



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200927735

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 7 月 1 日

(21)申請案號：097140803

(22)申請日： 中華民國97(2008)年10月24日

(51)Int. Cl. : C07D251/54 (2006.01)

C09B43/16 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/11/20

日本

2007-300005

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

(72)發明人： 森田陵太郎 MORITA, RYOUTAROU；川井田芳明 KAWAIDA, YOSHIAKI

(72)代理人： 洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數： 13 項 圖式數： 0 共 48 頁

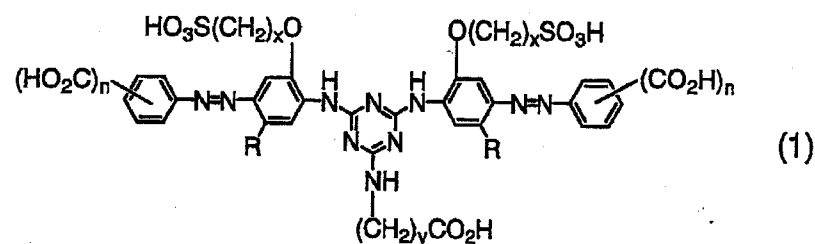
(54)名稱

水溶性偶氮化合物或其鹽，印墨組成物及著色體

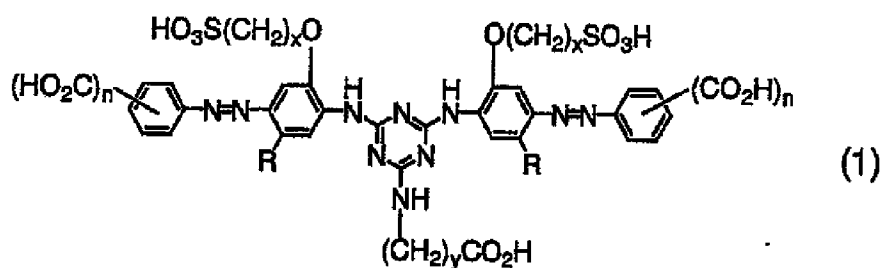
WATER-SOLUBLE AZO COMPOUND OR SALT THEREOF, INK COMPOSITION AND COLORED ACTICLE

(57)摘要

本發明因是有關一種下式(1)表示的水溶性偶氮化合物或其鹽，及含有它的印墨組成物，



(上式中，R為碳數1至4的烷基，n表示1或2，x表示2至4，y表示2至11的整數。)故本發明提供具有適於印墨噴射記錄用的高鮮明性，且記錄物的各種堅牢性高，以其調製印墨組成物時之印墨組成物的保存安定性優良的黃色色素及含有此等之印墨組成物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200927735

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 7 月 1 日

(21)申請案號：097140803

(22)申請日： 中華民國97(2008)年10月24日

(51)Int. Cl. : C07D251/54 (2006.01)

C09B43/16 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/11/20

日本

2007-300005

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

(72)發明人： 森田陵太郎 MORITA, RYOUTAROU；川井田芳明 KAWAIDA, YOSHIAKI

(72)代理人： 洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數： 13 項 圖式數： 0 共 48 頁

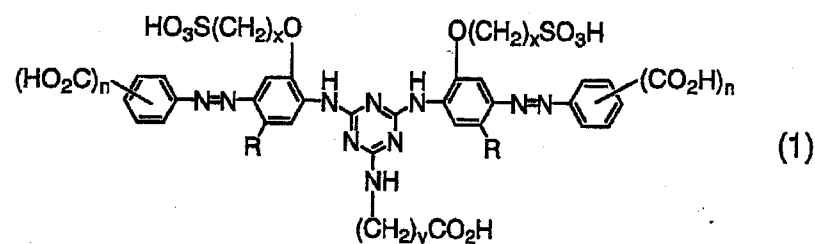
(54)名稱

水溶性偶氮化合物或其鹽，印墨組成物及著色體

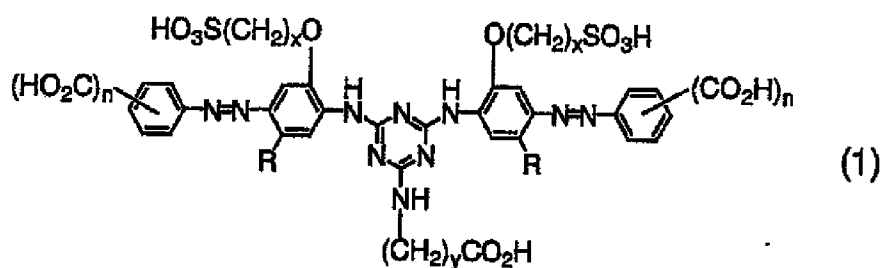
WATER-SOLUBLE AZO COMPOUND OR SALT THEREOF, INK COMPOSITION AND COLORED ACTICLE

(57)摘要

本發明因是有關一種下式(1)表示的水溶性偶氮化合物或其鹽，及含有它的印墨組成物，



(上式中，R為碳數1至4的烷基，n表示1或2，x表示2至4，y表示2至11的整數。)故本發明提供具有適於印墨噴射記錄用的高鮮明性，且記錄物的各種堅牢性高，以其調製印墨組成物時之印墨組成物的保存安定性優良的黃色色素及含有此等之印墨組成物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於水溶性的雙偶氮化合物或其鹽，含有此等的印墨組成物及由其著色的著色體。

【先前技術】

各種彩色記錄方法中，具代表性方法之一的以噴墨印表機(ink-jet printer)記錄的方法，雖開發有各種印墨的噴出方法，但都會產生印墨的小滴，將其附著於各種被記錄材料(紙、薄膜、布匹等)上而進行記錄的。這個方法由於記錄頭與被記錄材料不直接接觸，故不會產生聲音而靜謐，又有容易小型化、高速化、彩色化的特長之故，近年來迅速在普及中，並可期待今後的更加發展。以往，鋼筆及軟毛筆(felt-tip pen)等用的印墨，以及印墨噴射記錄用印墨，是使用將水溶性染料溶解於水性溶媒中而成的印墨，這些水性印墨為了要防止筆尖或噴墨嘴(nozzle)的阻塞，一般都有添加水溶性的有機溶劑。這些印墨需要具備：能夠給足夠濃度的記錄畫像，不會阻塞筆尖或噴嘴，在被記錄材料上之乾燥性良好，擴散性低，保存安定性優良等性質。同時，對其所形成的畫像，也需要有耐水性、耐光性、耐濕性及耐氣體性等等的畫像堅牢度。

印墨噴射的噴嘴阻塞，多半是由在噴嘴附近印墨中的水分比其他溶劑或添加劑先蒸發，成為水分少溶劑或添加劑多的組成狀態時，色素就結晶化而析出所引起的。因此在印墨中的水分變少之狀態的場合中，也不容易析出結晶

是非常重要的性能需求之一。由於這個理由，色素需要對溶劑及添加劑有高的溶解性也是一個要求的性質。

要在電腦的彩色顯示器上的畫像或文字資訊以印墨噴色印表機以彩色記錄，一般使用黃色(Y)、品紅色(M)、青色(C)及黑色(K)四原色之印墨做減法混色，藉此將記錄畫像以彩色表現出來。CRT 顯示器(勃郎管，Brown tube)等的紅色(R)，綠色(G)及藍色(B)的加法混色畫像要用減法混色畫像盡可能逼真地再現出來，則印墨使用的各色素，尤其是Y、M及C各別，期望要具有接近於各別的標準色相，並且要鮮明。並且印墨需要在長期保存中安定，並如前述印出的畫像濃度要高，且畫像要有優良的耐水性、耐濕性、耐光性及耐氣性等的堅牢度。

由於近年來印墨噴射技術的發達，印墨噴射印刷速度的提升很顯著，與使用電子碳粉(electronic toner)的雷射印表機同樣，對辦公室環境為主用途的普通紙上做文件的印刷，有使用印墨噴射印表機的市場動向。印墨噴射印表機有不挑選記錄紙的種類，機器價格低廉的優點，尤其是小型辦公室、住家辦公室(SOHO)等中小規模辦公室環境中的普及有進展。像這樣，在對普通紙的印刷用途上使用印墨噴射印表機の場合，對印刷物品質的要求中，有更重視色相、發色濃度及耐水性的傾向。為了要滿足這些性能，有使用顏料印墨方法的提案，但顏料印墨，其色素不溶於水性印墨中，而成為分散狀態的印墨，因此在其使用上會產生印墨本身的安定性的問題及印刷頭或噴嘴的阻塞等問

題。又，在使用顏料印墨的場合，在耐磨性上產生問題的時候多。染料印墨的場合一般比較不容易產生這樣的問題，但特別是在耐水性方面則顯著比顏料印墨差，對於其改善有強烈的要求。又，染料印墨不同於顏料印墨，在普通紙表面印刷之後，向紙深部方向滲透速度快，容易產生發色濃度降低的問題。

對於在普通紙上的耐水性提升問題，早就有許多提案。耐水性優良，作為在色相及耐光性等經改良過的印墨噴射用的黃色色素，例如有專利文獻 1 所記載的染料提案。又，在專利文獻 2 是耐光性及耐臭氧性良好的印墨噴射用黃色染料的提案，但沒有在普通紙上的耐水性相關的詳細記述。

[專利文獻 1] 日本特開平 4-233975 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2006-152264 號公報

【發明內容】

[發明要解決的課題]

專利文獻 1 所記載的染料，對於特定種類的普通紙之耐水性雖是非常優良，但不能說對市上販售的眾多種類的普通紙，能廣泛地發揮其高的耐水性。又專利文獻 1 所記載的染料，在印刷之際黃色的彩度低，特別是在普通紙上現色範圍會變狹窄。並且，專利文獻 1 所記載的染料，在普通紙上有黃色的發色濃度低之問題。

又，專利文獻 2 所記載的色素，在有由白色無機顏料所做成之印墨接受層的光面紙上的耐濕性、耐臭氧性、耐

光性雖是非常優良，但有關普通紙上的耐水性就沒有揭示，實際上在普通紙上的彩度及發色濃度是不能說為有充分者。

因此要求開發在耐水性與彩度，並且關於色相及發色濃度等經過更加改良的黃色色素。

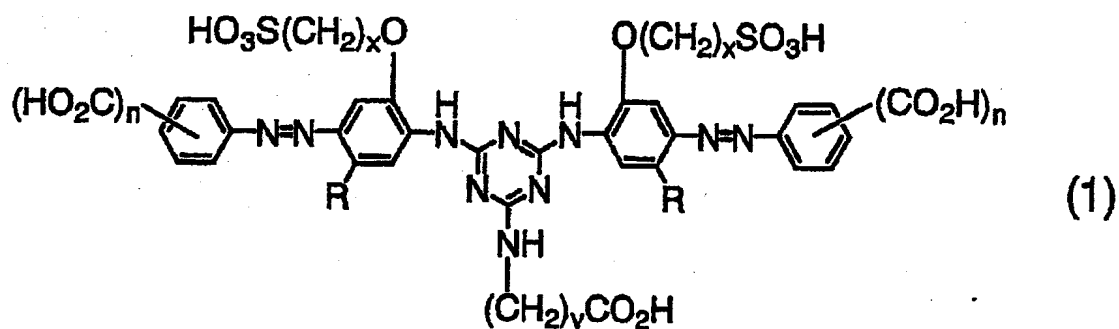
本發明的目的是提供水溶性黃色色素(化合物)及含有此等的保存安定性好的印墨組成物。而該化合物對於水或水溶性有機溶劑的溶解度高，具有適於印墨噴射記錄的色相及彩度，發色濃度高，且記錄物的耐光性、耐氣性、耐濕性及特別在普通紙上的耐水性等之堅牢性優良。

[解決課題的手段]

本發明人等為了要解決前述課題，經精心檢討的結果，發現以特定化學式表示的水溶性雙偶氮化合物及含有此的印墨組成物可解決前述課題，而完成了本發明。

即，本發明是關於：

(1)下列式(1)所示的水溶性偶氮化合物或其鹽

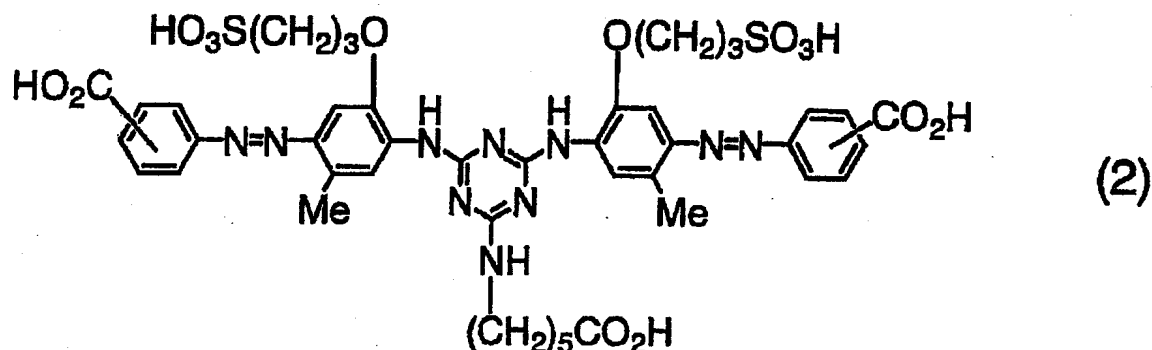


(上式中，R為碳數1至4的烷基，n表示1或2，x表示2至4，y表示2至11的整數)。

(2)如上述(1)所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽，其中，

式(1)的 R 為甲基，n 為 1，x 為 3，y 為 5 至 11。

(3)如上述(1)所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽，係以下列式(2)表示



(上式中, Me 表示甲基)。

(4)一種印墨組成物，係含有上述(1)乃至(3)或後述(13)中任一項所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽。

(5)含有水溶性有機溶劑的上述(4)所記載的印墨組成物。

(6)如上述(4)或(5)所記載的印墨組成物，其係做為印墨噴射記錄用。

(7)一種印墨噴射記錄方法，其特徵為：將上述(4)所記載的印墨組成物，或，含有水溶性有機溶劑的(4)所記載的印墨組成物中任一者的印墨滴，因應記錄信號而噴出在被記錄材上進行記錄。

(8)如上述(7)所記載的印墨噴射記錄方法，其中，被記錄材為資訊傳達用薄片。

(9)如上述(8)所記載的印墨噴射記錄方法，其中，資訊傳達用薄片為普通紙及含有多孔性白色無機物的印墨接受層。

(10) 一種著色物，係藉由(a)上述(1)乃至(3)中任一項所記

載的水溶性偶氮化合物或其鹽，(b)含有上述(1)乃至(3)中任一項所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽的印墨組成物，或(c)含有上述(1)乃至(3)中任一項所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽及水溶性有機溶劑的印墨組成物，其中任一者所著色。

(11)一種著色物，其係由印墨噴射印表機著色的上述(10)所記載的著色物。

(12)一種印墨噴射印表機，其係裝填有含有上述(4)乃至(6)中任一項所記載的印墨組成物之容器。

(13)如上述(1)所記載的水溶性偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)之 y 為 3 至 11 的整數。

[發明的效果]

本發明之上述式(1)所示的水溶性偶氮化合物或其鹽，有優良的對水或水溶性有機溶劑的溶解性。又在製造印墨組成物過程中，例如有對於膜過濾器之過濾性良好的特徵，在普通紙及印墨噴射專用記錄紙上可給予非常鮮明、彩度高、高濃度的黃色色相。又，含有這個化合物的本發明的印墨組成物在長期間保存後也沒有結晶析出、物性變化、色相變化等，儲藏安定性極為良好。並且使用本發明的印墨組成物作為印墨噴射記錄用的印墨的印刷物，不挑選被記錄材料(例如紙、膜等)之黃色色相是理想的黃色色相，可以將照相品質的彩色畫像在紙上忠實地再現出來。

又，本發明的印墨組成物，與以往的染料印墨相比較

在普通紙上的耐水性極為提高。又如照相品質用印墨噴射專用紙或膜，在表面塗有多孔性白色無機物的被記錄材上記錄時，其各種堅牢性，即耐水性、耐濕性、耐氣性、及耐光性都良好，照相品質的記錄畫像的長期保存安定性也很優良。如此，式(1)的水溶性偶氮化合物做為印墨用，尤其是做為噴墨記錄印墨用的黃色色素，是極為有用的。

【實施方式】

在下文詳細說明本發明。又，在本說明書中如無特別註明，磺基或羧基等的酸性官能基都以游離酸的形態表示。

又，下面的說明書中如無特別註明，為方便起見將「本發明的水溶性偶氮化合物或其鹽」或「本發明的化合物」等以「本發明的色素」或看情形僅以「色素」表示。又在本說明書中的各式中，Me表示甲基。

本發明的色素是以上述式(1)表示。

式(1)中，R表示碳數1至4的烷基，n表示1或2，x表示2至4，y表示2至11的整數。

式(1)中，R表示碳數1至4的烷基，以甲基為佳。

式(1)中，n表示1或2，而以1為佳。又， $-(CO_2H)_n$ 表示的羧基的取代位置，在偶氮基的鄰位、間位、及對位之任何一位置都可以，而以間位為佳。

x表示2至4，而以3為佳。

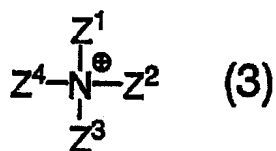
式(1)中的y表示2至11的整數。以3至11為佳，而以5至11較佳，以5為特佳。

以式(1)表示的色素中，有上述的R、n、x及y中的

任一個佳者或特佳者與其他者的組合的色素為佳，有任二個佳者或特佳者與其他佳者的組合的色素為較佳，有任三個佳者或特佳者與其他佳者的組合的色素為更佳。

例如，在前述式(1)中，y 為 3 至 11 的化合物是為佳的一個，在式(1)表示的色素中，R 為甲基，n 為 1，x 為 3，y 為 3 至 11 的組合的色素為佳，較佳者為有 5 至 11 的組合的色素，而前述式(2)表示的色素最佳。

上述式(1)的化合物可以成為游離酸，或其鹽而存在。上述式(1)的化合物的鹽，可列舉與無機或有機陽離子所成的鹽。無機陽離子的鹽之具體例可列舉如鹼金屬鹽，例如鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等的鹽。又，有機陽離子可舉例如下式(3)表示的四級銨離子，但並不限於此等。



(上式(3)中， Z^1 至 Z^4 各自分別表示氫原子、C1 至 C4 烷基、羥基 C1 至 C4 烷基、或羥基 C1 至 C4 烷氧基 C1 至 C4 烷基。)

上述 Z^1 至 Z^4 中烷基之例可列舉如：甲基、乙基等，同樣羥基烷基之例可舉例如：羥基甲基、羥基乙基、3-羥基丙基、2-羥基丙基、4-羥基丁基、3-羥基丁基、2-羥基丁基等，而羥基烷氧基烷基之例可列舉如：羥基乙氧基甲基、2-羥基乙氧基乙基、3-(羥基乙氧基)丙基、3-(羥基乙氧基)丁基、2-(羥基乙氧基)丁基等。

前述鹽中佳者為：鈉、鉀、鋰、一乙醇胺、二乙醇胺、

三乙醇胺、一異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺的鹽，及銨鹽等。其中較佳的是鋰鹽、鈉鹽及銨鹽，特別是以銨鹽(前述式(3)中 Z^1 至 Z^4 為氫原子)為佳。

該業界都知道，上述式(1)的化合物的鹽或游離酸可用以下的方法等容易獲得。

例如，加食鹽於反應終了後的反應液(後述實施例 1 中加丙酮 800 份之前的反應液)，或含有式(1)的化合物的濕餅或溶解式(1)化合物之乾燥品等的水溶液而鹽析，過濾析出的固體，可以得前述式(1)化合物鈉鹽的濕餅。

又，所得鈉鹽的濕餅溶解於水後，加鹽酸等適當調節其 pH，過濾析出的固體，可得前述式(1)化合物的游離酸，或式(1)化合物的一部分為鈉鹽的游離酸與鈉鹽的混合物。

又，所得鈉鹽的濕餅或其乾燥品溶解於水後，加氯化銨等的銨鹽，加鹽酸等之酸而適當調整其 pH，例如在 1 至 3，過濾所析出的固體，而可得前述式(1)化合物的銨鹽。適當調整加入的氯化銨的量或／及 pH，也可得式(1)化合物之銨鹽與式(1)化合物的鈉鹽的混合物，或式(1)化合物的游離酸與銨鹽的混合物等。

又如後述，也可以於上述反應終了後的反應液，加礦酸而直接得游離酸的固體。在這個場合時，將式(1)化合物游離酸的濕餅與水共同一邊攪拌，一邊加例如氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨水或式(3)的氫氧化物等而變成鹼性，則分別可得其相對應的鉀鹽、鋰鹽、銨鹽、或四級銨鹽等。對於游離酸的莫耳數，控制要加的上述鹽的莫耳數，則可得到

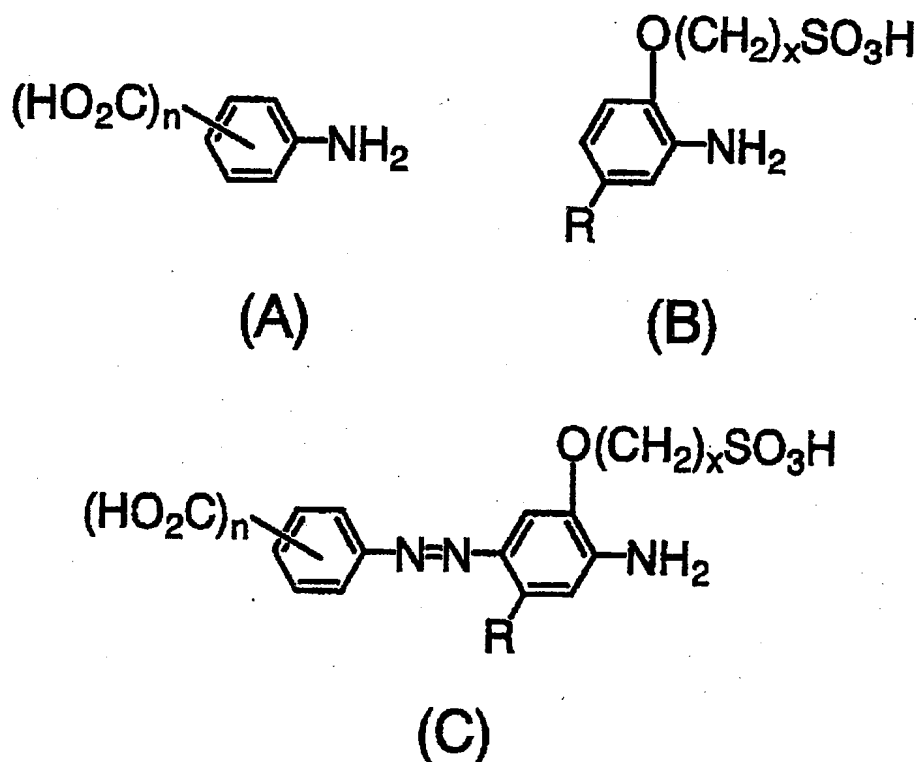
例如鋰鹽與鈉鹽的混合鹽等，更可以調製鋰鹽、鈉鹽、及銨鹽的混合鹽。

上述式(1)化合物的鹽，因其鹽種類而溶解性等的物理性質，或當做印墨使用時的印墨性能有變化的情形。因此以因應目的印墨的性能而選擇鹽的種類為佳。

本發明的上述式(1)表示的色素，例如可以下述的方法製造。又下述式(A)至(E)可適宜使用的R、n、x及y各別表示與上述式(1)中者同樣的意思。

將下述式(A)表示的胺基苯基羧酸類偶氮化，繼而與下述式(B)化合物在 0 至 25°C、pH3 至 4 進行偶合反應，可得下述式(C)的化合物。

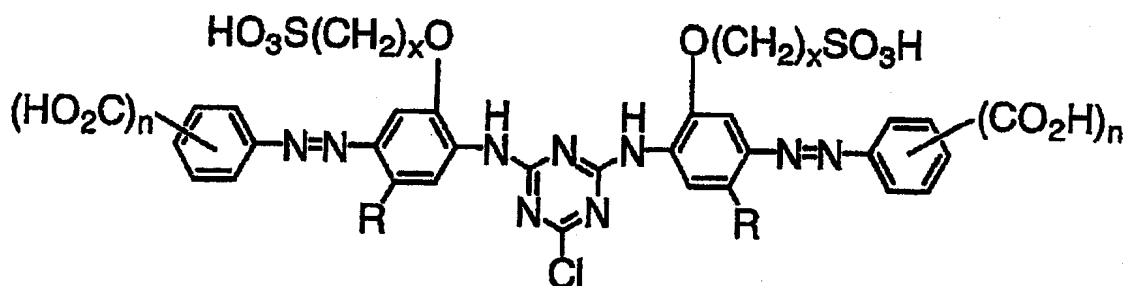
式(A)至(C)



其次將所得上述式(C)的化合物(2 當量)與三聚鹵化氰(1 當量)，例如三聚氯化氰(cyanuric chloride, 1 當

量)，在 25°C 至 45°C、pH5 至 7.5 進行縮合，可得下述式 (D) 的化合物。

式 (D)



(D)

再將所得上述式 (D) 的化合物的氯原子，理想的是在 75 至 90°C、pH7 至 9 的條件下，以下述式 (E) 表示的化合物取代，而可得前述式 (1) 表示的本發明的色素。

式 (E)



前述式 (A) 的化合物的具體例可舉 4-胺基安息香酸、3-胺基安息香酸、2-胺基安息香酸、5-胺基間苯二甲酸 (5-aminoisophthalic acid)、2-胺基對苯二甲酸 (2-aminoterephthalic acid) 等。前述式 (B) 的化合物，可舉 2-(磺基乙氧基)-5-甲基苯胺、2-(磺基丙氧基)-5-甲基苯胺、2-(磺基丁氧基)-5-甲基苯胺等為具體例。

又，前述式 (E) 的化合物可舉 β -丙胺酸、4-胺基丁酸、5-胺基戊酸、6-胺基己酸、7-胺基庚酸、12-胺基十二酸等為具體例。

其次將本發明的具體例列示於下表 1。表 1 中，羧酸及磺酸等之酸以游離酸形態表示。

【表 1】

化合物 編號	結構式			
	n	x	y	
1	1	2	5	
2	1	3	5	
3	1	4	5	
4	1	3	5	

化合物 編號	結構式		
	n	x	y
5	1	3	5
6	2	3	5
7	2	3	5
8	1	3	2

化合物 編號	結構式		
	n	x	y
9	1	3	3
10	1	3	4
11	1	3	6
12	1	3	11

本發明的前述式(1)的色素，在反應終了後，由鹽酸等礦酸的加入，可以成為固體的游離酸而單離，所得游離酸的固體以水或例如鹽酸水等的酸性水洗淨等，可除去含有的無機鹽不純物(無機不純物)，例如氯化鈉或硫酸鈉等。

如上述所得的本發明之色素游離酸，如前述，將所得濕餅在水中以所希望的無機或有機鹼處理，而可得相對應的色素鹽的溶液。

無基鹼可舉例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等的鹼金屬的氫氧化物，或碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等的鹼金屬的碳酸鹽、及氫氧化銨等。

有機鹼的例子可舉例如前述式(3)表示的有機胺鹽，例如二乙醇胺、三乙醇胺等的烷醇胺的鹽等，但並不限於這些。

本發明的色素適合於天然及合成纖維材料或混合紡織品的染色，還可適合於製造筆記用的印墨及印墨噴射記錄用的印墨組成物。

含有本發明的前述式(1)色素的反應液(例如後述實施例1中，加入丙酮800份前的反應液等)，也可直接使用於本發明印墨組成物的製造。但，也可以將該化合物由反應液單離，例如以噴霧乾燥等方法將反應液等乾燥而將該化合物單離後，也可以將所得化合物加工成為印墨組成物。本發明的印墨組成物，在印墨組成物的總質量中，通常在水溶液中含有前述式(1)的色素0.1至20質量%，較佳的是1至10質量%，更佳的是2至8質量%。

本發明的印墨組成物，是將前述式(1)的色素溶解於水，或水與水溶性有機溶劑(與水可混合的有機溶劑)的混合溶液(又稱為水性媒體)中，視需要加入印墨調整劑而成。將此印墨組成物做為印墨噴射印表機用的印墨而使用的場合時，以使用含有不純物的金屬陽離子的氯化物，例如氯化鈉、硫酸鹽，例如硫酸鈉等無機不純物的含有量少者為佳。此場合時，例如氯化鈉與硫酸鈉的總含有量，為

相對於色素的總質量的 1 質量%以下程度，其下限值為 0 質量%，即在檢出儀器的檢出界限以下就可以。要製造無機物含量少的色素，例如可以其本身已公知的逆滲透膜之方法或本發明的化合物或其鹽的乾燥品或濕餅以甲醇等的 C1 至 C4 烷醇等及水的混合溶媒中攪拌懸浮精製，將固體過濾分離、乾燥等的方法加以脫鹽處理就可以。

本發明的印墨組成物是以水作為媒體而調製，視需要在不損害本發明之效果的範圍內也可以含有水溶性溶劑。水溶性有機溶劑扮演染料溶解劑、乾燥防止劑(濕潤劑)、黏度調整劑、滲透促進劑、表面張力調整劑、消泡劑等的功能，但主要是以乾燥防止劑(濕潤劑)之目的而使用。其他的印墨調製劑例如有：防腐防黴劑、pH 調整劑、鉗合試藥、防銹劑、紫外線吸收劑、黏度調整劑、染料溶解劑、防止退色劑、乳化安定劑、表面張力調整劑、消泡劑、分散劑、及分散安定劑等習知的添加劑。水溶性有機溶劑的含有量是相對於印墨總質量的 0 至 60 質量%，以 10 至 50 質量%為佳，印墨調製劑是使用相對於油墨全體的 0 至 20 質量%，而以 0 至 15 質量%為佳。上述水溶性有機溶劑及印墨調製劑，以及前述式(1)的色素以外之剩餘部分就是水。

上述的水溶性溶劑可列舉：甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、二級丁醇、三級丁醇等的 C1 至 C4 烷醇；N, N' -二甲基甲醯胺或 N, N' -二甲基乙醯胺等的醯胺類；2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、羥乙基-2-吡咯烷酮、1, 3-二甲基咪唑啉-2-酮

(1,3-dimethylimidazolidine-2-one)或1,3-二甲基六氫嘧啶-2-酮(1,3-dimethylhexahydropyrimido-2-one)等的雜環式酮；丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羥戊烷-4-酮(2-methyl-2-hydroxypentane-4-one)等的酮或酮醇；四氫呋喃(tetrahydrofuran)、二噁烷(dioxane)等的環狀醚；乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,2-或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、或硫二乙醇等之具有C2至C6烯單位的單、寡或聚烯二醇或硫二醇；三(羥甲基)丙烷(trimethylol propane)、甘油、己烷-1,2,6-三醇等之多元醇(三醇為佳)；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇, butyl carbitol)、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚等的多元醇之C1至C4單烷醚； γ -丁內酯(γ -butyrolactone)或二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)等。

又，上述水溶性有機溶劑中，含有如三(羥甲基)丙烷等，在常溫下為固體的物質。但，該物質等雖是固體但具有水溶性，且含有該物質等的水溶液表現與水溶性有機溶劑同樣的性質，可使用在同樣的目的。因此在本說明文中，為方便起見，像這樣固體的物質，只要使用於與上述同樣的目的時，都包含在水溶性有機溶劑的範疇。

上述之水溶性有機溶劑以異丙醇，甘油，單、二或三乙二醇，二丙二醇，2-吡咯烷酮，羥乙基-2-吡咯烷酮，N-甲基-2-吡咯烷酮，三(羥甲基)丙烷及丁基卡必醇為佳，而

較佳的是異丙醇，甘油，二乙二醇，2-吡咯烷酮，N-甲基-2-吡咯烷酮，三(羥甲基)丙烷及丁基卡必醇。這些水溶性有機溶劑可以單獨或混合使用。

上述的防腐防黴劑例如可列舉：有機硫系，有機氮硫系，有機鹵系，鹵烯丙基磺醯系，炔丙碘(propargyl iodide)系，N-鹵烷硫系，苯並噻唑(benzothiazole)系，脛系，吡啶系，8-氧基喹啉(8-oxyquinoline)系，異噻唑啉(isothiazoline)系，二硫醇系，氧化吡啶系，硝丙烷系，有機錫系，酚系，四級銨鹽系，三嗪(triazine)系，噻二嗪(thiadiazine)系，苯胺系，金剛烷(adamantane)系，二硫胺甲酸鹽(dithiocarbamate)系，溴化茛酮系(bromindanone)系，苄基溴乙酸酯(benzyl bromoacetate)系及無機鹽系等之化合物。

有機鹵系化合物例如可列舉如：五氯酚鈉，氧化吡啶系化合物例如可舉：2-吡啶硫醇-1-氧化鈉，異噻唑啉系化合物例如可舉：1,2-苯並異噻唑啉-3-酮，2-正-辛基-4-異噻唑啉-3-酮，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鎂，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鈣，2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鈣等。

其他防腐防黴劑可列舉：醋酸鈉，山梨酸鈉，安息香酸鈉等。防腐防黴劑的其他具體例可列舉：AVECIA 公司製商品名 proxelGXL(S)及 proxelXL-2(S)等。

pH 調整劑是在提高印墨保存安定性之目的，只要把印墨之 pH 能控制在 6.0 至 11.0 之範圍，則可使用任意的物

質。例如可列舉：二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等的鹼金屬氫氧化物；氫氧化銨；或碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等的鹼金屬的碳酸鹽等。

鉗合試藥例如可列舉：乙二胺四乙酸鈉(sodium ethylene diamine tetraacetate)、腈基三乙酸鈉(sodium nitrilotriacetate)、羥乙基乙二胺三乙酸鈉(hydroxyethyl ethylenediamine triacetate)、二乙三胺五乙酸鈉(sodium diethylene triamine pentaacetate)、尿嘧啶二乙酸鈉(sodium uracil diacetate)等。

防銹劑可舉例如：酸性亞硫酸鹽、硫代硫酸鈉、硫乙醇酸銨、亞硝酸二異丙基銨(diisopropylammonium nitrite)、四硝酸新戊四醇酯(pentaerythritol tetranitrate)、亞硝酸二環己基銨(dicyclohexylammonium nitrite)等。

紫外線吸收劑可使用如：以二苯基酮(benzophenone)系化合物，苯並三唑(benzotriazole)系化合物，肉桂酸系化合物，三嗪系化合物，二苯乙烯(stilbene)系化合物，或苯並噁唑(benzoxazole)系化合物所代表之會吸收紫外線而發螢光的化合物，所謂螢光增白劑。

黏度調節劑，除了水溶性有機溶劑之外，可列舉水溶性高分子化合物，例如聚乙烯醇、纖維素衍生物、聚胺、聚亞胺等。

染料溶解劑可舉例如：尿素、 ϵ -己內醯胺(ϵ -caprolactam)、碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)等。而

以使用尿素為佳。

退色防止劑是為了提高畫像保存性之目的而使用。退色防止劑可使用各種有機系及金屬配位體的退色防止劑。有機退色防止劑有：氫醌類、烷氧酚類、二烷氧酚類、酚類、苯胺類、胺類、茛滿(indane)類、色滿(chroman)類、烷氧苯胺類、及雜環類等，金屬配位體有鎳配位體，及鋅配位體等。

表面張力調整劑可舉界面活性劑，例如可舉陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑、陽離子界面活性劑、及非離子界面活性劑等。

陰離子界面活性劑可舉例如烷基硫代碳酸鹽(alkylsulfocarbonate)、 α -烯烴基磺酸鹽、聚環氧乙烷烷基醚乙酸鹽、N-乙醯基胺酸及其鹽、N-乙醯基甲基牛磺酸鹽、烷基硫酸鹽聚氧烷醚硫酸鹽、烷基硫酸鹽聚環氧乙烷烷基醚磷酸鹽、松香酸皂，蓖麻子油硫酸酯鹽、月桂醇硫酸酯鹽、烷酚型磷酸酯，烷型磷酸酯、烷基烯丙基磺酸鹽，二乙基磺琥珀酸鹽，二乙基己基磺琥珀酸鹽，二辛基磺琥珀酸鹽等。

陽離子界面活性劑有 2-乙烯基吡啶衍生物、聚 4-乙烯基吡啶衍生物等。

兩性界面活性劑有月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼(betaine lauryldimethylaminoacetate)，2-烷基-N-羧基甲基-N-羥乙基咪唑啉甜菜鹼(2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxy ethyl imidazolinium betaine)，椰子油脂肪

酸醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼(betaine coconut oil fatty acid amide propyldimethyl aminoacetate)，聚辛基聚胺乙基甘胺酸(polyoctyl polyaminoethyl glycine)及其他咪唑啉衍生物。

非離子性界面活性劑可舉如：聚環氧乙烷壬基苯基醚(polyoxyethylene nonyl phenyl ether)、聚環氧乙烷辛基苯基醚(polyoxyethylene octyl phenyl ether)、聚環氧乙烷十二烷基苯基醚(polyoxyethylene dodecyl phenyl ether)、聚環氧乙烷油基醚(polyoxyethylene oleyl ether)、聚環氧乙烷月桂基醚(polyoxyethylene lauryl ether)、聚環氧乙烷烷基醚(polyoxyethylene alkyl ether)等的醚系；聚環氧乙烷油酸酯(polyoxyethylene oleic acid ester)、聚環氧乙烷雙硬脂酸酯(polyoxyethylene distearic acid ester)、去水山梨醇月桂酸酯(sorbitan laurate)、去水山梨醇單硬脂酸酯(sorbitan monostearate)、去水山梨醇單油酸酯(sorbitan monooleate)、去水山梨醇倍半油酸酯(sorbitan sesquioleate)、聚環氧乙烷單油酸酯(polyoxyethylene monooleate)、聚環氧乙烷硬脂酸酯(polyoxyethylene stearate)等的酯系；2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol)、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇(3,6-dimethyl-4-octyne-3,6-diol)、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇(3,5-dimethyl-1-hexyne-3-ol)等的乙炔二醇(醇)系，其他的具體例有例如：日信化學公

司製商品名 surfinol^{RTM} 104, 82, 465, Olfin STG 及 SIGMA-ALDRIC 公司製的 Tergitol^{RTM} 15-S-7 等。

本說明書中上標 RTM 表示註冊商標。

消泡劑可視需要而使用高酸化油系，甘油脂肪酸酯系，氟系，矽膠系化合物。

這些印墨調製劑，可單獨或混合而使用。同時，本發明之印墨的表面張力通常是 25 至 70 mN/m，較佳的是在 25 至 60 mN/m。本發明之印墨黏度以在 30 mPa·s 以下為佳。再調整在 20 mPa·s 以下較佳。

在製造本發明之印墨組成物時，添加劑等之各藥劑的溶解順序並無特別限制。調製印墨所用的水，是離子交換水或蒸餾水等不純物少的為佳。再視需要以膜過濾器等做精密過濾而除去夾雜物也可以，要當做印墨噴射印表機之印墨而使用時，以經過精密過濾為佳。精密過濾所用過濾膜的孔徑通常是 1 μm 至 0.1 μm ，而在 0.8 μm 至 0.2 μm 為佳。

含有本發明色素之印墨組成物可用於印染、複製、標識、筆記、製圖、蓋章、或記錄(印刷)，尤其適合在印墨噴射記錄中使用。本發明之印墨組成物對於印墨噴射印表機的噴嘴附近之乾燥也不容易引起結晶之析出，由此理由噴頭之阻塞也不容易發生。並且本發明之印墨組成物用於印墨噴射記錄之場合時，可得到對水、光、臭氧及氧化氮氣體，以及摩擦有良好耐性的高品質黃色印刷物，尤其在普通紙上的耐水性極為良好。

印墨噴射印表機中，在供給高精細的畫像目的下，也有在同 1 台印表機上裝有高濃度之印墨與低濃度印墨兩種印墨者。這種場合時，也可以使用本發明之色素，而分別配製高濃度的印墨組成物與低濃度的印墨組成物之色素濃度，將其做為印墨套件使用。或只在二種之任一方使用該色素也可以。又將本發明之色素與公知的黃色色素併用也可以。又與其他之顏色，例如黑色印墨之調色用途，或與品紅色色素或青色色素混合，以調製紅色印墨或綠色印墨之目的也可以使用本發明之色素。

本發明之著色體就是指以本發明之色素著色物質的意思。著色體之材質並無特別的限制，例如紙、膜等的資訊傳達用薄片、纖維及布（纖維素、尼龍、羊毛等）、皮革、彩色濾光片用基材等，只要可以著色的物體就可以，並無限定於這些。著色法可舉例如浸染法、印染法、網版印刷等之印刷法、使用印墨噴射印表機的方法等，而以印墨噴射印表機之方法為佳。

資訊傳達用薄片並無限制，不用說是普通紙，也可以使用經過表面處理者，具體而言是紙、合成紙、膜等的基材上設有印墨接受層者等。此處所說的印墨接受層，是指有吸收印墨促進早些乾燥等作用之層，例如在上述基材上將陽離子系聚合物以浸泡或塗抹的方法；或將多孔質氧化矽、氧化鋁懸液或特殊陶瓷等能吸收印墨中之色素的無機微粒子，與聚乙烯醇或聚乙烷基吡咯烷酮等之親水性聚合物一起在上述基材表面塗抹的方法；等而設置。設有這種

印墨接受層者，通常被稱為印墨噴射專用紙、印墨噴射專用膜、光面紙、或光面膜等。

普通紙是指沒有特別設有印墨接受層的紙，在市面上有很多隨用途而有各種各樣的種類出售。列舉市面上出售的普通紙之一例時，印墨噴射用者有兩面上質普通紙(Seiko-Epson 公司製)、彩色普通紙(Canon 公司製)、多效用紙(Multipurpose paper)、多功能印刷紙(All-in-one Printing Paper)(Hewlett-Packard 公司製)等。此外，沒有特別限定於印墨噴射印刷的普通影印用紙(PPC)等也是普通紙。

本發明之印墨組成物對如上述之普通紙上的耐水性特別優良，此外，對光、臭氧、濕度及摩擦等之耐性也優良。做為印墨噴射印刷用而在表面設有印墨接受層的印墨噴射專用紙、專用膜、光面紙或光面膜上的耐水性也優良，又在這些資訊傳達用薄片上的耐光性、耐氣性、耐濕性及耐磨性等也優良。

要以本發明之印墨噴射記錄法在被記錄材上做記錄，則例如可將充裝有上述之印墨組成物之容器固定於印墨噴射印表機的規定位置，以通常的方法在被記錄材上做記錄即可。本發明之印墨噴射記錄方法，可併用本發明之印墨組成物與品紅色色素、青色色素，並視需要的綠色、藍色(或紫色)、紅色及黑色等各色印墨。這場合時，各色印墨注入於個別的容器中，而將這些容器裝置於印墨噴射印表機之規定位置而使用。

印墨噴射印表機例如有利用機械性振動的壓電方式或利用熱產生泡的泡沫噴射(bubble jet^{RTM})方式等者。本發明之印墨噴射記錄方法，不論甚麼樣的方式都可以使用。

本發明之印墨組成物，是鮮明的黃色，在普通紙或印墨噴射專用紙或光面紙上記錄之畫像的鮮明度很高，有適於印墨噴射記錄法的色相。又其記錄畫像之穩固度，尤其是在普通紙記錄的場合之耐水性非常高為其特徵。

本發明之印墨組成物在儲藏中不會沉澱、分離。又本發明之印墨組成物使用於印墨噴射記錄之場合，在噴嘴附近之印墨組成物之乾燥而非常不容易引起結晶析出，噴射器(印墨頭)也不會閉塞。本發明之印墨組成物使用在連續式印墨噴射印表機，在比較長的時間間隔再循環印墨使用的場合中，或依需求列印式(on demand type)的印表機做間歇性使用時也不會引起物理性質的變化。

[實施例]

以下以實施例更詳細具體說明本發明。又，本文中所用之「份」及「%」，除非有特別說明之外都是以質量為基準，而反應溫度是內溫。

又，所合成各化合物的 $\lambda_{\max}$ (最大吸收波長)是表示在 pH7 至 8 的水溶液中的測定值。又實施例只記載鈉鹽或銨鹽之例，但鹼金屬鹽及與有機陽離子所成的鹽等也可用與上述同樣的方法容易製成。本發明並不受本實施例的限制。

又，實施例中所得化合物的各構造式中，羧基及磺基

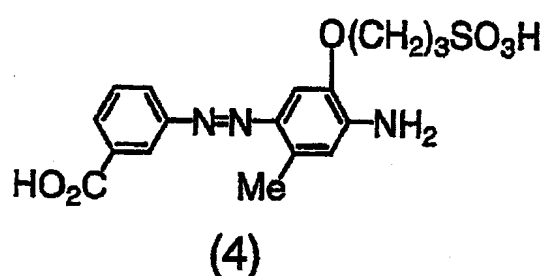
等的酸性官能基，以游離酸之形態記載。

實施例所得的本化合物在室溫下對水的溶解度都在 50g/l 以上。

實施例 1

將 3-胺基安息香酸 13.7 份一邊以氫氧化鈉調整成 pH6 一邊溶解到水 100 份中，繼而加亞硝酸鈉 7.2 份。將此溶液在 0 至 10℃ 下，費 30 分鐘滴入於 5%鹽酸 100 份中之後，在 10℃ 以下攪拌 1 小時，進行重氮化反應(diazo reaction)，得含有重氮鹽(diazonium salt)的反應液。

其次將 2-(磺基丙氧基)-5-甲基苯胺 24.5 份，一邊以氫氧化鈉調整成 pH 為 7 一邊溶解於水 100 份中，將所得溶液加於含有先前所得的重氮鹽的反應液中，在 0 至 25℃、pH3 至 4 下攪拌 5 小時。過濾分離析出固體，得到下述式 (4) 的偶氮化合物 120 份的濕餅。

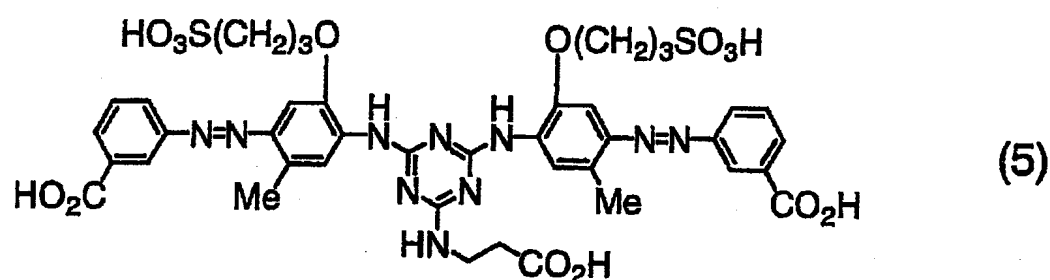


其次，將所得式 (4) 的偶氮化合物 120 份的濕餅溶解於水 300 份。對此溶液添加界面活性劑(雄獅公司製，商品名流可醇(LEOCOLTM) TD50) 0.1 份並攪拌，繼而加三聚氯化氰 6.4 份，之後以 15%碳酸鈉水溶液維持 pH 於 5 至 7.5，在 25 至 45℃ 下攪拌 6 小時。

其次，對所得反應物加丙胺酸 9.3 份，以 15%碳酸鈉

水溶液維持 pH 於 7 至 9，在 75 至 90°C 下攪拌 6 小時。將所得反應物冷卻至 25 至 40°C 後，加丙酮 800 份於此反應液，所得液在 20 至 40°C 下攪拌 1 小時。過濾分離析出固體得濕餅 150 份。將此濕餅以熱風乾燥機在 80°C 下乾燥，得下述式(5)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的鈉鹽 29.0 份。

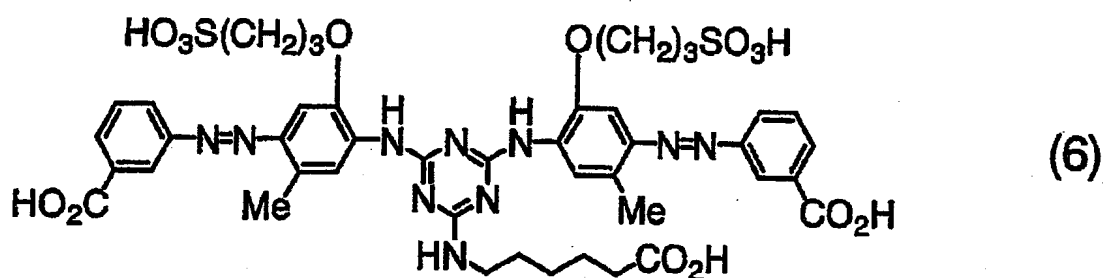
式(5)



實施例 2

除了實施例 1 的丙胺酸 9.3 份以 6-氨基己酸 13.8 份代替之外，其餘與實施例 1 同樣的方法，得下述式(6)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的鈉鹽 30.0 份。

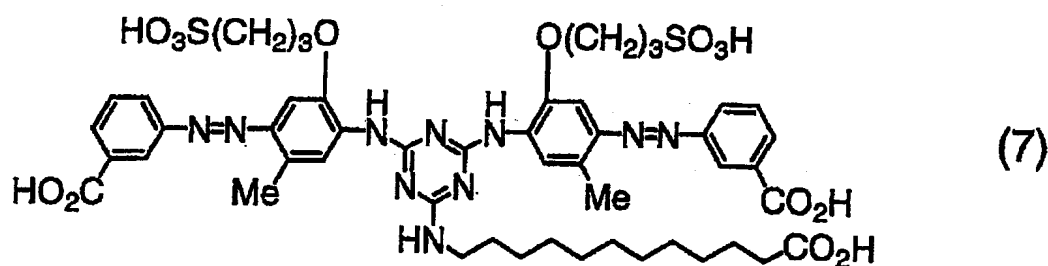
式(6)



實施例 3

除了實施例 1 的丙胺酸 9.3 份以 12-氨基十二酸 22.6 份代替之外，其餘與實施例 1 同樣的方法，得下述式(7)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的鈉鹽 31.0 份。

式(7)



實施例 4

實施例 2 所得的前述式(5)表示的本發明的水溶性偶氮化合物 29.0 份溶解於水 270 份，對此水溶液加氯化銨 45 份。之後，以鹽酸調整 pH 為 1 至 3，攪拌 30 分鐘，進行由鈉鹽轉變為銨鹽的鹽取代反應後，過濾分離析出固體，得濕餅 120 份。將此濕餅以甲醇 200 份洗淨後，以熱風乾燥機在 80℃ 下乾燥，得前述式(5)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的銨鹽($\lambda_{\max}$ 421nm)26.0 份。

實施例 5

除了實施例 4 的上述式(5)表示的本發明的水溶性偶氮化合物 29.0 份改為上述式(6)表示的水溶性偶氮化合物 30.0 份以之外，其餘與實施例 1 同樣的方法，得上述式(6)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的銨鹽($\lambda_{\max}$ 391nm)27.0 份。

實施例 6

除了實施例 4 的上述式(5)表示的本發明的水溶性偶氮化合物 29.0 份改為上述式(7)表示的水溶性偶氮化合物 31.0 份以之外，其餘與實施例 4 同樣的方法，得上述式(7)表示的本發明的水溶性偶氮化合物的銨鹽($\lambda_{\max}$

405nm)28.0 份。

實施例 7 至 9

(A)印墨的調製

將上述實施例 4 至 6 所得本發明的偶氮化合物(式(5)至(7)的銨鹽)分別與表 2 所示的組成比與其他成份混合，分別得到含本發明化合物的印墨組成物。所得印墨組成物分別以 $0.45\mu\text{m}$ 的膜過濾器過濾，除去夾雜物，調製含有本發明化合物的印墨。又，水是使用離子交換水，以氨水調整印墨組成物的 pH 大約為 9.5，加水調整印墨總量為 100 份。使用實施例 4 的化合物(式(5)的銨鹽)的印墨做為實施例 7，使用實施例 5 的化合物(式(6)的銨鹽)的印墨做為實施例 8，使用實施例 6 的化合物(式(7)的銨鹽)的印墨做為實施例 9。

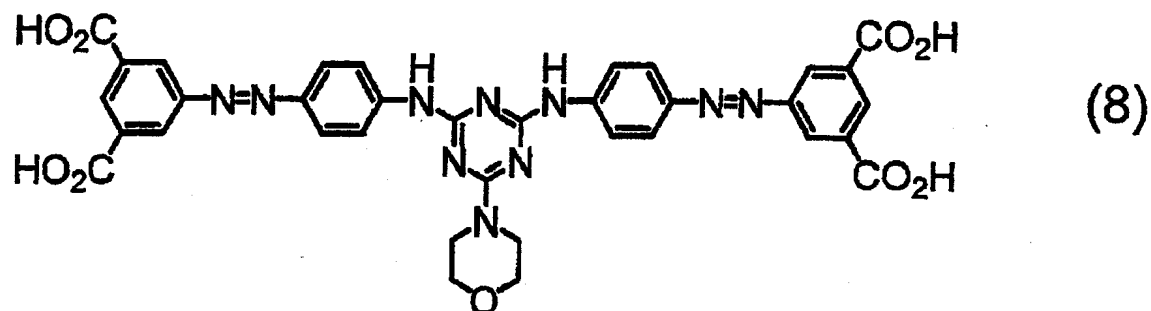
表 2(印墨組成物的組成比)

實施例 4、5、或 7 所得的偶氮化合物	3.5 份
甘油	10.0 份
2-吡咯烷酮	10.0 份
三(羥甲基)丙烷	5.0 份
Tergitol ^{RTM} 15-S-7(註)	1.0 份
氨水+水	70.5 份
計	100.0 份

(註)聚二醇醚系非離子界面活性劑，SIGMA-ALDRICH 公司製

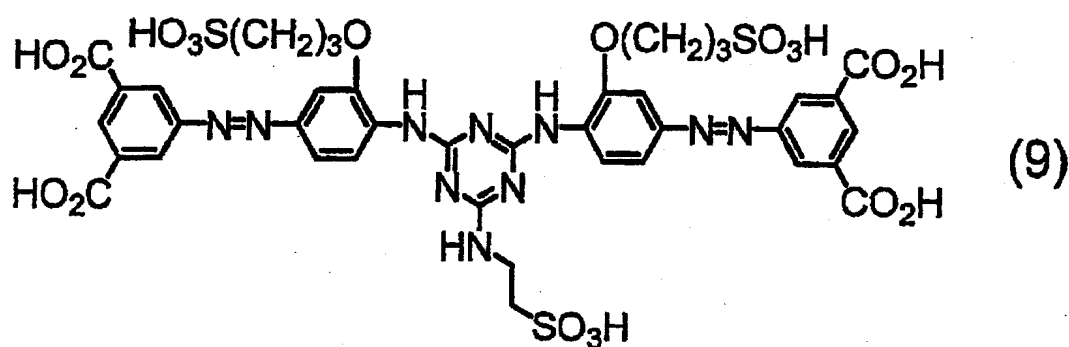
比較例 1

除了色素是以專利文獻 1 的例 10 所記載的色素(銨鹽)取代實施例 4 至 6 所得的偶氮化合物以外，其餘以與實施例 7 至 9 同樣的方法，調製與表 2 同樣組成的比較用印墨。所用的化合物的結構式示於下述式(8)(銨鹽， $\lambda_{\max}$ 377nm)。



比較例 2

除了色素是以專利文獻 2 的實施例 1 所記載的銨鹽化合物取代實施例 4 至 6 所得的偶氮化合物以外，其餘以與實施例 7 至 9 同樣的方法，調製與表 2 有同樣組成比的比較用印墨。所用的化合物的結構式示於下述式(9)(銨鹽； $\lambda_{\max}$ 391nm)。

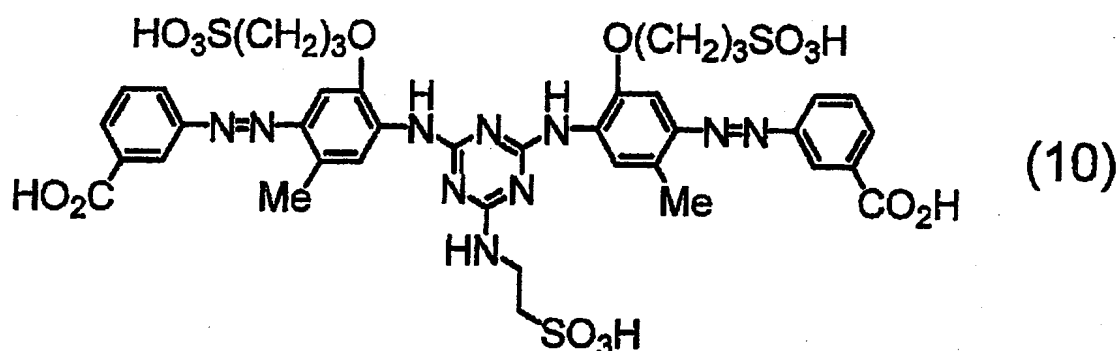


比較例 3

以牛磺酸 13.1 份取代實施例 1 中的丙胺酸 9.3 份而得下述式(10)的化合物(鈉鹽)。經由與實施例 4 同樣的操

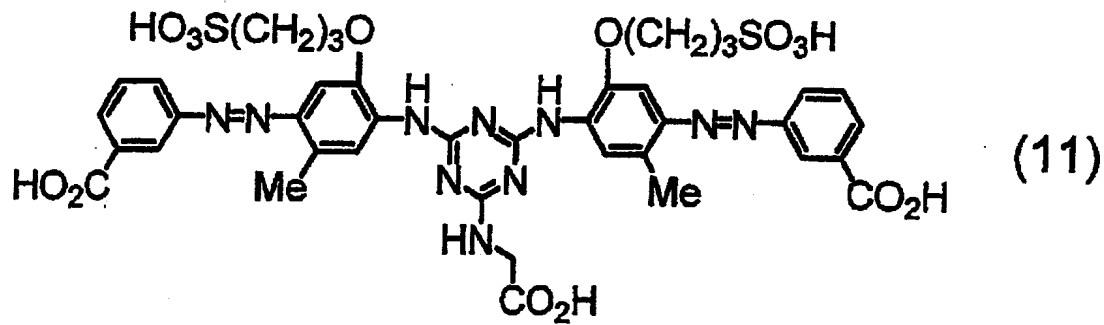
作而得此式(10)化合物的銨鹽($\lambda_{\max}$ 421nm)。此化合物為專利文獻 2 的表 1(化合物例)所記載的化合物編號 10 的化合物。除了色素以所得式(10)化合物的銨鹽取代實施例 4 至 6 所得之偶氮化合物以外，其餘經由與實施例 7 至 9 同樣的操作，調製與表 2 同樣組成比的比較用印墨。

式(10)



比較例 4

以甘胺酸 7.9 份代替實施例 1 中的丙胺酸 9.3 份而得下述式(11)的化合物。經由與實施例 4 同樣的操作而得此式(11)之化合物的銨鹽($\lambda_{\max}$ 421nm)。除了以此色素代替實施例 4 至 6 所得偶氮化合物，使用所得式(11)化合物的銨鹽以外，其餘與實施例 7 至 9 同樣的操作，調製與表 2 有同樣組成比的比較用印墨。此化合物相當於前述式(1)中，R 為甲基、n 為 1、x 為 3 及 y 為 1 的化合物，由於 y 為 1，故不含在本發明的範圍。



(B) 印墨噴射印表機

使用印墨噴射印表機(Canon 公司製，商品名：PIXUS^{RTM} ip4100)，在表 3 所示的 4 種類普通紙上進行印墨噴射記錄。印墨噴射記錄是以下面兩種畫像圖案進行。

(i) 在做印墨噴射記錄之際，做成校準用的圖案(濃度 100%與 0%的 1.5mm 正方形交錯而成的圖案)，得到對比高的黃色／白色的印字物。同時，白色的份分是沒有印墨著色的普通紙紙面的份分。

(ii) 製成畫像圖案，使其可產生反射濃度為不同的數階級，得到有黃色濃度階級梯度的印字物。

在進行耐水性試驗的目視判斷時，則用校準用圖案的印字物。

在耐水性試驗的色素殘存率測定，則用有濃度梯度的印字物，選取試驗前印字物的反射濃度 D 值最接近於 1 的份分，在試驗前後做反射濃度的測定。又，反射濃度是使用測色系統(商品名 SpectroEye^{RTM}，GretagMacbeth 公司製)測定。

在下面表 3 依序記載記錄畫像的評估(C)，記錄畫像的耐水性試驗 1 至 3，及其結果。

表 3

普通紙 1

Canon 公司製

商品名 LBP PAPER LS-500

普通紙 2

Hewlett Packard 公司製

商品名 Multipurpose Paper

普通紙 3

Hewlett Packard 公司製

商品名 All-in-One Printing Paper

普通紙 4

Seiko-Epson 公司製

兩面上等普通紙 KA4250NPD

(C)記錄畫像的評估

列印出來的有濃度梯度的印字物中，選取黃色的反射濃度 D_y 值最接近 1.0 的份分，以上述測色系統測定明度 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值及彩度 C^* 值，及色相角 h 值。

普通紙 1 測定 L^* 、 C^* 、 h 、 C^*/L^* 及 D_y 各值的結果示於表 4，普通紙 2 的結果示於表 5，普通紙 3 的結果示於表 6，普通紙 4 的結果示於表 7(省略 a^* 值、 b^* 值)。又，色相角 h 是 90 度附近為黃色的色相。又在色素的鮮明度的評估中，因為考慮到明度 L^* 值為一定較佳之故，記載 C^* 值及 L^* 值時同時一併記載 C^*/L^* 值。

表 4

普通紙 1

	L*	C*	h	C*/L*	Dy
實施例 7	78.6	74.0	89.3	0.94	1.13
實施例 8	80.2	72.8	87.9	0.91	1.09
實施例 9	80.1	71.3	90.0	0.89	1.07
比較例 1	85.2	65.8	98.7	0.77	0.93
比較例 2	84.1	67.5	95.1	0.80	0.96
比較例 3	79.5	71.8	89.3	0.90	1.07
比較例 4	78.7	70.5	89.7	0.90	1.08

表 5

普通紙 2

	L*	C*	h	C*/L*	Dy
實施例 7	81.1	67.9	89.7	0.84	1.01
實施例 8	80.2	65.0	87.9	0.87	1.04
實施例 9	81.4	68.0	89.5	0.83	1.00
比較例 1	87.5	65.0	98.2	0.74	0.89
比較例 2	86.2	68.0	94.2	0.79	0.95
比較例 3	79.5	67.5	89.3	0.85	1.02
比較例 4	77.3	66.2	89.6	0.86	1.03

表 6

普通紙 3

	L*	C*	h	C*/L*	Dy
實施例 7	82.8	69.9	89.2	0.84	1.01
實施例 8	81.7	71.0	87.5	0.87	1.04
實施例 9	81.2	69.2	89.7	0.85	1.02
比較例 1	87.4	68.6	97.4	0.78	0.94
比較例 2	86.8	67.1	94.4	0.77	0.93
比較例 3	78.9	63.7	89.1	0.81	0.97
比較例 4	80.3	64.2	90.5	0.80	0.96

表 7

普通紙 4

	L*	C*	h	C*/L*	Dy
實施例 7	79.6	65.6	90.8	0.82	0.99
實施例 8	74.2	65.1	89.9	0.88	1.05
實施例 9	79.9	65.3	92.0	0.82	0.98
比較例 1	84.7	57.4	100.2	0.68	0.81
比較例 2	83.0	64.5	95.2	0.78	0.93
比較例 3	74.9	60.3	91.8	0.81	0.97
比較例 4	80.7	66.6	91.6	0.83	0.99

(D)耐水性試驗 1(蒸發乾燥試驗)

對於印刷後乾燥 1 小時的校準圖案的印字物，滴下離子交換水 1 滴，任其自然乾燥。乾燥後，圖案的滲出程度以目視評估，以如下基準分三階級評估。

完全沒有滲出(無法辨認滴下的位置) . . . ○

幾乎沒有滲出(可辨認滴下的位置) . . . △

滲出顯著 x

結果示於表 8。

(E)耐水性試驗 2(浸泡試驗 1)

印刷後乾燥 24 小時的校準圖案的印字物，浸泡於離子交換水中 1 小時。乾燥後，圖案的著色份分的掉色狀況與白色份分的著色狀況以目視評估，以如下基準分三級評估。

完全沒有掉色或著色 ○

可辨認稍微有掉色或著色 △

可辨認明顯有掉色或著色 x

結果示於表 9。

(F)耐水性試驗 3(浸泡試驗 2)

印刷後乾燥 24 小時的有濃度梯度的印字物，浸泡於離子交換水中 1 小時。選取在試驗前的反射濃度測定中，反射濃度 Dy 值最接近於 1 的份分，使用前述的測色系統在浸泡後再測定反射濃度。測定後，將色素殘留率以(試驗後的反射濃度／試驗前的反射濃度)×100(%)計算，以如下基準分 4 階級評估。

色素殘留率在 90%以上 ◎

色素殘留率在 80%以上未達 90% ○

色素殘留率在 50%以上未達 80% △

色素殘留率未達 50% x

結果示於表 10。

表 8 耐水性試驗 1 的結果

	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)
實施例 7	○	○	○	△
實施例 8	○	○	○	○
實施例 9	○	○	○	○
比較例 1	○	○	○	△
比較例 2	○	○	○	△
比較例 3	○	x	○	x
比較例 4	○	x	○	x

表 9 耐水性試驗 2 的結果

	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)
實施例 7	○	◎	◎	○
實施例 8	○	◎	◎	○
實施例 9	◎	◎	◎	◎
比較例 1	△	◎	◎	○
比較例 2	×	△	◎	○
比較例 3	△	△	◎	△
比較例 4	△	×	△	△

表 10 耐水性試驗 3 的結果

	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)	(普通紙 1)
實施例 7	△	△	△	○
實施例 8	△	△	△	○
實施例 9	○	○	○	○
比較例 1	△	△	△	△
比較例 2	△	△	×	×
比較例 3	×	△	×	△
比較例 4	×	×	×	△

由表 4 至 7 之結果可知，彩度 C^* 值及將彩度 C^* 以明度 L^* 除的 C^*/L^* ，在實施例 7 至 9 及比較例 1 至 4 都可看到因普通紙的種類而有偏差，除了比較例 1 及 2 示比較低的值以外，其他的都沒有看到大的差別。

由以上的結果，可知對各普通紙的印字物黃色的色評估，實施例 7 至 9 與比較例 3 及 4 為同樣程度，明顯地比比較例 1 及 2 為優良。

又，表 8 的耐水性試驗 1 的評估結果，在普通紙 2 可看到有差異，實施例 7 至 9 比比比較例 3 及 4 有較優良的耐

水性。又，在普通紙 4 也可看到差異，可知實施例 8 及實施例 9 具有高的耐水性。又，在普通紙 4 中，實施例 7 的耐水性與比較例 1 及 2 幾乎為相同程度，而比比比較例 3 及 4 更為優良。

表 9 的耐水性試驗 2 的評估結果，在普通紙 1 實施例 9 為顯示有非常良好的耐水性。實施例 7 及 8 與比較例 1 及 2 為相同程度的耐水性，而比比比較例 3 及 4 更為優良。

在普通紙 2 上，實施例 9 顯示有非常良好的耐水性，實施例 7 及 8 顯示與比較例 1 至 3 有同樣程度的耐水性。比較例 4 的耐水性非常不良。

在普通紙 3 上，實施例 9 顯示非常良好的耐水性，實施例 7 及 8 與比較例 1 顯示有相同程度的耐水性。比較例 2 至 4 的耐水性不良。

在普通紙 4 上，實施例 7 至 9 都顯示有非常良好的耐水性，都比比較例 1 至 4 的任一者明顯地為優良。

表 10 的耐水性試驗的評估結果，在普通紙 1 上各實施例都比各比較例顯示較優良的耐水性。

在普通紙 2 上，各實施例顯示非常優良的耐水性，與比較例 1 相同程度的耐水性，但比比比較例 2 至 4 明顯地為優良。

在普通紙 3 上，各實施例也都顯示有非常優良的耐水性，與比較例 1 至 3 相同程度的耐水性，但比比比較例 4 明顯優良。

在普通紙 4 上，實施例 9 顯示有非常優良的耐水性，

實施例 7 及 8 也顯示有優良的耐水性。實施例 7 及 8 與比較例 1 及 2 相同程度的耐水性，但與比較例 3 及 4 相較則明顯優良。

由表 8 至 10 的結果，可判斷本發明的實施例 7 至 9 的任一耐水性試驗，在普通紙 1 至 4 的任一者，都顯示一定程度以上的耐水性，對各種普通紙顯示安定的耐水性。另一方面，在比較例中，比較例 1 的化合物顯示與本發明的化合物同程度的耐水性，但比較例 2 至 4 中，至少一種試驗在一種以上的普通紙上，色素殘留率有 50% 以下(x)，可知並沒有得到安定的耐水性。

又，就本發明的色素而言，在耐水性中，有實施例 7 < 實施例 8 < 實施例 9 的結果，是前述式(1)表示的本發明的偶氮化合物中的 y 值越大，耐水性越優良的結果。

又，使用前述式(1)中之 y 為 1 的該化合物的比較例 4，與使用 y 為 2 的本發明的化合物的實施例 7 相比較，可知在任一耐水性試驗中，比較例 4 明顯地差，y 在 2 以上者其耐水性顯著地優良。

並且，在前述式(1)的 $-(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ 的羧基改為磺基 $(-\text{SO}_3\text{H})$ 的化合物的比較時，使用本發明的式(5)的化合物的實施例 7，與其對應的使用有 $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 的前述式(10)的化合物之比較例 3，在任一耐水試驗中，在種種的普通紙上有一定以上的耐水性，比較例 3 在耐水性試驗 1 及 2 中，對於 2 種普通紙顯示色素殘存率在 50% 以下(x)，在耐水性試驗 3 中，雖無色素殘存率在 50% 以下者(x)，但在 3

種普通紙的耐水性比實施例 7 為差，可知具有羧基的本發明化合物顯著優良。

[產業上的利用可能性]

由以上的結果，可知本發明的水溶性偶氮化合物適合於調製印墨噴射記錄用的印墨組成物，各種堅牢性，尤其是與以往的色素比較，在多種類的普通紙中的耐水性極為優良，且水溶解性高，又特別在普通紙上的發色性優良，具有彩度良好而鮮明的色相。由這些特徵，可知本發明的偶氮化合物做為各種記錄用印墨色素，尤其是印墨噴射印墨用的黃色色素，是非常有用的化合物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97140803

607D 251/54 (2006.01)

※申請日：97.10.24

※IPC 分類：C01B 43/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01D 11/02 (2006.01)

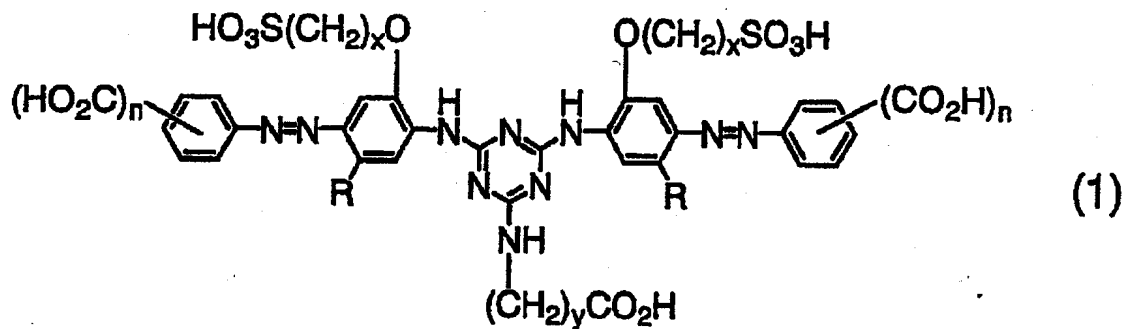
水溶性偶氮化合物或其鹽，印墨組成物及著色體

B34J 2/01 (2006.01)

WATER-SOLUBLE AZO COMPOUND OR SALT THEREOF, INK
COMPOSITION AND COLORED ACTICLE

二、中文發明摘要：

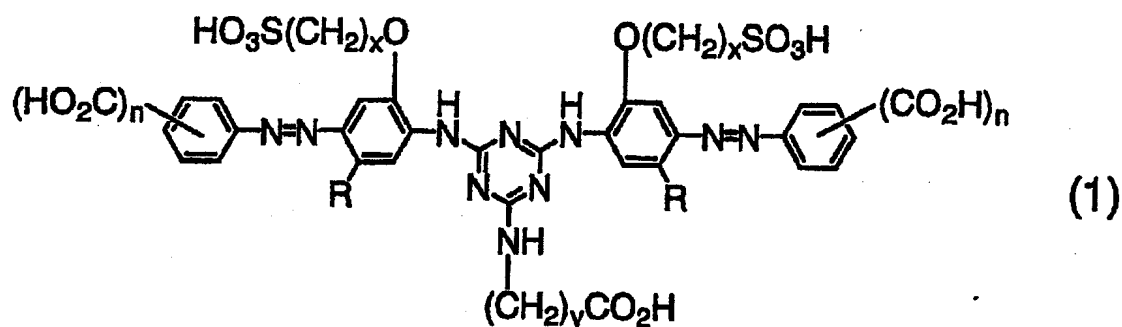
本發明因是有關一種下式(1)表示的水溶性偶氮化合物或其鹽，及含有它的印墨組成物，



(上式中，R為碳數1至4的烷基，n表示1或2，x表示2至4，y表示2至11的整數。)故本發明提供具有適於印墨噴射記錄用的高鮮明性，且記錄物的各種堅牢性高，以其調製印墨組成物時之印墨組成物的保存安定性優良的黃色色素及含有此等之印墨組成物。

三、英文發明摘要：

This invention provides a water-soluble azo compound represented by the following formula (1), or salt thereof:

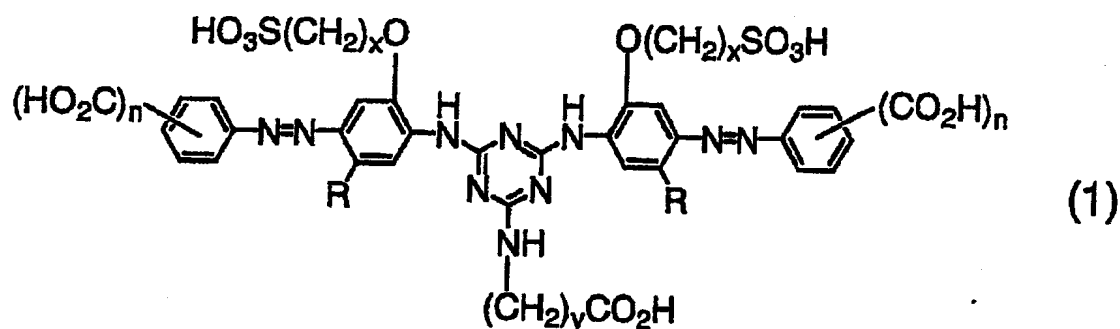


wherein R represents an alkyl group having a number of carbon atoms of from 1 to 4, n, X, and Y respectively represents an integer of 1 or 2, 2 to 4, and 2 to 11.

The present invention also provides an ink composition containing the above water-soluble azo compound or salt thereof. The ink composition has a bright hue suitable for an ink-jet recording and exhibits strength in the recorded items in various aspects, and an excellent storage stability of the ink composition made from this compound or salt thereof.

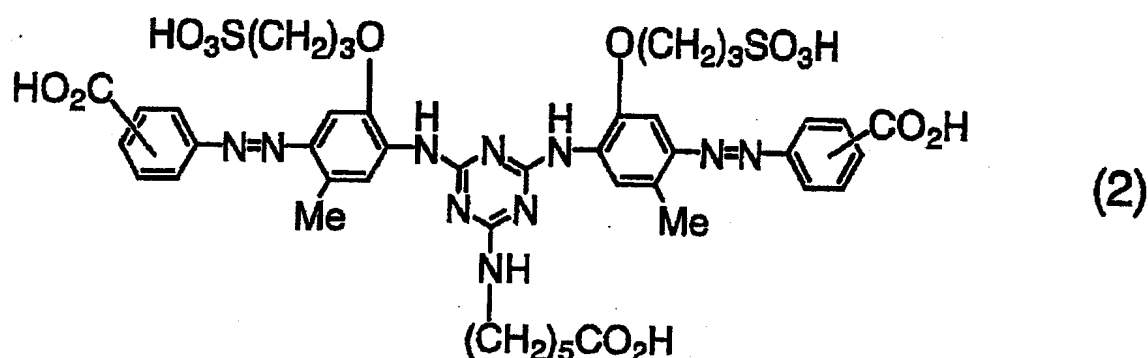
七、申請專利範圍：

1. 一種水溶性偶氮化合物或其鹽，其係以下列式(1)表示：



(上式中，R 為碳數 1 至 4 的烷基，n 表示 1 或 2，x 表示 2 至 4，y 表示 2 至 11 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項的水溶性偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)的 R 為甲基，n 為 1，x 為 3，y 為 5 至 11。
3. 如申請專利範圍第 1 項的水溶性偶氮化合物或其鹽，其係以下列式(2)表示



(上式中，Me 表示甲基)。

4. 一種印墨組成物，係含有申請專利範圍第 1 項乃至第 3 項中任一項的水溶性偶氮化合物或其鹽。
5. 如申請專利範圍第 4 項的印墨組成物，其係含有水溶性有機溶劑。
6. 如申請專利範圍第 4 項的印墨組成物，其係做為印墨噴

射記錄用。

7. 一種印墨噴射記錄方法，其特徵為：將申請專利範圍第4項的印墨組成物，或，含有水溶性有機溶劑的申請專利範圍第4項的印墨組成物中之任一者的印墨滴，對應記錄信號而噴出在被記錄材上進行記錄。
8. 如申請專利範圍第7項的印墨噴射記錄方法，其中，被記錄材為資訊傳達用薄片。
9. 如申請專利範圍第8項的印墨噴射記錄方法，其中，資訊傳達用薄片為普通紙及含有多孔性白色無機物的印墨接受層。
10. 一種著色物，其係由(a)申請專利範圍第1項乃至第3項中任一項的水溶性偶氮化合物或其鹽，(b)含有申請專利範圍第1項乃至第3項中任一項的水溶性偶氮化合物或其鹽的印墨組成物，或(c)含有申請專利範圍第1項乃至第3項中任一項的水溶性偶氮化合物或其鹽及水溶性有機溶劑的印墨組成物中任一者所著色。
11. 如申請專利範圍第10項的著色物，其著色是藉由印墨噴射印表機記錄。
12. 一種印墨噴射印表機，係裝有容器，其中裝有申請專利範圍第4項的印墨組成物。
13. 如申請專利範圍第1項的水溶性偶氮化合物或其鹽，其中，式(1)之 y 為 3 至 11 的整數。

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

