



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101056950 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200580038816.2

(22) 申请日 2005.11.10

(30) 优先权数据

328379/2004 2004.11.12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.05.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/020598 2005.11.10

(87) PCT申请的公布数据

W02006/051850 JA 2006.05.18

(73) 专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 松井贵彦 大野博昭 白崎康夫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

C09B 33/26 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

D06P 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5530105 A, 1996.06.25, 说明书第 1-18 栏.

JP 特开 2004-285351 A, 2004.10.14, 说明书第 2-20 页.

CN 1243475 A, 2000.02.02, 权利要求 1.

US 4395288 A, 1983.07.26, 说明书第 4-22 栏.

审查员 金英

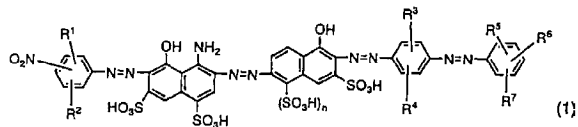
权利要求书 1 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

偶氮化合物、墨水组合物及着色体

(57) 摘要

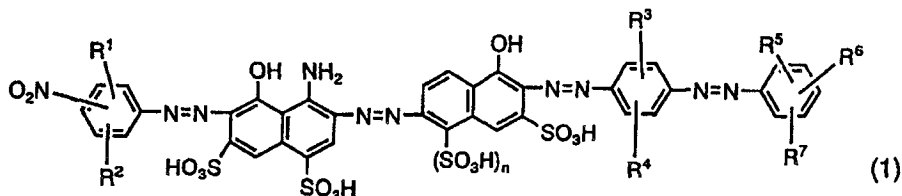
本发明提供一种黑色化合物及含有此化合物的墨水组合物,该化合物做为喷墨记录用、笔记用具使用时,记录物的耐光性、耐臭氧性、耐湿性的色牢度及溶解性均优异,且做为记录液的保存稳定性良好。本发明是下述式(1)所表示的偶氮化合物或其盐,及含有其的墨水组合物。



式(1)中, R¹、R²、R⁵、R⁶及 R⁷分别独立的表示氢原子、羧基、磺基等, R³及 R⁴分别独立的表示氢原子、磺基、硝基、(C1~C4)烷基(亦可由羟基或(C1~C4)烷氧基所取代)、(C1~C4)烷氧基(可由羟基、(C1~C4)烷氧基、磺基或羧基所取代)等,而 n 分别表示 0 或 1。

CN 101056950 B

1. 一种下式 (1) 所示的偶氮化合物或其盐：



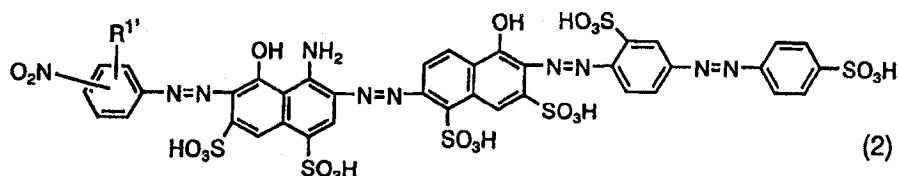
式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分别独立表示氢原子、羧基、磺基或硝基, R^3 及 R^4 分别独立表示氢原子、磺基、C1 ~ C4 烷基或可由磺基取代的 C1 ~ C4 烷氧基, n 表示 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的偶氮化合物或其盐, 其中, R^1 为羧基或磺基、 R^2 为氢原子、 R^6 为羧基或磺基, n 为 1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的偶氮化合物或其盐, 其中, R^1 为磺基, 当 R^1 的取代位置是偶氮基的邻位时, 硝基的取代位置是偶氮基的对位; 当 R^1 的取代位置是偶氮基的对位时, 硝基的取代位置是偶氮基的邻位。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的偶氮化合物或其盐, 其中, R^3 为磺基, R^4 为氢原子, R^5 为氢原子、羧基或磺基, R^7 为氢原子。

5. 一种下式 (2) 所示的偶氮化合物或其盐：



式 (2) 中, $R^{1'}$ 为磺基, 当 $R^{1'}$ 的取代位置是偶氮基的邻位时, 硝基的取代位置是偶氮基的对位; 当 $R^{1'}$ 的取代位置是偶氮基的对位时, 硝基的取代位置是偶氮基的邻位。

6. 一种墨水组合物, 其特征在于, 至少含有一种如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的偶氮化合物或其盐。

7. 一种喷墨记录方法, 使用如权利要求 6 所述的墨水组合物。

8. 如权利要求 7 所述的喷墨记录方法, 其中, 被记录材料为信息传递用片材。

9. 如权利要求 8 所述喷墨记录方法, 其特征在于, 信息传递用片材含有多孔性白色无机物。

10. 一种着色体, 是利用如权利要求 1 ~ 5 中任一项的偶氮化合物或其盐进行着色的物质。

偶氮化合物、墨水组合物及着色体

技术领域

[0001] 本发明涉及新的偶氮化合物或其盐、含有它们的墨水组合物及由此所成的着色体。

背景技术

[0002] 作为各种彩色记录法中的代表方法之一的喷墨打印的记录方法,是使产生的墨水小滴附着在各种的被记录材料(纸、膜、布帛等)上进行记录的。由于此方法的记录头与被记录材料间并未接触,故较少发出声音较安静,并且,因具有容易成小型化、高速化的优点,导致近年持续急速普及,今后也可期待更大的发展。以往,作为钢笔、毛笔等的墨水及喷墨记录用墨水,是使用将水溶性染料溶解于水性介质中而成的水性墨水;这些水性墨水中,为了防止墨水在笔尖或墨水喷嘴堵塞,一般均有添加水溶性有机溶剂。因此,对于这些迄今仍在使用的墨水,要求能得到充分浓度的记录图像、不会在笔尖或喷嘴发生堵塞、在被记录材上有良好的干燥性、渗透较少及保存稳定性优异等;并且,要求所使用的水溶性染料尤其对水的溶解度要高、对于添加在墨水中的水溶性有机溶剂的溶解度要高。而且,对于所形成的图像,更要求有耐水性、耐光性、耐臭氧性、耐湿性等的图像色牢性。

[0003] 所谓耐臭氧性,是指存在对于如下现象的耐性:空气中具有氧化作用的臭氧气体在记录纸上作用于染料后,使印刷的图像产生变色褪色的现象。除了臭氧气体之外,其它具有这种作用的氧化性气体,可举例如 NO_x、SO_x 等,但在这些氧化性气体中,臭氧气体才是更促使喷墨记录图像产生变色褪色现象的主要原因的物质。在照像图像品质喷墨专用纸的表面上设置的墨水容纳层,为了使墨水快速干燥或减少在高图像品质上的渗润,大多使用多孔性白色无机物等的材料,而在这种记录纸上可明显的呈现出因臭氧气体而造成的变色褪色。

[0004] 由于这种氧化性气体而造成的变色褪色现象是喷墨图像的一个特征,所以提高耐臭氧性即成为最重要的课题之一。

[0005] 今后随着使用墨水的印刷方法的应用领域的扩大,对于应用于喷墨记录的墨水组合物及其着色的着色体,将更强烈要求提高其的耐光性、耐臭氧性、耐湿性与耐水性。

[0006] 虽然可由各种染料配制出各种色调的墨水,但其中黑色墨水是可使用在单色及全彩色图像两方面的重要墨水。虽然至今对于这些黑色墨水用染料仍有许多项的提出,但未能提供可充分满足市场需求的制品。提出的色素较多为双偶氮色素,这些均有色调过浅(会呈红黑色)、显色性(因光源而色调变化的性质)较大、耐水性或耐湿性不良、耐臭氧性不足等问题。再者,同样有多数提出的偶氮含金色素的情形,则含有金属离子对于人体的安全性或环境的考虑不周、耐臭氧性不足等问题。虽然为了加深色调进行了关于延长共轭系的聚偶氮基色素的研究开发,但仍留有色调浓度低、水溶性低而致水溶液或墨水的保存稳定性不良,以及无足够耐臭氧性等问题。

[0007] 作为已改善近年来最重要课题的耐臭氧性的喷墨用黑色墨水用化合物(色素),可举例如专利文献 1 中记载的化合物。然而,这些化合物的耐臭氧性并非可充分满足市场

上的要求。再者,虽然在专利文献 2 及 3 中有记载的三偶氮化合物 (tris-azo) 作为黑色墨水用色素化合物,但尚未能充分满足市场的要求,尤其涉及耐臭氧性的要求。

[0008] [专利文献 1] 日本特开 2003-183545 号公报

[0009] [专利文献 2] 日本特开昭 62-109872 号公报

[0010] [专利文献 3] 日本特开 2003-201412 号公报

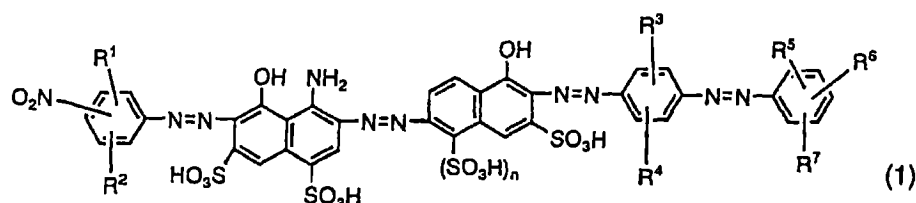
发明内容

[0011] 本发明的目的为提供具下述特性的黑色墨水用化合物与其墨水组合物:其对于以水为主要成分的介质的溶解性高,高浓度染料水溶液及墨水在长时期保存时也稳定,所印出图像的浓度高,所印出图像的色牢性优异、尤其可赋予耐臭氧性优异的黑色记录图像,容易合成且价格也低廉。

[0012] 本发明人为解决前述的问题而进行深入的研究,结果达成本发明。即本发明涉及:

[0013] (1) 一种下式 (1) 所示的偶氮化合物或其盐:

[0014]



[0015] (式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分别独立表示氢原子、卤素原子、氰基、羟基、羧基、磺基、氨基磺酰基、N-烷基氨基磺酰基、N-苯基氨基磺酰基、可由羟基取代的 (C1 ~ C4) 烷基磺酰基、磷酸基、硝基、酰基、酰脲基、(C1 ~ C4) 烷基 (可由羟基或 (C1 ~ C4) 烷氧基取代)、(C1 ~ C4) 烷氧基 (烷基可由羟基、(C1 ~ C4) 烷氧基、磺基或羧基取代)、酰氨基、烷基磺酰氨基或苯基磺酰氨基 (苯基可由卤素原子、烷基或硝基取代), R^3 及 R^4 分别独立表示氢原子、卤素原子、氰基、羧基、磺基、硝基、(C1 ~ C4) 烷基 (可由羟基或 (C1 ~ C4) 烷氧基取代)、(C1 ~ C4) 烷氧基 (烷基可由羟基、(C1 ~ C4) 烷氧基、磺基或羧基取代)、酰氨基、烷基磺酰氨基或苯基磺酰氨基 (苯基可由卤素原子、烷基或硝基取代), n 分别表示 0 或 1)。

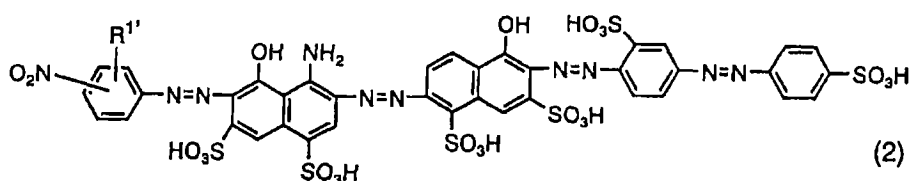
[0016] (2) 如 (1) 中的偶氮化合物或其盐,其中的 R^1 为羧基或磺基、 R^2 为氢原子、 R^6 为羧基或磺基, n 为 1。

[0017] (3) 如 (1) 或 (2) 中的偶氮化合物或其盐,其中的 R^1 为磺基,当 R^1 的取代位置是偶氮基的邻位时,硝基的取代位置是偶氮基的对位;当 R^1 的取代位置是偶氮基的对位时,硝基的取代位置是偶氮基的邻位。

[0018] (4) 如 (1) 至 (3) 中任一项所述的偶氮化合物或其盐,其中, R^3 为磺基, R^4 为氢原子, R^5 为氢原子、羧基或磺基, R^7 为氢原子。

[0019] (5) 一种下式 (2) 所示的偶氮化合物或其盐:

[0020]



[0021] (式(2)中, $R^{1'}$ 为磺基, 当 $R^{1'}$ 的取代位置是偶氮基的邻位时, 硝基的取代位置是偶氮基的对位; 当 $R^{1'}$ 的取代位置是偶氮基的对位时, 硝基的取代位置是偶氮基的邻位)。

[0022] (6) 一种墨水组合物, 其特征在于, 至少含有一种如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的偶氮化合物或其盐。

[0023] (7) 使用 (6) 中的墨水组合物的喷墨打印记录方法。

[0024] (8) 如 (7) 所述的喷墨记录方法, 其中, 被记录材料为信息传递用片材。

[0025] (9) 如 (8) 所述喷墨记录方法, 其特征在于, 信息传递用片材含有多孔性白色无机物。

[0026] (10) 一种喷墨打印机, 安装有包含如权利要求 6 所述的墨水组合物的容器。

[0027] (11) 一种着色体, 是利用如权利要求 1 ~ 5 中任一项的偶氮化合物或其盐进行着色的物质。

[0028] 发明效果

[0029] 由于本发明的偶氮化合物或其盐(以下, 两者简单称为偶氮化合物)具有优异的水溶性, 故在墨水组合物制造过程中经膜过滤器的滤过性良好, 而且记录液的保存时的稳定性或喷出稳定性亦优良。并且, 含有该偶氮化合物的本发明的墨水组合物在长时期保存后, 也不会有结晶析出、物性变化与色变化等, 贮藏稳定性良好。并且, 含有本发明的偶氮化合物的墨水组合物, 可做为喷墨记录用、笔记用具使用, 当记录在普通纸及喷墨专用纸上时的记录图像的打印浓度高, 且具优异的各种色牢性, 尤其是耐臭氧性优良。因可与绛红、青色及黄色染料共同使用, 故可获具优异的各种色牢性、保存性优异的全彩色喷墨记录。因此本发明的墨水组合物作为喷墨记录用的黑色墨水非常有用。

[0030] 实施方式

[0031] 以下为本发明的详细说明。

[0032] 在本发明中, 尤其是未记载碳数的烷基、烷氧基、酰基等中的碳数, 虽然在达成本发明的效果范围中并未作特别的限制, 但通常碳数为 1 至 20 左右, 以碳数在 1 至 10 为优选; 而更优选在为烷基、烷氧基或脂肪族的酰基时, 碳数为 1 至 4 左右, 在为芳香族的酰基时, 则碳数为 7 至 11, 具体地列举苯甲酰基、萘甲酰基等。

[0033] 作为式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 , 为 N- 烷基氨基磺酰基的例子, 可举例如 N- 甲基氨基磺酰基、N- 乙基氨基磺酰基、N- (正丁基) 氨基磺酰基、N, N- 二甲基氨基磺酰基、N, N- 二 (正丙基) 氨基磺酰基等。

[0034] 式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 , 亦可是以羟基取代的 (C1 ~ C4) 烷基磺酰基的例子, 可举例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、羟乙基磺酰基、2- 羟丙基磺酰基等。

[0035] 式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 , 优选的酰基的例子, 如乙酰基、丙酰基、丁酰基或异

丁酰基等的 (C1 ~ C4) 烷基羧基, 或苯甲酰基、萘甲酰基等的 C7 ~ C11 的芳香族羧基等。

[0036] 式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及 R^7 , 作为亦可由以羟基或 (C1 ~ C4) 烷氧基所取代的 (C1 ~ C4) 烷基的例子, 可举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2- 羟乙基、2- 羟丙基、3- 羟丙基、甲氧乙基、2- 乙氧乙基、正丙氧乙基、异丙氧乙基、正丁氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、正丙氧丙基、异丙氧丁基、正丙氧丁基等。

[0037] 式 (1) 中的 R^1 至 R^7 , 作为亦可是以选自羟基、(C1 ~ C4) 烷氧基、磺基或羧基组成的组中的取代基所取代的 (C1 ~ C4) 烷氧基的例子, 可举例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2- 羟基乙氧基、2- 羟基丙氧基、3- 羟基丙氧基、甲氧乙氧基、乙氧乙氧基、正丙氧乙氧基、异丙氧乙氧基、正丁氧乙氧基、甲氧丙氧基、乙氧丙氧基、正丙氧丙氧基、异丙氧丁氧基、正丙氧丁氧基、2- 羟基乙氧乙氧基、羧基甲氧基、2- 羧基乙氧基、3- 羧基丙氧基、3- 磺基丙氧基、4- 磺基丁氧基等。

[0038] 式 (1) 中的 R^1 至 R^7 中, 作为酰胺基中优选的酰基的例子, 可举例如前述酰基的项中所列举的优选的酰基, 优选的酰氨基的例子, 如乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、异丁酰胺基、苯甲酰胺基、萘甲酰胺基氨基等。

[0039] 式 (1) 中的 R^1 至 R^7 , 作为优选的烷基磺酰胺基的例子, 可举例如甲基磺酰胺基、乙基磺酰胺基、丙基磺酰胺基等。

[0040] 式 (1) 中的 R^1 至 R^7 , 作为也可是以选自卤素原子、烷基或硝基组成的组中的基所取代的苯基磺酰胺基的优选例子, 可举例如苯磺酰胺基、甲苯磺酰胺基、氯化苯磺酰胺基、硝化苯磺酰胺基等。

[0041] 式 (1) 中优选的 R^1 及 R^2 , 为分别独立的氢原子、氯原子、溴原子、氰基、羧基、磺基、氨磺酰基、N- 甲基氨基磺酰基、N- 苯基氨基磺酰基、甲基磺酰基、羟乙基磺酰基、磷酸基、硝基、乙酰基、苯甲酰基、酰脲基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2- 羟基乙氧基、2- 甲氧基乙氧基、2- 乙氧基乙氧基、3- 磺基丙氧基、4- 磺基丁氧基、羧基甲氧基、2- 羧基乙氧基、乙酰氨基、苯甲酰氨基等, 更优选的为氢原子、氯原子、氰基、氨磺酰基、乙酰基、硝基、羧基或磺基, 更加优选的是氢原子、羧基或磺基。更的更优选的 R^1 为羧基或磺基, 尤其以磺基最优选。 R^2 是以氢原子为特别优选。

[0042] 作为取代位置, 当 R^1 的取代位置为对应于偶氮基的邻位时, 则硝基的取代位置为对应于偶氮基的对位; 当 R^1 的取代位置为对应于偶氮基的对位时, 则硝基的取代位置为对应于偶氮基的邻位。

[0043] 式 (1) 中优选的 R^3 及 R^4 , 为分别独立的氢原子、氰基、羧基、磺基、硝基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2- 羟基乙氧基、2- 甲氧基乙氧基、2- 乙氧基乙氧基、3- 磺基丙氧基、4- 磺基丁氧基、羧基甲氧基、2- 羧基乙氧基或乙酰氨基, 更优选的是氢原子、羧基、磺基、甲基、甲氧基或 3- 磺基丙氧基, 更好的是氢原子或磺基。并且, 以 R^3 为磺基及 R^4 为氢原子的组合特别优选。

[0044] 式 (1) 中优选的 R^5 至 R^7 , 为分别独立的氢原子、氯原子、溴原子、氰基、羧基、磺基、氨磺酰基、N- 甲基氨基磺酰基、N- 苯基氨基磺酰基、甲基磺酰基、羟乙基磺酰基、磷酸基、硝基、乙酰基、苯甲酰基、酰脲基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、2- 羟基乙氧基、2- 甲氧基乙氧基、2- 乙氧基乙氧基、3- 磺基丙氧基、4- 磺基丁氧基、羧基甲氧基、2- 羧基乙氧基、乙酰氨基、苯甲酰氨基等, 更优选的为氢原子、氯原子、氰基、氨磺酰基、乙酰基、硝基、

羧基或磺基,更优选的是氢原子、羧基或磺基。尤其优选的 R^5 为氢原子、羧基或磺基,特别优选的 R^6 是羧基或磺基,特别优选的 R^7 是氢原子。

[0045] 优选的 R^1 及 R^2 , 是任何一方为氢原子或磺基,而另一方为羧基、磺基或 C1 ~ C4 烷氧基的情况,更优选的是任何一方为氢原子,而另一方为羧基或磺基的情况。 n 可以为 0 或 1, 并以 1 优选。

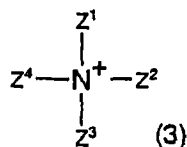
[0046] 优选的 R^3 及 R^4 是任何一方为磺基或磺基 C1 ~ C4 烷氧基,而另一方为氢原子、磺基或 C1 ~ C4 烷基的情形,更优选的是一方为磺基而另一方为氢原子的情形。

[0047] 优选的 R^5 、 R^6 及 R^7 , 是任何一方为选自磺基、羧基、磺基丙氧基、羟基或羟基 C1 ~ C4 烷基磺酰基,以磺基或羧基更优选,更加优选磺基,而另外的任一方为氢原子、磺基、羧基、C1 ~ C4 烷基、硝基或氨基磺酰基,更优选的是氢原子、磺基或羧基,剩下的一方则为氢原子、磺基、甲苯磺酰胺基或乙酰胺基,而以氢原子更优选。

[0048] 此等以优选的相互组合更优选由优选的与更优选的的组合为更优选,以更优选的相互组合的最优选。

[0049] 前述式 (1) 及 (2) 的盐为无机或有机的阳离子盐。其中无机盐的具体例,可举例如碱金属盐、碱土类金属盐及铵盐,优选的无机盐为锂、钠、钾的盐及铵盐,并且,有机阳离子的盐的例子虽可如下述式 (3) 所示的化合物的盐,但并不只限定为这些化合物。

[0050]



[0051] 作为式 (3) 中的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 的烷基的例子,可举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等;作为羟基烷基的例子有羟甲基、羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、4-羟丁基、3-羟丁基、2-羟丁基等羟基-(C1 ~ C4) 烷基;作为羟基烷氧基烷基的例子,可举例如:羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等的羟基-(C1 ~ C4) 烷氧基-(C1 ~ C4) 烷基,其中以羟基乙氧基-(C1 ~ C4) 烷基优选。特别优选的是氢原子;甲基;羟甲基、羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、4-羟丁基、3-羟丁基、2-羟丁基等的羟基-(C1 ~ C4) 烷基;羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等的羟基乙氧基-(C1 ~ C4) 烷基。

[0052] 式 (3) 的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 的具体例如表 1 所示。

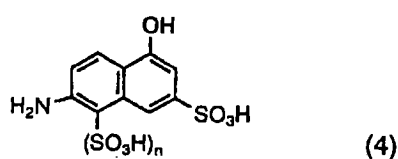
[0053] 表 1

[0054] 化合物 No.	Z^1	Z^2	Z^3	Z^4
[0055] 1-1	H	-C2H4OH	-C2H4OH	-C2H4OH
[0056] 1-2	CH3	-C2H4OH	-C2H4OH	-C2H4OH
[0057] 1-3	H		-CH2CH(OH)CH3	-CH2CH(OH)CH3
[0058] 1-4	CH3		-CH2CH(OH)CH3	-CH2CH(OH)CH3

[0059]	1-5	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
[0060]	1-6	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
[0061]	1-7		H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H
				-CH ₂ CH(OH)CH ₃	
[0062]	1-8		CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H
				-CH ₂ CH(OH)CH ₃	
[0063]	1-9	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
[0064]	1-10		CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃
				-CH ₂ CH(OH)CH ₃	

[0065] 式(1)所示本发明的偶氮化合物,可以例如下面的方法合成。再者,各步骤中的化合物的结构式是以游离酸的形式表示。可由下式(4)

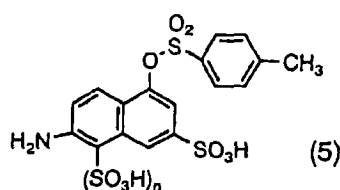
[0066]



[0067] (式中的 n 是与式(1)具有同样的含义。)

[0068] 与对甲苯磺酰氯在碱的存在下反应而得式(5)

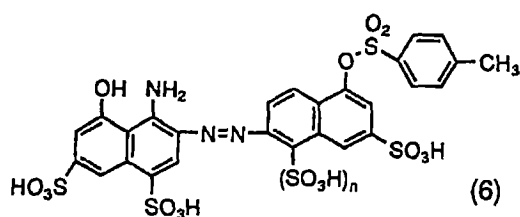
[0069]



[0070] (式中的 n 是与前述具同样的含义。)

[0071] 所示的化合物,利用常用的方法使其重氮化后,与 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸在酸性下进行偶合反应,即得下述式(6)所示的化合物。

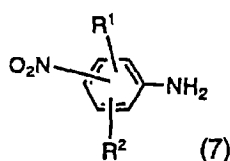
[0072]



[0073] (式中的 n 是与前述具同样的含义。)

[0074] 使用下述式(7)化合物,对所得式(6)所示的化合物

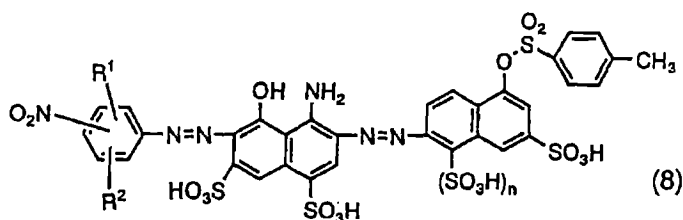
[0075]



[0076] (式中的 R¹ 及 R² 是与前述具同样的含义。)

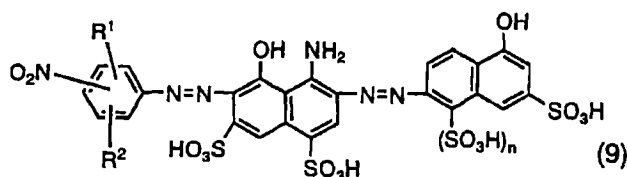
[0077] 由常用的方法重氮化后所得的物质,进行偶合反应后,可得下述式(8)的化合物。

[0078]

[0079] (式中的 R^1 、 R^2 及 n 是与前述具同样的含义。)

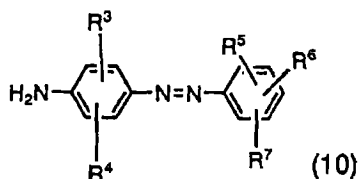
[0080] 将获得式 (8) 所示的化合物在碱性的条件下,使其水解后,可得下式 (9)

[0081]

[0082] (式中的 R^1 、 R^2 及 n 是与前述具同样的含义。)

[0083] 所示的化合物。对此化合物使用式 (10) 所示的单偶氮化合物,

[0084]

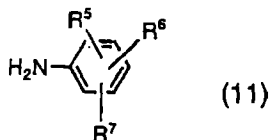
[0085] (式中 R^3 至 R^7 是与式 (1) 有相同意义。)

[0086] 以常用的方法使其成为重氮化物,再经偶合反应后,即可得到式 (1) 所示本发明的偶氮化合物或其盐。

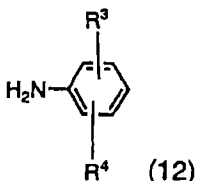
[0087] 式 (10) 所示的单偶氮化合物可以通过常用的方法合成而得。

[0088] 例如下述式 (11) 所示的化合物以常用的方法使其重氮化后,该重氮化合物与式 (12) 所示的化合物进行偶合反应后,可得到式 (10) 的单偶氮化合物。

[0089]

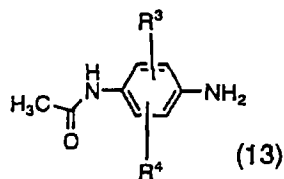
[0090] (式中的 R^5 、 R^6 及 R^7 是与式 (1) 的具同样的含义。)

[0091]

[0092] (式中的 R^3 及 R^4 是与式 (1) 有同样的含义。)

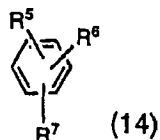
[0093] 并且,下述式 (13)

[0094]

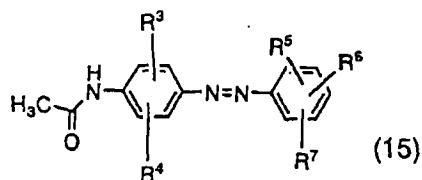
[0095] (式中的 R³ 及 R⁴ 是与前述的具有同样的含义。)

[0096] 所示的化合物,以常用的方法进行重氮化后,该重氮化合物与式 (14) 所示的化合物进行偶合反应,可得下述式 (15) 的化合物。

[0097]

[0098] (式中的 R⁵ 至 R⁷ 是与前述的具同样的含义。)

[0099]

[0100] (式中的 R⁵ 至 R⁷ 是与前述的具有同样的含义。)

[0101] 将所得式 (15) 的化合物经酸性或碱性的水解后,也可以获得式 (10) 的单偶氮化合物。

[0102] 作为式 (1) 所示优选的化合物示例,虽然未作特别的限制,但具体的可列举如下述结构。

[0103] 表 2

[0104]

化合物 No.	结构式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

[0105] 表 3

[0106]

化合物 No.	结构式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

[0107] 表 4

[0108]

化合物 No.	结构式
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	

[0109] 式(4)的化合物与对甲苯磺酰氯的酯化反应是利用众所周知的方法,在水性或水性有机介质中,例如于20至100℃下进行,优选的温度为30至80℃并可以在中性到碱性的pH值下进行较为有利。优选为自中性到弱碱性的pH值,例如在pH 7至10中进行。此pH值是通过添加碱来作调整。作为碱,例如可使用如同氢氧化锂、氢氧化钠等碱金属氢氧化物、如同碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐、如醋酸钠等醋酸盐等。式(4)的化合物与对甲苯磺酰氯的使用量几乎为化学理论量。

[0110] 式(5)的化合物可利用众所周知的方法施行重氮化。例如在无机酸介质中,于-5至30℃下,较优选的是在5至15℃的温度下使用亚硝酸盐进行重氮化,如亚硝酸钠等亚硝

酸碱金属盐。式 (5) 的化合物的重氮化物与 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸的偶合亦在众所周知的条件下进行。在水性或水性有机介质中,例如于-5至30°C下,优选的是5至25°C的温度且pH值为酸性到中性,以酸性到弱酸性的pH值为优选,例如以pH为1至4中进行较为有利。由于含有前述双偶氮化合物与前述二磺酸的混合液(偶合浴)显示较强酸性,故优选先行调整其pH值后再进行偶合反应。此pH值的调整是以添加碱的方式进行。作为碱,例如可使用如同氢氧化锂、氢氧化钠等碱金属氢氧化物、如同碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐、如醋酸钠等醋酸盐、氨或有机胺等。式(5)的化合物与4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸的几乎是以化学理论量使用。

[0111] 式(7)的化合物也可利用众所周知的方法施行重氮化,例如在无机酸介质中如于-5至30°C下,优选是在5至15°C的温度下使用亚硝酸盐如亚硝酸钠等亚硝酸盐金属盐进行重氮化。式(7)化合物的重氮化物与式(6)的化合物的偶合反应也是在众所周知的条件下施行。在水性或水性有机介质中,例如于-5至30°C下,优选的温度是10至25°C且pH值为从弱酸性到碱性下进行较为有利。以弱酸性到弱碱性的pH值为优选,例如以pH为5至10实施,可以添加碱调整pH值。作为碱,例如可使用如同氢氧化锂、氢氧化钠等碱金属氢氧化物、如同碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾等碱金属碳酸盐、如醋酸钠等醋酸盐、氨或有机胺等。式(6)与(7)的化合物几乎是以化学理论量使用。

[0112] 由式(8)的化合物的水解而制得式(9)的化合物也是以众所周知的方法来实施。有利的方法为在水性碱性介质中加热,例如在含有式(8)化合物的溶液中加入氢氧化钠或氢氧化钾,使其pH值达9.5以上,例如于20至150°C的温度,优选的温度是30至100°C中进行加热。此时反应溶液的pH值维持在9.5至11.5时优选。pH值的调整可以添加碱来进行。碱可使用前述的物质。

[0113] 式(10)的化合物可利用众所周知的方法施行重氮化,例如在无机酸介质中如于-5至30°C下,优选的是在0至15°C的温度下使用亚硝酸盐如同亚硝酸钠等亚硝酸盐金属盐进行重氮化。式(10)化合物的重氮化物与式(9)化合物的偶合亦是在众所周知的条件下施行。在水性或水性有机介质中,例如于-5至30°C下,优选的是温度10至25°C且pH值为弱酸性到碱性下进行较为有利。以弱酸性到弱碱性的pH值为优选,例如于pH为5至10下进行,可添加碱以调整pH值。作为碱,例如可使用如同氢氧化锂、氢氧化钠等碱金属氢氧化物、如同碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾等碱金属碳酸盐、如醋酸钠等醋酸盐、或是氨或有机胺等。式(9)与(10)的化合物使用量几乎是化学理论量。

[0114] 由本发明得到式(1)所示的偶氮化合物,可在偶合反应后,添加无机酸使其以游离酸的形态析出,再予过滤分离。分离后的化合物经水或酸性水洗净后,可去除含在该化合物中的无机盐。然后,将由此获得无机盐含量较低的酸型色素,在水性介质中通过与所期望的无机或有机的碱来中和后可得到相对应盐的溶液。作为无机的碱,可举例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属氢氧化物、氢氧化铵或如同碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等的碱金属碳酸盐;而有机碱的例子,如有机胺,可举例如二乙醇胺、三乙醇胺等的链烷醇胺等,但并不局限于这些碱。

[0115] 如上述而得的本发明的前述式(1)所示的偶氮化合物可广泛利用于染色或墨水等的用途上。通常含有该化合物的水性组合物,可做为例如染色用的水性组合物或喷墨打印用或笔记用等的水性墨水组合物等使用。在染色用方面,例如可使用在由纤维素制成的

材料等的染色上。再者,也可使用在其它具有碳酰胺键的材料的染色上,而可广泛应用在皮革、织物、纸的染色上。

[0116] 作为含有本发明从化合物的水性组合物,例如本发明的化合物以相对于该水性组合物整体为 0.1 至 30% (质量;以下无特别记载时均相同),优选为 0.1 至 20%,更优选是 1 至 10%,根据需要时可添加 0 至 20% 的添加剂,优选为 0 至 10%,及其余部份为水或水性溶剂所形成的水性组合物。

[0117] 作为本发明的化合物最具代表性的使用方法,例如可将本发明的化合物溶解于液体介质,优选为水性液体介质中,而做成墨水组合物。

[0118] 对于本发明的墨水组合物说明如下。

[0119] 含有前述式 (1) 所示本发明的偶氮化合物的反应液,可直接使用于制造墨水组合物。然而,首先要将此液干燥;例如以喷雾干燥使其分离出、或以氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸钠等无机盐类使其盐析,或以盐酸、硫酸、硝酸等无机酸使其酸析,或通过组合前述的盐析与酸析的酸盐析以得到本发明的偶氮化合物后,再加工成墨水组合物。

[0120] 本发明的墨水组合物是以水为主要介质的组合物,其特征为:含有式 (1) 所示本发明的偶氮化合物通常为 0.1 至 20 质量%,以 1 至 10 质量%为优选,而以 2 至 8 质量%更优选。本发明的墨水组合物除了本发明的偶氮化合物之外,虽然其余部份可以只有水,也可以含有例如 0 至 30 质量%的水溶性有机溶剂、如 0 至 5 质量%的墨水配制剂,在含有这些物质时,除了这些与本发明的偶氮化合物之外,其余部份为水。作为墨水组合物的 pH 值,基于保存稳定性的提升的观点,以 pH 5 至 11 优选,而 pH 7 至 10 为更优选。并且,作为墨水组合物的表面张力,是以 25 至 70mN/m 为优选,并以 25 至 60mN/m 更优选。再者墨水组合物的粘度优选为 30mPa·s 以下,更优选为 20mPa·s 以下。

[0121] 本发明的墨水组合物是将前述式 (1) 所示的偶氮化合物溶解于水、水性溶剂(水与水溶性有机溶剂的混合液)或水溶性有机溶剂(可与水混合的有机溶剂)之后,添加根据需要的墨水配制剂。当此墨水组合物作为喷墨打印机的墨水使用时,本发明的化合物以使用金属阳离子的氯化物、硫酸盐等的无机物含量较少的为优选,其目的含量例如在 1 质量%以下(基于色素物质)左右。欲制造无机物含量少的本发明的偶氮化合物时,例如以逆渗透膜的一般方法或将本发明的偶氮化合物的干燥品或湿饼在甲醇等的醇类与水的混合溶剂中搅拌后,经过滤分离、干燥等的方法以进行脱盐处理即可。此种脱盐处理亦可根据需要而反复多次的进行。

[0122] 作为在配制前述墨水组合物时所使用的水溶性有机溶剂,可举例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等 C1 ~ C4 烷醇、N, N-二甲基甲酰胺或 N, N-二甲基乙酰胺等酰胺、2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮-2-酮等内酰胺、1,3-二甲基咪唑啉-2-酮或 1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等环式尿素类、丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羟基戊烷-4-酮等酮或酮醇、四氢呋喃、二恶烷等环状醚、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、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、二乙醇硫醚、二硫代二甘醇等具有(C2至C6)亚烷基单元的单体、寡聚物或聚亚烷基二醇或硫代乙二醇、甘油、己基-1,2,6-三醇等多元醇(三元醇)、乙二醇单甲基醚或乙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚或二乙二醇单乙基醚或三乙二醇单甲基醚或三乙二醇单乙基醚等多元醇的(C1~C4)烷基醚、 γ -丁内酯或二甲基亚砷等。可单独使用这些有机

溶剂,亦可并用二种以上。

[0123] 可用于配制前述墨水组合物时的墨水调整剂,举例如防腐防霉剂、pH 调节剂、螯合剂、防锈剂、水溶性紫外线吸收剂、水溶性高分子化合物、染料溶解剂、抗氧化剂、表面活性剂等。

[0124] 作为前述防霉剂,可举例如脱氢醋酸钠、安息香酸钠、吡啶硫酮钠-1-氧化物、对羟基苯甲酸乙酯、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐等。这些在墨水组合物中以使用 0.02 至 1.00 质量%为优选。

[0125] 作为防腐剂,可举例如有机硫类、有机氮硫类、有机卤素类、卤烯丙基类、碘丙炔基类、N-卤烷硫基类、腈类、吡啶类、8-羟基喹啉(8-oxyquinoline)类、苯并噻唑类、异噻唑啉类、二硫醇类、吡啶氧化物类、硝基丙烷类、有机锡类、酚类、季铵盐类、三嗪类、噻嗪类、酰苯胺类、金刚烷类、二硫氨基甲酸酯类、溴代茛酮类(bromo-indanone)、溴代乙酸苄酯类、无机盐类等的化合物。作为有机卤素类化合物,可举例如五氯酚钠;作为吡啶氧化物类化合物,可举例如 2-吡啶硫醇-1-氧化钠;作为无机盐类化合物,可举例如无水醋酸钠;作为异噻唑啉类化合物,可举例如 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化镁、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙等。作为其它的防腐防霉剂,可举出山梨酸钠、苯甲酸钠等。

[0126] 作为 pH 调节剂,只要在所调节的墨水不会受到不良影响下,即可使用任何物质将墨水的 pH 值调节在 5 至 11 的范围内。作为例子,可举例如二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等的链烷醇胺、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属氢氧化物、氢氧化铵(氨水)、或碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等的碱金属碳酸盐、醋酸钾、硅酸钠、磷酸二钠等的无机碱等。

[0127] 作为熬合剂试剂,可举例如乙二胺四乙酸钠(、氨基三乙酸钠、羟乙基乙烯二胺三乙酸钠、二乙烯三胺五乙酸钠、尿嘧啶二乙酸钠等。

[0128] 作为防锈剂,可举例如酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、硫代葡萄糖酸铵、二异丙基铵亚硝酸盐、季戊四醇四亚硝酸酯、二环己烷硝酸铵等。

[0129] 水溶性紫外线吸收剂,可举例如磺酸化的二苯酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸类化合物、桂皮酸类化合物、三嗪类化合物等。

[0130] 作为水溶性高分子化合物,可举例如聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

[0131] 作为染料溶解剂,可举例如 ϵ -己内酰胺、乙烯碳酸酯、尿素等。

[0132] 作为抗氧化剂,如可使用各种的有机类及金属络合物类的防褪色剂。前述有机类的防褪色剂可举例如:氢醌类、烷氧基酚类、二烷氧基酚类、酚类、苯胺类、胺类、茛类、色满类、烷氧基苯胺类、杂环类等。

[0133] 作为表面活性剂,可举例如阴离子型、阳离子型、非离子型等众所周知的表面活性剂。阴离子表面活性剂可列举如烷基磺酸盐、烷基羧酸盐、 α -烯炔磺酸盐、聚氧乙烯烷基基醚醋酸盐、N-酰胺基酸及其盐、N-酰甲基胺基乙磺酸酯、烷基硫酸盐聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯基烷基醚磷酸盐、松香酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基丙基磺化盐酸、磺基琥珀酸二乙酯盐、磺基琥珀酸二乙酯己酯、磺基琥珀酸二乙酯盐等。作为阳离子表面活性剂,有 2-乙烯吡啶衍生物、聚-4-乙

烯吡啶衍生物等。作为两性表面活性剂,有月桂基二甲基醋酸胺甜菜碱、2-烷基-N-羧基甲基-N-羟乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂肪酸酰胺基丙基二甲基氨基醋酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸等其它咪唑啉衍生物等。作为非离子表面活性剂,有聚氧乙烯基壬基苯基醚、聚氧乙烯基辛基苯基醚、聚氧乙烯基十二基苯基醚、聚氧乙烯基油基醚、聚氧乙烯基月桂基醚、聚氧乙烯基烷基醚、聚氧烯丙基烷基醚等醚类、聚氧乙烯基油酸、聚氧乙烯基油酸酯、聚氧乙烯基二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚氧乙烯基单油酸酯、聚氧乙烯基硬脂酸酯等酯类、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-三醇等乙炔乙二醇类(例如日信化学公司制沙非诺104、105、82、465、欧尔芬STG等)等。这些墨水配制剂可以单独或混合使用。

[0134] 本发明的墨水组合物可由前述各成分以任意的顺序混合、搅拌制得。也可经过膜过滤器,以去除所制得墨水组合物中的杂质。并且,为了调整其黑色的感觉,也可与其它色素混合而具有各种的色调。此时,除了本发明式(1)所示的偶氮化合物之外,可混合使用具有其它色调的黑色、黄色、绛红色、青色及其它的色素。

[0135] 虽然本发明的墨水组合物可使用于各种的领域,但以笔记用水性墨水、水性印刷墨水、信息记录墨水等为宜,更以使用作为喷墨用墨水特别优选,也适用于后述本发明的喷墨记录方法中。

[0136] 其次,说明有关本发明的喷墨记录方法。本发明的喷墨记录方法的特征为使用前述墨水组合物进行记录。在本发明的喷墨记录方法中,虽然是使用含有前述墨水组合物而成的喷墨用墨水在显像材料上进行记录,但此时对于所使用的墨水喷嘴等并未作特别的限制,根据目的可作适当的选择,可用众所周知的方法例如有:利用电解质强度使墨水喷出的电荷控制方式、利用压电(piezoelectric)元件的振动压力的按需喷墨(drop on demand)方式(压力脉动方式)、利用电力信号转换成声束而照射在墨水上的放射压使墨水喷出的声学喷墨方式、利用墨水加热形成气泡后所产生的压力的热喷墨(bubble jet(注册商标))方式等。再者,在前述喷墨记录方式中,要使所谓光墨水的低浓度墨水以小体积而多点射出的方式,实质上含有使用多个同一色调而浓度相异的墨水,以改良图像品质方式或使用无色透明墨水的方式。

[0137] 本发明的着色体是由前述的本发明的化合物或含有该化合物的墨水组合物着色而成的物质,较优选的是使用本发明的墨水组合物经喷墨打印机而着色。被着色的物质,可举例如纸、膜等的信息传递用片材、纤维或布(纤维素、尼龙、羊毛等)、皮革、彩色滤光板用基材等。作为信息传递用片材,以表面经过处理的,具体的是以在纸、合成纸、膜等的基材上设有墨水容纳层的为优选。在墨水容纳层中,例如可在上述基材中含浸或涂布阳离子类聚合物,或可吸收多孔质氧化硅、氧化铝溶胶或特殊陶瓷等的油墨中色素而得的多孔性白色无机物,与聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮等的亲水性高分子一起涂布在上述基材表面上。如此设有这样的墨水容纳层的通常称为喷墨专用纸(膜)、光泽纸(膜)等,作为代表性的市售品例如Pictonico(旭硝子公司制)、专业相纸、超级相纸、无光泽相纸(均为xenon公司制)、PM照相用纸(光泽)、PM无光泽纸(均为Seiko Epson公司制)、Premiam Plas照相用纸、Premiam光泽膜、照相用纸(均为日本Hewlett-Packard(HP)公司制)、PhotolikeQP(Konica公司制)等。并且,当然也可以使用普通纸。

[0138] 其中,尤以多孔性白色无机物涂布表面而成的记录材上的记录的图像,已为人所知的会受到臭氧影响而大为变色褪色,但因本发明的墨水组合物具有优异的耐臭氧性,在这类被记录材上进行记录时,特别能发挥出效果。

[0139] 本发明的喷墨记录方法中,在被记录材上记录时,将例如将含有上述墨水组合物的容器安置在喷墨打印机的规定位置后,以通常的方法在被记录材上记录即可。作为本发明的喷墨记录方法,是由本发明的黑色墨水组合物、可与众皆在用的绛红墨水组合物、青色类色墨水组合物、黄色墨水组合物,及根据需要的绿色墨水组合物、蓝色(或紫色)墨水组合物及红色墨水组合物等并用。将各色的墨水组合物注入各自的容器中,该容器与含有本发明的喷墨记录用水性黑色墨水组合物同样装填在喷墨打印机的规定位置后即可使用。作为喷墨打印机,可举例如利用机械振动的压电方式的打印机,或利用加热产生气泡的 bubble jet(注册商标)方式的打印机等。

[0140] 本发明的偶氮化合物具有优异水溶性,含有该偶氮化合物的本发明的墨水组合物,在长时期保存后也均无结晶析出、物性变化及色变化等,贮藏稳定性良好。并且,含有本发明的偶氮化合物的记录用黑色墨水液,可使用作为喷墨记录用、笔记用具,在普通纸及喷墨专用纸上记录时,其打印浓度高、呈黑色,而且具优异耐臭氧性、耐光性、耐湿性与显色性。

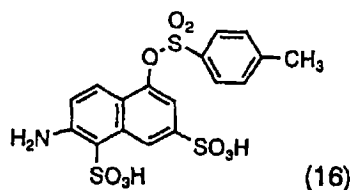
[0141] 实施例

[0142] 根据以下的实施例可更具体的说明本发明,但本发明的范围并不只限定在以下的实施例。并且,本文中的“份”及“%”,在未作特别的记载下为质量标准。

[0143] 实施例 1

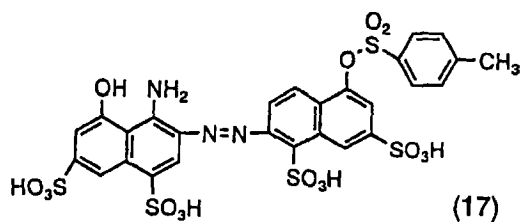
[0144] (1) 使 20.1 份的 2-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸与 12.6 份的对甲苯磺酰氯,在 pH 8.0 至 8.5、70°C 下反应一小时后,于酸性条件下由添加氯化钠而析出(盐析)反应生成物。将析出的结晶经过滤分离后,得到 28.4 份下述式(16)所示的化合物。将此放入 300 份水中,一边以碳酸钠配制成 pH 6.0 至 8.0,一边使其溶解,在该溶液中添加 18.7 份的 35% 盐酸后,使该溶液的温度在 0 至 5°C,在其中添加 10.7 份的 40% 亚硝酸钠水溶液后,即进行重氮化反应。

[0145]



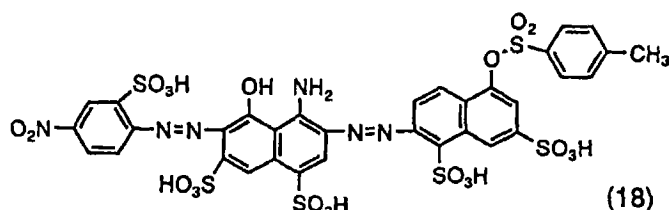
[0146] 在此重氮悬浮液中,添加由 19.1 份的 4-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸在 200 份水中形成的悬浮液后,再于 10 至 20°C 下,一边以碳酸钠将所得悬浮液的 pH 调整维持在 2.4 至 2.8 时,一边搅拌 12 小时。接着,以碳酸钠调整 pH 成 7.0 至 8.5,使其溶解后,得到含有下式(17)单偶氮化合物的溶液。

[0147]



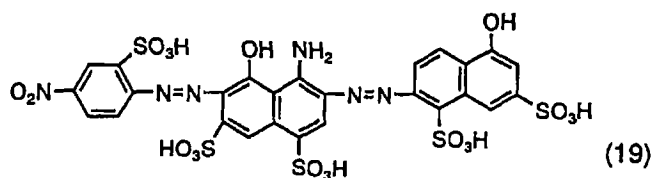
[0148] (2) 使 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠溶解到 150 份的水中后,在 0 至 5℃ 下添加 18.8 份的 35% 盐酸及 10.6 份的 40% 亚硝酸钠水溶液,进行重氮化(反应)。在含有由上述反应所得式 (17) 单偶氮化合物的溶液中,于 10 至 20℃ 下边以碳酸钠调整 pH 维持在 8.0 至 9.0 时,边滴下此重氮悬浮液。滴完之后,在 15 至 30℃、pH 8.0 至 9.0 下,搅拌 2 小时后,由添加氯化钠以盐析,将析出的结晶过滤分离后,可得含有下式 (18) 的化合物的湿饼(wet cake)。

[0149]



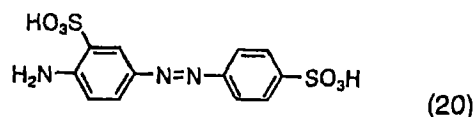
[0150] 使上述所得的湿饼在 400 份的水中溶解后,将该溶液置于 70℃ 中加热,边以氢氧化钠使其 pH 值维持在 10.5 至 11.0,边搅拌一小时。冷却到室温后,以 35% 盐酸使其 pH 值成为 7.0 至 8.0,添加氯化钠进行盐析,将析出的结晶过滤分离后,可得含有式 (19) 化合物的湿饼。

[0151]



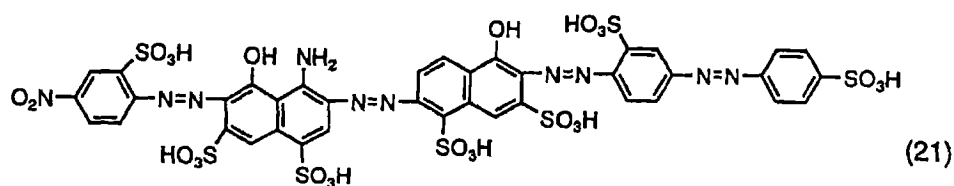
[0152] (3) 将 17.0 份下述式 (20) 的化合物溶于 170 份的水中,添加氢氧化钠使 pH 值成为 7.0 至 8.0。再于 0 至 5℃ 中添加 17.4 份 35% 的盐酸与 8.7 份 40% 的亚硝酸钠后,进行重氮化反应。

[0153]



[0154] 在以 400 份的水将含有上述式 (19) 化合物的湿饼溶解成的溶液中,于 10 至 25℃ 下,边以氢氧化锂调整 pH 维持在 8.0 至 9.0 时,边滴下此重氮悬浮液。滴毕后,在 15 至 30℃ 与 pH 8.0 至 9.0 下,搅拌 2 小时后,添加氯化锂使盐析,将析出的结晶过滤分离。将所得湿饼溶解到 400 份的水中后,由添加 1,000 份的 2-丙醇使晶析,并过滤分离所得到的结晶。再以 300 份的水溶解所得的湿饼后,添加 900 份的 2-丙醇再次晶析,并将所得到的结晶过滤分离、干燥,可得到 49.0 份本发明如下述式 (21) 的的偶氮化合物(表 2 中 No. 1 的化合物),为锂与钠的混合盐。此化合物在 pH 9 的水溶液中的最大吸收波长(λ_{max})为 590nm,对水的溶解度在 100g/L 以上。

[0155]



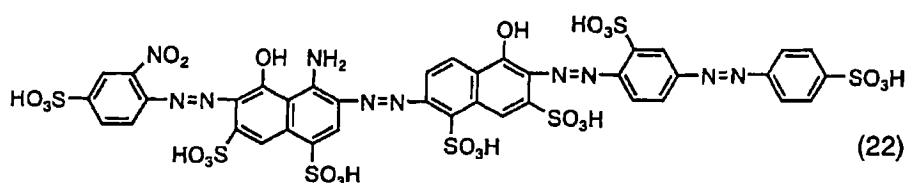
[0156] 实施例 2

[0157] 除了将实施例 1 的 (2) 中 14.4 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠改用成 14.4 份的 2-硝基苯胺-4-磺酸钠之外,其余均与实例 1 相同,可得到 47.0 份本发明如下述式 (22) 的的偶氮化合物 (表 2 中 No. 3 的化合物),为锂与钠的混合盐。此化合物在 pH 9 的水溶液中的最大吸收波长 (λ_{\max}) 为 592nm,对水的溶解度在 100g/L 以上。

[0158] 并且,除了将实施例 1 的 (2) 中的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠改用成 5-硝基邻氨基苯甲酸之外,其余均与实例 1 相同,可得到如表 2 中 No. 2 的化合物。

[0159] 再者,除了将实施例 1 的 (1) 中的 2-氨基-5-萘酚-1,7-二磺酸改用成 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸之外,其余均与实例 1 相同,可得到如表 2 中 No. 6 的化合物。

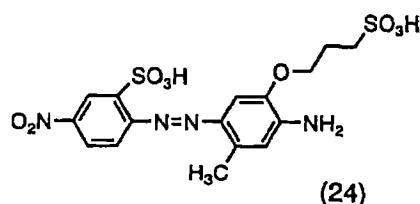
[0160]



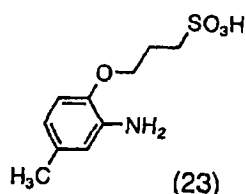
[0161] 实施例 3

[0162] (1) 在 100 份的水中溶解 11.5 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠后,于 0 至 5℃ 下添加 14.1 份的 35% 盐酸及 8.6 份的 40% 亚硝酸钠水溶液,进行重氮化反应。在边使重氮悬浮液的温度维持在 10 至 15℃ 下,边将由 100 份水溶解有 12.3 份下述式 (23) 的化合物的溶液 (pH5.0 至 6.0) 滴入其中。滴毕后,经一小时滴下碳酸钠的水溶液,使该悬浮液的 pH 成 6.0 至 7.0 后,在 15 至 20℃、pH 6.0 至 7.0 下搅拌二小时。于所得反应液中添加氯化钠进行盐析,将析出的结晶过滤分离,即得含有下述式 (24) 化合物的湿饼。并且,式 (23) 的化合物是依照日本特开 2004-083492 的实施例 2 中所记载的方法合成而得。并且,该化合物的水溶液,是向含有该化合物的悬浮液中,添加氢氧化钠使其 pH 成为 5.0 至 6.0 后,将该化合物通过溶解于水中而得。

[0163]

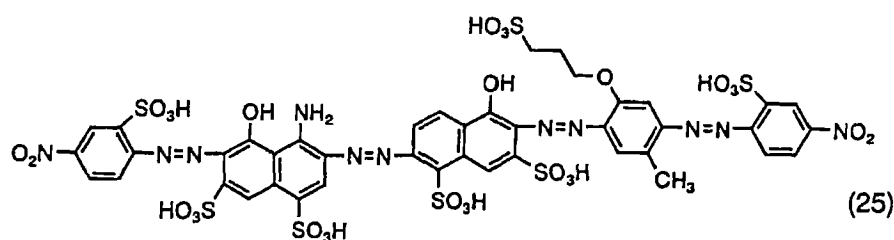


[0164]



[0165] (2) 除了将实施例 1 的 (3) 中 17.0 份的式 (20) 化合物改用成含有上述式 (24) 化合物的湿饼之外,其余均与实例 1 相同,可得到本发明下述式 (25) 的偶氮化合物(表 4 中 No. 16 的化合物)50.1 份,为锂与钠的混合盐。此化合物在 pH 9 的水溶液中的最大吸收波长 (λ_{\max}) 为 615nm,对水的溶解有在 100g/L 以上。

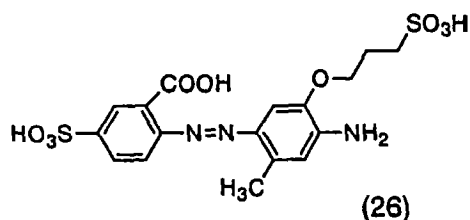
[0166]



[0167] 实施例 4

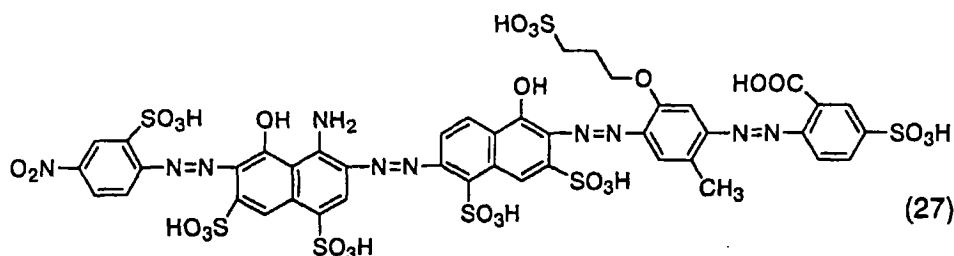
[0168] (1) 除了将实施例 3 的 (1) 中 11.5 份的 4-硝基苯胺-2-磺酸钠改用成 10.4 份的 5-磺基邻氨基苯甲酸之外,其余均与实例 3 的 (1) 相同,可得到含有下述式 (26) 化合物的湿饼。

[0169]



[0170] (2) 除了将实施例 1 的 (3) 中 17.0 份的式 (20) 化合物改用成含有在上述反应而得的式 (26) 化合物的湿饼之外,其余均与实例 1 相同,可得到 44.1 份本发明的式 (27) 的偶氮化合物(表 4 中 No. 21 的化合物),为锂与钠的混合盐。此化合物在 pH 9 的水溶液中的最大吸收波长 (λ_{\max}) 为 608nm,对水的溶解度在 100g/L 以上。

[0171]



[0172] 实施例 5、6、7、8

[0173] (A) 墨水的配制

[0174] 混合下述成分可配制成本发明的黑色墨水组合物,并以 0.45 μm 的膜过滤器过滤去除杂质。

[0175] 同时,水是使用离子交换水。在配制墨水时,是以氢氧化铵调整其 pH 为 8 至 9。

[0176] 表 5

[0177]	由上述实施例所得的化合物	5.0 份
[0178]	(使用经脱盐处理的)	
[0179]	甘油	5.0 份
[0180]	尿素	5.0 份
[0181]	N-甲基-2-吡咯烷酮	4.0 份
[0182]	异丙醇	3.0 份
[0183]	丁基卡必醇	2.0 份
[0184]	表面活性剂	0.1 份
[0185]	(莎芬诺(SUFINOL)105 日信化学公司制)	
[0186]	水 + 氢氧化铵	75.9 份
[0187]	共计	100.0 份

[0188] 表 5 中,由上述实施例所得的化合物,分别表示实施例 5 是由实施例 1 所得的式 (21) 的化合物、实施例 6 是由实施例 2 所得的式 (22) 的化合物、实施例 7 是由实施例 3 所得的式 (25) 的化合物、实施例 8 是由实施例 4 所得的式 (27) 的化合物。这些水性墨水组合物,在贮存中不会产生沉淀分离,且于长时期保存后也不会发生物性变化。

[0189] (B) 喷墨打印

[0190] 使用前述所得的各种墨水组合物,经由喷墨打印机(商品名 Canon 公司 BJ-S630),在普通纸(xenon 公司 LBP PAPER LS-500)、专用光泽纸 PR(xenon 公司 Professional Paper PR-101)及专用光泽纸 PM(Epson 公司 PM 照相用纸(光泽)KA420PSK)等三种纸上进行记录。

[0191] 在印刷时,反射浓度足以可得到数阶段的灰度等级方式来制作图像图案,可得到半色调(halftone)的黑色打印物。由于印刷时使用灰阶模式(gray scale mode),故没用黑色记录液以外的各种记录液,如黄色、青色类色、绛红色。在以下所述的试验方法中,使用测色机评估的打印浓度评估项目,在进行印刷物的反射浓度 D 值的测色时,是使用这个 D 值的最高部份。并且,耐光性试验及耐臭氧试验也同样是以测色机进行评估的项目,是使用试验前的印刷物的反射浓度 D 值为最接近 1.0 的灰度等级部份进行测定。

[0192] (C) 记录图像的评估

[0193] 关于由本发明的水性墨水组合物形成的记录图像,有进行打印浓度(反射浓度)、耐光性试验后的色调变化、耐臭氧气试验后的色调变化等三项评估。耐臭氧气试验只针对专用光泽纸 PR、PM 进行。其结果表示于(表 6)中。试验方法如下述。

[0194] 1) 打印浓度评估

[0195] 记录图像的打印浓度(反射浓度)是使用 GRETAG • SPM50(GRETAG 公司制)测色后,计算出反射浓度 D 值。以下所示为判定基准。

[0196] ○普通纸: $1.2 \leq D$ 光泽纸: $2.0 \leq D$

[0197] △普通纸 : $1.0 \leq D < 1.2$ 光泽纸 : $1.8 \leq D < 2.0$

[0198] ×普通纸 : $D < 1.0$ 光泽纸 : $D < 1.8$

[0199] 2) 耐光性试验

[0200] 利用 xenon Weather ometer Ci4000 (ATLTAS 公司制), 在印刷样品中设置厚度为 2mm 的玻璃板, 使其有如产生空气层般, 并以 0.36W/ 平方米的照度照射 50 小时。试验结束后, 使用前述的测色系统进行测色。色素残留率由 (试验后的反射浓度 / 试验前的反射浓度) $\times 100\%$ 计算求得, 并进行评估。以下述基准进行判定。

[0201] ○残留率 :95% 以上

[0202] △残留率 :不到 95% 但在 90% 以上

[0203] ×残留率 :不到 90%

[0204] 3) 耐臭氧试验

[0205] 利用臭氧试验机 (Ozone Weather meter) (斯佳试验机公司制), 在臭氧浓度为 40ppm、湿度 60% RH、温度 24℃ 的条件下, 将印刷样品放置 6 小时。试验终了后, 利用前述的测色系统测定试验前后的 ΔE (色差)。并依以下的基准进行判定。

[0206] ○ ΔE 不到 15

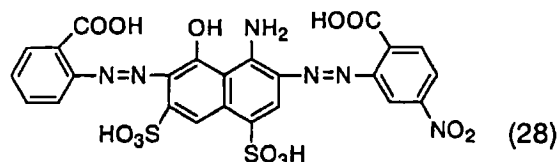
[0207] △ ΔE 不到 30 但在 15 以上

[0208] × ΔE 在 30 以上

[0209] 比较例 1

[0210] 以水溶性喷墨用色素作为比较对象, 除了将本发明的化合物改用成专利文献 1 中表 1-1 的 1 的色素 (下述式 (28)) 以外, 其余和实施例 5、6、7、8 相同, 依前述表 5 的墨水组成配制墨水组合物。将所得记录图像的打印浓度评估、耐光性评估、耐臭氧性评估的结果列示于 (表 6) 中。

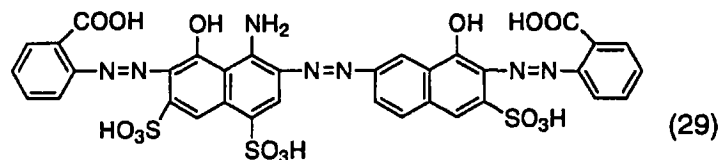
[0211]



[0212] 比较例 2

[0213] 以水溶性喷墨用色素作为比较对象, 除了将本发明的化合物改用成专利文献 3 的实施例 1 中说明的色素 AN-250 (下述式 (29)) 之外, 其余和实施例 5、6、7、8 相同, 依前述表 5 的墨水组成配制墨水组合物。将所得记录图像的打印浓度评估、耐光性评估、耐臭氧性评估的结果列示于 (表 6) 中。

[0214]



[0215] (表 6)

[0216] 打印浓度 耐光性 耐臭氧性

[0217] 实施例 5 (式 (21))

[0218]	普通纸	○	○	-
[0219]	专用光泽纸 PR	○	○	△
[0220]	专用光泽纸 PM	○	○	○
[0221]	实施例 6(式(22))			
[0222]	普通纸	○	○	-
[0223]	专用光泽纸 PR	○	○	△
[0224]	专用光泽纸 PM	○	○	○
[0225]	实施例 7(式(25))			
[0226]	普通纸	○	○	-
[0227]	专用光泽纸 PR	○	○	△
[0228]	专用光泽纸 PM	○	○	○
[0229]	实施例 8(式(27))			
[0230]	普通纸	○	○	-
[0231]	专用光泽纸 PR	○	○	△
[0232]	专用光泽纸 PM	○	○	○
[0233]	比较例 1(式(28))			
[0234]	普通纸	○	△	-
[0235]	专用光泽纸 PR	○	△	×
[0236]	专用光泽纸 PM	○	○	△
[0237]	比较例 2(式(29))			
[0238]	普通纸	○	△	-
[0239]	专用光泽纸 PR	○	△	×
[0240]	专用光泽纸 PM	○	○	×

[0241] 由表 6 可知,含有本发明偶氮化合物的墨水组合物的打印浓度高,与已往的黑色染料(比较例)相比,其耐光性、耐臭氧性较为优异。

[0242] 再者,本发明的偶氮化合物对水的溶解度高,且因该偶氮化合物溶解而成的水溶液稳定性良好,故可设计成高浓度的墨水。

[0243] 产业上的应用可能性

[0244] 含有本发明偶氮化合物的墨水组合物,可适于作为喷墨记录用、笔记用具用的黑色墨水液。