



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1654560 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510051636.X

27, 28, 32-44.

(22) 申请日 2005.02.08

CN 1315987 A, 2001.10.03, 全文.

CN 1444634 A, 2003.09.24, 全文.

(30) 优先权数据

31869/04 2004.02.09 JP

42663/04 2004.02.19 JP

WO 02060994 A1, 2002.08.08, 权利要求 1、
说明书第 81 页最后 1 段.

WO 03000811 A1, 2003.01.03, 权利要求 1、
说明书第 0319 段.

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

WO 03062323 A1, 2003.07.31, 权利要求

2-4、说明书第 102 页第 12-14 行.

(72) 发明人 黄木康弘 北村和彦

审查员 邓军谋

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 郭煜 庞立志

(51) Int. Cl.

C09D 11/02(2006.01)

C09D 17/00(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1831054 A, 2006.09.13, 权利要求

权利要求书 5 页 说明书 35 页 附图 1 页

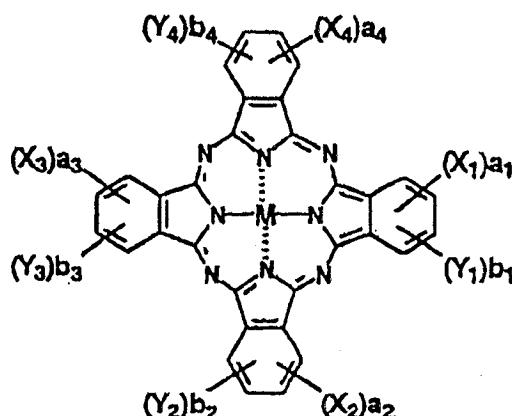
(54) 发明名称

油墨组合物、喷墨记录方法及记录品

(57) 摘要

本发明的目的在于提供:可提高由使用酞菁系青色染料的油墨组合物制成的图像的室内保存性(耐气体性)的油墨组合物。本发明提供其特征在于至少含有水、式(I)所示的酞菁系青色染料、通式(a)和/或(b)所示的具有磺基的芳族化合物和/或其盐的油墨组合物,或者其特征在于至少含有水、式(VIII)所示的酞菁系青色染料、通式(a)和/或(b)所示的具有磺基的芳族化合物和/或其盐的油墨组合物。本发明还提供喷墨记录方法,该方法是喷出油墨组合物的液滴,使该液滴附着于记录介质而进行记录的方法,它使用上述油墨组合物作为油墨组合物。本发明进一步提供其特征在于使用上述油墨组合物而记录得到的记录品。

1. 一种油墨组合物,其特征在于:至少含有水、下述通式(I)所示的酞菁系青色染料、下述通式(a)和/或(b)所示的具有磺基的芳族化合物:



(I)

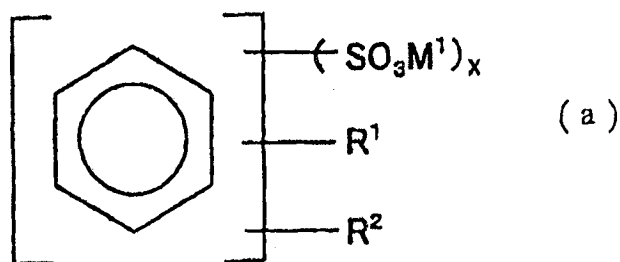
式中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别独立表示 $-SO-Z$ 和 $-SO_2-Z$ 中任一种,其中, Z 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨基磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团,各基团是未取代的,或者具有取代基;

a_1-a_4 和 b_1-b_4 分别表示 X_1-X_4 和 Y_1-Y_4 的取代基数, a_1-a_4 分别独立表示 0-4 的整数,但不全部同时为 0, b_1-b_4 分别独立表示 0-4 的整数;

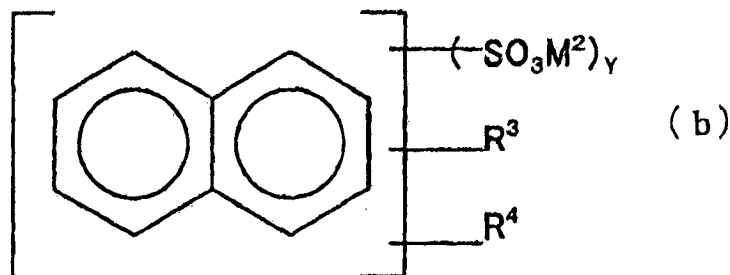
M 表示氢原子、金属元素或其氧化物、氢氧化物或卤化物;

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团;



(a)

式中, M^1 表示构成盐的抗衡离子, x 表示 1-3 的整数, R^1 和 R^2 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^1 和 R^2 相同或不同;



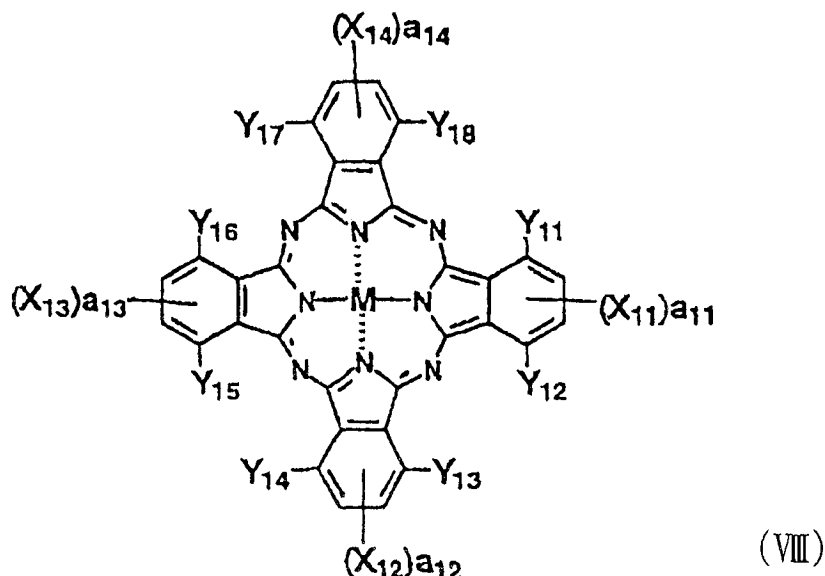
(b)

式中, M^2 表示构成盐的抗衡离子, y 表示 1-4 的整数, R^3 和 R^4 分别表示氢原子、碳原子

数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^3 和 R^4 相同或不同, 并且

其中上述具有磺基的芳族化合物具有 2 个或以上的磺基。

2. 一种油墨组合物, 其特征在于: 至少含有水、下述通式 (VIII) 所示的酞菁系青色染料、下述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物:



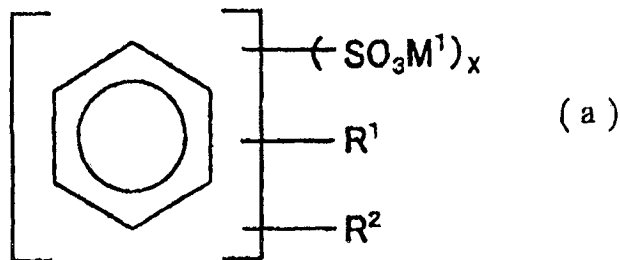
式中, X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 分别独立表示 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 和 / 或磺基, 但 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 不全部同时为磺基; 其中, 当有多个 R_1 存在时, R_1 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基; 当有多个 R_2 存在时, R_2 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基; 或者, R_1 和 R_2 互相结合而形成 5-6 元含氮杂环;

Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨基磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团, 各基团是未取代的, 或者具有取代基;

a_{11} - a_{14} 分别表示 X_{11} - X_{14} 的取代基数, 分别独立为 0-2 的整数, 但不全部同时为 0;

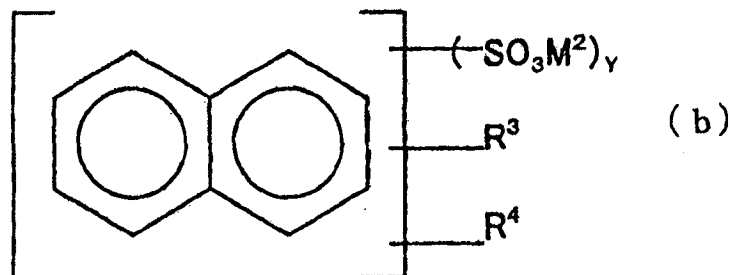
M 表示氢原子、金属元素或其氧化物、氢氧化物或卤化物;

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团;



式中, M^1 表示构成盐的抗衡离子, x 表示 1-3 的整数, R^1 和 R^2 分别表示氢原子、碳原子

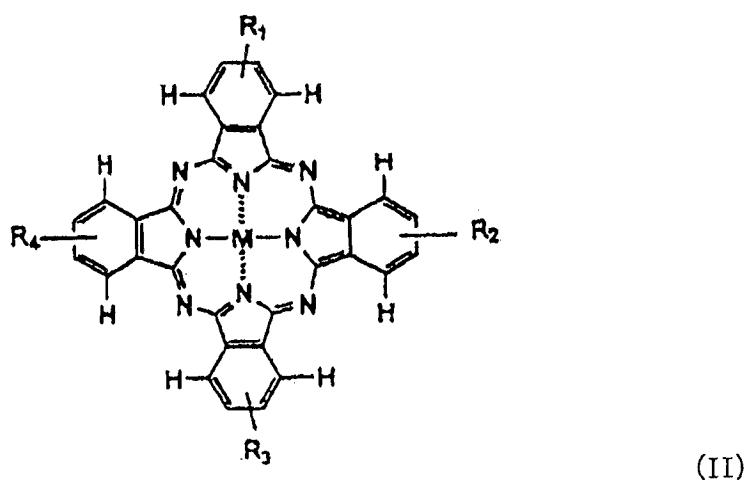
数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^1 和 R^2 相同或不同;



式中, M^2 表示构成盐的抗衡离子, Y 表示 1-4 的整数, R^3 和 R^4 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^3 和 R^4 相同或不同, 并且

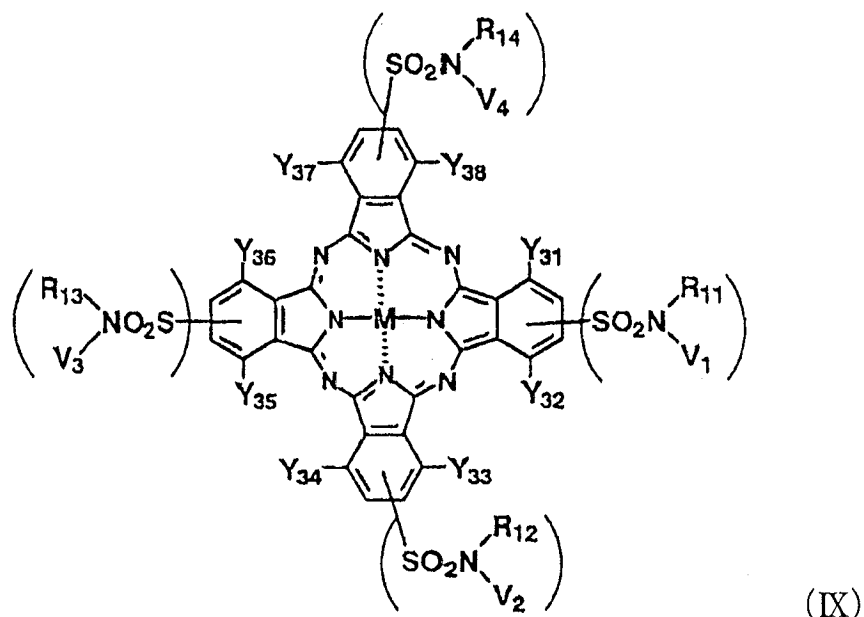
其中上述具有磺基的芳族化合物具有 2 个或以上的磺基。

3. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中上述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料是下述通式 (II) 所示的酞菁系染料:



式中, M 与通式 (I) 中的含义相同, R_1 至 R_4 分别独立表示 $-SO_2Z$, Z 与通式 (I) 中的含义相同, 但 4 个 Z 中至少一个具有离子性亲水性基团作为取代基。

4. 权利要求 2 的油墨组合物, 其中上述通式 (VIII) 所示的酞菁系青色染料是下述通式 (IX) 所示的酞菁系染料:



式中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

Y_{31} 、 Y_{32} 、 Y_{33} 、 Y_{34} 、 Y_{35} 、 Y_{36} 、 Y_{37} 和 Y_{38} 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团, 各基团是未取代的, 或者具有取代基;

M 与通式 (VIII) 中的 M 含义相同;

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 Y_{31} 、 Y_{32} 、 Y_{33} 、 Y_{34} 、 Y_{35} 、 Y_{36} 、 Y_{37} 和 Y_{38} 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

5. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物, 其中上述具有磺基的芳族化合物为选自 1,3- 苯二磺酸盐、萘-1,5- 二磺酸盐、萘-1,6- 二磺酸盐、萘-2,6- 二磺酸盐、萘-2,7- 二磺酸盐和萘-1,3,6- 三磺酸盐的至少一种。

6. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物, 其中相对于油墨组合物总量, 含有 0.1-10 重量%的上述具有磺基的芳族化合物。

7. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物, 其中上述酞菁系青色染料与上述具有磺基的芳族化合物的含有比率在 1 : 0.1-1 : 10 的范围。

8. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物, 该油墨组合物还含有非离子系表面活性剂。

9. 权利要求 8 的油墨组合物, 其中上述非离子系表面活性剂是炔属二醇系表面活性剂。

10. 权利要求 8 的油墨组合物, 其中相对于油墨组合物总量, 含有 0.1-5 重量%上述非

离子系表面活性剂。

11. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物,该油墨组合物还含有渗透促进剂。

12. 权利要求 11 的油墨组合物,其中上述渗透促进剂是二醇醚类。

13. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物,20℃下的该油墨组合物的 pH 为 8.0-10.5。

14. 权利要求 1 或 2 的油墨组合物,该油墨组合物在喷墨记录方法中使用。

15. 权利要求 14 的油墨组合物,其中上述喷墨记录方法是采用了因电致伸缩元件的机械变形而形成油墨滴的喷墨头的记录方法。

16. 墨盒,其特征在于至少具备权利要求 1 或 2 的油墨组合物。

17. 喷墨记录方法,所述喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴,使该液滴附着于记录介质而进行记录的方法,该方法使用权利要求 1 或 2 的油墨组合物作为油墨组合物。

18. 记录品,其特征在于使用权利要求 1 或 2 的油墨组合物而记录的。

油墨组合物、喷墨记录方法及记录品

技术领域

[0001] 本发明涉及可提高制作的图像的室内保存性（耐气体性）的油墨组合物，更具体地说，本发明涉及可有效防止图像褪变色的含酞菁系青色染料的油墨组合物。

背景技术

[0002] 一直以来，作为使图像显色优异的青色等的油墨组合物，使用酞菁系青色染料的油墨组合物得到了广泛的应用。目前，将显色这类图像的油墨组合物与用于显色其它色彩的一种或两种以上油墨组合物一起使用，形成图像，将所得的多种色彩形成的图像（彩色图像）在室内等展示，这已是很普及的事情。

[0003] 但是，该使用酞菁系青色染料的油墨组合物中，酞菁系青色染料对于空气中存在的臭氧、氮氧化物、硫氧化物等氧化性气体的抵抗性、特别是耐臭氧性差，因此当与其它色彩的油墨组合物一起形成多种色彩的图像，并将该图像展示于室内时，由该青色染料形成的图像会在早期出现褪变色的问题。

[0004] 为防止酞菁的这种褪变色，人们开发了各种油墨组合物。例如 W099/50363 号公报中，作为提高耐光性的方法公开了含有铜酞菁系青色染料、咪唑衍生物、和抗氧化剂、糖、4 位具有羟基或氨基的萘-1-磺酸中任意一种的青色油墨组合物（专利文献 1）。但是，并未对该油墨组合物对臭氧气体的抵抗性进行评价，另外，使用成分的分子内有羟基、氨基，因此会有氮氧化物（NO_x 气体）引起图像发生绿变或黑变现象的问题。

[0005] [专利文献 1] W099/50363 号公报

[0006] 因此，本发明的目的在于提供可提高图像的室内保存性（耐气体性）的油墨组合物，其中所述图像是由使用酞菁系青色染料的油墨组合物制作的。

发明内容

[0007] 本发明人经过深入研究，结果得到如下认识：采用特定的酞菁系青色染料作为青色染料，同时含有特定的具磺基的芳族化合物的油墨组合物可以实现上述目的。

[0008] 本发明基于上述认识而完成，提供一种油墨组合物，其特征在于该油墨组合物至少含有水、酞菁系青色染料、具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐。

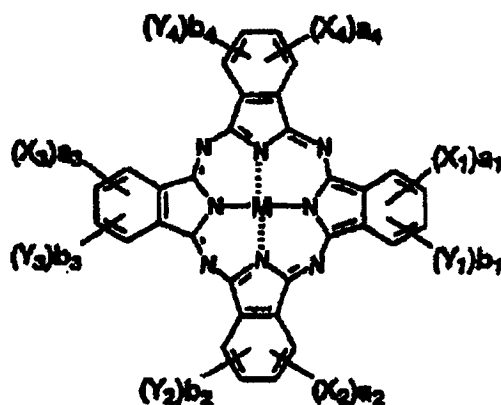
附图说明

[0009] 图 1 是表示比较例的油墨组合物中含有的染料（C. I. 直接蓝 199）的光谱特性（吸收波长）的图。

具体实施方式

[0010] 本发明基于上述认识而完成，提供（1）、油墨组合物，其特征在于：至少含有水、下述通式（I）所示的酞菁系青色染料、下述通式（a）和 / 或（b）所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐：

[0011]



(I)

[0012] (式中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别独立表示 $-SO-Z$ 和 $-SO_2-Z$ 中任一种. 其中, Z 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

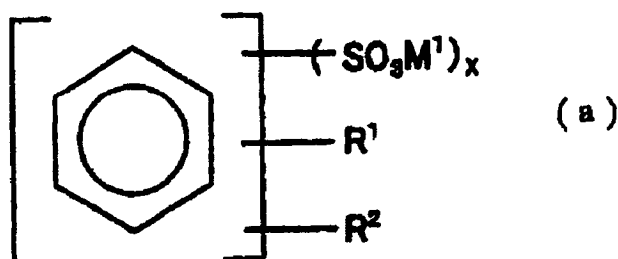
[0013] Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨基磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团, 各基团还可具有取代基;

[0014] a_1 - a_4 和 b_1 - b_4 分别表示 X_1 - X_4 和 Y_1 - Y_4 的取代基数. a_1 - a_4 分别独立表示 0-4 的整数, 但不全部同时为 0. b_1 - b_4 分别独立表示 0-4 的整数;

[0015] M 表示氢原子、金属元素或其氧化物、氢氧化物或卤化物;

[0016] X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团);

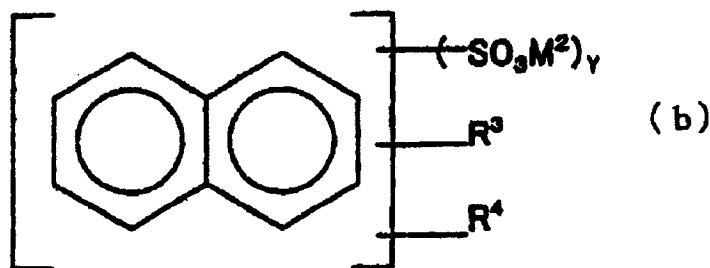
[0017]



(a)

[0018] (式中, M^1 表示构成盐的抗衡离子, x 表示 1-3 的整数, R^1 和 R^2 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^1 和 R^2 可以相同, 也可以不同);

[0019]



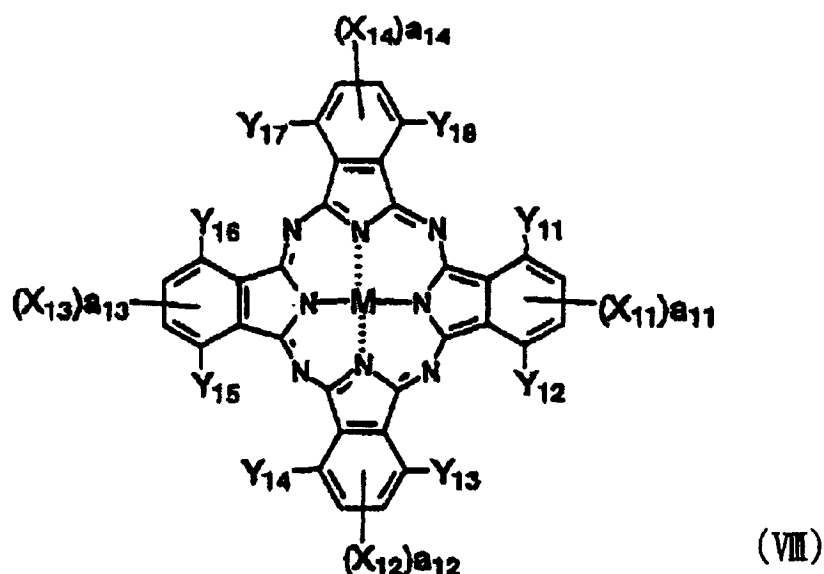
(b)

[0020] (式中, M^2 表示构成盐的抗衡离子, y 表示 1-4 的整数, R^3 和 R^4 分别表示氢原子、碳

原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^3 和 R^4 可以相同, 也可以不同)。

[0021] 本发明还提供 (2)、油墨组合物, 其特征在于: 至少含有水、下述通式 (VIII) 所示的酞菁系青色染料、下述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐:

[0022]



[0023] (式中, X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 分别独立表示 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 和 / 或磺基。但 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 不全部同时为磺基。其中, 当有多个 R_1 存在时, R_1 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基。当有多个 R_2 存在时, R_2 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基。 R_1 和 R_2 可互相结合, 形成 5-6 元含氮杂环;

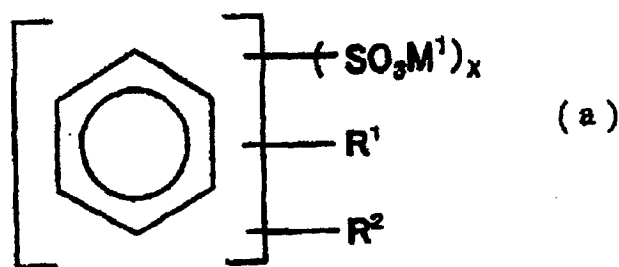
[0024] Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脒基、氨基磺酰基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团, 各基团还可具有取代基;

[0025] a_{11} - a_{14} 分别表示 X_{11} - X_{14} 的取代基数, 分别独立为 0-2 的整数, 但不全部同时为 0;

[0026] M 表示氢原子、金属元素或其氧化物、氢氧化物或卤化物;

[0027] X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团);

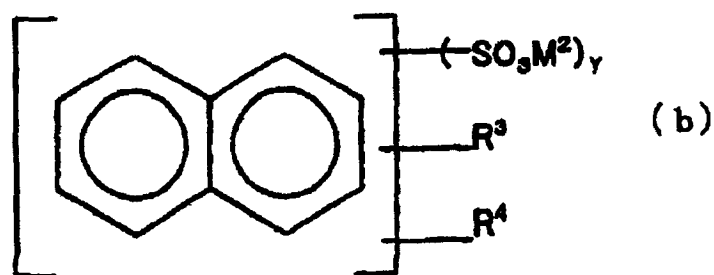
[0028]



[0029] (式中, M^1 表示构成盐的抗衡离子, X 表示 1-3 的整数, R^1 和 R^2 分别表示氢原子、碳

原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^1 和 R^2 可以相同, 也可以不同);

[0030]

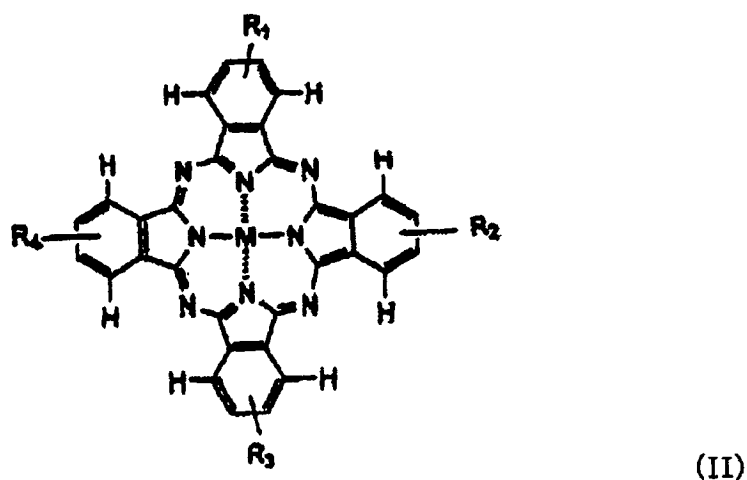


[0031] (式中, M^2 表示构成盐的抗衡离子, Y 表示 1-4 的整数, R^3 和 R^4 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^3 和 R^4 可以相同, 也可以不同).

[0032] 本发明还分别提供如下所示的油墨组合物、墨盒、喷墨记录方法和记录品.

[0033] (3)、(1) 的油墨组合物, 其中上述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料是下述通式 (II) 所示的酞菁系染料:

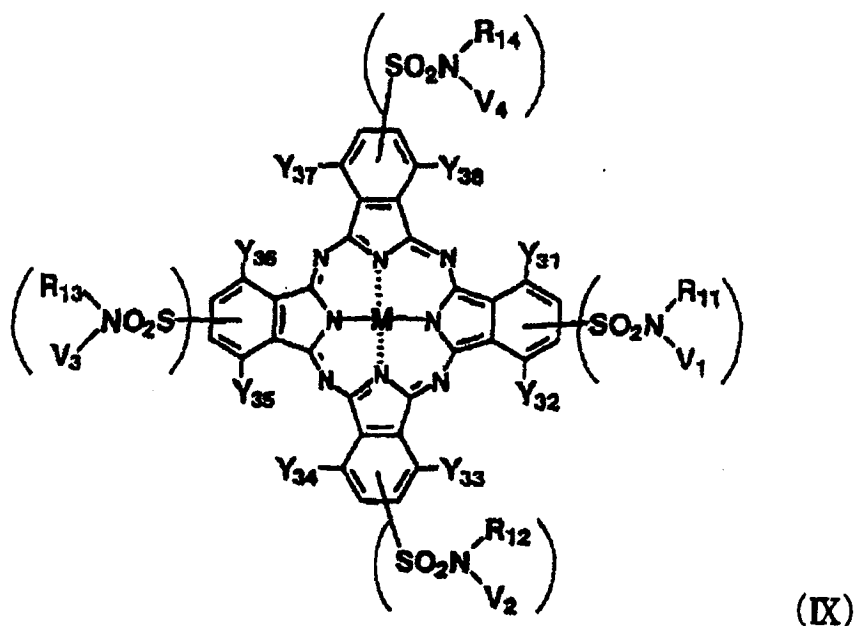
[0034]



[0035] (式中, M 与通式 (I) 中的含义相同, R_1 至 R_4 分别独立表示 $-SO_2Z$. Z 与通式 (I) 中的含义相同, 但 4 个 Z 中至少一个具有离子性亲水性基团作为取代基).

[0036] (4)、(2) 的油墨组合物, 其中上述通式 (VIII) 所示的酞菁系青色染料是下述通式 (IX) 所示的酞菁系染料:

[0037]



[0038] (式中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

[0039] V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;

[0040] Y_{31} 、 Y_{32} 、 Y_{33} 、 Y_{34} 、 Y_{35} 、 Y_{36} 、 Y_{37} 和 Y_{38} 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基或离子性亲水性基团,各基团还可具有取代基;

[0041] M 与通式 (VIII) 中的 M 含义相同;

[0042] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 Y_{31} 、 Y_{32} 、 Y_{33} 、 Y_{34} 、 Y_{35} 、 Y_{36} 、 Y_{37} 和 Y_{38} 中至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团)。

[0043] (5)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,其中上述具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐具有 2 个或以上的磺基。

[0044] (6)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,其中上述具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐为选自 1,3- 苯二磺酸、萘-1,5- 二磺酸、萘-1,6- 二磺酸、萘-2,6- 二磺酸、萘-2,7- 二磺酸、萘-1,3,6- 三磺酸以及它们的盐的至少一种。

[0045] (7)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,其中相对于油墨组合物总量,含有 0.1-10 重量% 的上述具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐。

[0046] (8)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,其中上述酞菁系青色染料与上述具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐的含有比率在 1 : 0.1-1 : 10 的范围。

[0047] (9)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,该油墨组合物还含有非离子系表面活性剂。

[0048] (10)、(9) 的油墨组合物,其中上述非离子系表面活性剂是炔属邻二醇系表面活性剂。

[0049] (11)、(9) 的油墨组合物,其中相对于油墨组合物总量,含有 0.1-5 重量%上述非离子系表面活性剂。

[0050] (12)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,该油墨组合物还含有渗透促进剂。

[0051] (13)、(12) 的油墨组合物,其中上述渗透促进剂是二醇醚类。

[0052] (14)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,20℃下的该油墨组合物的 pH 为 8.0-10.5。

[0053] (15)、(1) 或 (2) 的油墨组合物,该油墨组合物在喷墨记录方法中使用。

[0054] (16)、(15) 的油墨组合物,其中上述喷墨记录方法是采用了因电致伸缩元件的机械变形而形成油墨滴的喷墨头的记录方法。

[0055] (17)、墨盒,其特征在于至少具备 (1) 或 (2) 的油墨组合物。

[0056] (18)、喷墨记录方法,所述喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴,使该液滴附着于记录介质而进行记录的方法,其特征在于使用 (1) 或 (2) 的油墨组合物作为油墨组合物。

[0057] (19)、记录品,其特征在于使用 (1) 或 (2) 的油墨组合物而记录的。

[0058] 以下,对于本发明的油墨组合物,根据其优选的实施方案进行详细说明。

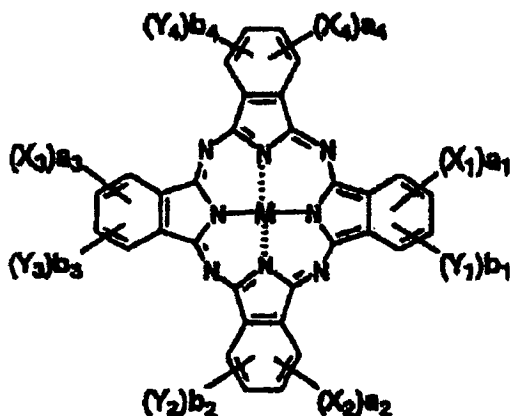
[0059] 如前所述,本发明的油墨组合物的特征是:至少含有水、上述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料、上述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐。

[0060] 本发明的油墨组合物具有上述构成,因此,可有效防止青色图像的早期褪色,继而可提高由此制作的图像的室内保存性(耐气体性)。

[0061] 本发明的油墨组合物可在含有水、或水和水溶性有机溶剂的水性介质中至少含有上述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料、上述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐,还可根据需要含有保湿剂、粘度调节剂、pH 调节剂以及其它添加剂。

[0062] 首先对本发明的油墨组合物中使用的青色染料,即下述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料进行详细说明。

[0063]



(I)

[0064] 上述通式 (I) 中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别独立表示 $-SO-Z$ 或 $-SO_2-Z$, 特别优选 $-SO_2-Z$ 。

[0065] Z 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, 特别优选取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 进一步优选取代烷基、取代芳基, 最优选取代烷基。

[0066] Z 所表示的取代或未取代的烷基优选碳原子数 1-30 的烷基。取代基的例子可举出与后述的 Z 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 还可具有取代基时的取代基相同的取代基。

[0067] Z 所表示的取代或未取代的环烷基优选碳原子数 5-30 的环烷基。取代基的例子可举出与后述的 Z、Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 还可具有取代基时的取代基相同的取代基。

[0068] Z 所表示的取代或未取代的链烯基优选碳原子数 2-30 的链烯基。取代基的例子可举出与后述的 Z、Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 还可具有取代基时的取代基相同的取代基。

[0069] Z 所表示的取代或未取代的芳烷基优选碳原子数 7-30 的芳烷基。取代基的例子可举出与后述的 Z、Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 还可具有取代基时的取代基相同的取代基。

[0070] Z 所表示的取代或未取代的芳基优选碳原子数 6-30 的芳基。取代基的例子可举出与后述的 Z、Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 还可具有取代基时的取代基相同的取代基。

[0071] Z 所表示的杂环基优选 5 元或 6 元环的杂环基,它们还可进一步稠合。可以是芳族杂环,也可以是非芳族杂环。以下,省略取代位置,以杂环的形式例举 Z 所表示的杂环基,但取代位置并没有特别限定,例如如果是吡啶,则可以在 2 位、3 位、4 位取代。其例子有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉、酞嗪、喹喔啉、吡咯、吡咯、呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑、异噻唑、苯并异噻唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑烷、噻唑啉等。其中优选芳族杂环基,将其优选的例子与上述同样地例举出,则有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑。

[0072] 它们可具有取代基,取代基的例子可举出与后述的 Z、Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 还可具有取代基时的取代基相同的。

[0073] Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基、羧基或磺基,各基团还可具有取代基。

[0074] 其中,优选氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基,特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基,最优选氢原子。

[0075] Y₁、Y₂、Y₃ 和 Y₄ 和 Z 为还可具有取代基的基团时,还可以具有以下所举的取代基。

[0076] 卤原子(例如氯原子、溴原子);碳原子数 1-12 的直链或支链烷基、碳原子数 7-18 的芳烷基、碳原子数 2-12 的链烯基、碳原子数 2-12 的直链或支链炔基、可具有侧链的碳原子数 3-12 的环烷基、可具有侧链的碳原子数 3-12 的环状烯基(上述基团的具体例子例如有甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、2-甲基磺酰基乙基、3-苯氧基丙基、三氟甲基、环戊基);芳基(例如苯基、4-叔丁基苯基、2,4-二叔戊基苯基);杂环基(例如咪唑基、吡唑基、三唑基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基);烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲基磺酰基乙氧基);芳基氧基(例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、3-叔丁氧基羰基苯氧基、3-甲氧基羰基苯氧基);酰基氨基(例如乙酰氨基、苯甲酰氨基、4(3-叔丁基-4-羟基苯氧基)丁酰氨基);烷基氨基(例如甲基氨基、丁基氨基、二乙基氨基、甲基丁基氨基);苯胺基(例如苯基氨基、2-氯苯胺基);脲基(例如苯基脲基、甲基脲基、N,N-二丁基脲基);氨磺酰氨基(例如 N,N-二丙基氨磺酰氨基);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-叔辛基苯硫基、2-羧基苯硫基);烷氧基羰基氨基(例如甲氧基羰基氨基);磺酰胺基(例如甲磺酰胺基、苯磺酰胺基、对甲苯磺酰胺基);氨基甲酰基(例如N-乙基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基);氨磺酰基(例如N-乙基氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基、N,N-二乙基氨磺酰基);磺酰基(例如甲基磺酰基、辛基磺酰基、苯基磺酰基、4-甲基苯基磺酰基);烷氧基羰基(例如甲氧基羰基、丁氧基羰基);杂环氧基(例如1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢吡喃基氧基);偶氮基(例如苯基偶氮基、4-甲氧基苯基偶氮基、4-新戊酰基氨基苯基偶氮基、2-羟基-4-丙酰基苯基偶氮基);酰氧基(例如乙酰氧基);氨基甲酰氧基(例如N-甲基氨基甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基);甲硅烷氧基(例如三甲基甲硅烷氧基、二丁基甲基甲硅烷氧基);芳基氧基羰基氨基(例如苯氧基羰基氨基);酰亚胺基(例如N-琥珀酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基);杂环硫基(例如2-苯并噻唑基硫基、2,4-二苯氧基-1,3,5-三唑-6-硫基、2-吡啶基硫基);亚磺酰基(例如3-苯氧基丙基亚磺酰基);膦酰基(例如苯氧基膦酰基、辛氧基膦酰基、苯基膦酰基);芳基氧基羰基(例如苯氧基羰基);酰基(例如乙酰基、3-苯基丙酰基、苯甲酰基);离子性亲水性基团(例如羧基、磺基、季铵基、磺酰基氨磺酰基和酰基氨磺酰基);其它有氰基;羟基;硝基;氨基等.这些取代基中,优选羟基、烷氧基、氨磺酰基、磺酰胺基、酰基氨基、氨基甲酰基、氰基和离子性亲水性基团,其中特别优选羟基、氨磺酰基、离子性亲水性基团.

[0077] 通式(I)中, a_1 - a_4 和 b_1 - b_4 分别表示 X_1 - X_4 、 Y_1 - Y_4 的取代基数. a_1 - a_4 分别独立为0-4的整数, b_1 - b_4 分别独立为0-4的整数。这里, a_1 - a_4 和 b_1 - b_4 为2或以上的整数时,多个 X_1 - x_4 和 Y_1 - Y_4 可分别相同或不同.

[0078] a_1 和 b_1 满足 $a_1+b_1=4$ 的关系,分别独立表示0-4的整数,特别优选 a_1 表示1或2、 b_1 表示3或2的组合,其中最优选 a_1 表示1、 b_1 表示3的组合。

[0079] a_2 和 b_2 满足 $a_2+b_2=4$ 的关系,分别独立表示0-4的整数,特别优选 a_2 表示1或2、 b_2 表示3或2的组合,其中最优选 a_2 表示1、 b_2 表示3的组合。

[0080] a_3 和 b_3 满足 $a_3+b_3=4$ 的关系,分别独立表示0-4的整数,特别优选 a_3 表示1或2、 b_3 表示3或2的组合,其中最优选 a_3 表示1、 b_3 表示3的组合。

[0081] a_4 和 b_4 满足 $a_4+b_4=4$ 的关系,分别独立表示0-4的整数,特别优选 a_4 表示1或2、 b_4 表示3或2的组合,其中最优选 a_4 表示1、 b_4 表示3的组合。

[0082] M表示氢原子、金属元素、金属氧化物、金属氢氧化物或金属卤化物。

[0083] 优选的M除氢原子之外,作为金属元素可举出

[0084] 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。氧化物优选VO、GeO等。氢氧化物优选 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等。卤化物有 AlCl_3 、 SiCl_4 、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 FeCl_3 、 GaCl_3 、 ZrCl_4 等。其中优选Cu、Ni、Zn、Al等,最优选Cu。

[0085] 通式(I)所示的酞菁化合物可以经由L(2价的连接基团),使Pc(酞菁环)形成二聚体(例如 Pc-M-L-M-Pc)或三聚体,此时多个存在的M可以分别相同或不同。

[0086] 以L表示的2价连接基团优选氧基-O-、硫基-S-、羰基-CO-、磺酰基-SO₂-、亚氨基-NH-、亚甲基-CH₂-、以及它们组合而形成的基团。

[0087] 上述通式(I)中,酞菁化合物的分子量优选750-3000的范围,进一步优选995-2500范围的分子量,其中优选995-2000的分子量,特别优选995-1800范围的分子量。

[0088] 通式 (I) 所示的酞菁化合物经由 L (2 价的连接基团), 使 Pc (酞菁环) 形成二聚体 (例如 Pc-M-L-M-Pc) 或三聚体时, 优选的分子量、例如特别优选的分子量为上述说明中特别优选的分子量 (995-1800 的范围) 的 2 倍 (为二聚体的情况) 或 3 倍 (为三聚体的情况)。这里, 上述二或三聚体的优选的分子量为包括连接基团 L 的值。

[0089] 通式 (I) 所示的酞菁化合物中的 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 的至少一个是离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

[0090] 作为取代基的离子性亲水性基团包含磺基 ($-\text{SO}_3^-\text{X}^+$)、羧基 ($-\text{CO}_2^-\text{X}^+$) 和季铵基 ($-\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{X}'$)、酰基氨磺酰基 ($-\text{SO}_2\text{N}^+\text{X}^-\text{COR}$)、磺酰基氨基甲酰基 ($-\text{CON}^+\text{X}^-\text{SO}_2\text{R}$)、磺酰基氨磺酰基 ($-\text{SO}_2\text{N}^+\text{X}^-\text{SO}_2\text{R}$) 等。优选磺基、羧基和季铵基, 特别优选磺基。磺基、羧基、酰基氨磺酰基、磺酰基氨基甲酰基和磺酰基氨磺酰基可以是盐的状态, 其中形成盐的抗衡离子的例子包括: 碱金属离子 (例如钠离子、钾离子、锂离子)、铵离子、有机阳离子 (例如四甲基胍离子)、有机和 / 或无机阴离子 (例如卤离子、甲磺酸离子、苯磺酸离子)。上述括号内的 X 表示氢原子或抗衡离子, R、R'、R'' 表示取代基。

[0091] 通式 (I) 所表示的酞菁化合物, 一个分子中存在至少一个离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团, 因此在水性介质中的溶解性或分散性良好。从这样的现点考虑, 通式 (I) 所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少 2 个离子性亲水性基团, 更优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基, 其中最优选一个分子中具有至少 2 个磺基。

[0092] 作为上述通式 (I) 所表示的酞菁化合物的特别优选的化合物, 是具有下述 (1)-(6) 组合的化合物。

[0093] (1) 关于 X_1 - X_4 , 优选它们分别独立表示 $-\text{SO}_2$ -Z。

[0094] (2) 关于 Z, 它们分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选取代烷基。

[0095] (3) 关于 Y_1 - Y_4 , 优选它们分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、氨磺酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基, 特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基, 最优选氢原子。

[0096] (4) 优选 a_1 - a_4 分别独立为 1 或 2, 特别优选为 1。优选 b_1 - b_4 分别独立为 3 或 2, 特别优选为 3。

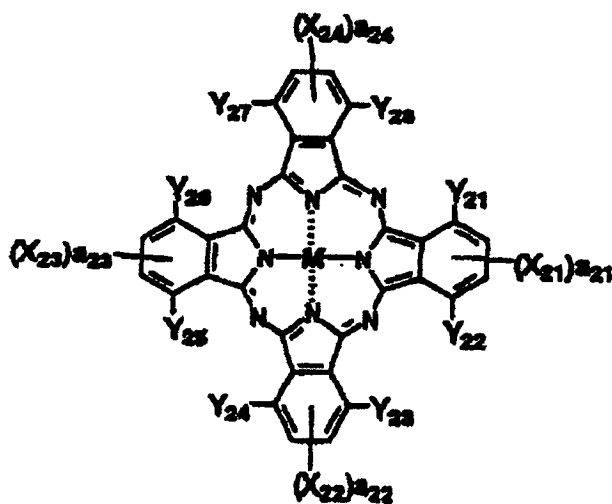
[0097] (5) M 优选为 Cu、Ni、Zn 或 Al, 其中最优选 Cu。

[0098] (6) 酞菁化合物的分子量优选 750-3000 的范围, 进一步优选 995-2500 范围的分子量, 其中优选 995-2000 范围的分子量, 特别优选 995-1800 范围的分子量。

[0099] 关于上述通式 (I) 所表示的化合物的优选的取代基组合, 优选各种取代基的至少一个是上述优选基团的化合物, 更优选各种取代基的更多个是上述优选基团的化合物, 最优选全部取代基是上述优选基团的化合物。

[0100] 上述通式 (I) 所表示的酞菁化合物中, 进一步优选下述通式 (III) 所表示的结构

[0101]



[0102] 上述通式 (III) 中, X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} 和 X_{24} 分别独立表示 $-SO-Z$ 和 $-SO_2-Z$ 任一种, 特别优选 $-SO_2-Z$.

[0103] Z 与通式 (I) 中的 Z 含义相同, 优选的例子也相同.

[0104] $Y_{21}-Y_{28}$ 分别独立地与通式 (I) 中的 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 含义相同, 优选的例子也相同.

[0105] $a_{21}-a_{24}$ 满足 $4 \leq a_{21}+a_{22}+a_{23}+a_{24} \leq 8$, 优选 $4 \leq a_{21}+a_{22}+a_{23}+a_{24} \leq 6$, 且分别独立表示 1 或 2 的整数. 特别优选 $a_{21} = a_{22} = a_{23} = a_{24} = 1$ 的情况.

[0106] M 与上述通式 (I) 中 M 的含义相同.

[0107] X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} 、 X_{24} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} 、 Y_{24} 、 Y_{25} 、 Y_{26} 、 Y_{27} 和 Y_{28} 中的至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团.

[0108] 离子性亲水性基团的例子与通式 (I) 中的 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 的例子含义相同, 优选的例子也相同.

[0109] 通式 (III) 所表示的酞菁化合物的一个分子中, 存在至少一个离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团, 因此在水性介质中的溶解性或分散性良好. 从这样的观点考虑, 通式 (III) 所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少 2 个离子性亲水性基团, 更优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基, 其中最优选一个分子中具有至少 2 个磺基.

[0110] 上述通式 (III) 中, 酞菁化合物的分子量优选 750-3000 的范围, 进一步优选 995-2500 范围的分子量, 其中优选 995-2000 的分子量, 特别优选 995-1800 范围的分子量.

[0111] 本发明中的通式 (III) 所示的酞菁化合物经由 L (2 价的连接基团), 使 Pc (酞菁环) 形成二聚体 (例如 $Pc-M-L-M-Pc$) 或三聚体时, 优选的分子量、例如特别优选的分子量为上述说明中特别优选的分子量 (995-1800 的范围) 的 2 倍 (为二聚体的情况) 或 3 倍 (为三聚体的情况). 这里, 上述二或三聚体的优选的分子量为包括连接基团 L 的值.

[0112] 作为上述通式 (III) 所表示的酞菁化合物所特别优选的化合物, 是具有下述 (1)-(6) 的组合的化合物.

[0113] (1) 关于 $X_{21}-X_{24}$, 优选它们分别独立表示 $-SO_2-Z$.

[0114] (2) 关于 Z , 优选它们分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选取代烷基.

[0115] (3) 关于 $Y_{21}-Y_{28}$, 优选它们分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧

基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基, 特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基, 最优选氢原子。

[0116] (4) 优选 a_{11} - a_{14} 分别独立为 1 或 2, 特别优选 $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ 。

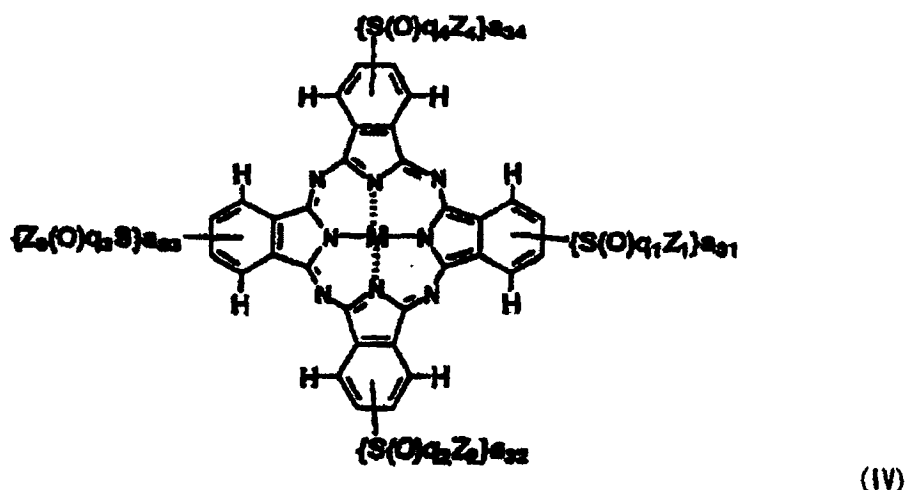
[0117] (5) M 优选为 Cu、Ni、Zn 或 Al, 其中最优选 Cu。

[0118] (6) 酞菁化合物的分子量优选 750-2500 的范围, 进一步优选 995-2500 范围的分子量, 其中优选 995-2000 范围的分子量, 特别优选 995-1800 范围的分子量。

[0119] 关于上述通式 (III) 所表示的化合物所优选的取代基组合, 优选各种取代基的至少一个是上述优选基团的化合物, 更优选各种取代基的更多个是上述优选基团的化合物, 最优选全部取代基是上述优选基团的化合物。

[0120] 上述通式 (III) 所表示的酞菁化合物中, 进一步优选下述通式 (IV) 所表示的结构

[0121]



[0122] 通式 (IV) 中的 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 分别独立地与通式 (I) 中的 Z 含义相同, 优选的例子也相同。

[0123] q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 分别独立表示 1 或 2, 特别优选为 2, 其中最优选 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 。

[0124] a_{31} 、 a_{32} 、 a_{33} 、 a_{34} 分别独立表示 1 或 2 的整数, 特别优选为 1, 其中最优选 $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ 。

[0125] M 与上述通式 (I) 中 M 的含义相同。

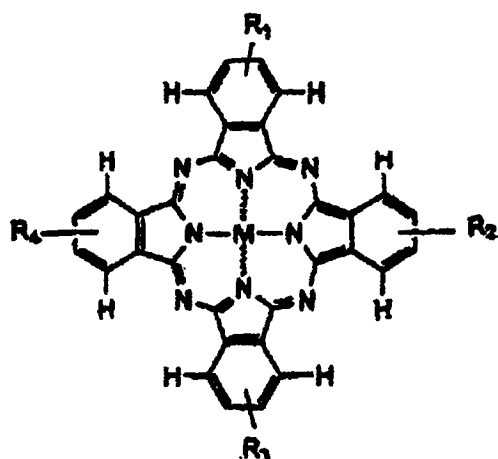
[0126] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 和 Z_4 中的至少一个具有离子性亲水性基团作为取代基。

[0127] 离子性亲水性基团的例子与上述通式 (I) 中的 Z 的例子含义相同, 优选的例子也相同。

[0128] 酞菁化合物的分子量优选 750-2500 的范围, 进一步优选 995-2500 范围的分子量, 其中优选 995-2000 范围的分子量, 特别优选 995-1800 范围的分子量。

[0129] 本发明中使用的通式 (I) 所示的化合物中, 特别优选下述通式 (II) 表示的化合物。

[0130]



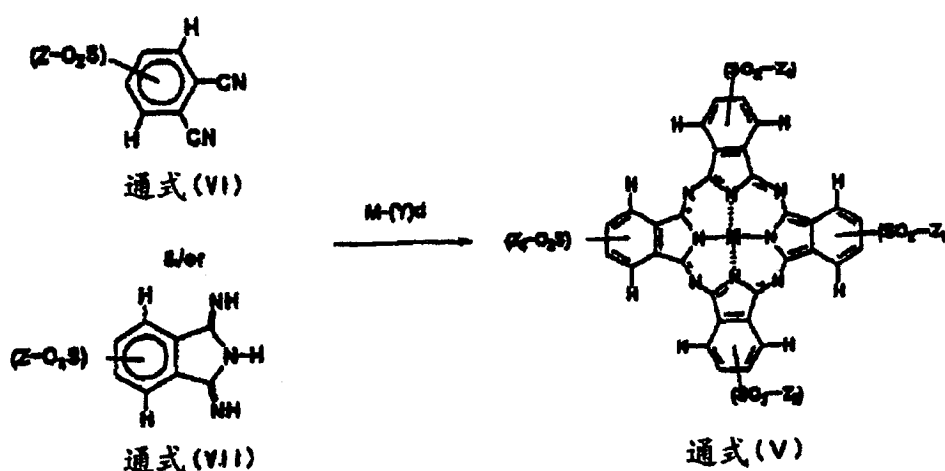
(II)

[0131] 式中, M 与通式 (I) 中含义相同, R_1 - R_4 分别独立表示 $-SO_2-Z$. Z 与通式 (I) 中的 Z 含义相同, 优选的例子也相同。但 4 个 Z 中至少一个具有离子性亲水性基团作为取代基。

[0132] 上述化合物中, 更优选通式 (II) 中的 M 为铜元素、具有离子性亲水性基团作为取代基的 Z 为磺基烷基的化合物; 进一步优选磺基为盐的状态、形成盐的抗衡阳离子为锂阳离子的化合物。

[0133] 可在本发明中使用的下述通式 (V) 所示的酞菁化合物例如可通过使下述通式 (VI) 所示的邻苯二甲腈化合物和 / 或下述通式 (VII) 所示的二亚氨基异吲哚啉衍生物与 $M-(Y)_d$ 所示的金属衍生物反应来合成。式中, Z 和 Z_1 - Z_4 与通式 (I) 中的 Z 含义相同, M 与通式 (I) 中的 M 含义相同, Y 表示卤原子、乙酸阴离子、乙酰丙酮根、氧等的 1 价或 2 价配位体, d 为 1-4 的整数。M-(Y)_d 所示的金属衍生物有: Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb 的卤化物、羧酸衍生物、硫酸盐、硝酸盐、羰基化合物、氧化物、络合物等。具体例子有: 氯化铜、溴化铜、碘化铜、氯化镍、溴化镍、乙酸镍、氯化钴、溴化钴、乙酸钴、氯化铁、氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、氯化钒、三氯氧化钒、氯化钡、乙酸钡、氯化铝、氯化锰、乙酸锰、乙酰丙酮锰、氯化锰、氯化铅、乙酸铅、氯化铟、氯化钛、氯化锡等。

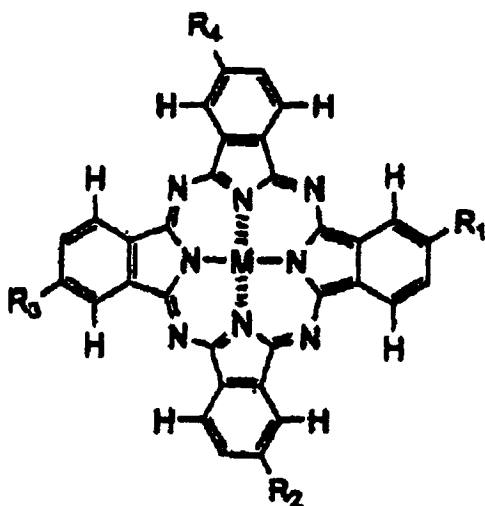
[0134]



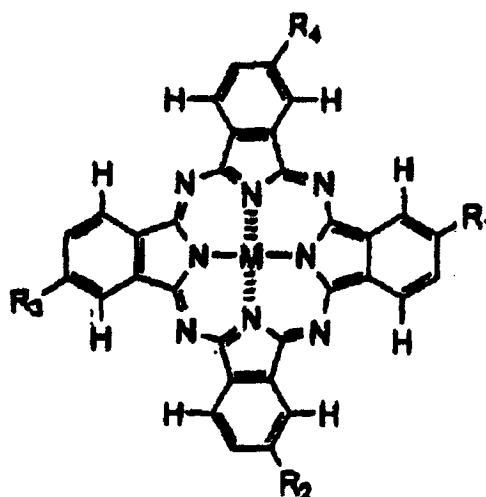
[0135] 这样得到的上述通式 (V) 所示的化合物通常为 $R_1(SO_2-Z_1)$ 、 $R_2(SO_2-Z_2)$ 、 $R_3(SO_2-Z_3)$ 、 $R_4(SO_2-Z_4)$ 各取代位置下的异构体, 即下述通式 (a)-1 至 (a)-4 所示的化合物的混合物。

[0136] 使用取代基不同的 2 种或以上的通式 (VI) 和 / 或通式 (VII) 制备染料时, 通式 (V) 所表示的化合物为取代基种类、位置不同的染料混合物。

[0137]

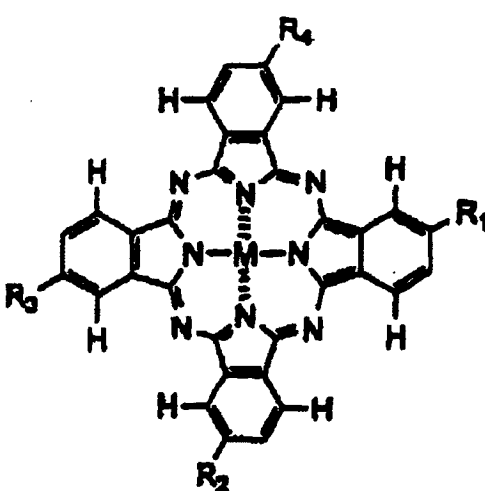


通式(a)-1

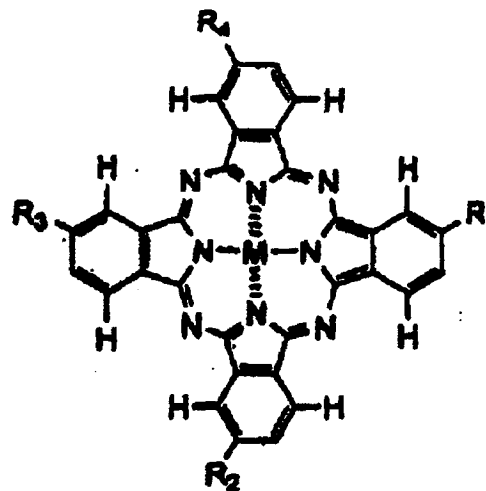


通式(a)-2

[0138]



通式(a)-3



通式(a)-4

[0139] 本发明中使用的青色染料的例子除日本特开 2002-249677 号、日本特开 2003-213167 号、日本特开 2003-213168 号公报之外,还可例举日本特开 2004-2670 号公报中描述的该结构的化合物,特别优选的列于下表中. 表 1、表 2 的化合物可按照上述公报中的方法合成. 当然,起始化合物、染料中间体以及合成方法并不局限于这些.

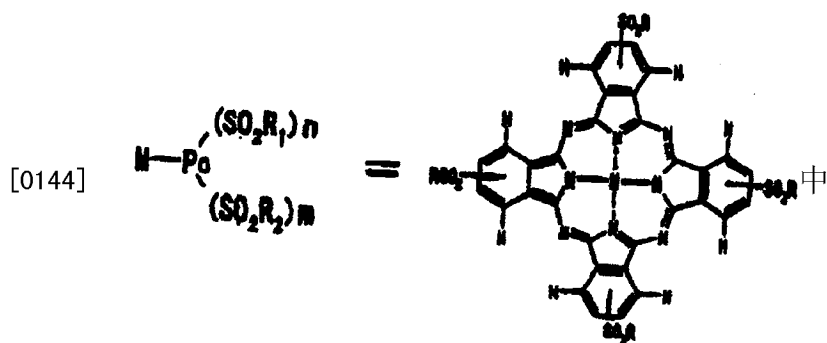
[0140] [表 1]

[0141] 通式(V)中

[0142]

	M	Z1	Z1	Z1	Z1
化合物A	Cu	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Na	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Na	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Na	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Na
化合物B	Cu	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ SO ₃ Li
化合物C	Cu	-(CH ₂) ₈ COOK	-(CH ₂) ₈ COOK	-(CH ₂) ₈ COOK	-(CH ₂) ₈ COOK
化合物D	Cu	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li
化合物E	Cu	-(CH ₂) ₈ CH(OH)SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ CH(OH)SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ CH(OH)SO ₃ Li	-(CH ₂) ₈ CH(OH)SO ₃ Li

[0143] [表 2]



[0145]

	M	R ₁	n	R ₂	m
化合物F	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	3	-(CH ₂) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1
化合物G	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	2	-(CH ₂) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2
化合物H	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	3	-(CH ₂) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1
化合物I	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	2	-(CH ₂) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2
化合物J	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	3	-(CH ₂) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1
化合物K	Cu	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	3	-(CH ₂) ₃ SO ₂ I	1

[0146] 表中, (S0,R₁)、(S0,R₂) 的各取代基的导入位置顺序不同。

[0147] (表示上述 (a)-1 至 (a)-4 所示的异构体)

[0148] m、n 的值为合成酞菁衍生物时所使用的邻苯二甲腈衍生物的引入摩尔比。

[0149] 染料 的含量根据通式 (I) 所示化合物的种类、溶剂成分的种类等而确定, 相对于油墨组合物的总重量, 优选 0.1-10 重量%, 进一步优选 0.5-5 重量% 的范围. 为 0.1 重量% 或以上, 则可确保在记录介质上的显色性或图像浓度; 为 10 重量% 或以下, 则容易调节油墨组合物的粘度, 可容易地确保喷墨可靠性、喷孔堵塞性等特性.

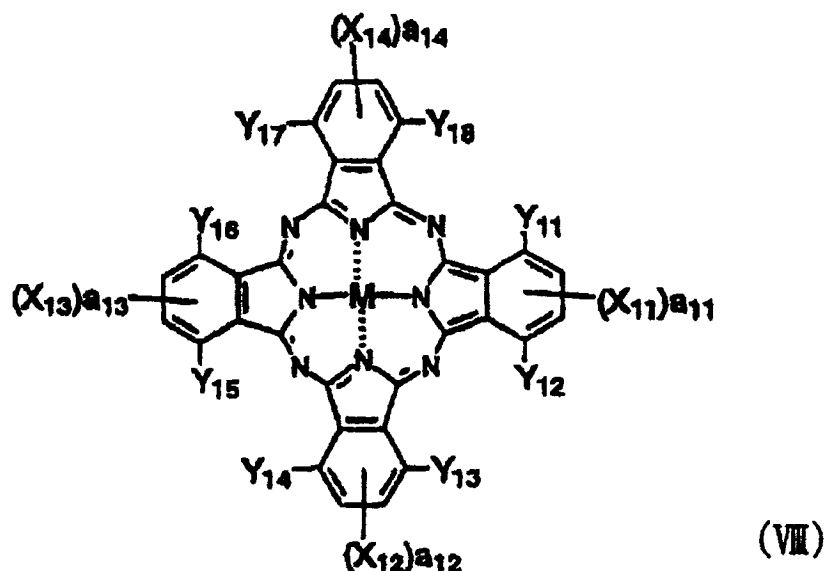
[0150] 为了抑制在使用含有上述酞菁系青色染料的油墨组合物进行全面印刷时可见的褪变色（源于酞菁系青色染料的耐气体性、特别是耐臭氧性差的现象），本发明的油墨组合物中至少含有一种特定的具有磺基的芳族化合物和/或其盐。

[0151] 本发明通过将所述特定的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐与上述通式 (I) 所示的酞菁系青色染料组合使用, 可以抑制因臭氧气体导致的图像的褪变色, 大幅提高图像的耐褪色性。

[0152] 本发明中,只要是含有水、上述酞菁系青色染料和特定的具有磺基的芳族化合物或其盐至少一种的油墨组合物,青色油墨组合物自不用说,例如即使是黑色油墨组合物等与青色不同色彩的油墨组合物,也可有效地防止全面印刷时可见的褪变色。为了制备这些各种的油墨组合物,可以与以往公知的其它染料一起使用。

[0153] 如前所述,本发明的油墨组合物的特征是:至少含有水、上述通式(VIII)所示的酞菁系青色染料、上述通式(a)和/或(b)所示的具有磺基的芳族化合物和/或其盐。

[0154] 以下对本发明的油墨组合物中使用的青色染料,即下述通式(VIII)所示的酞菁系青色染料进行详细说明。



[0156] 上述通式 (VIII) 中, X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 分别独立表示 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 或磺基, 特别优选 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$. 但 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 和 X_{14} 不全部同时为磺基. R_1 和 R_2 可互相结合, 形成 5-6 元含氮杂环.

[0157] R_1 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, 特别优选氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选氢原子、取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 进一步优选氢原子、取代烷基、取代芳基, 最优选氢原子.

[0158] R_2 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, 其中优选取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 进一步优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 特别优选取代烷基、取代芳基, 最优选取代烷基.

[0159] R_1 和 R_2 所表示的取代或未取代的烷基优选碳原子数 1-30 的烷基. 取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的.

[0160] R_1 和 R_2 所表示的取代或未取代的环烷基优选碳原子数 5-30 的环烷基. 取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的.

[0161] R_1 和 R_2 所表示的取代或未取代的链烯基优选碳原子数 2-30 的链烯基. 取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的.

[0162] R_1 和 R_2 所表示的取代或未取代的芳烷基优选碳原子数 7-30 的芳烷基. 取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的.

[0163] R_1 和 R_2 所表示的取代或未取代的芳基优选碳原子数 6-30 的芳基. 取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的.

[0164] R_1 和 R_2 所表示的杂环基优选 5 元或 6 元环的杂环基, 它们还可进一步稠合. 可以是芳族杂环, 也可以是非芳族杂环. 以下, 省略取代位置, 以杂环的形式例举 R_1 和 R_2 所表示的

杂环基,但取代位置并没有特别限定,例如如果是吡啶,则可以在2位、3位、4位取代。其例子有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉、酞嗪、喹喔啉、吡咯、吡啶、呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑、异噻唑、苯并异噻唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑烷、噻唑啉等。其中优选芳族杂环基,将其优选的例子与上述同样地例举出,则有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑。

[0165] 它们可具有取代基,取代基的例子举出与后述的 R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 还可具有取代基时的取代基相同的。

[0166] Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、环烷基、链烯基、芳烷基、芳基、杂环基、氰基、羟基、硝基、氨基、烷基氨基、烷氧基、芳基氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨磺酰氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、杂环氧基、偶氮基、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、芳基氧基羰基、芳基氧基羰基氨基、酰亚胺基、杂环硫基、磷酰基、酰基、羧基或磺基,各基团还可具有取代基。

[0167] 其中,优选氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基,特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基,最优选氢原子。

[0168] R_1 、 R_2 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 为还可具有取代基的基团时,还可以具有以下举出的取代基。

[0169] 卤原子(例如氯原子、溴原子);碳原子数1-12的直链或支链烷基、碳原子数7-18的芳烷基、碳原子数2-12的链烯基、碳原子数2-12的直链或支链炔基、可具有侧链的碳原子数3-12的环烷基、可具有侧链的碳原子数3-12的环烯基(上述基团的具体例子例如有甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、2-甲基磺酰基乙基、3-苯氧基丙基、三氟甲基、环戊基);芳基(例如苯基、4-叔丁基苯基、2,4-二叔戊基苯基);杂环基(例如咪唑基、吡唑基、三唑基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基);烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲基磺酰基乙氧基);芳基氧基(例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、3-叔丁氧基羰基苯氧基、3-甲氧基羰基苯氧基);酰氨基(例如乙酰氨基、苯甲酰氨基、4-(3-叔丁基-4-羟基苯氧基)丁酰氨基);烷基氨基(例如甲基氨基、丁基氨基、二乙基氨基、甲基丁基氨基);苯胺基(例如苯基氨基、2-氯苯胺基);脲基(例如苯基脲基、甲基脲基、N,N-二丁基脲基);氨磺酰氨基(例如N,N-二丙基氨磺酰氨基);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-叔辛基苯硫基、2-羧基苯硫基);烷氧基羰基氨基(例如甲氧基羰基氨基);磺酰胺基(例如甲磺酰胺基、苯磺酰胺基、对甲苯磺酰胺基);氨基甲酰基(例如N-乙基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基);氨磺酰基(例如N-乙基氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基、N,N-二乙基氨磺酰基);磺酰基(例如甲基磺酰基、辛基磺酰基、苯基磺酰基、4-甲基苯基磺酰基);烷氧基羰基(例如甲氧基羰基、丁氧基羰基);杂环氧基(例如1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢吡喃基氧基);偶氮基(例如苯基偶氮基、4-甲氧基苯基偶氮基、4-新戊酰基氨基苯基偶氮基、2-羟基-4-丙酰基苯基偶氮基);酰氧基(例如乙酰氧基);氨基甲酰氧基(例如N-甲基氨基甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基);甲硅烷氧基(例如三甲基甲硅烷氧基、二丁基甲基甲硅烷氧基);芳基氧基羰基氨基(例如苯氧基羰基氨基);酰亚胺基(例如N-琥珀酰

亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基)；杂环硫基(例如 2-苯并噻唑基硫基、2,4-二苯氧基-1,3,5-三唑-6-硫基、2-吡啶基硫基)；亚磺酰基(例如 3-苯氧基丙基亚磺酰基)；膦酰基(例如苯氧基膦酰基、辛氧基膦酰基、苯基膦酰基)；芳基氧基羰基(例如苯氧基羰基)；酰基(例如乙酰基、3-苯基丙酰基、苯甲酰基)；离子性亲水性基团(例如羧基、磺基、季铵基、磺酰基氨基磺酰基和酰基氨基磺酰基)；其它有氰基；羟基；硝基；氨基等。这些取代基中，优选羟基、烷氧基、氨基磺酰基、磺酰胺基、酰基氨基、氨基甲酰基、氰基和离子性亲水性基团，其中特别优选羟基、氨基磺酰基、离子性亲水性基团。

[0170] 通式(VIII)中， a_{11} - a_{14} 分别表示 X_{11} - X_{14} 的取代基数，分别独立表示0-2的整数。但 a_{11} - a_{14} 不全部同时为0。特别优选 a_{11} - a_{14} 分别为1。

[0171] M表示氢原子、金属元素、金属氧化物、金属氢氧化物或金属卤化物。

[0172] 优选的M除氢原子之外，作为金属元素可举出

[0173] 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。氧化物优选VO、GeO等。氢氧化物优选 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等。卤化物有 AlCl_3 、 SiCl_4 、 VCl_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 FeCl_3 、 GaCl_3 、 ZrCl_4 等。其中优选Cu、Ni、Zn、Al等，最优选Cu。

[0174] 通式(VIII)所示的酞菁化合物可以经由L(2价的连接基团)，使Pc(酞菁环)形成二聚体(例如 Pc-M-L-M-Pc)或三聚体，此时多个存在的M可以分别相同或不同。

[0175] 以L表示的2价连接基团优选氧基-O-、硫基-S-、羰基-CO-、磺酰基-SO₂-、亚氨基-NH-、亚甲基-CH₂-、以及它们组合而形成的基团。

[0176] 上述通式(VIII)中，酞菁化合物的分子量优选750-3000的范围，进一步优选995-2500范围的分子量，其中优选995-2000的分子量，特别优选995-1800范围的分子量。

[0177] 上述通式(VIII)所示的酞菁化合物经由L(2价的连接基团)，使Pc(酞菁环)形成二聚体(例如 Pc-M-L-M-Pc)或三聚体时，优选的分子量、例如特别优选的分子量为上述说明中特别优选的分子量(995-1800的范围)的2倍(为二聚体的情况)或3倍(为三聚体的情况)。这里，上述二或三聚体的优选的分子量为包括连接基团L的值。

[0178] 通式(VIII)所示的酞菁化合物中的 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 的至少一个是离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

[0179] 作为取代基的离子性亲水性基团包括磺基(-SO₃X⁺)、羧基(-CO₂X⁺)和季铵基(-N⁺RR'R''X⁻)、酰基氨基磺酰基(-SO₂N⁺X⁻COR)、磺酰基氨基甲酰基(-CON⁺X⁻SO₂R)、磺酰基氨基磺酰基(-SO₂N⁺X⁻SO₂R)等。优选磺基、羧基和季铵基，特别优选磺基。磺基、羧基、酰基氨基磺酰基、磺酰基氨基甲酰基和磺酰基氨基磺酰基可以是盐的状态，其中形成盐的抗衡离子的例子包括：碱金属离子(例如钠离子、钾离子、锂离子)、铵离子、有机阳离子(例如四甲基胍鎓离子)、有机和/或无机阴离子(例如卤离子、甲磺酸离子、苯磺酸离子)。上述括号内的X表示氢原子或抗衡离子，R、R'、R''表示取代基。

[0180] 通式(VIII)所表示的酞菁化合物，一个分子中存在至少一个离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团，因此在水性介质中的溶解性或分散性良好。从这样的观点考虑，通式(VIII)所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少2个离子性亲水性基团，更优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基，其中最优选一个分子中具有至少2个磺基。

[0181] 作为上述通式 (VIII) 所表示的酞菁化合物所特别优选的化合物,是具有下述 (1)-(7) 组合的化合物。

[0182] (1) 关于 $X_{11}-X_{14}$, 优选它们分别独立表示 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 。

[0183] (2) R_1 优选氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选氢原子、取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选氢原子。

[0184] (3) R_2 优选取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选取代烷基。进一步地, 更优选 R_1 和 R_2 中的至少一方所具有的取代基是离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

[0185] (4) 关于 $Y_{11}-Y_{18}$, 优选它们分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、氨磺酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基, 特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基, 最优选氢原子。

[0186] (5) 优选 $a_{11}-a_{14}$ 分别为 1。

[0187] (6) M 优选为 Cu、Ni、Zn 或 Al, 其中最优选为 Cu。

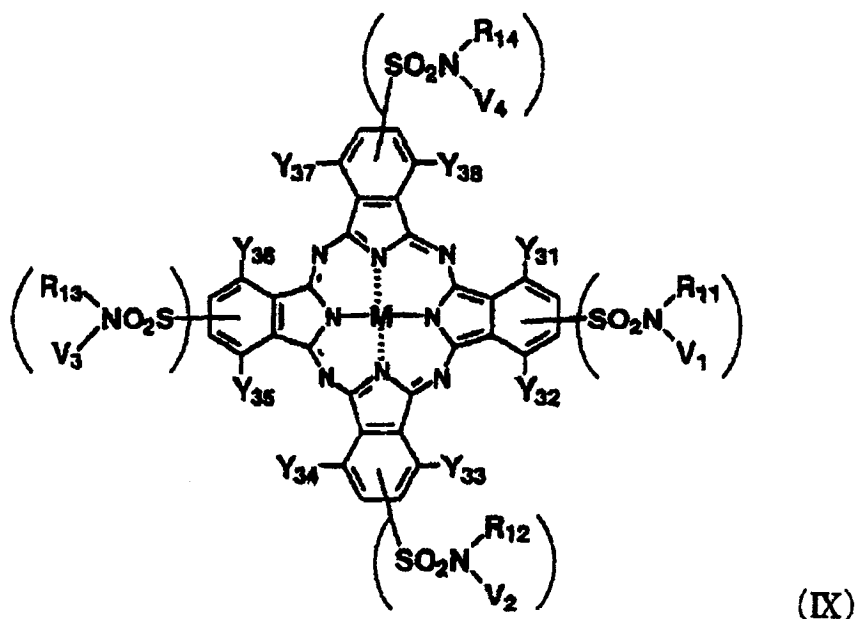
[0188] (7) 酞菁化合物的分子量优选 750-3000 的范围, 进一步优选 995-2500 范围的分子量, 其中优选 995-2000 范围的分子量, 特别优选 995-1800 范围的分子量。

[0189] 关于上述通式 (VIII) 所表示的化合物所优选的取代基组合, 优选各种取代基的至少一个是上述优选基团的化合物, 更优选各种取代基的更多个是上述优选基团的, 最优选全部取代基是上述优选基团的。

[0190] 上述通式 (VIII) 所表示的酞菁化合物中, 进一步优选下述通式 (IX) 所表示的结构的酞菁化合物。以下, 对本发明中所使用的通式 (IX) 所表示的酞菁化合物进行详细说明。

[0191] 通式 (IX)

[0192]



[0193] 上述通式 (IX) 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的

芳基、或取代或未取代的杂环基。

[0194] 关于 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 的优选的例子与通式 (VIII) 中的 R_1 含义相同。

[0195] V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基。

[0196] V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 的优选的例子与通式 (VIII) 中的 R_2 含义相同。

[0197] Y_{31} – Y_{38} 分别独立地与通式 (VIII) 中的 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} 和 Y_{18} 各自含义相同, 优选的例子也相同。

[0198] M 与通式 (VIII) 中 M 的含义相同, 优选的例子也相同。

[0199] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 Y_{31} 、 Y_{32} 、 Y_{33} 、 Y_{34} 、 Y_{35} 、 Y_{36} 、 Y_{37} 和 Y_{38} 中的至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

[0200] 离子性亲水性基团的例子与通式 (VIII) 中的 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 的例子含义相同, 优选的例子也相同。

[0201] 通式 (IX) 所表示的酞菁化合物, 一个分子中存在至少一个离子性亲水性基团或具有离子性亲水性基团作为取代基的基团, 因此在水性介质中的溶解性或分散性良好。从这样的观点考虑, 通式 (IX) 所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少 2 个离子性亲水性基团, 更优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基, 其中最优选一个分子中具有至少 2 个磺基。

[0202] 上述通式 (IX) 中, 酞菁化合物的分子量优选 750–3000 的范围, 进一步优选 995–2500 范围的分子量, 其中优选 995–2000 范围的分子量, 特别优选 995–1800 范围的分子量。

[0203] 本发明中的通式 (IX) 所示的酞菁化合物经由 L (2 价的连接基团), 使 Pc (酞菁环) 形成二聚体 (例如 $Pc-M-L-M-Pc$) 或三聚体时, 优选的分子量、例如特别优选的分子量为上述说明中特别优选的分子量 (995–1800 的范围) 的 2 倍 (为二聚体的情况) 或 3 倍 (为三聚体的情况)。这里, 上述二或三聚体的优选的分子量为包括连接基团 L 的值。

[0204] 作为上述通式 (IX) 所表示的酞菁化合物所特别优选的化合物, 是具有下述 (1)–(5) 组合的化合物。

[0205] (1) 优选 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选氢原子、取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选氢原子。

[0206] (2) 优选 V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基, 其中优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基, 最优选取代烷基。进一步更优选 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 中的至少一个是离子性亲水性基团或是具有离子性亲水性基团作为取代基的基团。

[0207] (3) 关于 Y_{31} – Y_{38} , 优选它们分别独立表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰胺基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、烷氧基羰基、羧基和磺基, 特别优选氢原子、卤原子、氰基、羧基和磺基, 最优选氢原子。

[0208] (4) M 优选为 Cu、Ni、Zn 或 Al, 其中最优选 Cu。

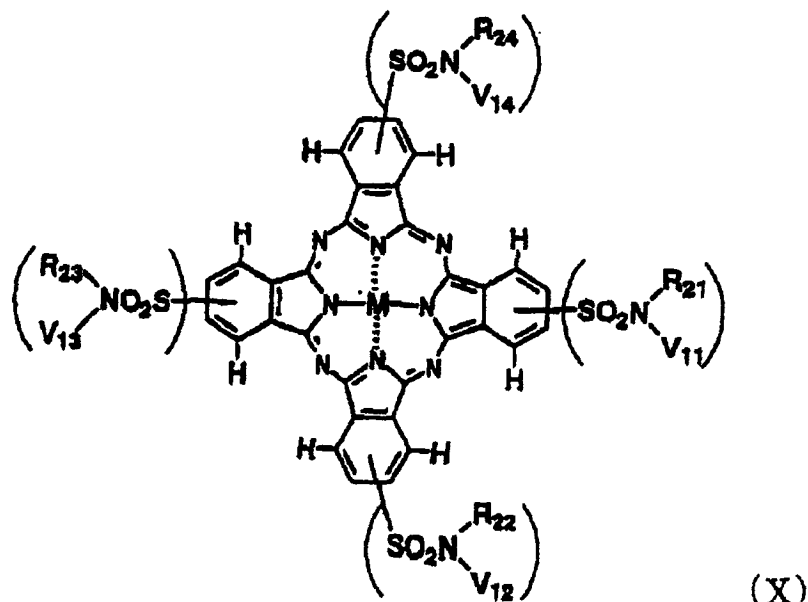
[0209] (5) 酞菁化合物的分子量优选 750–2500 的范围, 进一步优选 995–2500 范围的分子

量,其中优选 995-2000 范围的分子量,特别优选 995-1800 范围的分子量。

[0210] 关于上述通式 (IX) 所表示的化合物所优选的取代基组合,优选各种取代基的至少一个是上述优选基团的化合物,更优选各种取代基的更多个是上述优选基团的,最优选全部取代基是上述优选基团的。

[0211] 上述通式 (IX) 所表示的酞菁化合物中,进一步优选下述通式 (X) 所表示的结构的酞菁化合物。以下,对本发明中优选使用的通式 (X) 所表示的酞菁化合物进行详细说明。

[0212]



[0213] 上述通式 (X) 中, R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基,特别优选氢原子、取代烷基、取代芳基、取代杂环基,其中优选氢原子、取代烷基,最优选氢原子。

[0214] V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基,或取代或未取代的杂环基,特别优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基,其中最优选取代烷基。

[0215] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的烷基包括具有取代基的烷基和未取代的烷基。作为烷基,优选除取代基时的碳原子数为 1-12 的烷基。取代基的例子包括羟基、烷氧基、氰基以及卤原子和离子性亲水性基团。烷基的例子包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、羟基乙基、甲氧基乙基、氰基乙基、三氟乙基、3-磺基丙基和 4-磺基丁基。

[0216] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的环烷基包括具有取代基的环烷基和未取代的环烷基。环烷基优选除取代基之外的碳原子数为 5-12 的环烷基。取代基的例子包括离子性亲水性基团。环烷基的例子包括环己基。

[0217] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的链烯基包括具有取代基的链烯基和未取代的链烯基。链烯基优选除取代基之外的碳原子数为 2-12 的链烯基。取代基的例子包括离子性亲水性基团,链烯基的例子包括乙烯基、烯丙基等。

[0218] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的芳烷基包括具有取代基的芳烷基和未取代的芳烷基。芳烷基优选除取代基之外的碳原子数为 7-12 的芳烷基。取代基的例子包括

离子性亲水性基团,芳烷基的例子包括苄基和 2- 苯乙基。

[0219] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的芳基包括具有取代基的芳基和未取代的芳基。芳基优选除取代基之外的碳原子数为 6-12 的芳基。取代基的例子包括烷基、烷氧基、卤原子、烷基氨基和离子性亲水性基团,芳基的例子包括苯基、对甲苯基、对甲氧基苯基、邻氯苯基和间 (3- 磺基丙基氨基) 苯基。

[0220] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基包括具有取代基的杂环基和未取代的杂环基。

[0221] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基可以分别独立为饱和杂环,也可以是不饱和杂环。

[0222] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基还可以分别独立与其他环形成稠环。

[0223] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基优选 5 元或 6 元环的杂环基。

[0224] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基及其稠合环优选 5-6 元含氮杂环 (还可以与其它环形成稠合环)。

[0225] 将 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基,省略取代位置以杂环的形式例示,不过取代位置并不受限定,例如如果是吡啶,别可以在 2 位、3 位、4 位取代。

[0226] 即,可例举有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉、酞嗪、喹喔啉、吡咯、苯并吡咯、吡咯、呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡唑、苯并吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑、异噁唑、苯并异噁唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑烷、噻唑啉等。其中优选芳族杂环基,将其优选的例子与上述同样地例举出,则有:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑。

[0227] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 所表示的杂环基进一步具有取代基时的取代基的例子包括烷基 (R-)、烷氧基 (RO-)、烷基氨基 (RNH-、RR' N-)、氨基甲酰基 (-CONHR)、氨磺酰基 (-SO₂NHR)、磺酰氨基 (-NHSO₂R)、卤原子、离子性亲水性基团 (上述 R、R' 表示烷基、苯基,它们还可以具有离子性亲水性基团)。

[0228] M 与上述通式 (VIII) 中 M 的含义相同,优选的例子也相同。

[0229] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 和 V_{14} 的至少一个具有离子性亲水性基团作为取代基。

[0230] 离子性亲水性基团的例子与上述通式 (VIII) 中的 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 例子含义相同,优选的例子也相同。

[0231] 酞菁化合物的分子量优选 750-2500 范围,进一步优选 995-2500 范围的分子量,其中优选 995-2000 范围的分子量,最优选 995-1800 范围的分子量。

[0232] 通式 (X) 所表示的酞菁化合物,一个分子中具有至少一个离子性亲水性基团或具有离子性亲水基团作为取代基的基团,因此在水性介质中的溶解性或分散性良好。从这样的角度考虑,上述通式 (X) 所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少两个离子性亲水性基团的,优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基,其中最优选酞菁化合物一个分子中具有至少 2 个磺基。

[0233] 上述通式 (X) 所表示的酞菁化合物所特别优选的化合物是具有下述 (1)-(5) 组合的化合物。

[0234] (1) 关于 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} ，它们分别独立表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基，特别优选氢原子、取代烷基、取代芳基、取代杂环基，其中最优选氢原子。

[0235] (2) 关于 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 、 V_{14} ，它们分别独立表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基，特别优选取代烷基、取代芳基、取代杂环基，其中最优选具有离子性亲水性基团作为取代基的烷基。

[0236] (3) M 优选为 Cu、Ni、Zn 或 Al，其中最优选为 Cu。

[0237] (4) 酞菁化合物的分子量优选 750-2500 的范围，进一步优选 995-2500 范围的分子量，其中优选 995-2000 范围的分子量，特别优选 995-1800 范围的分子量。

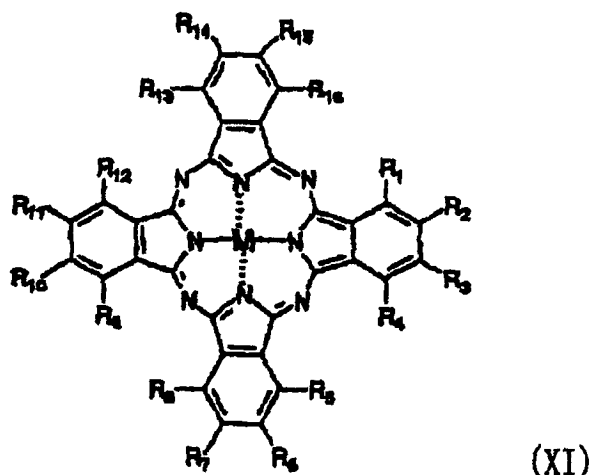
[0238] (5) 通式 (X) 所表示的酞菁化合物的分子中具有至少一个离子性亲水性基团，因此在水性介质中的溶解性或分散性良好。从这样的角度考虑，上述通式 (X) 所表示的酞菁化合物优选一个分子中具有至少两个离子性亲水性基团的，优选多个离子性亲水性基团的至少一个为磺基，其中最优选一个分子中具有至少 2 个磺基。

[0239] 关于上述通式 (X) 所表示的化合物所优选的取代基组合，优选各种取代基的至少一个是上述优选基团的化合物，更优选各种取代基的更多个是上述优选基团的，最优选全部取代基是上述优选基团的。

[0240] 已知通常喷墨记录用油墨组合物中使用各种酞菁衍生物。下述通式 (XI) 所表示的酞菁衍生物在其合成时，不可避免地会包括取代基 R_n ($n = 1-16$) 的取代位置（这里如下定义： R_1 : 1 位 - R_{16} : 16 位）异构体的情况，大多将这些取代位置异构体不进行互相区别，视为相同的衍生物。R 取代基中包括异构体时，也大多不进行互相区别，视为相同的酞菁衍生物。

[0241] 通式 (XI)

[0242]



[0243] 用通式 (XI) 进行说明时，本说明书中定义的酞菁系染料中结构不同是指取代基 (R_n ($n = 1-16$)) 的构成原子种类不同、取代基 R_n 的数量不同或取代基 R_n 的位置不同的任何一种情况。

[0244] 本发明中，将上述通式 (XI) 所表示的酞菁系染料结构（特别是取代位置）不同的

衍生物分类定义为以下三种。

[0245] β -位取代型：(在 2 和 / 或 3 位、6 和 / 或 7 位、10 和 / 或 11 位、14 和 / 或 15 位具有特定取代基的酞菁化合物)。

[0246] α -位取代型：(在 1 和 / 或 4 位、5 和 / 或 8 位、9 和 / 或 12 位、13 和 / 或 16 位具有特定取代基的酞菁化合物)。

[0247] α 、 β -位混合取代型：(在 1-16 位上无规地具有特定取代基的酞菁化合物)。

[0248] 本说明书中，对结构（特别是取代位置）不同的酞菁系染料衍生物进行说明时，使用上述 β -位取代型、 α -位取代型、 α 、 β -位混合取代型。

[0249] 本发明中使用的酞菁衍生物例如可将白井-小林合著、(株)アイピーシー发行的《酞菁-化学和机能》(1-62 页)；C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 合著、VCH 发行的“酞菁-性质和应用”(1-54 页)等中记载、引用或与它们类似的方法组合进行合成。

[0250] 本发明中使用的通式 (VIII) 所表示的酞菁化合物如 W000/17275、W000/08103、W000/08101、W098/41853、日本特开平 10-36471 号等中记载，例如可经由未取代的酞菁化合物的磺化、磺酰氯化、酰胺化反应合成。

[0251] 这种情况下，磺化可在酞菁核的任意位置发生，且被磺化的个数也难以控制。

[0252] 因此，在这样的反应条件下导入磺基时，产物中导入的磺基的位置和个数不能确定，所获得的一定是取代基的个数或取代位置不同的混合物。

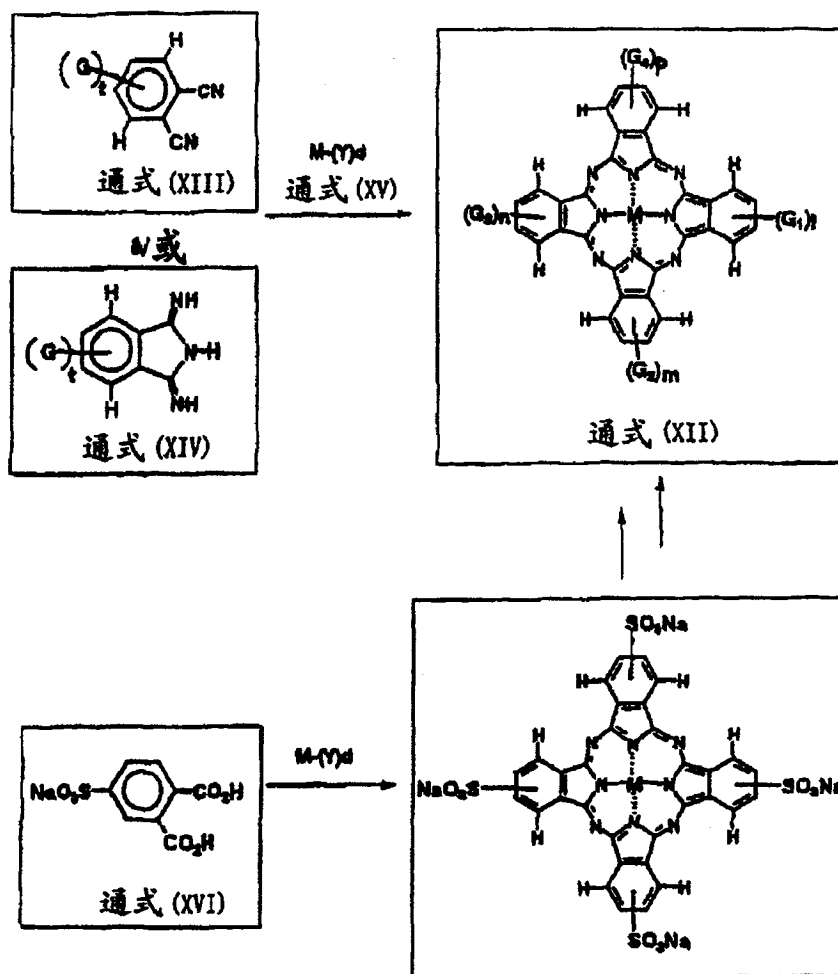
[0253] 因此，以其作为原料合成本发明的化合物时，杂环取代氨磺酰基的个数或取代位置不是特定的，因此作为化合物，得到的是包括取代基的个数或取代位置不同的几种化合物的混合物。

[0254] 上述通式 (VIII)-(X) 所表示的酞菁化合物中，例如下述通式 (XII) 所表示的酞菁化合物是例如使下述通式 (XIII) 所表示的邻苯二甲腈衍生物和 / 或下述通式 (XIV) 所表示二亚氨基异吲啉衍生物与通式 (XV) 所表示的金属衍生物反应来合成。

[0255] 而通式 (XII) 所表示的酞菁化合物可以如下合成：通式 (XVI) 所表示 4-磺基邻苯二甲酸钠盐与通式 (XV) 所表示的金属衍生物反应，合成酞菁铜 (II) 四磺酸四钠，然后形成相应的磺酰氯，通过与目标胺和 / 或苯胺衍生物反应而合成（例如 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 为 G_1 ： $\{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$ 、 G_2 ： $\{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$ 、 G_3 ： $\{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ 、 G_4 ： $\{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$ 的情况）。

[0256] 通式 (XII) 中的 l 、 m 、 n 、 p 与通式 (XIII) 和 / 或通式 (XIV) 中的 t 含义相同， t 为 1-2 的整数。另外，通式 (XII) 中的 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 分别独立表示通式 (X) 中的 G_1 ： $\{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$ 、 G_2 ： $\{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$ 、 G_3 ： $\{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ 、 G_4 ： $\{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$ 。

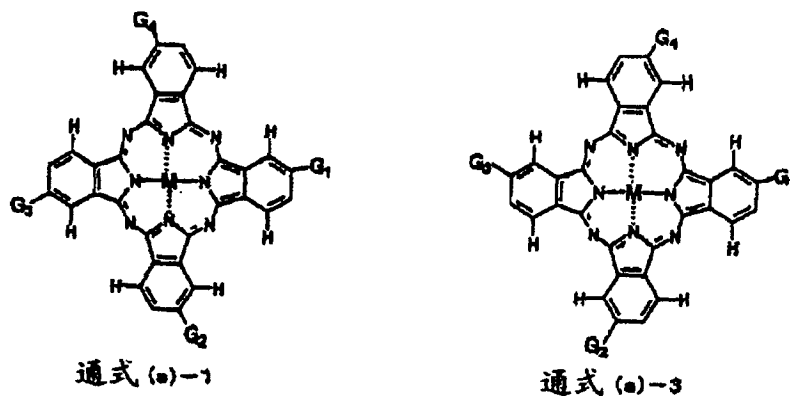
[0257]



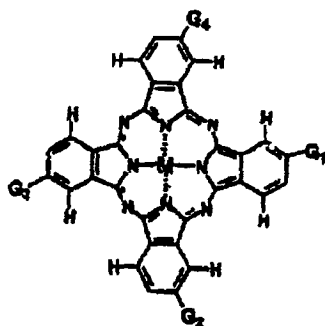
[0258] 这样得到的上述通式 (XII) 所表示的化合物通常是 $R_1(SO_2-Z_1)$ 、 $R_2(SO_2-Z_2)$ 、 $R_3(SO_2-Z_3)$ 、 $R_4(SO_2-Z_4)$ 各取代位置的异构体 (即下述通式 (a)-1 至 (a)-4 所表示的化合物) 的混合物。

[0259] 使用取代基不同的 2 种或以上的通式 (XIII) 和 / 或通式 (XIV) 制备染料时, 通式 (XII) 所表示的化合物为取代基的种类、位置不同的染料混合物。

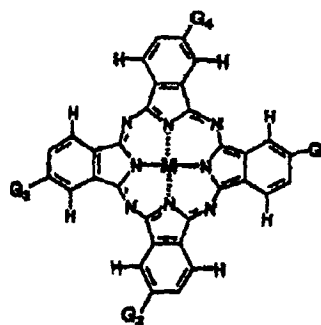
[0260]



[0261]



通式 (a)-2

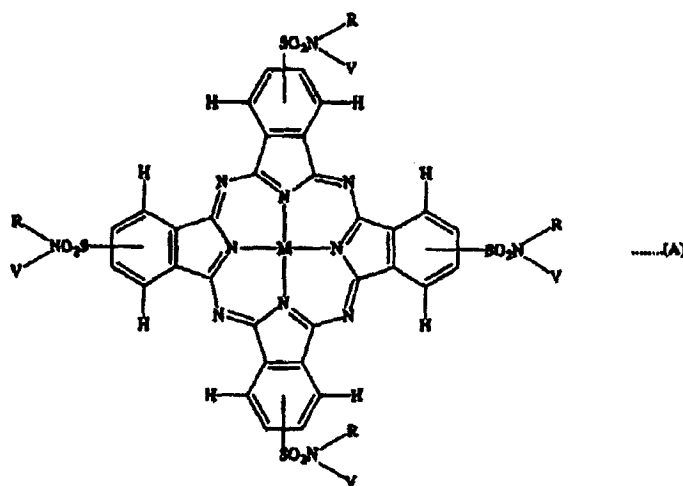


通式 (a)-4

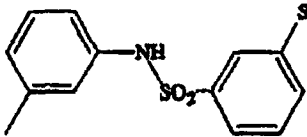
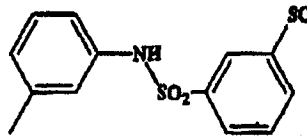
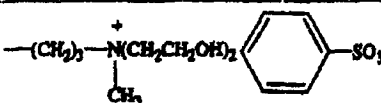
[0262] 本发明中使用的青色染料的例子可举出：日本特开 2002-256167 号、日本特开 2002-275386 号、日本特开 2002-285050 号、日本特开 2002-294097 号、日本特开 2002-302623 号、日本特开 2002-309118 号、日本特开 2003-213167 号、日本特开 2003-213168 号公报中描述的该结构的化合物，特别优选的有下表所列举的化合物。表 3 的化合物可用上述公报中的方法合成。当然，起始化合物、染料中间体和合成方法并不受此限定。

[0263] [表 3]

[0264]



[0265]

	M	R	V
化合物A	Cu	H	$\left[\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{OCO—C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \right]_2$
化合物B	Cu	H	$\left[\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{OCO—C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K} \right]_2$
化合物C	Cu	H	
化合物D	Cu	H	
化合物E	Cu	H	$\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2\text{·HCl}$
化合物F	Cu	H	

[0266] 染料的含量根据通式 (VIII) 所表示的化合物的种类、溶剂成分的种类等确定, 相对于油墨组合物的总重量优选 0.1-10 重量%, 进一步优选 0.5-5 重量%的范围. 为 0.1 重量%或以上, 则可确保在记录介质上的显色性或图像浓度; 为 10 重量%或以下, 则容易调节油墨组合物的粘度, 可容易地确保喷墨可靠性、堵塞性等特性.

[0267] 为了抑制在使用含有上述酞菁系青色染料的油墨组合物进行全面印刷时可见的褪变色 (源于酞菁系青色染料的耐气性、特别是耐臭氧性差的现象), 本发明的油墨组合物中含有至少一种特定的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐.

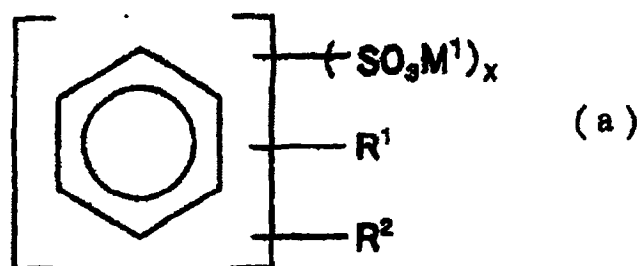
[0268] 本发明通过将所述特定的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐与上述通式 (VIII) 所示的酞菁系青色染料组合使用, 可以抑制因臭氧气体导致的图像褪变色, 大幅提高图像的耐褪色性.

[0269] 本发明中, 只要是含有水、上述酞菁系青色染料和特定的具有磺基的芳族化合物或其盐至少一种的油墨组合物, 青色油墨组合物自不用说, 例如即使是黑色油墨组合物等与青色不同色彩的油墨组合物, 也可有效地防止全面印刷 (べた印刷) 时可见的褪变色. 为了制备这些各种的油墨组合物, 可以与以往公知的其它染料一起使用.

[0270] 本发明的油墨组合物中使用的具有磺基的芳族化合物或其盐是下述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐. 通过含有该具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐, 可不发生源于 NO_x 气体的绿变、黑变现象, 抑制臭氧气体引起的图像褪变色, 提高

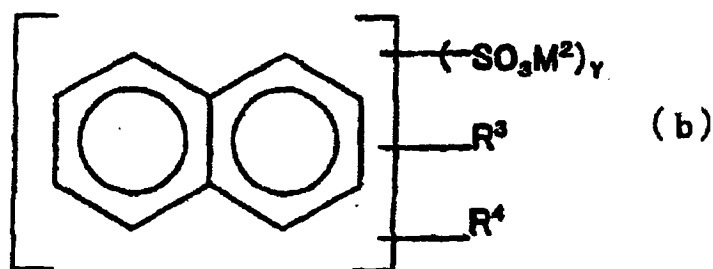
图像的耐褪色性。

[0271]



[0272] (式中, M^1 表示构成盐的抗衡离子, x 表示 1-3 的整数, R^1 和 R^2 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^1 和 R^2 可以相同, 也可以不同)。

[0273]



[0274] (式中, M^2 表示构成盐的抗衡离子, y 表示 1-4 的整数, R^3 和 R^4 分别表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基或碳原子数 1-6 的烷氧基, R^3 和 R^4 可以相同, 也可以不同)。

[0275] 上述通式 (a) 和 / 或 (b) 所示的具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐只要是在分子结构中具有至少一个磺基的芳族化合物或其盐即可, 可以是任何化合物, 从改善所得图像的耐臭氧性角度考虑, 优选具有 2 个或以上磺基的化合物, 特别优选选自 1,3- 苯二磺酸、萘-1,5- 二磺酸、萘-1,6- 二磺酸、萘-2,6- 二磺酸、萘-2,7- 二磺酸、萘-1,3,6- 三磺酸以及它们的盐的至少一种。

[0276] 具有磺基的芳族化合物的盐可以以盐的形式添加而包含在油墨组合物中; 还可以分别添加该具有磺基的芳族化合物和碱而包含在油墨组合物中。对于这样的盐, 对构成其的抗衡离子没有特别限定, 例如有金属盐、铵盐等, 特别优选碱金属盐, 具体有钠盐、锂盐、钾盐等。

[0277] 具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐的含量根据该具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐的种类、染料种类、溶剂成分的种类等适当确定, 相对于油墨组合物的总重量, 优选 0.1-10 重量%, 进一步优选 0.5-10 重量%的范围。

[0278] 本发明的油墨组合物中, 从有效提高耐气体性且确保油墨的可靠性的角度考虑, 上述酞菁系青色染料和上述具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐的含有比率优选为 1 : 0.1-1 : 10, 特别优选在 1 : 0.2-1 : 5 范围内。

[0279] 为了使所规定的染料和具有磺基的芳族化合物和 / 或其盐的量稳定地溶解, 优选油墨组合物的 pH(20℃) 为 8.0 或以上。考虑到油墨组合物与所接触的各种部件的材料抵抗性, 优选油墨组合物的 pH 为 10.5 或以下。为使两者更好地两立, 优选将油墨组合物的 pH 调节为 8.0-10.5, 特别优选调节至 8.5-10.0。

[0280] 本发明的油墨组合物还可以含有选自蒸汽压比纯水小的水溶性有机溶剂和 / 或糖类的保湿剂。

[0281] 通过含有保湿剂,在喷墨记录方式中可以抑制水分的蒸发,使油墨保湿。另外,如果是水溶性有机溶剂,则可以提高喷墨稳定性,或者无需使油墨特性改变而容易地改变粘度。

[0282] 水溶性有机溶剂是指具有溶解溶质能力的介质,选自有机性且蒸汽压比水小的水溶性溶剂。具体优选乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、甘油、1,2,6-己三醇、二甘醇、三甘醇、双丙甘醇等多元醇类,丙酮基丙酮等酮类,Y-丁内酯、磷酸三乙酯等酯类,糠醇、四氢糠醇、硫二甘醇等。

[0283] 糖类优选マルチトール、山梨糖醇、葡萄糖内酯、麦芽糖等。

[0284] 保湿剂相对于油墨组合物总量,优选在5-50重量%,更优选5-30重量%,进一步优选5-20重量%的范围添加。5重量%或以上可获得保湿性,另外,50重量%或以下,则容易调节到喷墨记录用的粘度。

[0285] 本发明的油墨组合物中优选含有含氮系有机溶剂作为溶剂。含氮系有机溶剂举出:1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、ε-己内酰胺等,其中可优选使用2-吡咯烷酮。它们可以单独或者将2种或以上结合使用。

[0286] 其含量优选0.5-10重量%,进一步优选1-5重量%。通过使其含量为0.5重量%或以上而添加,可实现本发明的着色剂溶解性的提高;其含量为10重量%或以下,不会使油墨组合物与所接触的各种部件的材料抵抗性变差。

[0287] 本发明的油墨组合物还优选含有非离子系表面活性剂,作为使油墨迅速固定(渗透性)的同时,对保持每个点的圆度有效的添加剂。

[0288] 本发明中可使用的非离子系表面活性剂例如有炔属二醇系表面活性剂。炔属二醇系表面活性剂的具体例子有:サーフィノール 465、サーフィノール 104(以上为Air Products and Chemicals Inc. 制造)、オルフィン E1010、オルフィン PD001、オルフィン STG(以上为日信化学工业(株)制造、商品名)等。其添加量优选0.1-5重量%,进一步优选0.5-2重量%。使添加量为0.1重量%或以上,可获得充分的渗透性;使添加量为5重量%或以下,容易防止画像的洇色现象。

[0289] 从可提高渗透性的角度考虑,进一步优选本发明的油墨组合物含有渗透促进剂。通过添加二醇醚类作为该渗透促进剂,使渗透性更增加,同时进行彩色印刷时可以减少与相邻彩色油墨边缘的洇渗,可得到非常鲜明的图像。

[0290] 二醇醚类有:乙二醇一丁醚、二甘醇一丁醚、三甘醇一乙醚、丙二醇一甲醚、双丙甘醇一乙醚、丙二醇一丁醚、双丙甘醇一丁醚、三甘醇一丁醚等。其添加量为3-30重量%,优选5-15重量%。添加量小于3重量%,则可能无法获得防止洇渗的效果。超过30重量%,则不但图像发生洇色,而且发生油状分离,从而需要添加这些二醇醚类的溶解助剂,与此相伴,油墨的粘度上升,喷墨头难以喷出墨。

[0291] 还可根据需要,在本发明的油墨组合物中添加三乙醇胺、碱金属的氢氧化物等pH调节剂,尿素及其衍生物等水溶助长剂,海藻酸钠等水溶性聚合物、水溶性树脂,氟系表面活性剂,防霉剂,防锈剂,防腐剂等。

[0292] 本发明的油墨组合物的制备方法例如有:将各成分充分混合溶解,用孔径0.8 μm的膜滤器加压过滤,然后用真空泵进行脱气处理来制备的方法等。

[0293] 本发明还可提供至少具备上述油墨组合物的墨盒。本发明的墨盒可以使可提高

形成图像的室内保存性（耐气体性）、可有效地防止图像的早期褪变色的油墨的运输等操作变得简单。

[0294] 下面,对使用上述油墨组合物的本发明的记录方法进行说明。本发明的记录方法可特别优选采用喷墨记录方式:由微孔喷出油墨组合物成为液滴,使该液滴附着于记录介质而进行记录;无庸多言,自然也可以在通常的笔具、记录仪、笔式标绘仪等用途中使用。

[0295] 喷墨记录方式可以采用任何的现有公知的方式,特别是在利用压电元件的振动喷出液滴的方法(使用通过电致伸缩元件的机械变形形成油墨滴的喷墨头的记录方法)、利用热能的方法中可以进行优异的图像记录。

[0296] 另外,本发明的记录品是利用上述油墨组合物而记录得到的,其图像的室内保存性(耐气体性)优异,且不发生早期的褪变色。

[0297] 以下例举本发明的实施例和比较例更具体地说明本发明,但本发明并不受这些实施例的任何限制。

[0298] [实施例 1-13 和比较例 1-9]

[0299] 实施例 1-13 和比较例 1-9 的油墨组合物是以表 4 所示的混合比例将各成分混合溶解,用孔径 $1\mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,制备各油墨组合物。

[0300]

[表4]

[illegible]

①: 牧周具有關「中記義的項收並長的化會物
 ②: 日信化學株式會社製造
 ③: Avecia公司製造

[0301] 表4中所示的油墨组合物的各成分表示各成分相对于油墨组合物总量的重量%，余量为水。实施例和比较例中使用的着色剂采用上述表1中所示的化合物（化合物A-F）。

比较例 2 使用 C. I. 直接蓝 199.

[0302] 使用喷墨打印机 PM970C(精工爱普生株式会社制),用上述实施例 1-13 和比较例 1-9 中记载的油墨组合物在喷墨专用记录介质(PM 照相纸:精工爱普生株式会社制)上打印,进行以下的评价.

[0303] 《耐臭氧性试验》

[0304] 使用上述墨盒,调节打印负荷(duty),使 OD(光学密度)在 0.9-1.1 的范围,进行打印,将所得印刷品用臭氧老化试验仪 OMS-H 型(商品名,(株)スガ试验机制造),在 24℃、相对湿度 60% RH、臭氧浓度 20ppm 的条件下,将印刷品曝露规定时间(12、24 小时).

[0305] 曝露后,用密度计(Spectrolino:Gretag 公司制)测定各印刷品的 OD,由下式求出光学密度残存率(ROD),按照以下判定基准进行评价.

[0306] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

[0307] D:曝露试验后的 OD

[0308] D_0 :曝露试验前的 OD

[0309] (测定条件为:滤光片:红;光源:D50;视野角:2 度)

[0310] [判定基准]

[0311] 评价 A:ROD 为 90%或以上

[0312] 评价 B:ROD 为 80%或以上但小于 90%

[0313] 评价 C:ROD 为 70%或以上但小于 80%

[0314] 评价 D:ROD 为 70%或以下

[0315] 《氮氧化物性试验》

[0316] 使用充填了实施例 1-13 和比较例 1-9 的油墨组合物的上述墨盒,调节打印负荷,使 OD(光学密度)在 0.9-1.1 的范围,进行打印,将所得印刷品用气体腐蚀试验仪 GS-UV 型(商品名,(株)スガ试验机制造),在 24℃、相对湿度 60% RH、二氧化氮浓度 10ppm 的条件下,将印刷品曝露规定时间(12、24 小时).

[0317] 曝露后,用密度计(Spectrolino:Gretag 公司制)测定各印刷品的 CIE- $L^*a^*b^*$ 坐标,由下式求出色差(ΔE),按照以下判定基准进行评价.

[0318] $\Delta E = \{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2\}^{1/2}$

[0319] L^* 、 a^* 、 b^* :曝露试验后的各坐标值

[0320] L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* :曝露试验前的各坐标值

[0321] [判定基准]

[0322] 评价 A: ΔE 小于 3

[0323] 评价 B: ΔE 为 3 或以上但小于 10

[0324] 评价 C: ΔE 为 10 或以上但小于 20

[0325] 评价 D: ΔE 为 20 或以上

[0326] 《耐堵塞性》

[0327] 将油墨充填于喷墨打印机 PM970C(精工爱普生株式会社制),连续打印 10 分钟,确认油墨仍从喷嘴喷出后,停止打印.将打印头去掉盖子,对于实施例 1-13 和比较例 1-9 的各油墨组合物,将打印机在 40℃、25% RH 的环境下放置 2 周.放置后,进行喷嘴的清洁操作,之后再进行打印.以直至无字迹模糊、遗漏等打印不良、且可实现与初期同等的打印效

果时所需的清洁操作的次数,来对该油墨的堵塞特性进行评价。

[0328] [判定基准]

[0329] 评价 A :通过 1-5 次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0330] 评价 B :通过 6-10 次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0331] 评价 C :通过 11-15 次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0332] 评价 D :即使进行 16 次或以上的清洁操作,也不能获得与初期同等的打印效果

[0333] 所得评价结果如表 5 所示。

[0334] [表 5]

		耐水性		耐NO ₂ 性		堵塞性
		12小时	24小时	12小时	24小时	
实施例	1	A	B	A	A	A
	2	A	C	A	A	B
	3	B	C	A	A	A
	4	B	C	A	A	A
	5	B	C	A	A	A
	6	B	C	A	A	A
	7	B	C	A	A	A
	8	A	B	A	A	B
	9	A	A	A	A	B
	10	A	B	A	A	A
	11	A	B	A	A	A
	12	A	B	A	A	B
	13	A	B	A	A	C
比较例	1	C	D	A	A	A
	2	D	D	A	A	A
	3	A	B	D	D	A
	4	A	C	D	D	B
	5	B	C	D	D	A
	6	C	D	A	A	A
	7	C	D	A	A	B
	8	A	A	D	D	A
	9	A	B	D	D	A

[0336] [实施例 14-26 和比较例 10-18]

[0337] 实施例 14-26 和比较例 10-18 的油墨组合物是以表 6 所示的混合比例将各成分混合溶解,用孔径 1 μ m 的膜滤器进行加压过滤,制备各油墨组合物。

比较例 11 使用 C. I. 直接蓝 199.

[0340] 使用喷墨打印机 PM970C (精工爱普生株式会社制), 用上述实施例 14-26 和比较例 10-18 中记载的油墨组合物在喷墨专用记录介质 (PM 照相纸 : 精工爱普生株式会社制) 上打印, 进行以下的评价.

[0341] 《耐臭氧性试验》

[0342] 使用上述墨盒, 调节打印负荷, 使 OD (光学密度) 在 0.9-1.1 的范围, 进行打印, 将所得印刷品用臭氧老化试验仪 OMS-H 型 (商品名, (株) スガ试验机制造), 在 24℃、相对湿度 60% RH、臭氧浓度 20ppm 的条件下, 将印刷品曝露规定时间 (12、24 小时).

[0343] 曝露后, 用密度计 (Spectrolino : Gretag 公司制) 测定各印刷品的 OD, 由下式求出光学密度残存率 (ROD), 按照以下判定基准进行评价.

[0344] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

[0345] D : 曝露试验后的 OD

[0346] D_0 : 曝露试验前的 OD

[0347] (测定条件为 : 滤光片 : 红 ; 光源 : D50 ; 视野角 : 2 度)

[0348] [判定基准]

[0349] 评价 A : ROD 为 90% 或以上

[0350] 评价 B : ROD 为 80% 或以上但小于 90%

[0351] 评价 C : ROD 为 70% 或以上但小于 80%

[0352] 评价 D : ROD 为 70% 或以下

[0353] 《氮氧化物性试验》

[0354] 使用充填了实施例 14-26 和比较例 10-18 的油墨组合物的上述墨盒, 调节打印负荷, 使 OD (光学密度) 在 0.9-1.1 的范围, 进行打印, 将所得印刷品用气体腐蚀试验仪 GS-UV 型 (商品名, (株) スガ试验机制造), 在 24℃、相对湿度 60% RH、二氧化氮浓度 10ppm 的条件下, 将印刷品曝露规定时间 (12、24 小时).

[0355] 曝露后, 用密度计 (Spectrolino : Gretag 公司制) 测定各印刷品的 CIE-L* a* b* 坐标, 由下式求出色差 (ΔE), 按照以下判定基准进行评价.

[0356] $\Delta E = \{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2\}^{1/2}$

[0357] L^* 、 a^* 、 b^* : 曝露试验后的各坐标值

[0358] L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* : 曝露试验前的各坐标值

[0359] [判定基准]

[0360] 评价 A : ΔE 小于 3

[0361] 评价 B : ΔE 为 3 或以上但小于 10

[0362] 评价 C : ΔE 为 10 或以上但小于 20

[0363] 评价 D : ΔE 为 20 或以上

[0364] 《耐堵塞性》

[0365] 将油墨充填于喷墨打印机 PM970C (精工爱普生株式会社制), 连续印刷 10 分钟, 确认油墨从喷嘴喷出后, 停止打印. 对于实施例 14-26 和比较例 10-18 的各油墨组合物, 将打印头去掉盖子, 将打印机在 40℃、25% RH 的环境下放置 2 周. 放置后, 进行喷嘴的清洁操作, 之后再进行打印. 以直至无字迹模糊、遗漏等不良打印、且可实现与初期同等的打印效

果时所需的清洁操作的次数,来对该油墨的堵塞特性进行评价。

[0366] [判定基准]

[0367] 评价A:通过1-5次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0368] 评价B:通过6-10次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0369] 评价C:通过11-15次的清洁操作,可得到与初期同等的打印效果

[0370] 评价D:即使进行16次或以上的清洁操作,也不能获得与初期同等的打印效果

[0371] 所得评价结果如表7所示。

[0372] [表7]

		耐臭氧性		耐NO ₂ 性		堵塞性
		12小时	24小时	12小时	24小时	
实施例	14	A	B	A	A	A
	15	A	C	A	A	B
	16	B	C	A	A	A
	17	B	C	A	A	A
	18	B	C	A	A	A
	19	B	C	A	A	A
	20	B	C	A	A	A
	21	A	C	A	A	B
	22	A	C	A	A	B
	23	B	C	A	A	A
	24	B	C	A	A	A
	25	A	B	A	A	B
	26	A	B	A	A	C
比较例	10	C	D	A	A	A
	11	D	D	A	A	A
	12	A	B	D	D	A
	13	A	C	D	D	B
	14	B	C	D	D	A
	15	C	D	A	A	A
	16	C	D	A	A	B
	17	A	C	D	D	A
	18	B	C	D	D	A

[0374] 如以上说明,本发明的油墨组合物起到可以提高所得图像的室内保存性(耐气体性),可以有效地防止图像早期的褪变色的优异的效果。

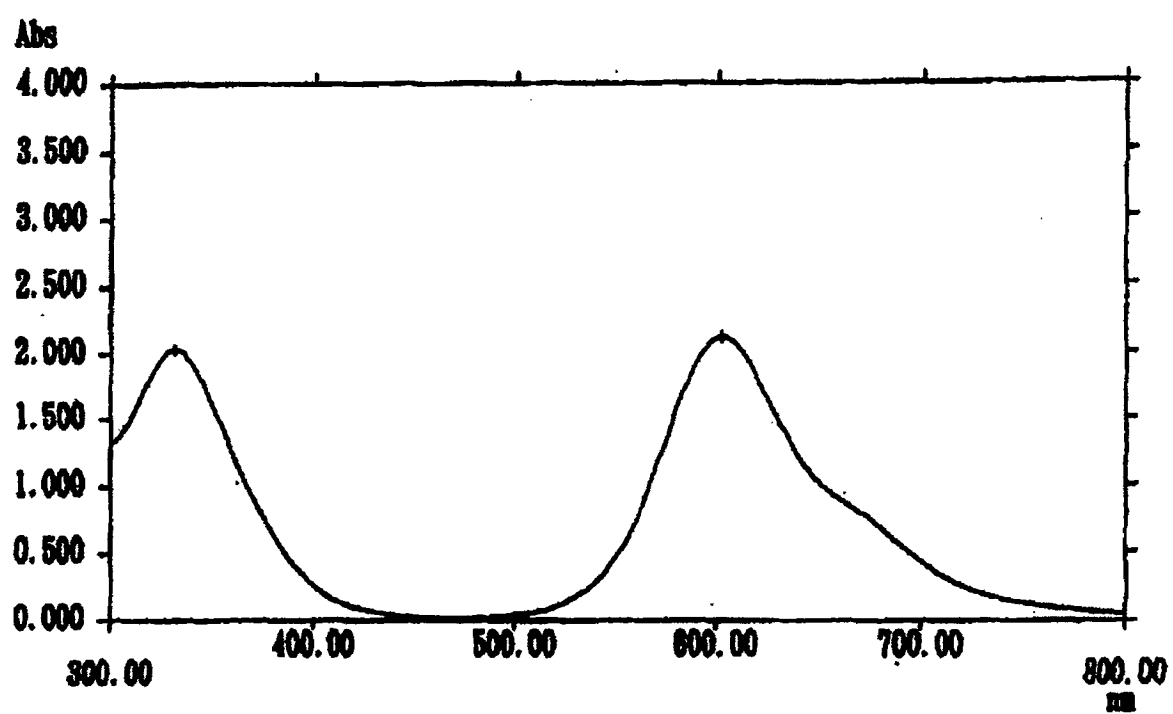


图 1