(IV)所示之酞青素系化合物。而且，該酞青素化合物由於為油溶性，分子內不具離子性親水性基。

五、發明說明 (119)

者爲咪唑基、吡唑基、三唑基、吡咯基、呋喃基、吡嗪基、
嘧啶基、哌嗪基、噻唑基，其中以咪唑基、吡唑基、
吡咯基、吡咯啉基、哌啶基更佳。

W₁、W₂、W₃、W₄ 表示的雜環及其縮合環中至少一個為具有碳數 2 以上之取代基，且取代 W₁、W₂、W₃、W₄ 之取代基的碳數總和 8 以上較佳。

W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 表示的雜環基及其縮合環可另具取代基之基係以上述取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 例示的基，該取代基另可具取代基，此時另外的取代基可選自 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 所例示之基。

其中，至少具有一個 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 之碳數 2 以上的較佳取代基有胺磺醯基、磺胺基、磺烷基、磺烷氧基、烷硫基、醯基，此等取代基之可另具取代的較佳取代基有芳基、烷基，尤其是 3-胺磺醯基苯基。

1、m、n、p 係在 $4 \leq 1+m+n+p \leq 8$ 之範圍內各表示 1 或 2 之整數，更佳者為 $4 \leq 1+m+n+p \leq 6$ 、最佳者為 $1(1=m=n=p=1)$ 。

M 表示氫原子、金屬元素或其氧化物、氫氧化物或鹵化物。

M 之較佳者與上述通式 (I) 中之 M 相同。

而且，通式(IV)所示之酞青素系化合物經由 L(2 價鍵結基)、Pc(酞青素環)可形成 2 聚物(例如 Pc-M-L-M-Pc)或 3 聚物，此時之 M 可以相同或各不相同。

•

•

五、發明說明 (121)

(4)M 表示氫原子、金屬元素或其氧化物、氫氧化物或鹵化物，尤以 Cu、Ni、Zn、Al 較佳，更佳者為 Cu。

通式 (IV) 所示酞青素系化合物由於在分子中至少具有一個以上碳數 2 以上之油溶性基，故水性介質中之分散性或油性介質中之溶解性或分散性佳。

就該觀點而言，上述通式 (IV) 所示酞青素系化合物一分子中以至少具有 4 個以上碳數 2 以上之油溶性基較佳，更佳者為油溶性基為胺磺鹽基。

通式 (IV) 所示酞青素化合物中，以上述通式 (VIII) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明通式 (VIII) 所示酞青素化合物，較佳例亦相同。

於通式 (VIII) 所示酞青素系化合物中更佳取代基之組合係與上述通式 (IV) 中更佳的取代基組合相同。

而且，有關通式 (VIII) 所示化合物之較佳取代基的組合，以至少一種各種取代基為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為較多各種取代基為上述較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

通式 (VIII) 所示酞青素化合物中以上述通式 (XII) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明通式 (XII) 所示酞青素化合物。

通式 (XII) 中 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 係各自獨立地表示碳數 5~6 之含氮雜環或該雜環與其他環形成縮合環之必要原子群。

五、發明說明 (122)

於通式(XII)中， W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 形成的碳數 5~6 之含氮雜環及其縮合環的較佳例係與上述通式(VIII)中 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 形成的碳數 5~6 之含氮雜環及其縮合環之較佳例亦相同。

M 係與上述通式(VIII)之 M 相同，較佳例亦相同。

通式(XII)所示酞青素化合物係 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 中任何一個具有碳數 2 以上之取代基、且具有 $W_1 \sim W_4$ 之取代基的碳數總和為 8 以上較佳，更佳者為係 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 各具有獨立的碳數 2 以上之取代基、且具有 $W_1 \sim W_4$ 的取代基之碳數總和為 10 以上，最佳者為 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 各具有獨立的碳數 3 以上之取代基、且具有 $W_1 \sim W_4$ 的取代基之碳數總和為 12 以上。

通式(XII)所示酞青素化合物由於在分子內至少具有 4 個取代胺磺醯基，對親油性介質而言溶解性或分散性佳。

而且，有關上述通式(XII)所示化合物之較佳取代基的組合，以至少一個各種取代基為上述較佳基的化合物較佳，更佳者為較多各種取代基為上述較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

本發明通式(IV)之化合物可藉由上述通式(XX)說明的反應，同樣地合成。

上述金屬衍生物與通式(XXa)所示酞青素化合物之使用量以莫耳比為 1:3~1:6 較佳。

上述金屬衍生物與通式(XXb)所示酞青素化合物之使用

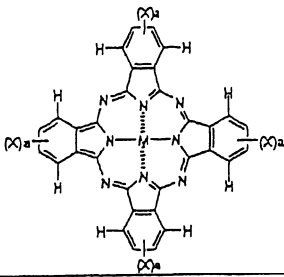
五、發明說明（123）

量以莫耳比爲 1 : 3 ~ 1 : 6 較佳。

本發明酞青素化合物之具體例使用上述通式(II)以下述
IVI-1 ~ 表 IV-10(例示化合物 101 ~ 150)所示，惟本發明
所使用的酞青素化合物不受下述例所限制。

五、發明說明 (124)

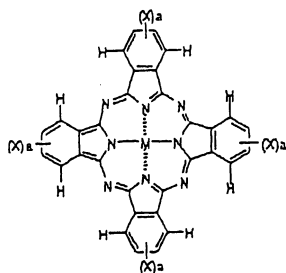
【 表 IV-1 】



化合物 No.	M	X	a
IV-101	Cu		1
IV-102	Cu		1
IV-103	Cu		1
IV-104	Cu		1
IV-105	Cu		1

五、發明說明 (125)

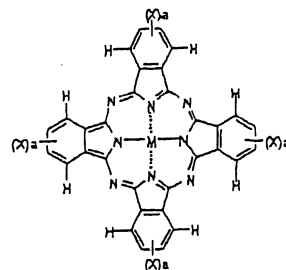
【表 IV-2】



化合物 No.	M	X	a
IV-106	Cu		1
IV-107	Ni		1
IV-108	Cu		1
IV-109	Cu		1
IV-110	Cu		1

五、發明說明 (126)

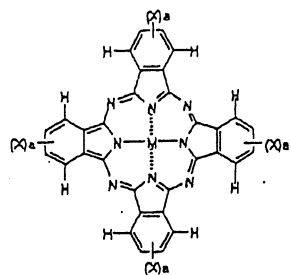
【 表 IV-3 】



化合物 No.	M	X	a
IV-111	Cu		1
IV-112	Cu		1
IV-113	Cu		1
IV-114	Cu		1
IV-115	Cu		1

五、發明說明 (127)

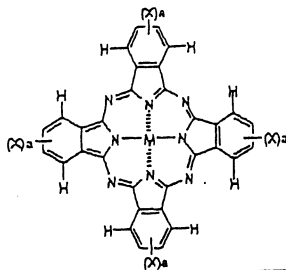
【 表 IV - 4 】



化合物 No.	M	X	a
IV-116	Cu		1
IV-117	Cu		1
IV-118	Cu		1
IV-119	Cu		1
IV-120	Cu		1

五、發明說明 (128)

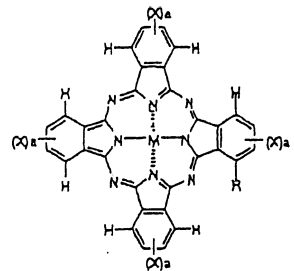
【 表 IV-5 】



化合物 No.	M	X	a
IV-121	Cu		1
IV-122	Cu		1
IV-123	Cu		1
IV-124	Cu		1
IV-125	Cu		1

五、發明說明 (129)

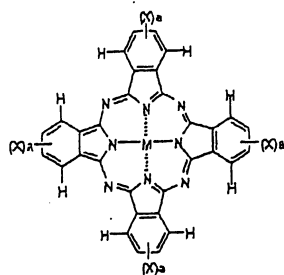
【 表 IV-6 】



化合物 No.	M	X	a
IV-126	Cu		1
IV-127	Cu		1
IV-128	Cu		1
IV-129	Cu		1
IV-130	Cu		1

五、發明說明 (130)

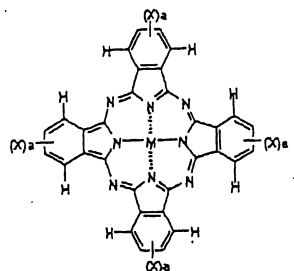
【表 IV-7】



化合物 No.	M	X	a
IV-131	Cu		1
IV-132	Cu		1
IV-133	Cu		1
IV-134	Cu		1
IV-135	Ni		1

五、發明說明 (131)

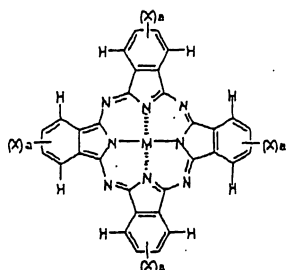
【表 IV-8】



化合物 No.	M	X	a
IV-136	Cu		1
IV-137	Cu		1
IV-138	Cu		1
IV-139	Cu		1
IV-140	Cu		1

五、發明說明 (132)

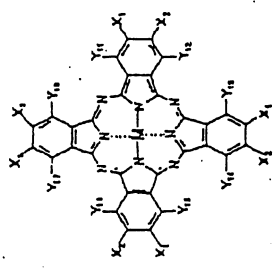
【表 IV-9】



化合物 No.	M	X	a
IV-141	Cu		1
IV-142	Cu		1
IV-143	Cu		1
IV-144	Cu		1
IV-145	Zn		1

五、發明說明 (133)

【 表 IV-10 】



表中 (X₁、X₂)、(Y₁₁、Y₁₂)、(Y₁₃、Y₁₄)、(Y₁₅、Y₁₆)、(Y₁₇、Y₁₈)之各組具體例可各為獨立、不同順序。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
IV-146	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
IV-147	Cu		-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
IV-148	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
IV-149	Cu		-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
IV-150	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

五、發明說明（134）

本發明化合物之用途例如為形成圖像、特別是彩色圖像之材料，具體而言以下述詳示的噴墨方式記錄材料為始的感熱影印型圖像記錄材料、感壓記錄材料、使用電子照相方式之記錄材料、影印式鹵化銀感光材料、印刷墨水、記錄筆等，較佳者為噴墨方式記錄材料、感熱影印型圖像記錄材料、使用電子照相方式之記錄材料，更佳者為噴墨方式記錄材料。另外，美國專利 4808501 號說明書、特開平 6-35182 號公報等記載的 LCD 或 CCD 等之固體照相元件所使用的可使用於濾色器各種纖維染色之染色液。

而且，利用本發明酞青素化合物之耐氧化性強，提高對屋外廣告媒體等對太陽光、特別是紫外線光或氧化性氣氛而言之耐性的方法，以使用含有本發明酞青素化合物之噴墨及噴墨用墨水、予以描繪的方法較佳。

本發明化合物視其用途之溶解性、熱移動性等物性，可藉由取代基予以調整。而且，本發明化合物可在視其所使用的系而定均勻溶解的狀態、如乳化分散之分散溶解狀態、固體分散狀態。

[墨水及噴墨用墨水]

墨水可藉由在親油性介質或水性介質中藉由使上述酞青素化合物溶解或分散予以製作。本發明之墨水以使用油性介質時予以使用較佳。在不妨害本發明效果之範圍內，視其所需可含有其他添加劑。其他添加劑例如防止乾燥劑（濕潤劑）、防止退色劑、乳化安定劑、浸透促進劑、紫外

五、發明說明 (135)

線吸收劑、防腐劑、pH 值調整劑、表面張力調整劑、消泡劑、黏度調整劑、分散劑、分散安定劑、防銹劑、螯合劑等習知添加劑。此等各種添加劑為水溶性墨水時，直接添加於墨水液中。使油溶性染料以分散物形態使用時，一般於染料分散物調製後添加於分散物中，調製時可添加於油相或水相中。

防止乾燥劑係於墨水或噴墨用墨水在記錄用噴嘴之墨水噴射口中、以防止藉由乾燥所產生的情形為目的。

防止乾燥劑以蒸氣壓較水低的有機溶劑較佳。具體而言有乙二醇、丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、硫二醇、二硫二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇、乙炔醇衍生物、丙三醇、三羥甲基丙烷等典型的多元醇類、乙二醇單甲(或乙)醚、二乙二醇單甲(或乙)醚、三乙二醇單乙(或丁)醚等多元醇之低級烷醚類、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉、N-乙基嗎啉等之雜環類、環丁砜、二甲基亞砜、3-環丁砜等之含硫化合物、二丙酮醇、二乙醇胺等之多官能化合物、尿素衍生物。此等之中丙三醇、二乙二醇等多元醇更佳。而且，上述防止乾燥劑可以單獨使用或 2 種以上併用。此等之防止乾燥劑於墨水中以 10~50 重量%較佳。

浸透促進劑以使墨水、特別是噴墨用墨水較易浸透於紙中為目的時適合使用。上述浸透促進劑可使用乙醇、異丙醇、丁醇、二(三)乙二醇單丁醚、1,2-己二醇等之醇類或

五、發明說明 (136)

月桂基硫酸鈉、油酸鈉或非離子性界面活性劑等。此等於墨水中含有 5~30 重量%時，一般具有充分的效果，不會引起印字滲出、取紙(印刷通過)之添加量範圍內使用較佳。

上述紫外線吸收劑以提高圖像保存性為目的時使用。上述紫外線吸收劑於特開昭 58-185677 號公報、同 61-190537 號公報、特開平 2-782 號公報、同 5-197075 號公報、同 9-34057 號公報等記載的苯并三唑系化合物、特開昭 46-2784 號公報、特開平 5-194483 號公報、美國專利第 3214463 號等記載的二苯甲酮系化合物、特公昭 48-30492 號公報、同 56-21141 號公報、特開平 10-88106 號公報等記載的肉桂酸系化合物、特開平 4-298503 號公報、同 8-53427 號公報、同 8-239368 號公報、同 10-182621 號公報、特表平 8-501291 號公報等記載的三吡系化合物、里塞吉迪斯股羅獎(譯音)No.24239 號記載的化合物或系、苯并噁唑系化合物典型的吸收紫外線、發出螢光的化合物、即螢光增白劑。

防止退色劑係以提高圖像之保存性為目的時使用。上述防止退色劑可使用各種有機系及金屬複合物系之防止退色劑。有機防止退色劑有氫醌類、烷氧基苯酚類、二烷氧基苯酚類、苯酚類、苯胺類、胺類、茛滿類、色滿類、烷氧基苯胺類、雜環類等，金屬複合物有鎳複合物、鋅複合物。更具體而言里塞吉迪斯股羅獎(譯音)No.17643 號第 VII

五、發明說明 (137)

之 I~J 項、同 No.15162、No.18716 之 650 頁左欄、同 No.36544 之 527 頁、同 No.307105 之 872 頁、同 No.15162 號引用的專利中記載的化合物或特開昭 62-215272 號公報之 127~137 頁記載的典型化合物之通式及化合例所包含的化合物。

防黴劑例如有除氫醋酸鈉、苯鉀酸鈉、鈉吡啶酮-1-氧化物、對-羥基苯鉀酸乙酯、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮及其鹽等。此等在墨水中以 0.02~1.00 重量%較佳。

PH 值調整劑可使用上述中和劑(有機鹼、無機鹼)。上述 pH 值調整劑以提高離子之保存安定性為目的時，墨水在 pH6~10 下添加較佳，更佳者 pH7~10。

上述表面張力調整劑例如非離子、陽離子或陰離子界面活性劑。而且，本發明墨水、特別是噴墨用墨水之表面張力以 25~70mPa·s 較佳、更佳者為 25~60mPa·s。另外，本發明噴墨用墨水之黏度以 30mPa·s 以下較佳。更佳者調整於 20mPa·s 以下。界面活性劑例如脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、烷基磷酸酯鹽、萘磺酸甲醛縮合物、聚環氧乙烷烷基硫酸酯鹽等之離子系界面活性劑、或聚環氧乙烷烷醚、聚環氧乙烷烯丙醚、聚環氧乙烷脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯、聚環氧乙烷烷胺、丙三醇脂肪酸酯、環氧乙烷環氧丙烷嵌段共聚物等之非離子系界面活性劑較佳。而且，亦可使用乙炔系聚環氧

五、發明說明 (138)

乙烷氧化物界面活性劑之 SURFYNOLS

(AirProducts&Chemicals 公司)。並且，以 N,N-二甲基 - N-烷胺氧化物之氧化胺型兩性界面活性劑等較佳。另外，例如特開昭 59-157、636 號公報之第 (37)~(38)頁、里塞吉迪斯股羅獎(譯音)No.308119(1989 年)記載的界面活性劑。

消泡劑可視其所需使用氟系、聚矽氧烷系化合物或 EDTA 之典型螯合劑等。

使本發明酞氫素化合物分散於水性介質時，以特開平 11-286637 號公報、特開 2001-240763 號、特開 2001-262039 號、特開 2001-247788 號之各說明書記載的含有色素與油溶性聚合物之著色微粒子分散於水性介質、特開 2001-262018 號、特開 2001-240763 號、同 2000-203856 號、同 2000-203857 號之各說明書中記載的溶解於高沸點有機溶劑之本發明化合物分散於水性介質中較佳。

本發明化合物分散於水性介質時之具體方法、使用的油溶性聚合物、高沸點有機溶劑、添加劑及此等之使用量以使用上述公報或說明書中記載者較佳。或可使上述偶氮色素直接固體分散成微粒子狀態。分散時可使用分散劑或界面活性劑。

分散裝置可使用簡單的起動器或葉輪器攪拌方式、聯機攪拌方式、磨練方式(例如膠態磨練機、球磨機、砂磨機、輥磨機、攪拌器磨練機等)、超音波方式、高壓乳化分

五、發明說明 (139)

散方式 (高壓均混器、DeBEE2000 等)。

有關該噴墨用墨水之調製方法可利用除上述公報或說明書外、特開平 5-148436 號、同 5-295312 號、同 7-97541 號、同 7-82515 號、同 7-11858 號、特開平 11-286637 號、特願 2000-87539 號之各公報中詳細記載以調製本發明噴墨用墨水。

上述水性介質係使用以水為主成分、且視其所需添加有水混合性有機溶劑之混合物。上述水混合性有機溶劑例如醇 (例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第 2-丁醇、第 3-丁醇、戊醇、己醇、環己醇、苯甲醇)、多元醇類 (例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、丙三醇、己三醇、硫二醇)、醇衍生物 (例如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、乙二醇二乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、乙二醇單苯醚)、胺 (例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙二乙醇胺、嗎啉、N-乙基嗎啉、乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、聚伸乙基亞胺、四甲基伸丙基二胺) 及其他極性溶劑 (例如甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砒、環丁砒、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-噁唑酮、

五、發明說明 (140)

1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、乙烯腈、丙酮)。而且,此等之水混合性有機溶劑可二種以上併用。

本發明之墨水係在 100 重量份墨水中含有 0.2~10 重量份上述酞氫素化合物較佳。而且,本發明噴墨用墨水可併用上述酞青素化合物與其他色素。併用 2 種以上色素時,色素之含量合計以在上述範圍內較佳。

本發明噴墨用墨水不僅可以形成單色圖像、以可以形成彩色圖像。為形成彩色圖像時,可使用品紅色調墨水、藍色調墨水、及黃色色調,而且為調整色調時另可使用黑色色調墨水。

此等墨水除本發明酞青素化合物外,使用其他色材(染料或顏料)亦可提高圖像再現性。

與本發明酞青素化合物可同時使用黃色染料可使用任意者。例如偶合成分(以下稱為偶合劑成分)之具有苯酚類、萘酚類、苯胺類、吡唑啉-5-酮或吡啶酮等之雜環類、具有開鏈型活性伸甲基化合物類等之芳基或雜環偶氮染料;例如偶合劑成分之具有開鏈型活性伸甲基化合物類等偶氮次甲基染料;例如苯亞甲基染料或單次甲基噁唑染料等之次甲基染料;例如萘醌染料、蒽醌染料等之醌系染料等,除此外之染料種例如醌酞青素染料、硝基・亞硝基染料、吡啶染料、吡啶酮染料等。

可使用的品紅染料可使用任意者。例如偶合劑成分之具有苯酚類、萘酚類、苯胺類等之芳基或雜環偶氮染料;例

五、發明說明（141）

如偶合劑成分之具有吡唑啉類、吡唑啉三唑類等之偶氮次甲基染料；例如 2-亞烯丙基染料、苯乙烯基染料、份青染料、喹啉藍染料、噁唑染料等之次甲基染料；二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料、咕噸染料等之碳鎗染料、例如萘醌、蔥醌、蔥吡啶酮等之醌染料、例如二噁吡染料之縮合多環染料等。

可使用的氘染料可以使用任意物。例如偶合劑成分之具有苯酚類、萘酚類、苯胺類之芳基或雜環偶氮染料；例如偶合劑成分之具有苯酚類、萘酚類、吡咯并三唑之雜環類等的偶氮次甲基染料；如喹啉藍染料、噁唑染料、份青染料等之聚次甲基染料；二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料、咕噸染料等之碳鎗染料；酞青素染料；蔥醌染料；靛藍染料、硫靛藍染料等。

上述各染料可以為先使部分單色物解離以呈現黃色、品紅、氘色之各色，此時之計數陽離子可以為鹼金屬、或如銨之無機陽離子，亦可以為吡啶、如 4 級銨鹽之有機陽離子，以及可以具有此等為部分構造之聚合物陽離子。

可使用的黑色材除雙偶氮、參偶氮、肆偶氮染料外，例如有碳黑之分散物。

[噴墨記錄方法]

其次，說明有關使用上述本發明噴墨用墨水之噴墨記錄方法。

本發明之噴墨記錄方法係對上述噴墨用墨水供應能量、

五、發明說明（142）

使習知受相材料、即普通紙、樹脂塗覆紙、例如特開平 8-169172 號公報、同 8-27693 號公報、同 2-276670 號公報、同 7-276789 號公報、同 9-323475 號公報、特開昭 62-238783 號公報、特開平 10-153989 號公報、同 10-217473 號公報、同 10-235995 號公報、同 10-337947 號公報、同 10-217597 號公報、同 10-337947 號公報等公報等記載的噴墨專用紙、薄膜、電子照相共用紙、布帛、玻璃、金屬、陶瓷器等上形成圖像。

為形成圖像時，以改善光澤性或耐水性、與耐候性為目的時，可併用聚合物乳膠化合物。使乳膠化合物供應給受像材料時可以為供應著色劑前、後、或同時，而且添加時可以於受像紙中、可以於墨水中、或單獨聚合物乳膠作為液狀物使用。具體而言特願 2000-363090 號、同 2000-315231 號、同 2000-354380 號、同 2000-343944 號、同 2000-268952 號、同 2000-299465 號、同 2000-297365 號等各說明書記載的方法較佳。

於下述中說明使用本發明墨水之噴墨印刷時所使用的記錄紙及記錄薄膜。記錄紙及記錄薄膜之載體可使用由 LBKP、NBKP 等化學紙漿、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等之機械紙漿、DIP 等之古紙紙漿等所成、視其所需混合習知顏料、黏合劑、尺寸劑、定熔劑、陽離子劑、紙力增強劑等之添加劑、且以長網抄紙機、圓網抄紙機等各種裝置製造者等。此等載體外可以使用合成紙、塑膠薄膜

五、發明說明（143）

片中任一種，載體之厚度為 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、坪量為 $10 \sim 250 \text{g}/\text{m}^2$ 。載體上可直接設置墨水受容層及背部塗覆層，以澱粉、聚乙烯醇等設置尺寸噴霧或底層塗覆層後，亦可設置墨水容受層及背部塗覆層。另外，在載體上亦可藉由機器壓延機、TG 壓延機、軟性壓延機等之壓延機裝置進行平坦化處理。

本發明之載體係以使用兩面以聚烯烴（例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚對酞酸伸乙酯、聚戊烯及此等之共聚物）積層的紙及塑膠薄膜較佳。聚烯烴中以添加有白色顏料（例如氧化鈦、氧化鋅）或有色味之染料（例如鈷藍、深藍、氧化鈹）較佳。

在載體上設有墨水容受層中含有顏料或水性黏合劑。顏料以白色顏料較佳，白色顏料例如有碳酸鈣、高嶺土、滑石、黏土、矽藻土、合成非晶質二氧化矽、矽酸鋁、矽酸鎂、矽酸鈣、氫氧化鋁、氧化鋁、鋅鋁白、沸石、硫酸鋇、硫酸鈣、二氧化鈦、硫化鋅、碳酸鋅等白色無機顏料、苯乙烯系顏料、丙烯酸系顏料、尿素樹脂、蜜胺樹脂等有機顏料等。墨水容受層中所含的白色顏料以多孔性無機顏料較佳、特別是細孔面積大的合成非晶質二氧化矽等。合成非晶質二氧化矽可藉由乾式製造法所得的矽酸酐及藉由濕式製造法所得的含水矽酸為尤以使用含水矽酸較佳。

墨水容受層中所含的水性黏合劑例如聚乙烯醇、矽烷醇改性之聚乙烯醇、澱粉、陽離子化澱粉、明膠、酪蛋白、

五、發明說明（144）

羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚環氧烷基、聚環氧烷基氧化物衍生物等之水溶性高分子、苯乙烯丁二烯乳膠、丙烯酸乳液等之水分散性高分子等。此等之水性黏合劑可以單獨使用或2種以上併用。於本發明中此等中聚乙烯醇、矽烷醇改性聚乙烯醇對顏料之附著性、墨水容受層之耐剝離性而言較佳。

墨水容受層除塗料及水性黏合劑外可含有媒染劑、耐水化劑、耐光性提高劑、界面活性劑、其他添加劑。

墨水容受層中添加的媒染劑以不會被動化較佳。因此，以使用聚合物媒染劑較佳。

聚合物媒染劑如特開昭 48-28325 號、同 54-74430 號、同 54-124726 號、同 55-22766 號、同 55-142339 號、同 60-23850 號、同 60-23851 號、同 60-23852 號、同 60-23853 號、同 60-57836 號、同 60-60643 號、同 60-118834 號、同 60-122940 號、同 60-122941 號、同 60-122942 號、同 60-235134 號、特開平 1-161236 號等各公報、美國專利 2484430 號、同 2548564 號、同 3148061 號、同 3309690 號、同 4115124 號、同 4124386 號、同 4193800 號、同 4273853 號、同 4282305 號、同 4450224 號等之各說明書中記載。

其中，特開平 1-161236 號公報之 212～215 頁中記載的含有聚合物媒染劑之受像材料特佳。使用同公報記載的聚合物媒染劑時，可得優異畫質之圖像、且可改善圖像之耐

五、發明說明 (145)

光性。

耐水化劑係對圖像之耐水化極為有效，此等耐水化劑特別以陽離子樹脂較佳。該陽離子樹脂例如有聚醯胺聚胺環氧氯丙烷、聚伸乙胺、聚胺磺、二甲基二烯丙胺氯化物聚合物、陽離子聚丙烯醯胺、膠體二氧化矽等，此等陽離子樹脂中尤以聚醯胺聚胺環氧氯丙烷為宜。此等陽離子樹脂含量對墨水容受層之全部固成分而言以 1~15 重量%較佳、更佳者為 3~10 重量%。

耐光性提高劑例如有硫酸鋅、氧化鋅、受阻胺系抗氧化劑、二苯甲酮等之苯并三唑系紫外線吸收劑等。此等中尤以硫酸鋅為宜。

上述界面活性劑具有塗覆助劑、剝離性改良劑、平滑性改良劑或帶電防止劑之機能。有關界面活性劑如特開昭 62-173463 號、同 62-183457 號各公報記載。亦可使用有機氟化合物取代界面活性劑。有機氟化合物以具有疏水性較佳。有機氟化合物例如氟系界面活性劑、油狀氟系化合物(例如氟油)及固體狀氟化合物樹脂(例如四氯化伸乙基樹脂)。有關有機氟化合物如特公昭 57-9053 號(第 8~17 欄)、特開昭 61-20994 號、同 62-135826 號各公報記載。

其他墨水容受層中所添加的添加劑例如顏料分散劑、增黏劑、消泡劑、染料、螢光增白劑、防腐劑、pH 值調整劑、護墊劑、硬膜劑等。而且，墨水容受層可以為 1 層或 2 層。

五、發明說明 (146)

記錄紙及記錄薄膜上可以設置背部塗覆層，該層上可添加的成分例如白色顏料、水性黏合劑、其他成分。

背部塗覆層中所含的白色顏料例如輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、高嶺土、滑石、硫酸鈣、硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、硫化鋅、碳酸鋅、白色顏料、矽酸鋁、矽藻土、矽酸鈣、矽酸鎂、合成非晶質二氧化矽、膠體二氧化矽、膠體氧化鋁、擬勃姆石、氫氧化鋁、氧化鋁、酪蛋白、沸石、加水鹵化物、碳酸鎂、氫氧化鎂等之白色無機顏料、苯乙炔系黑色顏料、丙烯酸系黑色顏料、聚乙烯、微膠囊、尿素樹脂、蜜胺樹脂等有機顏料等。

背部塗覆層中所含的水性黏合劑例如苯乙炔/馬來酸鹽共聚物、苯乙炔/丙烯酸鹽共聚物、聚乙烯醇、矽烷醇改性的聚乙烯醇、澱粉、陽離子化澱粉、酪蛋白、明膠、羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、聚乙烯基吡咯烷酮等水溶性高分子、苯乙炔丁二烯乳膠、丙烯酸乳液等之水分散性高分子等。

背部塗覆層中所含的其他成份例如有消泡劑、抑泡劑、染料、螢光增白劑、防腐劑、耐水化劑等。

噴墨記錄紙及記錄薄膜之構成層(含背部塗覆層)中可添加聚合物乳膠。聚合物乳膠以改良尺寸安定性、防止捲取性、防止黏合性、防止膜割裂性之改良膜物性為目的時使用。聚合物乳膠如特開昭 62-245258 號、同 62-1316648 號、同 62-110066 號各公報中記載。將玻璃轉移溫度低

五、發明說明（147）

(40℃以下)的聚合物乳膠添加於含有媒染劑之層中，可以防止層割裂或捲曲的情形。而且，即使在背部塗覆層中添加玻璃轉移溫度高的聚合物乳膠，仍可防止捲曲情形。

本發明之墨水為噴墨之記錄方式時沒有特別的限制，可使用習知方法、例如利用靜電誘引力以使墨水吐出的電荷控制方式、利用壓強元件之震動壓力的需求點滴方式(壓力脈動方式)、使電氣信號改變成音響束照射於墨水上，利用放射壓以使墨水塗吐出之音響噴墨方式、以及使墨水加熱形成氣泡、且利用生成的壓力予以多層噴墨方式等。噴墨記錄方式包含使稱為光墨之低濃度的墨水以小體積多數射出的方式、實質上以相同色相、使用不同濃度的墨水改良畫質的方式、或使用無色透明的墨水方式。

[彩色漿料]

導入本發明酞青素化合物之彩色漿料用黏合劑樹脂，可使用一般使用的全部黏合劑。例如苯乙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂、苯乙烯/丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂等。

對漿料而言可以外部添加以提高流動性、控制帶電等為目的之無機微粉末、有機微粒子。使用使表面以含有烷基之偶合劑等處理的二氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子較佳。而且，此等之數平均一次粒徑以10~500nm較佳、更佳者在漿料中添加0.1~20質量%。

脫模劑可使用全部習知使用的脫模劑。具體而言例如低分子量聚丙烯、低分子聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物等之烯

五、發明說明（148）

烴類、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、石蠟等。此等之添加劑以在漿料中添加 1~5 質量%較佳。

荷電控制劑可視其所需予以添加，惟就發色性而言以無色者較佳。例如有 4 級鉍鹽構造者、具有 (calyxalene)_{pl62} 構造者等。

載體可使用任何僅以鐵、純鐵粒等磁性材料構成的非被覆載體、磁性材料粒子表面藉由樹脂等被覆的樹脂披覆載體。該載體之平均粒徑以體積平均粒徑以 30~150 μm 較佳。

使用本發明漿料之圖像形成方法沒有特別的限制，例如在感光體上重複形成彩色圖像後、進行影印形成圖像的方法、或使在感光體上所形成的圖像逐次影印至中間影印體等且使彩色圖像形成於中間影印體等後影印於紙等之圖像形成部材以形成彩色圖像的方法。

[感熱影印材料]

感熱影印材料係由在載體上塗設本發明酞青素化合物與黏合劑之墨水片、以及藉由圖像記錄信號對應於自熱針頭施加的熱能量移行的色素固定的受像片所構成。墨水片係藉由使本發明化合物與黏合劑同時溶解於溶劑中，或藉由在溶劑中微粒子狀分散以調製墨水液，且使該墨水塗覆於載體上適當地乾燥予以形成。

有關可使用的較佳黏合劑樹脂、墨水溶劑、載體、以及受像片以使用特開平 7-137466 號記載者較佳。

五、發明說明（149）

使該感熱記錄材料使用於可彩色圖像記錄的感熱記錄材料時，以在載體上順序塗設含有可形成靛圖像之熱擴散性靛色素之靛墨水片、含有可形成品紅圖像之熱擴散性品紅色素之品紅墨水片、含有可形成黃色圖像之熱擴散性黃色色素之黃色墨水片予以形成較佳。而且，視其所需另可形成含有其他黑色圖像形成物質之墨水片。

[濾色器]

濾色器之形成方法係先在藉由光阻劑形成圖樣，再藉由染色方法、或特開平 4-163552 號、特開平 4-128703 號、特開平 4-175753 號公報所揭示的添加有色素之光阻劑以形成圖樣的方法。使本發明酞青素化合物導入濾色器時所使用的方法係可使用此等中任一方法，較佳的方法係如特開平 4-175753 號或特開平 6-35182 號記載的含有熱硬性樹脂、醌二疊氮化合物、交聯劑、色素及溶劑所成的正型光阻劑組成物、以及將其塗覆於基體上後，通過光罩予以曝光、且使該曝光部顯像以形成正型光阻劑圖樣、使上述正型光阻劑圖樣全面曝光、再使曝光後之正型光阻劑圖樣硬化所成的濾色器形成方法。或藉由常法形成黑色基體、可製得 RGB 原色系或 YMC 補色系濾色器。

此時有關所使用的熱硬性樹脂、醌二疊氮化合物、交聯劑、及溶劑與此等之使用以使用上述專利記載者較佳。

【實施例】

於下述中說明本發明之實施例，惟本發明不受此等實施

五、發明說明 (150)

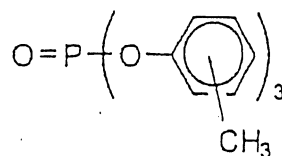
例所限制。

[實施例 I-1]

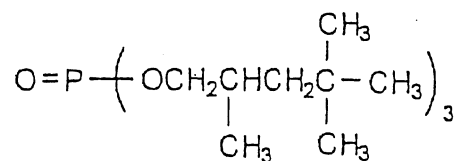
(試料 A 之製作)

使 5.3 克酞青素化合物(具體化合物例 I-101：油溶性染料)、7.04 克二辛基磺基琥珀酸鈉在 70℃ 下溶解於 4.22 克下述高沸點有機溶劑(s-2)、5.63 克下述高沸點有機溶劑(s-11)及 50 毫升醋酸乙酯中。在該溶劑中使 500 毫升脫離子水以磁力攪拌器攪拌且添加、製作水中油滴型粗粒分散物。然後，使該粗粒分散物以微流動器(MICROFLUIDEX INC)、以 600bar 壓力通過 5 次進行微粒子化。另外，可使乳化物以旋轉蒸發器進行脫溶劑至沒有醋酸乙酯臭味為止。在該所得疏水性染料之微細乳化物中添加 140 克二乙二醇、50 克丙三醇、7 克 SURFYNOL 465(AirProducts&Chemicals 公司)、900 毫升脫離子水以製作墨水。

S-2



S-11

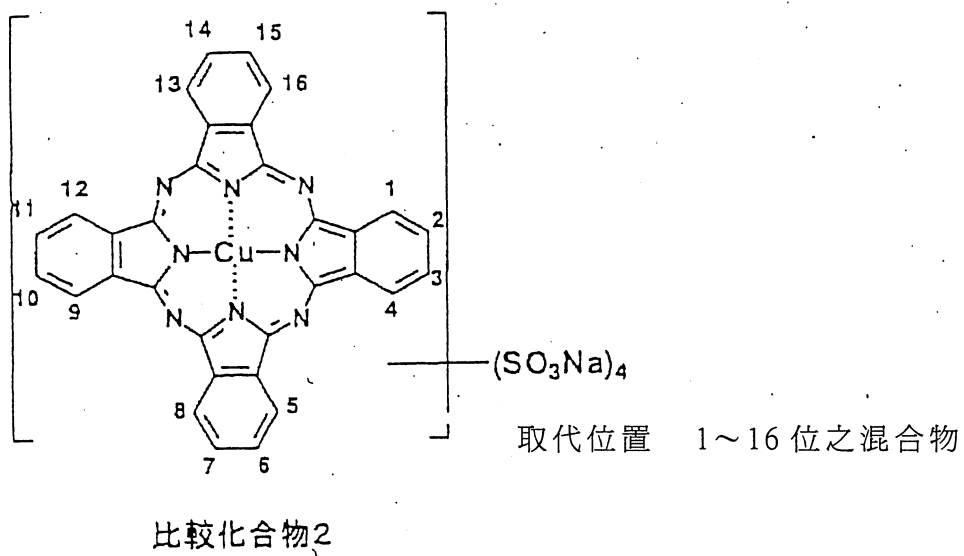
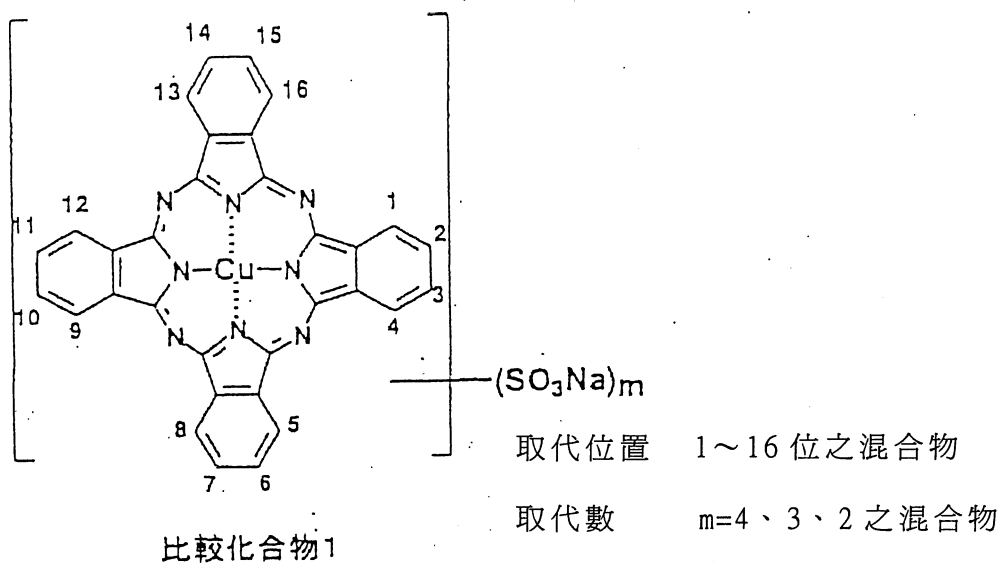


五、發明說明（151）

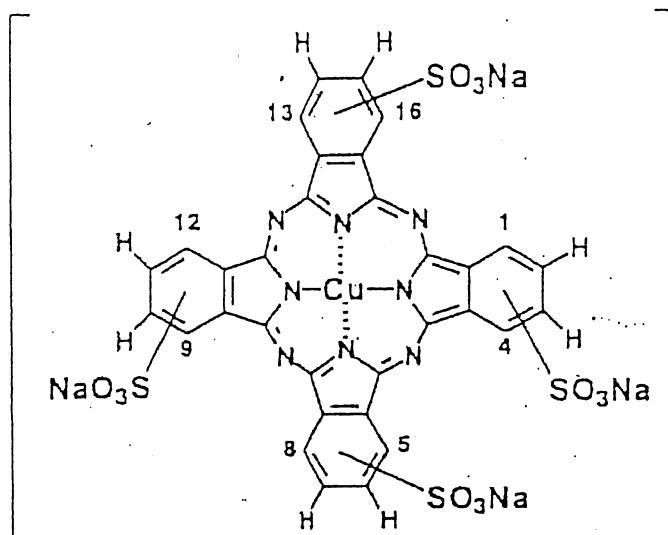
（試料 B～G 之製作）

除將試料 101 之酞青素化合物（具體化合物例 I-101：油溶性染料）改成下述表 I-11 之酞青素化合物（油溶性染料）外，與試料 101 相同地製作試料 B～G。此時，使用下述比較化合物 1～8 作成墨水液 101～108、作為比較用墨水液。

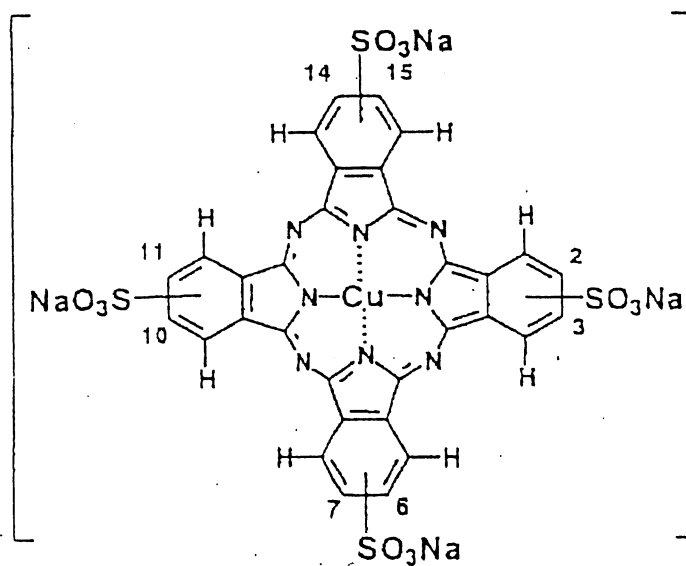
五、發明說明 (152)



五、發明說明 (153)

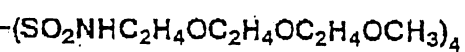
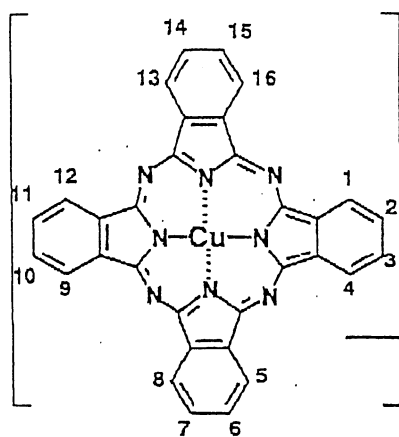


比較化合物3



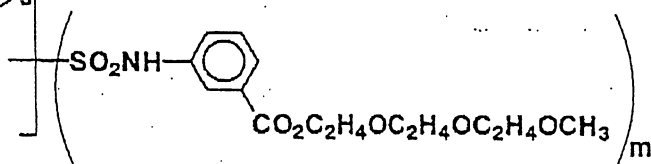
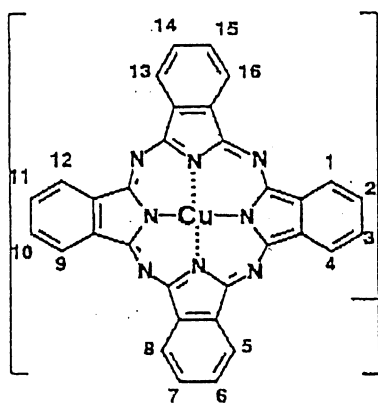
比較化合物4

五、發明說明 (154)



取代位置 1~16 位之混合物

比較化合物 5

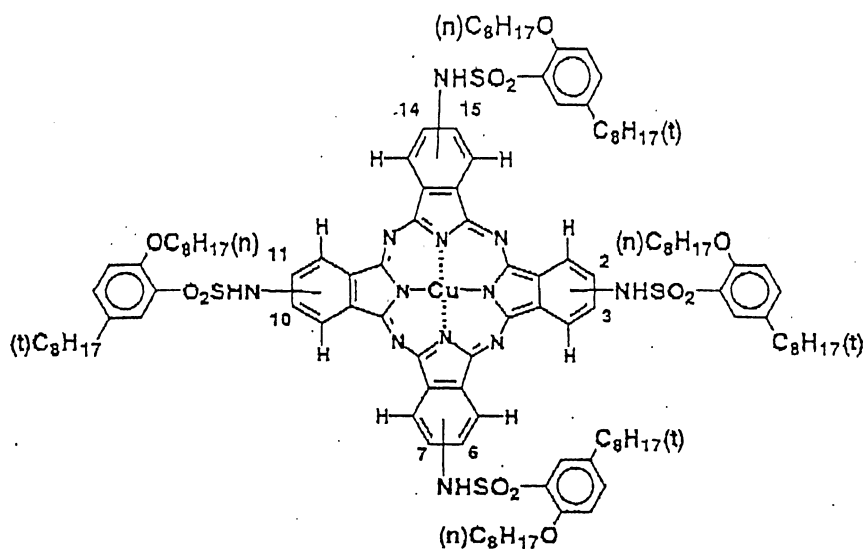


取代位置 1~16 位之混合物

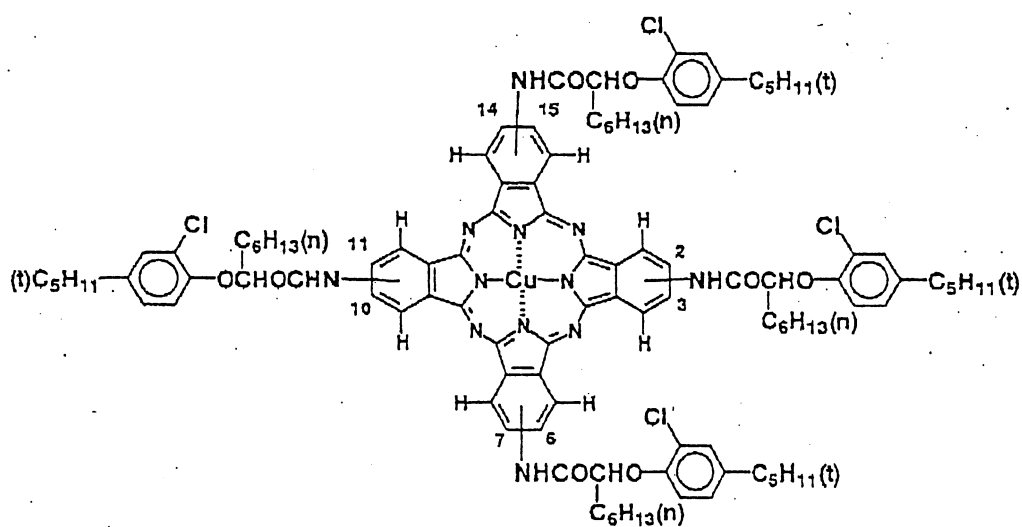
取代數 $m=4, 3, 2$ 之混合物

比較化合物 6

五、發明說明 (155)



比較化合物 7



比較化合物 8

五、發明說明 (156)

改變染料時，添加量對墨水液 A 而言使用等莫耳。併用 2 種以上染料時各使用等莫耳。

(圖像記錄及評估)

有關上述實施例(墨水液 A~G)及比較例(墨水液 201~204)之噴墨用墨水，進行下述評估。結果如表 I-11 所示。

而且，於表 I-11 中「色調」、「紙相關性」、「耐水性」及「耐光性」係各使噴墨用墨水以噴墨印表機(EPSON(股)公司製：PM-700)將圖像記錄於光澤紙(EPSON 公司製 PM 照片紙<光澤>(KA420PSK、EPSON))後予以評估者。

<色調>

使在光澤紙上形成的圖像使用 390~730nm 範圍之間隔 10nm 之反射光譜的 GRETAG SPM100-II(GRETAG 公司製)測色，且使其以 CIE(國際說明委員會) $L^*a^*b^*$ 色空間系為基準算出 a^*b^* 。

由 JNC(社團法人日本印刷產業機械工業會)之 JAPAN Colour(日本印刷產業聯合會之會員-21 社提供、使各社之校正印刷較佳修正本測色、對該平均值而言色差最小下、使用 Japan Colour Ink SF-90 及 Japan Paper 印刷時之顏色)之標準氫的彩色藍比較，以氫作為較佳色調如下述予以定義。

L^* ： 53.6 ± 0.2 之範圍內

五、發明說明 (157)

○： $a^*(-35.9 \pm 6)$ 之範圍內)及 $b^*(-50.4 \pm 6)$ 之範圍內)

△：僅 a^* 、 b^* 中一方(以上述○所定義的較佳範圍)

×： a^* 、 b^* 中任一方(以上述○所定義的較佳範圍外)

此處，參考所使用的 JAPAN Color 之標準氘的彩色試樣之測定值如下所示。

$L^* : 53.6 \pm 0.2$

$a^* : -37.4 \pm 0.2$

$b^* : -50.2 \pm 0.2$

$\Delta E : 0.4(0.1 \sim 0.7)$

(1) 印刷機：亞羅賴頓(譯音)R-704，墨水：Japan Colour SF-90，用紙：特蒙亞頓(譯音)

(2) 測色：測色機：X-rite 938，0/45，D50，2deg...
black backing

<紙相關性>

比較在上述光澤紙上形成的圖像、與另外在 PPC 用普通紙上形成的圖像之色調時，兩圖像間之差小時為 A(佳)、兩圖像間之差大時為 B(不佳)，以兩階段評估。

<耐水性>

使上述形成有圖像之光澤紙在室溫下乾燥 1 小時後，在脫離子水中浸漬 10 秒、且在室溫下自然乾燥、觀察滲透情形。沒有滲透者位 A、稍有滲透情形產生者為 B、滲透多者為 C，以三階段評估。

<耐光性>

五、發明說明 (158)

在上述形成有圖像之光澤紙上使用氣候測定器(美國亞頓賴斯(譯音)公司製之亞頓賴斯氣候測定器 C、I65)、以氙氣光(850001x)測定 7 日、且使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定氙氣照射前後之圖像濃度,評估作為色素殘留率。而且,上述反射濃度在 1、1.5、及 2.0 等 3 點時測定。

在任何濃度下色素殘留率為 70%以上時為 A、1 點或 2 點小於 70%時為 B、全部濃度小於 70%時為 C,以三階段評估。

<暗熱保存性>

使上述形成有圖像之光澤紙在 80℃、15%RH 之條件下使試料保存 7 日,且使保存前後之圖像濃度使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定,評估作為色素殘留率。有關色素殘留率係在反射濃度為 1、1.5、及 2.0 等 3 點下評估,任何濃度下色素殘留率為 90%以上時為 A、2 點小於 90%時為 B、全部濃度小於 90%時為 C。

<臭氧氣耐性>

在西門子型氧氣分析器之二層玻璃管內使乾燥空氣流通,且施加 5kV 交流電壓、使用該物在設定為臭氧氣濃度為 0.5 ± 0.1 ppm、室溫、暗處之箱子內,使上述形成有圖像之光澤紙放置 7 日後,在臭氧氣下放置前後之圖像濃度使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定,評估作為色素殘留率。而且,上述反射濃度在 1、1.5、2.0 等 3 點下測定。箱

五、發明說明（159）

內之臭氧氣濃度使用 APPLICS 製臭氧氣測定器（型號：OZG-EM-01）設定。

任何濃度下色素殘留率為 70%以上時為 A、1 點或 2 點小於 70%時為 B、全部濃度小於 70%時為 C，以三階段評估。

五、發明說明（160）

【表 I-11】

試料編號	化合物編號	酞青素構造 取代位置(α 或 β) 取代基數(n)	色調	紙相 關性	耐水性	耐光性	暗熱保 存性	臭氧氣 耐性
墨水液 A	I-101	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 B	I-102	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 C	I-103	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 D	I-104	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 E	I-109	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 F	I-110	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 G	I-111	β - 位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 101	比較化合物 1	α, β - 混合 (n=4,3,2)	△	B	B	B	A	C
墨水液 102	比較化合物 2	α, β - 混合 (n=4)	○	B	B	B	A	C
墨水液 103	比較化合物 3	α - 位 (n=4)	△	A	B	B	A	C
墨水液 104	比較化合物 4	β - 位 (n=4)	○	A	B	B	A	C
墨水液 105	比較化合物 5	α, β - 位 (n=4)	△	B	B	B	B	C
墨水液 106	比較化合物 6	α, β - 位 (n=2~4)	△	B	B	B	B	C
墨水液 107	比較化合物 7	β - 位 (n=4)	△	B	B	B	B	C
墨水液 108	比較化合物 8	β - 位 (n=4)	△	B	B	B	B	C

由表 I-11 可知，本發明噴墨用墨水之色調優異、紙相關性小、耐水性及耐光性與臭氧氣耐性優異。尤其是耐光性、臭氧氣耐性等圖像保存性優異。

五、發明說明（161）

[實施例 I-2]

使以實施例 I-1 製作的相同色筒、在實施例 I-1 同機中使圖像影印於富士照片底片製噴墨光澤紙 EX 上，進行與實施例 I-1 相同評估時，可得予實施例 I-1 相同的結果。

[實施例 I-3]

使實施例 I-1 製作的相同墨水、置於噴墨印表機 BJ-F850(CANON 公司製)之色筒，在同機中使圖像印刷於同公司之光澤紙 GP-301 上，進行與實施例 I-1 相同評估時，可得予實施例 I-1 相同的結果。

[實施例 I-4]

有關本發明酞青素化合物(化合物 I-101、I-121、I-141、及 I-161)，使 3 質量份該化合物、100 質量份漿料用樹脂[苯乙烯-丙烯酸酯共聚物；商品名 海馬(譯音)TB-1000F(三洋化成製)]在球磨機中混合粉碎後，加熱至 150℃ 進行熔融混合，冷卻後使用錘碎機粗粉碎、再藉由氣噴方式、以微粉碎機微粉碎。另外，予以分級、選擇 1~20 微米、形成漿料。對 10 份該漿料而言均勻混合 900 份載體鐵粉(商品名 EFV250/400；日本鐵粉製)製成顯像劑。同樣地使表 I-12 所示比較用著色劑使用 3 質量份染料、6 質量份顏料外，同樣地調製試料。使用此等顯像劑以乾式普通紙電子照片影印機(商品名 NP-5000；CANON(股)製)進行影印。

評估試驗藉由含有本發明化合物之彩色漿料之顯像劑、

五、發明說明 (162)

藉由上述圖像形成方法在紙及 OHP 上製作反射圖像(紙上之圖像)及透過圖像(OHP 圖像)，以下述所示方法實施。而且，漿料附著量在 $0.7 \pm 0.05 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 之範圍評估。

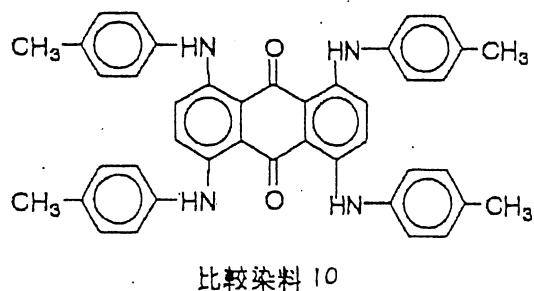
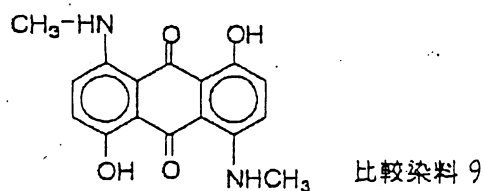
有關所得圖像，評估其色相與光堅牢性。有關色相以目視評估最佳、佳、及不佳等 3 階段。評估結果如表 I-12 所示。表 I-12 中 ○ 係色相最佳、△ 係佳、× 係色相不佳。有關光堅牢性係測定記錄後之圖像濃度 C_i 後，使用氣候測定器(亞頓賴斯 C165)、在圖像上照射氙氣光(8 萬 5 千勒)5 日後，再測定圖像濃度 C_f 、且自氙氣光照射前後之圖像濃度差算出色素殘留率($\{(C_i - C_f)/C_i\} \times 100\%$)、予以評估。圖像濃度係使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定。評估結果如表 I-12 所示。於表 I-12 中色素殘留率為 90%以上時為 ○、90~80%時為 △、小於 80%時為 ×。

有關 OHP 圖像之透明性時，以下述方法評估。藉由日立製作所製「330 型自記分光光度計」沒有載負漿料之 OHP 用片作為參考用測定圖像之可視分光透過率，求得 450nm 下之分光透過率，作為 OHP 圖像之透明性的尺度。分光透過率為 80%以上為 ○、70~80%時為 △、70%以下時為 ×。上述結果如表 I-12 所示。

五、發明說明 (163)

【表 I-12】

	試驗化合物編號	色相	光堅牢性	透明性
本發明	I-101	○	○	○
本發明	I-104	○	○	○
本發明	I-115	○	○	○
本發明	I-132	○	○	○
比較例 I-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 I-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 I-3	C.I. Solvent Blue 38	×	○	×



由表 I-12 可知，本發明酞青素化合物與比較用染料相比時光堅牢性較優異，色相鮮明、透明性高，藉由使用本發明彩色漿料可得忠實色再現性與高 OHP 品質，故本發明

五、發明說明（164）

彩色漿料適合使用於全彩色漿料。另外，由於耐光性佳，故可提供經過長時間仍可保存的圖像。

[實施例 I-5]

<濾色器之製作方法>

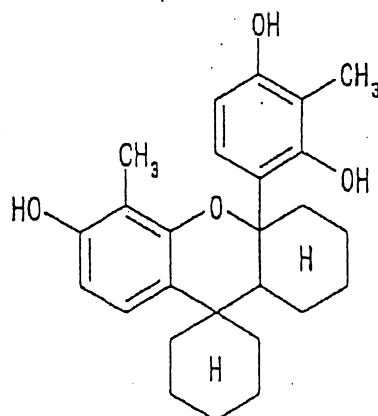
本實施例中表示將酞青素化合物使用於濾色器的結果，以下述方法製作濾色器。換言之，在矽晶圓上旋轉塗覆含有熱硬性樹脂、琨二疊氮化合物、交聯劑、色素及溶劑之正型光阻劑組成物，藉由加熱使溶劑蒸發後，通過光罩進行曝光，使、酞二疊氮化合物分解。視其所需加熱後顯像、製得嵌鑲圖樣。曝光係藉由日立製作所(股)製 I 線曝光分擋器 HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) 進行。而且，顯像液使用住友化學工業(股)製 SOPD 或 SOPD-B。

<正型光阻劑組成物之調整>

混合 3.4 質量份由間-甲酚/對-甲酚/甲醛(反應莫耳比=5/5/7.5)混合物所得的甲酚酚醛清漆樹脂(聚苯乙烯換算質量平均分子量 4300)、1.8 質量份以下式所示苯酚化合物(A)製造的鄰-萘醌二疊氮-5-磺酸酯(平均 2 個羥基經酯化)、0.8 質量份六甲氧基羥甲基化蜜胺、20 質量份乳酸乙酯及 1 質量份表 I-13 所示之本發明酞青素化合物，製得正型光阻劑組成物。

五、發明說明 (165)

化合物 (A)



<濾色器之調製>

使所得正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，加熱至 100°C 、再藉由鹼顯像以除去曝光部、製得具有 $0.8\mu\text{m}$ 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150°C 下加熱 15 分鐘、製得氘之補色系濾色器。

<比較例>

改變上述實施例所使用的氘系酞青素化合物，混合 1 質量份下述比較染料 7、製得正型光阻劑組成物。使該正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，鹼顯像以製得具有 $1\mu\text{m}$ 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150°C 下加熱 10 分鐘製得品紅濾色器。

<評估>

測定所得氘濾色器之透過光譜，相對評估色再現性上重要的光譜之短波側、長波側之切片。○係佳、△係可容許

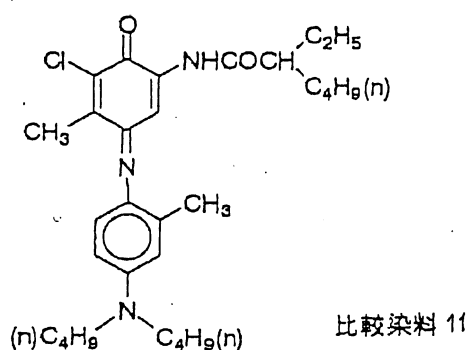
五、發明說明（166）

的範圍、×係無法容許的範圍。而且，使用氣候測定器（亞頓賴斯 C.165）、以氙氣光（85000lx）照射 7 日後，測定氙氣照射前後之圖像濃度，評估作為色素殘留率。

五、發明說明 (167)

【表 I-13】

	染料 / 顏料 編號	吸收特性	光堅牢性
本發明	I-104	○	98%
本發明	I-112	○	95%
本發明	比較染料 11	△	18%



本發明酞青素化合物與比較例相比時，長短徑之短波側、長波側急速切斷、色再現性優異。而且，對比較化合物而言光堅牢性優異。

[實施例 I-6]

除使實施例 I-1 之試驗方法改為下述環境試驗方法外，使用與實施例 I-1 相同的操作進行實施例 I-6 之試驗。換言之，汽車之排氣等氧化性氣體與受到太陽光照射之屋外環境的類似氧化性氣體耐性試驗方法，係使用 H. Iwano 等人；成像科學及技術雜誌，38 卷、140-142(1994)記載的相對溼度 80%、過氧化氫濃度 120ppm、螢光燈照射室之

五、發明說明（168）

氧化耐性試驗方法予以試驗。結果與實施例 I-1 相同。

【發明效果】

藉由本發明，1)可提供一種作為三原色構成用色素之色再現性優異的吸收特性、且具有對光、熱、溼度及環境中之活性氣體而言充分的堅牢性、電子照片用之漿料、LCD、PDP 等之光碟或 CCD 等之照相元件所使用的濾色器、可使用為各種纖維染色之染色液等的含酞青素化合物之著色組成物，2)特別是提供一種藉由使用該酞青素化合物、可以形成具有良好色相、且對光及環境中活性氣體、特別是臭氧氣而言之堅牢性高的圖像之噴墨用墨水與噴墨記錄方法，以及 3)提供一種噴墨記錄圖像材料之耐臭氧氣退色改良方法。

[實施例 II-1]

在下述成分中加入 1L 脫離子水後，在 30~40℃ 下加熱且攪拌 1 小時。然後，以 10 莫耳/LKOH 使 pH 值調整為 9，且以平均孔徑 0.25 μ m 微過濾器鹼壓過濾，調製氰用墨水液。

(墨水液 A 之製作)

使 20.0 克酞青素化合物(具體化合物例 II-101；油溶性染料)、0.06 克苯并三唑及 1.8 克 PROXEL XL2 溶解於 230 克二乙二醇單丁醚、80 克 2-吡咯烷酮、17.9 克三乙醇胺及 50 毫升醋酸乙酯中，在 70℃ 下溶解。在該溶液中使 500 毫升脫離子水以磁力攪拌器攪拌且添加，製作水中油

五、發明說明 (169)

滴型粗粒分散物。其次，該粗粒分散物以微流動器 (MICROFLUIDEX INC)、以 600bar 壓力通過 5 次進行微粒子化。另外，可使乳化物以旋轉蒸發器進行脫溶劑至沒有醋酸乙酯臭味為止。在該所得疏水性染料之微細乳化物中添加 20 克二乙二醇、120 克丙三醇、8.5 克 SURFYNOL465 (AirProducts&Chemicals 公司)、900 毫升脫離子水以製作墨水。

(墨水液 B~G 之製作)

除將墨水液 A 之酞青素化合物 (具體化合物例 II-101：油溶性染料) 改成下述表 II-11 之酞青素化合物 (油溶性染料) 外，與墨水液 A 相同地製作墨水液 B~G。此時，使用下述化合物作成墨水液 101、102、作為比較用墨水液。

改變染料時，對墨水液 A 而言使用等莫耳添加量。併用 2 種以上染料時各使用等莫耳添加量。

(圖像記錄及評估)

有關上述實施例 (墨水液 A~G) 及比較例 (墨水液 201~204) 之噴墨用墨水，進行下述評估。結果如表 II-11 所示。

而且，於表 II-11 中「色調」、「紙相關性」、「耐水性」及「耐光性」係各使噴墨用墨水以噴墨印表機 (EPSON(股)公司製：PM-700) 將圖像記錄於光澤紙 (EPSON 公司製 PM 照片紙<光澤>(KA420PSK、EPSON)) 後予以評估者。

五、發明說明（170）

<色調> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<紙相關性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐水性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐光性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<暗熱保存性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<臭氧氣耐性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

五、發明說明（171）

【表 II-11】

試料編號	化合物編號	酞青素構造 取代位置($\alpha\gamma\beta$) 取代基數(n)	色調	紙相 關性	耐水性	耐光性	暗熱保 存性	臭氧氣 耐性
墨水液 A	II-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 B	II-102	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 C	II-103	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 D	II-104	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 E	II-105	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 F	II-110	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 G	II-111	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 101	比較化合物 1	α, β -混合 (n=4,3,2)	△	B	A	B	A	B
墨水液 102	比較化合物 2	α -位 (n=4)	△	B	B	B	A	C

由表 II-11 可知，本發明噴墨用墨水之色調優異、紙相關性小、耐水性及耐光性與臭氧氣耐性優異。尤其是耐光性、臭氧氣耐性等圖像保存性優異。

[實施例 II-2]

使以實施例 II-1 製作的相同色筒、在實施例 II-1 同機中使圖像影印於富士照片底片製噴墨紙光澤紙 EX 上，進行與實施例 II-1 相同評估時，可得予實施例 II-1 相同的結果。

[實施例 II-3]

使實施例 II-1 製作的相同墨水、置於噴墨印表機 BJ-F850(CANON 公司製)之色筒，在同機中使圖像印刷於同公

五、發明說明 (172)

司之光澤紙 GP-301 上，進行與實施例 II-1 相同評估時，可得予實施例 II-1 相同的結果。

[實施例 II-4]

有關本發明酞青素化合物(化合物 II-101、II-121、II-141、及 II-161)，使 3 質量份該化合物、100 質量份漿料用樹脂[苯乙烯-丙烯酸酯共聚物；商品名 海馬(譯音)TB-1000F(三洋化成製)]在球磨機中混合粉碎後，加熱至 150℃ 進行熔融混合，冷卻後使用錘碎機粗粉碎、再藉由氣噴方式、以微粉碎機微粉碎。另外，予以分級、選擇 1 ~ 20 微米、形成漿料。對 10 份該漿料而言均勻混合 900 份載體鐵粉(商品名 EFV250/400；日本鐵粉製)製成顯像劑。同樣地使表 II-12 所示比較用著色劑使用 3 質量份染料、6 質量份顏料外，同樣地調製試料。使用此等顯像劑以乾式普通紙電子照片影印機(商品名 NP-5000；CANON(股)製)進行影印。

評估試驗藉由含有本發明化合物之彩色漿料之顯像劑、藉由上述圖像形成方法在紙及 OHP 上製作反射圖像(紙上之圖像)及透過圖像(OHP 圖像)，以下述所示方法實施。而且，漿料附著量在 $0.7 \pm 0.05 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 之範圍評估。

有關所得圖像，評估其色相與光堅牢性。有關色相以目視評估最佳、佳、及不佳等 3 階段。評估結果如表 II-12 所示。表 II-12 中 ○ 係色相最佳、△ 係佳、× 係色相不佳。有關光堅牢性係測定記錄後之圖像濃度 C_i 後，使用氣

五、發明說明 (173)

候測定器(亞頓賴斯 C165)、在圖像上照射氙氣光(8 萬 5 千勒)5 日後,再測定圖像濃度 C_f 、且自氙氣光照射前後之圖像濃度差算出色素殘留率($\{(C_i - C_f)/C_i\} \times 100\%$)、予以評估。圖像濃度係使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定。評估結果如表 II-12 所示。於表 II-12 中色素殘留率為 90%以上時為○、90~80%時為△、小於 80%時為×

有關 OHP 圖像之透明性時,以下述方法評估。藉由日立製作所製「330 型自記分光光度計」沒有載負漿料之 OHP 用片作為參考用測定圖像之可視分光透過率,求得 450nm 下之分光透過率,作為 OHP 圖像之透明性的尺度。分光透過率為 80%以上為○、70~80%時為△、70%以下時為×

上述結果如表 II-12 所示。

五、發明說明（174）

【表 II-12】

	試驗化合物編號	色相	光堅牢性	透明性
本發明	I-101	○	○	○
本發明	I-102	○	○	○
本發明	I-104	○	○	○
本發明	I-112	○	○	○
比較例 II-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 II-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 II-3	C.I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 II-4	C.I. Solvent Blue 70	×	○	×

由表 II-12 可知，本發明酞青素化合物與比較用染料相比時光堅牢性較優異，色相鮮明、透明性高，藉由使用本發明彩色漿料可得忠實色再現性與高 OHP 品質，故本發明彩色漿料適合使用於全彩色漿料。另外，由於耐光性佳，故可提供經過長時間仍可保存的圖像。

[實施例 II-5]

<濾色器之製作方法>

本實施例中表示將酞青素化合物使用於濾色器的結果，以下述方法製作濾色器。換言之，在矽晶圓上旋轉塗覆含有熱硬性樹脂、醌二疊氮化合物、交聯劑、色素及溶劑之正型光阻劑組成物，藉由加熱使溶劑蒸發後，通過光罩進行曝光，使、醌二疊氮化合物分解。視其所需加熱後顯像、製得嵌鑲圖樣。曝光係藉由日立製作所(股)製 I 線曝光

五、發明說明 (175)

分擋器 HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) 進行。而且，顯像液使用住友化學工業(股)製 SOPD 或 SOPD-B。

<正型光阻劑組成物之調整>

混合 3.4 質量份由間-甲酚/對-甲酚/甲醛(反應莫耳比=5/5/7.5)混合物所得的甲酚酚醛清漆樹脂(聚苯乙烯換算質量平均分子量 4300)、1.8 質量份使用上述苯酚化合物(A)製造的鄰-萘醌二疊氮-5-磺酸酯(平均 2 個羥基經酯化)、0.8 質量份六甲氧基羥甲基化蜜胺、20 質量份乳酸乙酯及 1 質量份表 II-13 所示之本發明酞青素化合物，製得正型光阻劑組成物。

<濾色器之調製>

使所得正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，加熱至 100℃、再藉由鹼顯像以除去曝光部、製得具有 0.8 μ m 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 15 分鐘、製得靑之補色系濾色器。

<比較例>

改變上述實施例所使用的靑系酞青素化合物，混合 1 質量份下述比較染料 7、製得正型光阻劑組成物。使該正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，鹼顯像以製得具有 1 μ m 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 10 分鐘製得品紅濾色器。

五、發明說明（176）

<評估>

測定所得氫濾色器之透過光譜，相對評估色再現性上重要的光譜之短波側、長波側之切片。○係佳、△係可容許的範圍、×係無法容許的範圍。而且，使用氣候測定器（亞頓賴斯 C.165）、以氙氣光（85000lx）照射 7 日後，測定氙氣照射前後之圖像濃度，評估作為色素殘留率。

【表 II-13】

	染料/顏料編號	吸收特性	光堅牢性
本發明	II-105	○	98%
本發明	II-113	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

本發明之酞青素化合物與比較例相比時，長短徑之短波側、長波側急速切斷、色再現性優異。而且，對比較化合物而言光堅牢性優異。

[實施例 II-6]

除使實施例 II-1 之試驗方法改為下述環境試驗方法外，使用與實施例 II-1 相同的操作進行實施例 II-6 之試驗。換言之，汽車之排氣等氧化性氣體與受到太陽光照射之屋外環境的類似氧化性氣體耐性試驗方法，係使用 H. Iwano 等人；成像科學及技術雜誌，38 卷、140-142(1994)記載的相對溼度 80%、過氧化氫濃度 120ppm、螢光燈照射室之氧化耐性試驗方法予以試驗。結果與實施例 II-1 相同。

五、發明說明 (177)

【發明效果】

藉由本發明，1)可提供一種作為三原色構成用色素之色再現性優異的吸收特性、且具有對光、熱、溼度及環境中之活性氣體而言充分的堅牢性的新穎酞青素化合物，2)噴墨外之印刷用墨水、感熱記錄用墨水片、電子照片用之漿料、各種顯示器或照相元件所使用的濾色器等所使用的色相與堅牢性優異的著色組成物，3)特別是提供一種藉由使用該酞青素化合物、可以形成具有良好色相、且對光及環境中活性氣體、特別是臭氧氣而言之堅牢性高的圖像之噴墨用墨水與噴墨記錄方法，以及4)提供一種噴墨記錄圖像材料之耐臭氧氣退色改良方法。

[實施例 III-1]

[試料 A 之製作]

使 5.3 克酞青素化合物(具體化合物例 III-101；油溶性染料)、7.04 克二辛基磺基琥珀酸鈉、4.22 克上述高沸點有機溶劑(s-2)、5.63 克上述高沸點有機溶劑(s-11)及 50 毫升醋酸乙酯中，在 70℃ 下溶解。在該溶液中使 500 毫升脫離子水以磁力攪拌器攪拌且添加，製作水中油滴型粗粒分散物。其次，該粗粒分散物以微流動器(MICROFLUIDEX INC)、以 600bar 壓力通過 5 次進行微粒子化。另外，可使乳化物以旋轉蒸發器進行脫溶劑至沒有醋酸乙酯臭味為止。在該所得疏水性染料之微細乳化物中添加 140 克二乙二醇、50 克丙三醇、7 克 SURFYNOL 465

五、發明說明 (178)

(AirProducts&Chemicals 公司)、900 毫升脫離子水以製作墨水。

(試料 B~G 之製作)

除將試料 101 之酞青素化合物(具體化合物例 III-101: 油溶性染料)改成下述表 III-11 之酞青素化合物(油溶性染料)外,與試料 101 相同地製作墨水液 B~G。此時,使用上述比較化合物 III-3 及 III-4 作成墨水液 101、102、作為比較用墨水液。

改變染料時,對墨水液 A 而言使用等莫耳添加量。併用 2 種以上染料時各使用等莫耳添加量。

(圖像記錄及評估)

有關上述實施例(墨水液 A~G)及比較例(墨水液 101~102)之噴墨用墨水,進行下述評估。結果如表 III-11 所示。

而且,於表 III-11 中「色調」、「紙相關性」、「耐水性」及「耐光性」係各使噴墨用墨水以噴墨印表機(EPSON(股)公司製:PM-700)將圖像記錄於光澤紙(EPSON 公司製 PM 照片紙<光澤>(KA420PSK、EPSON))後予以評估者。

<色調> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<紙相關性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐水性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐光性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

五、發明說明（ 179 ）

<暗熱保存性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<臭氧氣耐性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

五、發明說明（180）

【表 III-11】

試料編號	化合物編號	酞青素構造式 取代位置(α 或 β) 取代基數(n)	色調	紙相關性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	臭氧氣耐性
墨水液 A	III-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 B	III-102	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 C	III-103	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 D	III-104	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 E	III-109	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 F	III-110	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 G	III-111	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
墨水液 101	比較化合物 1	α, β -混合 (n=4,3,2)	△	B	B	B	A	C
墨水液 102	比較化合物 3	α -位 (n=4)	△	B	B	B	A	C

由表 III-11 可知，本發明噴墨用墨水之色調優異、紙相關性小、耐水性及耐光性與臭氧氣耐性優異。尤其是耐光性、臭氧氣耐性等圖像保存性優異。

[實施例 III-2]

使以實施例 III-1 製作的相同色筒、在實施例 III-1 同機中使圖像影印於富士照片底片製噴墨紙光澤紙 EX 上，進行與實施例 III-1 相同評估時，可得予實施例 III-1 相同的結果。

[實施例 III-3]

使實施例 III-1 製作的相同墨水、置於噴墨印表機 BJ-F850(CANON 公司製)之色筒，在同機中使圖像印刷於同公

五、發明說明 (181)

司之光澤紙 GP-301 上，進行與實施例 III-1 相同評估時，可得予實施例 III-1 相同的結果。

[實施例 III-4]

有關本發明酞青素化合物(化合物 III-101、III-121、III-141、及 III-161)，使 3 質量份該化合物、100 質量份漿料用樹脂[苯乙烯-丙烯酸酯共聚物；商品名 海馬(譯音)TB-1000F(三洋化成製)]在球磨機中混合粉碎後，加熱至 150℃ 進行熔融混合，冷卻後使用錘碎機粗粉碎、再藉由氣噴方式、以微粉碎機微粉碎。另外，予以分級、選擇 1~20 微米、形成漿料。對 10 份該漿料而言均勻混合 900 份載體鐵粉(商品名 EFV250/400；日本鐵粉製)製成顯像劑。同樣地使表 III-12 所示比較用著色劑使用 3 質量份染料、6 質量份顏料外，同樣地調製試料。使用此等顯像劑以乾式普通紙電子照片影印機(商品名 NP-5000；CANON(股)製)進行影印。

評估試驗藉由含有本發明化合物之彩色漿料之顯像劑、藉由上述圖像形成方法在紙及 OHP 上製作反射圖像(紙上之圖像)及透過圖像(OHP 圖像)，以下述所示方法實施。而且，漿料附著量在 $0.7 \pm 0.05 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 之範圍評估。

有關所得圖像，評估其色相與光堅牢性。有關色相以目視評估最佳、佳、及不佳等 3 階段。評估結果如表 III-12 所示。表 III-12 中 ○ 係色相最佳、△ 係佳、× 係色相不佳。有關光堅牢性係測定記錄後之圖像濃度 C_i 後，使用

五、發明說明 (182)

氣候測定器(亞頓賴斯 C165)、在圖像上照射氙氣光(8 萬 5 千勒)5 日後,再測定圖像濃度 Cf、且自氙氣光照射前後之圖像濃度差算出色素殘留率($\{(C_i - C_f)/C_i\} \times 100\%$)、予以評估。圖像濃度係使用反射濃度計(X-Rite310TR)測定。評估結果如表 III-12 所示。於表 III-12 中色素殘留率為 90%以上時為○、90~80%時為△、小於 80%時為×。

有關 OHP 圖像之透明性時,以下述方法評估。藉由日立製作所製「330 型自記分光光度計」沒有載負漿料之 OHP 用片作為參考用測定圖像之可視分光透過率,求得 450nm 下之分光透過率,作為 OHP 圖像之透明性的尺度。分光透過率為 80%以上為○、70~80%時為△、70%以下時為×。上述結果如表 III-12 所示。

【表 III-12】

	試驗化合物編號	色相	光堅牢性	透明性
本發明	III-101	○	○	○
本發明	III-104	○	○	○
本發明	III-115	○	○	○
本發明	III-132	○	○	○
比較例 III-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 III-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 III-3	C.I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 III-4	C.I. Solvent Blue 70	×	○	×

五、發明說明 (183)

由表 III-12 可知，本發明酞青素化合物與比較用染料相比時光堅牢性較優異，色相鮮明、透明性高，藉由使用本發明彩色漿料可得忠實色再現性與高 OHP 品質，故本發明彩色漿料適合使用於全彩色漿料。另外，由於耐光性佳，故可提供經過長時間仍可保存的圖像。

[實施例 III-5]

<濾色器之製作方法>

本實施例中表示將酞青素化合物使用於濾色器的結果，以下述方法製作濾色器。換言之，在矽晶圓上旋轉塗覆含有熱硬性樹脂、醌二疊氮化合物、交聯劑、色素及溶劑之正型光阻劑組成物，藉由加熱使溶劑蒸發後，通過光罩進行曝光，使、醌二疊氮化合物分解。視其所需加熱後顯像、製得嵌鑲圖樣。曝光係藉由日立製作所(股)製 I 線曝光分擋器 HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) 進行。而且，顯像液使用住友化學工業(股)製 SOPD 或 SOPD-B。

<正型光阻劑組成物之調整>

混合 3.4 質量份由間-甲酚/對-甲酚/甲醛(反應莫耳比=5/5/7.5)混合物所得的甲酚酚醛清漆樹脂(聚苯乙烯換算質量平均分子量 4300)、1.8 質量份使用上述苯酚苯酚化合物(A)製造的鄰-萘醌二疊氮-5-磺酸酯(平均 2 個羥基經酯化)、0.8 質量份六甲氧基羥甲基化蜜胺、20 質量份乳酸乙酯及 1 質量份表 III-13 所示之本發明酞青素化合物，製得正型光阻劑組成物。

五、發明說明（184）

<濾色器之調製>

使所得正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，加熱至 100℃、再藉由鹼顯像以除去曝光部、製得具有 0.8 μm 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 15 分鐘、製得氬之補色系濾色器。

<比較例>

改變上述實施例所使用的氬系酞青素化合物，混合 1 質量份下述比較染料 7、製得正型光阻劑組成物。使該正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，鹼顯像以製得具有 1 μm 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 10 分鐘製得品紅濾色器。

<評估>

測定所得氬濾色器之透過光譜，相對評估色再現性上重要的光譜之短波側、長波側之切片。○係佳、△係可容許的範圍、×係無法容許的範圍。而且，使用氣候測定器（亞頓賴斯 C.165）、以氬氣光（85000lx）照射 7 日後，測定氬氣照射前後之圖像濃度，評估作為色素殘留率。

五、發明說明（185）

【表 III-13】

	染料/顏料編號	吸收特性	光堅牢性
本發明	III-104	○	98%
本發明	III-112	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

本發明之酞青素化合物與比較例相比時，長短徑之短波側、長波側急速切斷、色再現性優異。而且，對比較化合物而言光堅牢性優異。

[實施例 III-6]

除使實施例 III-1 之試驗方法改為下述環境試驗方法外，使用與實施例 III-1 相同的操作進行實施例 III-6 之試驗。換言之，汽車之排氣等氧化性氣體與受到太陽光照射之屋外環境的類似氧化性氣體耐性試驗方法，係使用 H. Iwano 等人；成像科學及技術雜誌，38 卷、140-142(1994)記載的相對溼度 80%、過氧化氫濃度 120ppm、螢光燈照射室之氧化耐性試驗方法予以試驗。結果與實施例 III-1 相同。

【發明效果】

藉由本發明，1)可提供一種作為三原色構成用色素之色再現性優異的吸收特性、且具有對光、熱、溼度及環境中之活性氣體而言充分的堅牢性的新穎酞青素化合物，2)噴墨外之印刷用墨水、感熱記錄用墨水片、電子照片用之漿料、LCD、PDP 或 CCD 所使用的濾色器用著色組成物、各種

五、發明說明 (186)

纖維染色時之染色液等各種著色組成物，3)特別是提供一種藉由使用該酞青素化合物、可以形成具有良好色相、且對光及環境中活性氣體、特別是臭氧氣而言之堅牢性高的圖像之噴墨用墨水與噴墨記錄方法，以及4)提供一種噴墨記錄圖像材料之耐臭氧氣退色改良方法。

[實施例 IV-1]

[試料 A 之製作]

使 5.3 克酞青素化合物(具體化合物例 IV-101；油溶性染料)、7.04 克二辛基磺基琥珀酸鈉、4.22 克上述高沸點有機溶劑(s-2)、5.63 克上述高沸點有機溶劑(s-11)及 50 毫升醋酸乙酯中，在 70℃ 下溶解。在該溶液中使 500 毫升脫離子水以磁力攪拌器攪拌且添加，製作水中油滴型粗粒分散物。其次，該粗粒分散物以微流動器(MICROFLUIDEX INC)、以 600bar 壓力通過 5 次進行微粒子化。另外，可使乳化物以旋轉蒸發器進行脫溶劑至沒有醋酸乙酯臭味為止。在該所得疏水性染料之微細乳化物中添加 140 克二乙二醇、50 克丙三醇、7 克 SURFYNOL 465 (AirProducts&Chemicals 公司)、900 毫升脫離子水以製作墨水。

(試料 B～G 之製作)

除將試料 101 之酞青素化合物(具體化合物例 IV-101：油溶性染料)改成下述表 IV-11 之酞青素化合物(油溶性染料)外，與試料 101 相同地製作墨水液 B～G。此時，使用

五、發明說明（187）

下述化合物作成墨水液 101、102、103、104、作為比較用墨水液。

改變染料時，對墨水液 A 而言使用等莫耳添加量。併用 2 種以上染料時各使用等莫耳添加量。

（圖像記錄及評估）

有關上述實施例（墨水液 A～G）及比較例（墨水液 201～204）之噴墨用墨水，進行下述評估。結果如表 IV-11 所示。

而且，於表 IV-11 中「色調」、「紙相關性」、「耐水性」及「耐光性」係各使噴墨用墨水以噴墨印表機（EPSON（股）公司製：PM-700）將圖像記錄於光澤紙（EPSON 公司製 PM 照片紙〈光澤〉（KA420PSK、EPSON））後予以評估者。

<色調> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<紙相關性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐水性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<耐光性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<暗熱保存性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

<臭氧氣耐性> 與上述實施例 I-1 相同地評估。

五、發明說明 (188)

【表 IV-11】

墨水液 墨	化合物編號	酞青素構造 或 取代位置(α/β) 取代基數(n)	色調	紙相 關性	耐水性	耐光性	暗熱保 存性	臭氧氣 耐性
A	IV-101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
B	IV-107	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
C	IV-118	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
D	IV-128	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
E	IV-131	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
F	IV-146	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
G	IV-149	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A
101	比較化合物 1	α, β -混合 (n=4,3,2)	○	B	B	B	A	C
102	比較化合物 2	α, β -混合 (n=4)	○	B	B	B	A	C
103	比較化合物 3	α -位 (n=4)	○	A	A	B	A	C
104	比較化合物 4	β -位 (n=4)	○	A	B	B	A	C

由表 IV-11 可知，本發明噴墨用墨水之色調優異、紙相關性小、耐水性及耐光性與臭氧氣耐性優異。尤其是耐光性、臭氧氣耐性等圖像保存性優異。

[實施例 IV-2]

使以實施例 IV-1 製作的相同色筒、在實施例 IV-1 同機中使圖像影印於富士照片底片製噴墨紙光澤紙 EX 上，進行與實施例 IV-1 相同評估時，可得予實施例 IV-1 相同的結果。

五、發明說明 (189)

[實施例 IV-3]

使實施例 IV-1 製作的相同墨水、置於噴墨印表機 BJ-F850(CANON 公司製)之色筒，在同機中使圖像印刷於同公司之光澤紙 GP-301 上，進行與實施例 IV-1 相同評估時，可得予實施例 IV-1 相同的結果。

[實施例 IV-4]

有關本發明酞青素化合物(化合物 IV-101、IV-121、IV-141、及 IV-161)，使 3 質量份該化合物、100 質量份漿料用樹脂[苯乙烯-丙烯酸酯共聚物；商品名 海馬(譯音)TB-1000F(三洋化成製)]在球磨機中混合粉碎後，加熱至 150℃ 進行熔融混合，冷卻後使用錘碎機粗粉碎、再藉由氣噴方式、以微粉碎機微粉碎。另外，予以分級、選擇 1 ~ 20 微米、形成漿料。對 10 份該漿料而言均勻混合 900 份載體鐵粉(商品名 EFV250/400；日本鐵粉製)製成顯像劑。同樣地使表 IV-12 所示比較用著色劑使用 3 質量份染料、6 質量份顏料外，同樣地調製試料。使用此等顯像劑以乾式普通紙電子照片影印機(商品名 NP-5000；CANON(股)製)進行影印。

評估試驗藉由含有本發明化合物之彩色漿料之顯像劑、藉由上述圖像形成方法在紙及 OHP 上製作反射圖像(紙上之圖像)及透過圖像(OHP 圖像)，以下述所示方法實施。而且，漿料附著量在 $0.7 \pm 0.05 (\text{mg}/\text{cm}^2)$ 之範圍評估。

有關所得圖像，評估其色相與光堅牢性。有關色相以目

五、發明說明 (190)

視評估最佳、佳、及不佳等 3 階段。評估結果如表 IV-12 所示。表 IV-12 中 ○ 係色相最佳、△ 係佳、× 係色相不佳。有關光堅牢性係測定記錄後之圖像濃度 C_i 後，使用氣候測定器 (亞頓賴斯 C165)、在圖像上照射氙氣光 (8 萬 5 千勒) 5 日後，再測定圖像濃度 C_f 、且自氙氣光照射前後之圖像濃度差算出色素殘留率 ($\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$)、予以評估。圖像濃度係使用反射濃度計 (X-Rite 310TR) 測定。評估結果如表 IV-12 所示。於表 IV-12 中色素殘留率為 90% 以上時為 ○、90~80% 時為 △、小於 80% 時為 ×。

有關 OHP 圖像之透明性時，以下述方法評估。藉由日立製作所製「330 型自記分光光度計」沒有載負漿料之 OHP 用片作為參考用測定圖像之可視分光透過率，求得 450nm 下之分光透過率，作為 OHP 圖像之透明性的尺度。分光透過率為 80% 以上為 ○、70~80% 時為 △、70% 以下時為 ×。上述結果如表 IV-12 所示。

五、發明說明（191）

【表 IV-12】

	試驗化合物編號	色相	光堅牢性	透明性
本發明	IV-101	○	○	○
本發明	IV-104	○	○	○
本發明	IV-115	○	○	○
本發明	IV-132	○	○	○
比較例 IV-1	比較染料 9	△	△	△
比較例 IV-2	比較染料 10	△	△	△
比較例 IV-3	C.I. Solvent Blue 38	×	○	×
比較例 IV-4	C.I. Solvent Blue 70	×	○	×

由表 IV-12 可知，本發明酞青素化合物與比較用染料相比時光堅牢性較優異，色相鮮明、透明性高，藉由使用本發明彩色漿料可得忠實色再現性與高 OHP 品質，故本發明彩色漿料適合使用於全彩色漿料。另外，由於耐光性佳，故可提供經過長時間仍可保存的圖像。

[實施例 IV-5]

<濾色器之製作方法>

本實施例中表示將酞青素化合物使用於濾色器的結果，以下述方法製作濾色器。換言之，在矽晶圓上旋轉塗覆含有熱硬性樹脂、醌二疊氮化合物、交聯劑、色素及溶劑之正型光阻劑組成物，藉由加熱使溶劑蒸發後，通過光罩進行曝光，使、醌二疊氮化合物分解。視其所需加熱後顯像、製得嵌鑲圖樣。曝光係藉由日立製作所(股)製 I 線曝光

五、發明說明（192）

分擋器 HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) 進行。而且，顯像液使用住友化學工業(股)製 SOPD 或 SOPD-B。

<正型光阻劑組成物之調整>

混合 3.4 質量份由間-甲酚/對-甲酚/甲醛(反應莫耳比=5/5/7.5)混合物所得的甲酚酚醛清漆樹脂(聚苯乙烯換算質量平均分子量 4300)、1.8 質量份使用上述苯酚化合物(A)製造的鄰-萘醌二疊氮-5-磺酸酯(平均 2 個羥基經酯化)、0.8 質量份六甲氧基羥甲基化蜜胺、20 質量份乳酸乙酯及 1 質量份表 IV-13 所示之本發明酞青素化合物，製得正型光阻劑組成物。

<濾色器之調製>

使所得正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，加熱至 100℃、再藉由鹼顯像以除去曝光部、製得具有 0.8 μ m 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 15 分鐘、製得氘之補色系濾色器。

<比較例>

改變上述實施例所使用的氘系酞青素化合物，混合 1 質量份下述比較染料 7、製得正型光阻劑組成物。使該正型光阻劑組成物旋轉塗覆於矽晶圓上後，使溶劑蒸發。使矽晶圓曝光後，鹼顯像以製得具有 1 μ m 解像度之正型著色圖樣。使其全面曝光後，在 150℃ 下加熱 10 分鐘製得品紅濾色器。

五、發明說明（193）

<評估>

測定所得氫濾色器之透過光譜，相對評估色再現性上重要的光譜之短波側、長波側之切片。○係佳、△係可容許的範圍、×係無法容許的範圍。而且，使用氣候測定器（亞頓賴斯 C.165）、以氙氣光（85000lx）照射 7 日後，測定氙氣照射前後之圖像濃度，評估作為色素殘留率。

【表 IV-13】

	染料/顏料編號	吸收特性	光堅牢性
本發明	IV-104	○	98%
本發明	IV-112	○	95%
比較例	比較染料 11	△	18%

本發明之酞青素化合物與比較例相比時，長短徑之短波側、長波側急速切斷、色再現性優異。而且，對比較化合物而言光堅牢性優異。

[實施例 IV-6]

除使實施例 IV-1 之試驗方法改為下述環境試驗方法外，使用與實施例 IV-1 相同的操作進行實施例 IV-6 之試驗。換言之，汽車之排氣等氧化性氣體與受到太陽光照射之屋外環境的類似氧化性氣體耐性試驗方法，係使用 H. Iwano 等人；成像科學及技術雜誌，38 卷、140-142(1994)記載的相對溼度 80%、過氧化氫濃度 120ppm、螢光燈照射室之氧化耐性試驗方法予以試驗。結果與實施例 IV-1 相同。

五、發明說明（194）

【發明效果】

藉由使用通式(IV)、(VIII)、即通式(XII)所示酞青素化合物之本發明，可提供

1)一種作為三原色構成用色素之色再現性優異的吸收特性、且具有對光、熱、溼度及環境中之活性氣體而言充分的堅牢性、電子照片用之漿料、LCD、PDP等之光碟或CCD等之照相元件所使用的濾色器、可使用為各種纖維染色之染色液等的含酞青素化合物之著色組成物，

2)特別是一種藉由使用該酞青素化合物、可以形成具有良好色相、且對光及環境中活性氣體、特別是臭氧氣而言之堅牢性高的圖像之噴墨用墨水與噴墨記錄方法，以及

3)一種噴墨記錄圖像材料之耐臭氧氣退色改良方法。

申請日期	2002.6.21
案號	91113610
類別	COD 11/00

(以上各欄由本局填註)

(2007年2月8日修正)

發明專利說明書

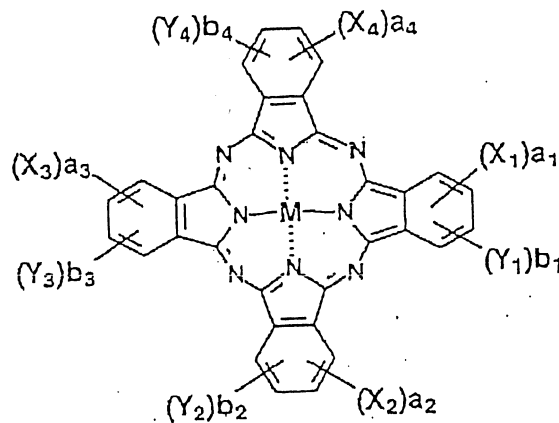
一、發明 新型名稱	中 文	酞青素化合物、墨水、噴墨記錄用墨水、噴墨記錄方法及著色圖像材料之臭氧氣耐性改良方法
	英 文	PHthalocyanine compound, ink, ink for ink-jet recording, ink-jet recording method and method for improving resistance of color-imaging material to ozone gas
二、發明 創作人	姓 名	1. 立石桂一(TATEISHI Keiichi) 2. 野呂正樹(NORO Masaki) 3. 矢吹嘉治(YABUKI Yoshiharu) 4. 大松禎(OMATSU Tadashi)
	國 籍	1. ~ 4. 日本
	住、居所	1. ~ 4. 神奈川縣南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社) FUJIFILM CORPORATION
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區西麻布 2 丁目 26 番 30 號 26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan
	代 表 人 姓 名	古森重隆 KOMORI, SHIGETAKA

五、發明說明（8）

成。

(1) 一種墨水，其特徵為至少含有一種選自於下述通式(I)、通式(II)、通式(III)及通式(IV)所示化合物之化合物，

通式(I)



(其中， X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 係各自獨立地表示-SO-Z及/或-SO₂-Z，Z係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雜環基，

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、磺醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯

五、發明說明 (9)

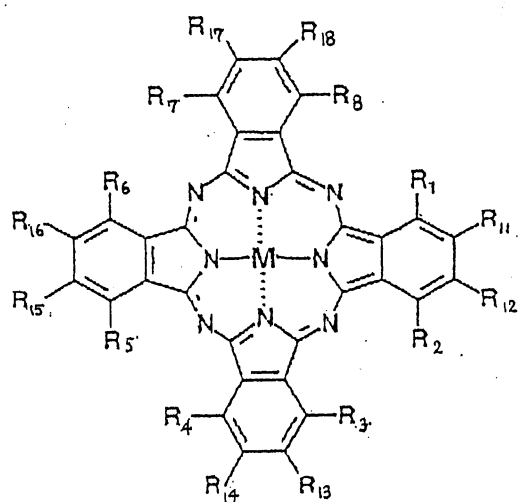
基，各基亦可另具取代基，

$a_1 \sim a_4$ 及 $b_1 \sim b_4$ 係各表示 $X_1 \sim X_4$ 及 $Y_1 \sim Y_4$ 之取代基數，
 $a_1 \sim a_4$ 係各自獨立地表示 0~4 之整數、全部不可同時為 0，
 $b_1 \sim b_4$ 係各自獨立地表示 0~4 之整數，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

惟 Z、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 Z、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 所示取代基之碳數總數為 8 以上，

通式 (II)



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、砒醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、

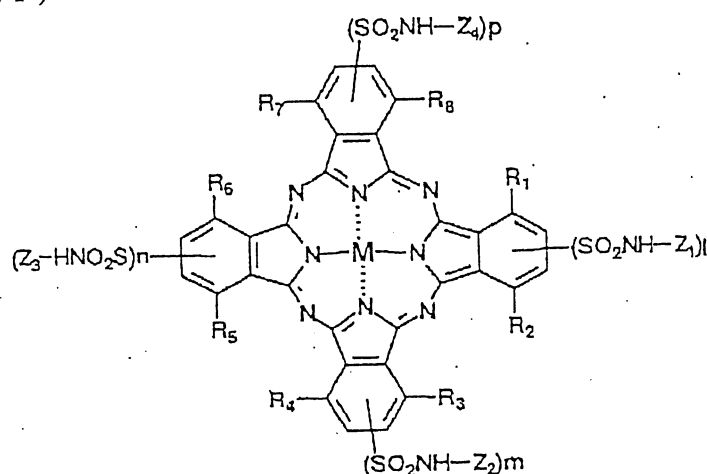
五、發明說明 (10)

甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

R_{11} 與 R_{12} 、 R_{13} 與 R_{14} 、 R_{15} 與 R_{16} 、 R_{17} 與 R_{18} 中各至少一個為取代磺醯基，且存在有 4 個以上之取代磺醯基中至少一個具有碳數 2 以上之取代基。且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 、所示取代基之碳數總和 8 以上，

M 表示氫原子、金屬元素、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

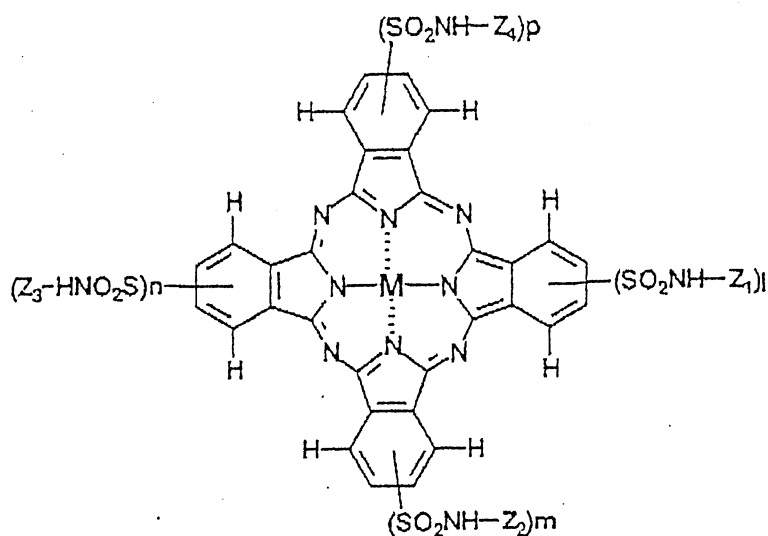
通式 (III)



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、磺醯胺基、磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、

五、發明說明 (15)

通式 (VII)



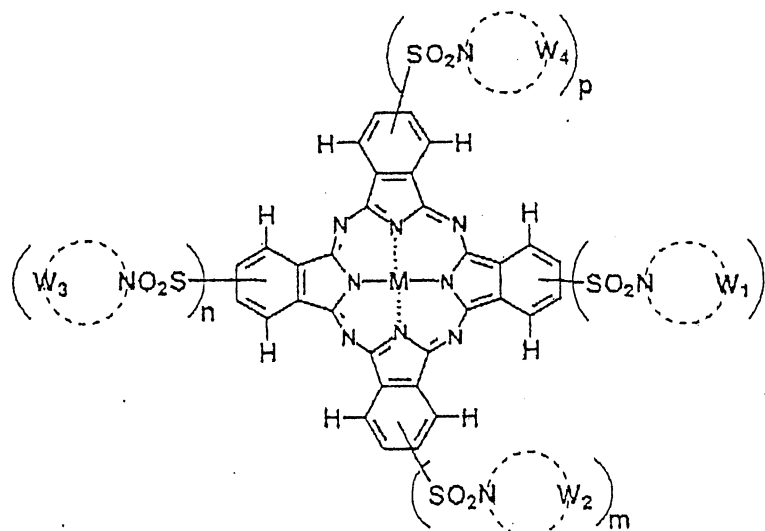
其中， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的雜環基，

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且取代 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 之取代基的碳數總和為 8 以上，

M 係與通式 (III) 之 M 同義，

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，

通式 (VIII)



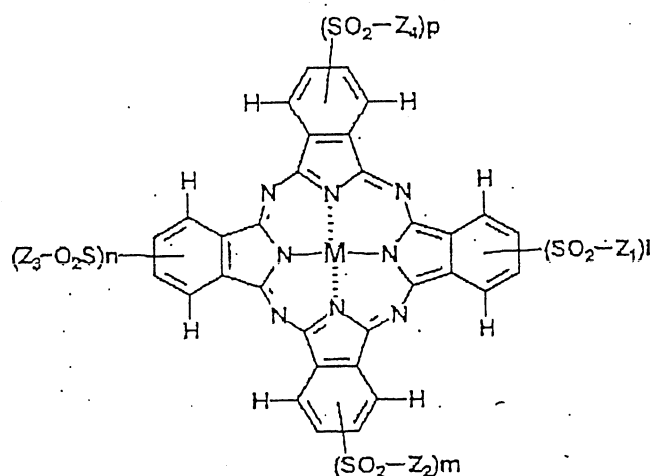
其中， W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 、及 M 係各與上述通

五、發明說明 (16)

通式 (IV) 之 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 l 、 m 、 n 、 p 、及 M 同義)。

(3) 如上述 (1) 之墨水，其中通式 (I)、通式 (II)、通式 (III) 及通式 (IV) 所示化合物係各以下述通式 (IX)、通式 (X)、通式 (XI) 及通式 (XII) 所示化合物，

通式 (IX)



(其中， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及 Z_4 係各自獨立地表示經取代或未經取代的烷基，經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雜環基，

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個具有碳數 2 以上之取代基，且酞青素化合物之一分子中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示取代基的碳數總和 8 以上，

l 、 m 、 n 及 p 表示與通式 (V) 相同，

五、發明說明 (20)

錄方法，其特徵為就藉由使用如上述(5)之噴墨記錄用墨水形成圖像，以改良著色圖像材料之臭氧氣體耐性。

(8)一種酞青素化合物，其特徵為通式(IX)、通式(X)及通式(XI)中任一式所示。

(9)如上述(8)之酞青素化合物，其中通式(IX)之 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 係各表示 $-A_1-L_1-A_2-Q$ 表示， A_1 及 A_3 係各為經取代或未經取代伸烷基， L_1 為 2 價鍵結基， Q 為烷氧基。

(10)如上述(9)之酞青素化合物，其中通式(IX)之 L_1 表示 $-SO_2NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-O-$ 。

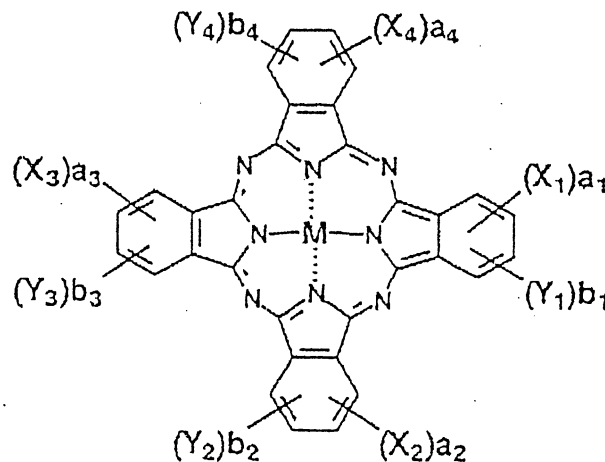
發明之實施形態

於下述中詳細說明本發明。

[酞青素化合物]

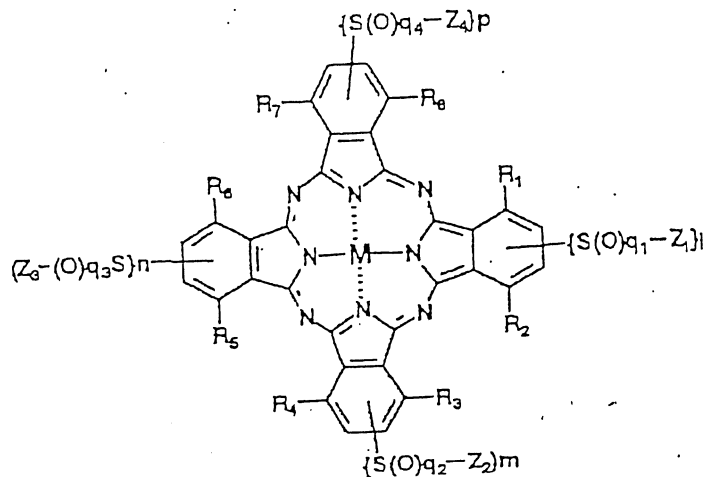
首先，詳細說明本發明通式(I)所示的酞青素化合物。而且，該酞青素化合物由於為油溶性、在分子內不具離子性親水基。

通式(I)



五、發明說明 (33)

通式 (V)



於通式 (V) 中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 係各自獨立地表示與上述通式 (I) 中之 Z 相同，較佳例亦相同。

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係各自獨立地表示與上述通式 (I) 中之 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及 Y_4 相同，較佳例亦相同。

l 、 m 、 n 、 p 係在 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ 之範圍內各表示 1 或 2 之整數，更佳者為 $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ 、最佳者為 $l=m=n=p=1$ 。

q_1 、 q_2 、 q_3 及 q_4 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數，較佳者為 $q_1=q_2=q_3=q_4=2$ 。

M 係與上述通式 (I) 中之 M 相同，較佳例亦相同。

於通式 (V) 所示酞菁素化合物中更佳的取代基組合為下述之組合。

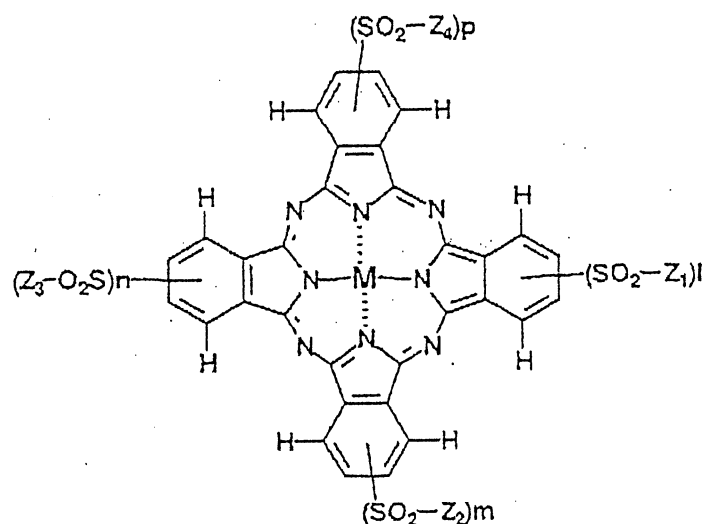
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係各自獨立地表示氫

五、發明說明 (36)

為多數各種取代基為上述較佳的基，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

以通式 (V) 所示酞青素化合物中以下述通式 (IX) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明之通式 (IX) 所示酞青素化合物。

通式 (IX)



通式 (IX) 之 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及 M 係各與上述通式 (V) 中之 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 l 、 m 、 n 、 p 及 M 同義，較佳例亦相同。

通式 (IX) 所示酞青素化合物中較佳的取代基組合與上述通式 (V) 中之較佳的取代基組合相同。

以 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基，且 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示之取代基的碳數總和為 8 以上，更佳者為 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中至少一個為碳數 2 以上之取代基

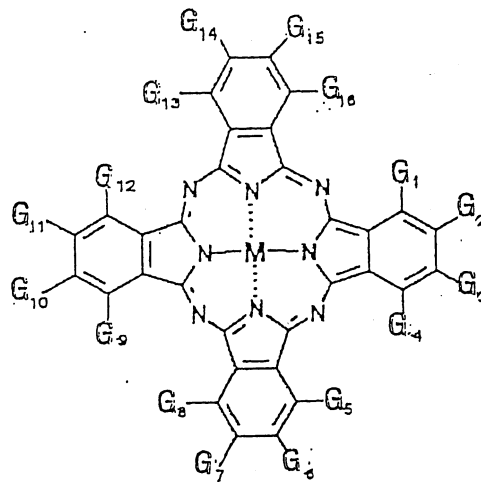
五、發明說明 (37)

、且 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示之取代基的碳數總和為 10 以上。

此外，通式 (IX) 所示化合物之較佳取代基的組合係以各種取代基中至少一個為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為多數各種取代基為上述較佳的基，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

一般而言，使用以噴墨用為始的墨水組成物之各種酞青素衍生物係為已知。下述通式 (A) 所示酞青素衍生物於合成時，含有不可避免的取代基 G_n ($n=1 \sim 16$) 之取代位置 (此處定義為 G_1 : 1 位 $\sim$ 16 位。而且， G_n 由於為說明時簡單使用者，故可以通式 (I) 或通式 (V) 所示特定構造之取代基、或可以為上述任何一種取代基) 之異構物時，此等取代位置異構物沒有互相區別、大多為相同的衍生物。另外，在 G 之取代基上包含異構物時，此等亦沒有區別、大多為相同的酞青素衍生物。

五、發明說明 (38)



通式 (A)

本說明書中定義的酞青素化合物中構造不同時，係為以通式 (II) 說明時取代基 G_n ($n=1 \sim 16$) 之構成原子種不同時或位置不同時。

於本發明中通式 (I)、(II)、(V)、(IX) 所示酞青素化合物之構造不同 (特別是取代位置) 的衍生物分為下述三類予以定義。

(1) β -位取代型：(2 及 / 或 3 位、6 及 / 或 7 位、10 及 / 或 11 位、14 及 / 或 15 位上具有特定取代基之酞青素化合物)

(2) α -位取代型：(1 及 / 或 4 位、5 及 / 或 8 位、9 及 / 或 12 位、13 及 / 或 16 位上具有特定取代基之酞青素化合物)

(3) α, β -位混合取代型：(1~16 位上沒有規則性、具

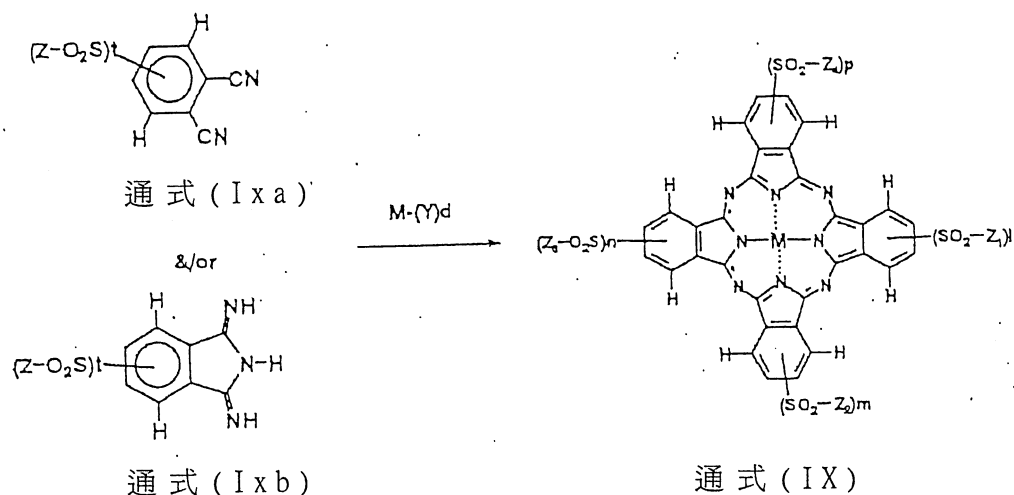
五、發明說明 (39)

有特定取代基之酞青素化合物)

於本說明書中說明構造不同(特別是取代位置)的酞青素化合物之衍生物時，使用上述 β -位取代型、 α -位取代型、 α, β -位混合取代型表示。

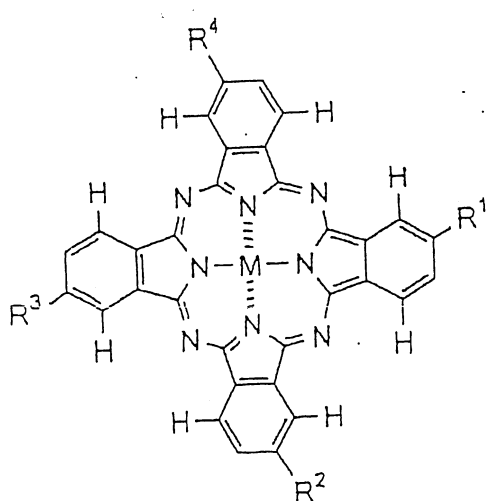
本發明所使用的酞青素衍生物可例如白井-小林共著、(股)亞比西(譯音)發行「酞青素化學與機能」(1~62頁)、C.C.Leznoff-A.B.P.Lever 共著、VCH 發行、'Phthalocyanines-Properties and Applications'(1~54頁)等記載、引用或組合此等之類似方法合成。

本發明之通式(IX)所示酞青素化合物例如藉由通式(IXa)所示酞氫衍生物及/或通式(IXa)所示二醯亞胺異吡啶衍生物與通式(IX)所示金屬衍生物反應合成。而且，於通式(IXa)及通式(IXb)中 t 係與通式(IX)之 l, m, n, p 同義。

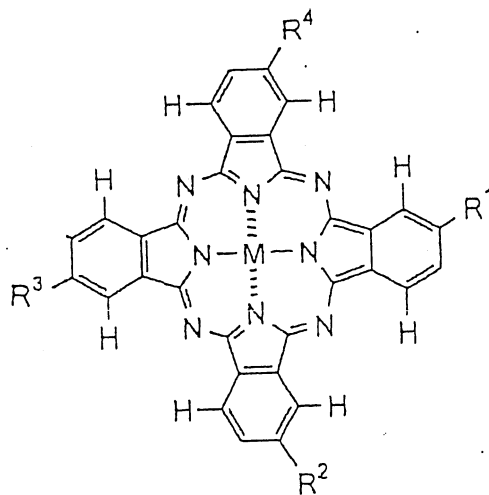


五、發明說明 (42)

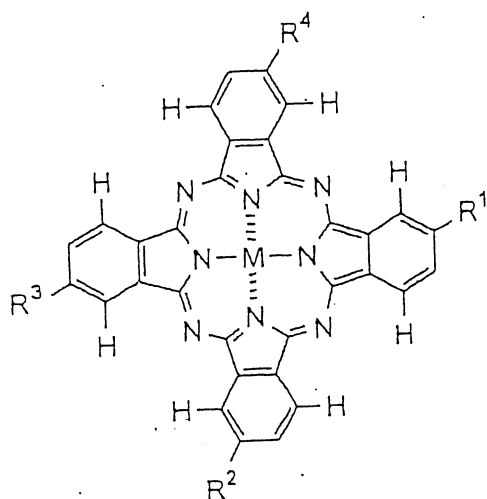
最後，使所得的通式(IX)所示酞青素化合物(例如： $l=m=n=p=1$ 時)通常 $R^1(SO_2-Z_1)$ 、 $R^2(SO_2-Z_2)$ 、 $R^3(SO_2-Z_3)$ 、 $R^4(SO_2-Z_4)$ 之各取代位置中異構物之下述通式(a)-1~(a)-4所示化合物之混合物。



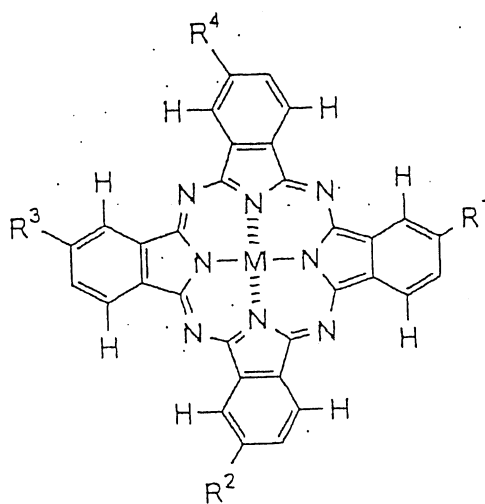
通式(a)-1



通式(a)-2

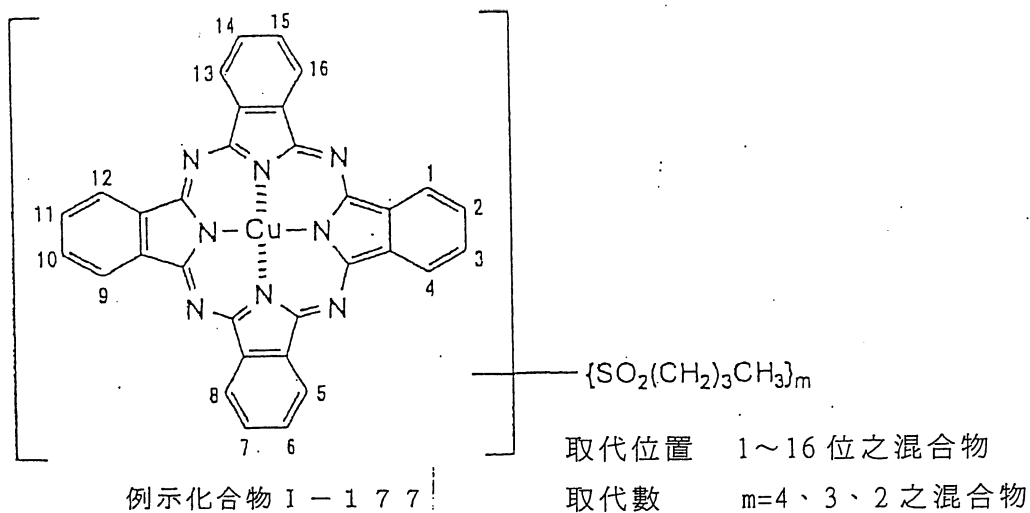


通式(a)-3



通式(a)-4

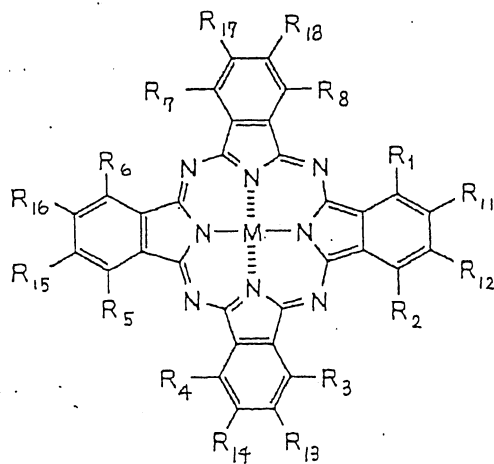
五、發明說明 (66)



[酞青素色素]

另外，詳細說明有關上述通式(II)所示酞青素化合物。而且，該酞青素化合物為具有油溶性、在分子內不具離子性親水性基。

通式(II)



五、發明說明 (69)

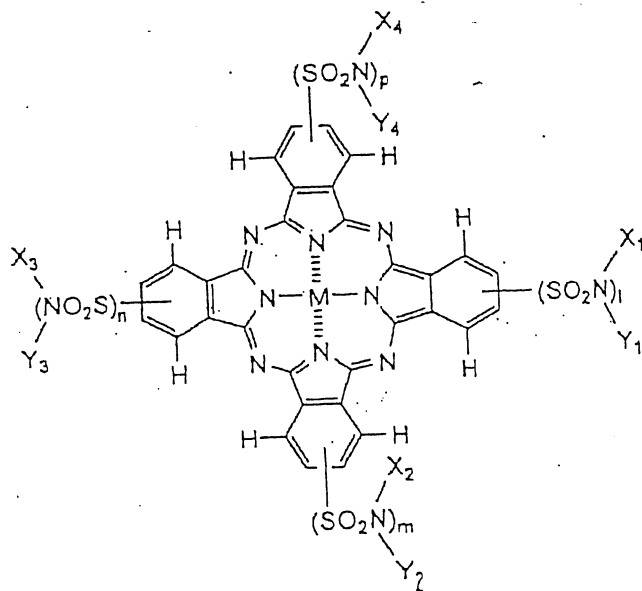
更佳，其中以親油性基之和為碳數 8 以上取代基最佳。

通式 (II) 所示酞青素化合物為酞青素化合物一分子中具有碳數和為 8 以上之取代基時，對親油性介質而言溶解性或分散性特佳。

而且，通式 (II) 所示化合物之較佳取代基的組合以各種至少一種取代基為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為較多的取代基為上述較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

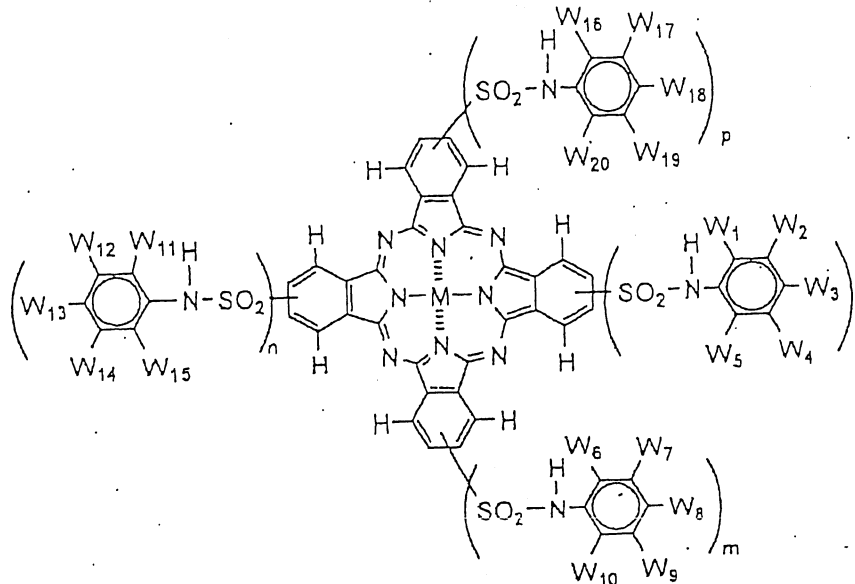
通式 (II) 所示酞青素化合物中，以上述通式 (VI) 所示構造之酞青素化合物更佳。於下述中詳細說明本發明通式 (VI) 所示酞青素化合物。

通式 (VI)



五、發明說明 (73)

通式 (X)



(其中， $W_1 \sim W_{20}$ 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、胺基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、醯胺基、芳胺基、脲基、胺甲醯基胺基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基胺基、砒醯胺基、胺磺醯基、烷氧基羰基、雜環氧基、偶氮基、醯氧基、胺基甲醯氧基、甲矽烷氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基胺基、醯亞胺基、雜環硫基、磷醯基、或醯基，各基亦可另具取代基，

其中，以氫原子、鹵素原子、烷基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、烷胺基、烷氧基、醯胺基、芳胺基、砒醯胺基、胺甲醯基、胺磺醯基、醯基或離子性親水性基較佳，更佳者為氫原子、鹵素原子、氰基、烷胺基、胺甲醯

五、發明說明 (101)

酞吡基、及喹啉基，較佳者為咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、苯并異噁唑基，更佳者為吡唑基、三唑基、苯并噻唑基及苯并異噻唑基。

通式 (XI) 所示酞青素化合物在分子內至少具有一個、較佳者具有 4 個之碳數 2 以上之取代基時，對油性介質而言溶解性或分散性佳。

M 係以 Cu、Ni、Zn、Al 較佳，尤以 Cu、Ni、Zn 更佳，最佳者為 Cu。

通式 (XI) 所示酞青素化合物中更佳的取代基之組合係 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 形成的碳數 5~6 之含氮雜環及其縮合環各自獨立地表示咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、異噻唑基、苯并異噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吡啶基、異噁唑基、及苯并異噁唑基，其中以吡唑基、三唑基、苯并噻唑基及苯并異噻唑基最佳。

通式 (XI) 所示酞青素化合物中，形成 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 之碳數 5~6 之含氮雜環及其縮合環中任何一個取代基為具有碳數 2 以上之取代基，且取代 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 之取代基的碳數總和 8 以上較佳。更佳者為 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 中係各獨立具有碳數 2 以上之取代基，且取代 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 之

五、發明說明 (102)

取代基的碳數總和 10 以上，或最佳者為 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 中任何一個具有碳數 3 以上之取代基，且取代 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 之取代基的碳數總和 12 以上。

而且，有關通式 (XI) 所示化合物之較佳取代基的組合以至少一個各種取代基為上述較佳基之化合物較佳，更佳者為較多各種取代基為上述較佳基之化合物，最佳者為全部取代基為上述較佳基之化合物。

本發明通式 (III) 之化合物可藉由上述通式 (XX) 說明、同樣地予以合成。

金屬衍生物與通式 (XXa) 所示酞青素化合物之使用量莫耳比以 1 : 3 ~ 1 : 6 較佳。

此外，金屬衍生物與通式 (XXb) 所示酞青素化合物之使用量莫耳比以 1 : 3 ~ 1 : 6 較佳。

本發明之酞青素化合物之具體例使用上述通式 (XX) 如下述表 III-1 ~ 表 III-9 (例示化合物 101 ~ 145) 表示，使用通式 (II) 如表 III-10 (例示化合物 146 ~ 150) 表示，惟本發明所使用的酞青素化合物不受下述例示化合物所限制。

9月4日 修正 補充

9月4日 修正
補充

9月4日 修正
補充

9月4日 修正 補充

9月4日 修正 補充

9月4日 修正 補充

9月4日 修正 補充

9月4日 修正
補充

四、中文發明摘要（發明之名稱： 酞青素化合物、墨水、噴墨記錄用墨水、噴墨記錄方法及著色圖像材料之臭氧氣耐性改良方法）

本發明係有關一種墨水及噴墨記錄用墨水，其特徵為含有至少一種選自於通式(I)、通式(II)、通式(III)及通式(IV)所示化合物之酞青素化合物，以及使用該墨水形成圖像之噴墨記錄方法及該圖像形成時之著色圖像材料的臭氧氣耐性改良方法。

英文發明摘要（發明之名稱： PHTHALOCYANINE COMPOUND, INK, INK FOR INK-JET RECORDING, INK-JET RECORDING METHOD AND METHOD FOR IMPROVING RESISTANCE OF COLOR-IMAGING MATERIAL TO OZONE GAS

An ink, an ink-jet recording ink, an ink-jet recording method of forming image using the ink, and a method of improving the the ozone resistance of color-imaging material during the formation of image, characterized in that it contains at least one phthalocyanine compound selected from the group consisting of the compounds represented by the general formulae (I), (II), (III) and (IV).

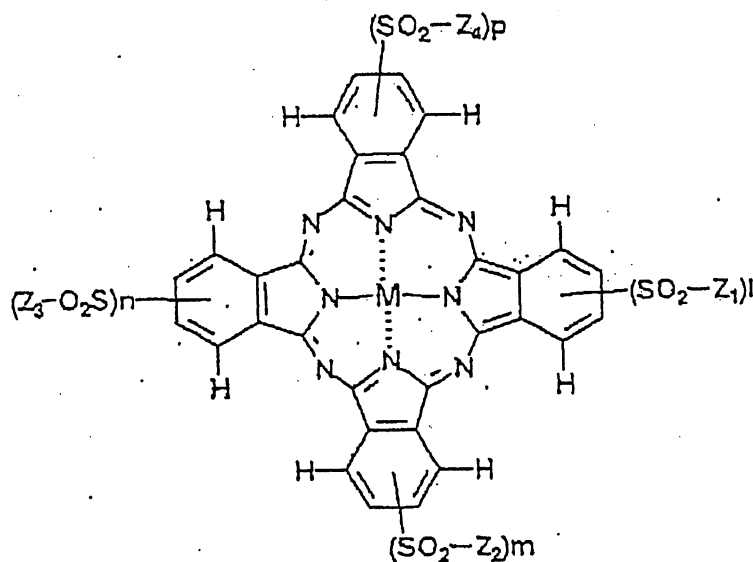
第 91113610 號「酞青素化合物、墨水、噴墨記錄用墨水、噴墨記錄方法及著色圖像材料之臭氧氣耐性改良方法」專利案

(2008 年 4 月 14 日修正)

十、申請專利範圍

1. 一種墨水，其特徵為至少含有一種化合物選自於下述通式 (IX)、通式 (X)、通式 (XI) 及通式 (XII) 所示之化合物

通式 (IX)

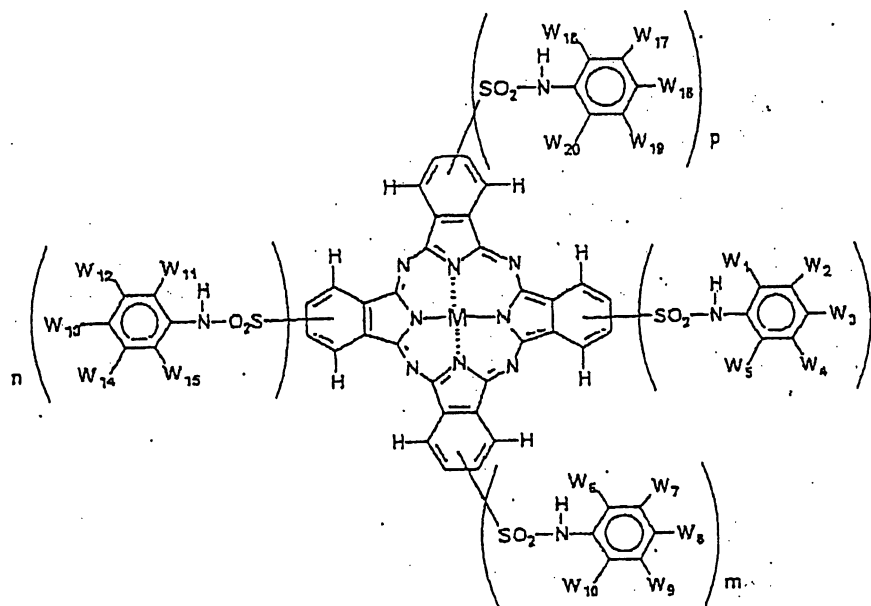


(式中， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 為各自獨立地表示經取代的碳數 1 ~ 12 之烷基、經取代的碳數 6 ~ 12 之芳基、經取代的 5 或 6 員環之雜環基；但 $Z_1 \sim Z_4$ 中至少一個為碳數 2 以上之取代基、且每一酞青素化合物中， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 所示之取代基的碳數總和為 10 以上；

l 、 m 、 n 及 p 係各自獨立地表示 1 或 2 之整數；

M 表示 Cu；)

通式 (X)

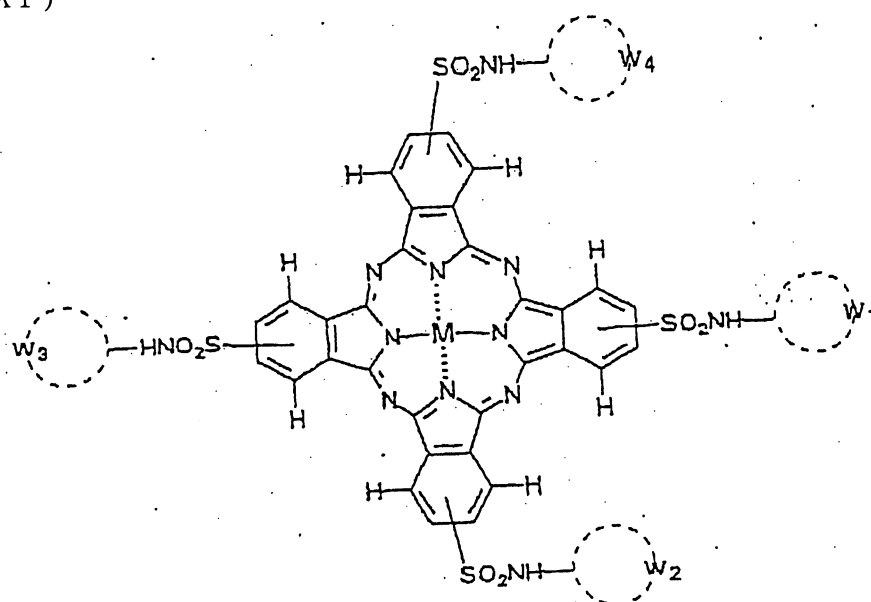


(式中， $W_1 \sim W_{20}$ 係各自獨立地表示氫原子、烷胺基、醯胺基、磺醯胺基、胺甲醯基或磺醯基；

但 $W_1 \sim W_5$ 、 $W_6 \sim W_{10}$ 、 $W_{11} \sim W_{15}$ 、 $W_{16} \sim W_{20}$ 各獨立具有任何碳數 2 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_{20}$ 所示取代基之碳數總和為 12 以上；

M 、 l 、 m 、 n 及 p 係各與上述通式 (IX) 之 M 、 l 、 m 、 n 及 p 同義；)

通式 (XI)

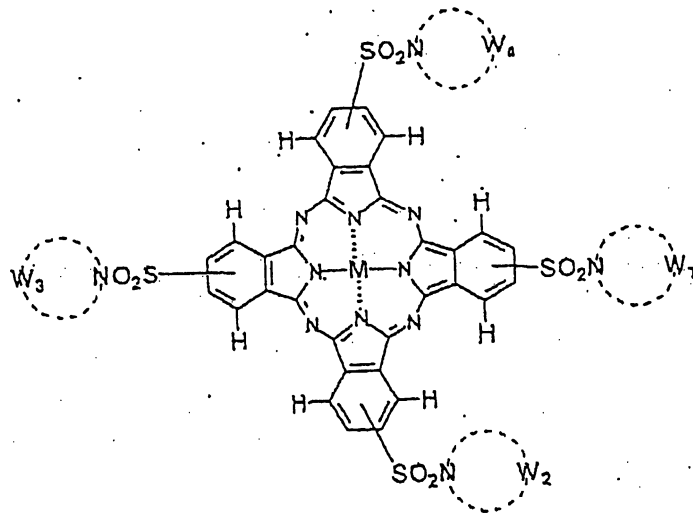


(式中， $W_1 \sim W_4$ 各自獨立表示吡啶基、三唑基、苯并噁唑基或苯并異噁唑基；

但 $W_1 \sim W_4$ 中至少一個具有碳數 3 以上之取代基，且經取代 $W_1 \sim W_4$ 之取代基的碳數總和 12 以上；

M 與上述通式 (IX) 之 M 同義；)

通式 (XII)



(式中， $W_1 \sim W_4$ 表示咪唑基、吡啶基、吡咯基、吡咯啉基或哌啶基；

但， $W_1 \sim W_4$ 各具有獨立的碳數 3 以上之取代基，且 $W_1 \sim W_4$ 具有的取代基之碳數總和為 12 以上；

M 與上述通式 (IX) 之 M 同義。)

2. 如申請專利範圍第 1 項之墨水，其中 100 重量份墨水含有 0.2~10 重量份 (IX)~(XII) 所示化合物。
3. 一種噴墨記錄用墨水，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項之墨水。
4. 一種噴墨記錄方法，其特徵為在載體上具有含白色無機顏料粒子之墨水受像層的受像材料上，使用如申請專利範圍第 3 項之噴墨記錄用墨水形成圖像。

5. 一種改良著色圖像材料的臭氧氣體耐性之臭氧氣體耐性改良方法，其特徵為藉由使用如申請專利範圍第 3 項之噴墨記錄用墨水來形成圖像。
6. 一種酞青素化合物，其特徵如申請專利範圍第 1 項中通式 (X) 及通式 (XI) 中任一式所示。
7. 一種酞青素化合物，其特徵如申請專利範圍第 1 項中通式 (IX) 所示，其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及 Z_4 各表示 $-A_1-L_1-A_2-Q$ ；但，式中 A_1 及 A_2 各為經取代或未經取代伸烷基， L_1 為 2 價鍵結基， Q 為烷氧基。
8. 如申請專利範圍第 7 項之酞青素化合物，其中通式 (IX) 之 L_1 表示 $-SO_2NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-O-$ 。