

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802574.4

[51] Int. Cl.

*C09B 67/22 (2006.01)*  
*C09B 47/067 (2006.01)*  
*C09B 47/06 (2006.01)*  
*C09D 11/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100348671C

[22] 申请日 2003.1.17 [21] 申请号 03802574.4

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 22 [33] JP [31] 12868/2002

[32] 2002. 1. 22 [33] JP [31] 12990/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/000372 2003.1.17

[87] 国际公布 WO2003/062324 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.22

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田中成明 立石桂一 矢吹嘉治

[56] 参考文献

WO0008101 A2 2000.2.17

WO0008102 A1 2000.2.17

US4632703A 1986.12.30

US6332918 B1 2001.12.25

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

权利要求书 4 页 说明书 81 页

[54] 发明名称

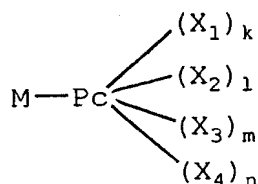
染料混合物和含有这种染料混合物的油墨

[57] 摘要

本发明提供一种具有足够高的耐环境中的光、热、湿和活性气体的色牢度的新型化合物以及一种使用该化合物的着色组合物，特别是一种喷墨记录用的油墨、一种喷墨记录方法和一种提高形成的图象的保存性的方法，它可以形成具有高的耐环境中的光和臭氧气体的色牢度的图象。本发明还提供一种具有特定结构的酞菁染料混合物，以及使用这种酞菁染料混合物的油墨、喷墨记录用的油墨、喷墨记录方法和提高形成的图象的保存性的方法。

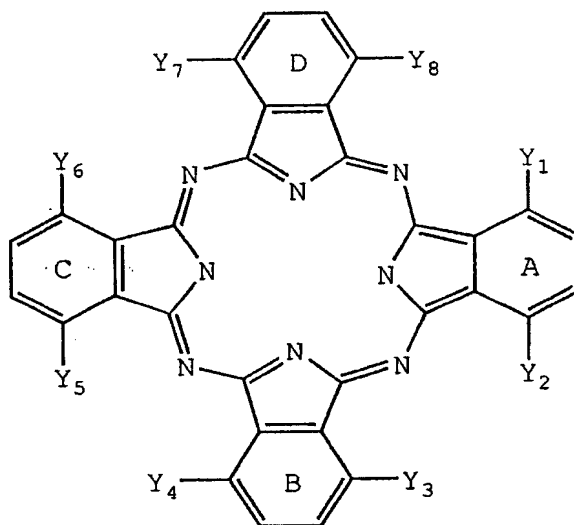
1、一种染料混合物，包括下式(I)代表的许多不同染料：

式(I)：



其中 M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物；  
Pc 代表(k+l+m+n)-价的式(II)代表的酞菁核芯；

式(II)：

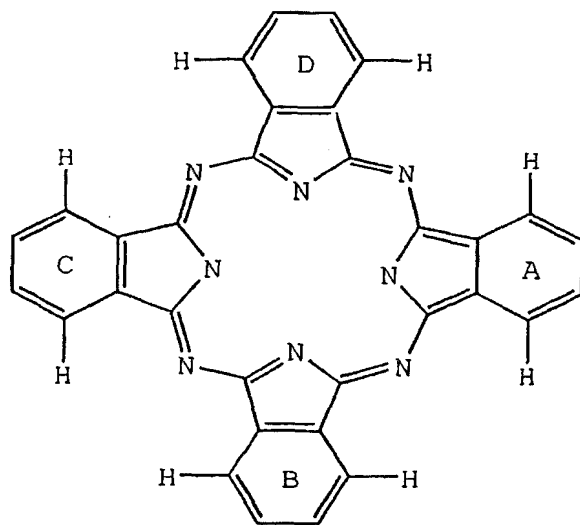


$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$  和  $\text{X}_4$  各自独立地代表选自如下的一个取代基： $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  和  $\text{CO}-\text{R}_1$ ，并且  $\text{X}_1$  代表的至少一个取代基、 $\text{X}_2$  代表的至少一个取代基、 $\text{X}_3$  代表的至少一个取代基和  $\text{X}_4$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环，

即式(II)中的 A、B、C 和 D 环的  $\beta$ -位上, 条件是不包括  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  都相同的情形, 并且  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  中至少一个具有一离子亲水基团作为取代基, 所述离子亲水基团选自磺基、羧基、膦酰基和季铵基;  $R_1$  代表取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基;  $R_2$  代表氢原子、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基;  $R_3$  代表取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基; 其中当  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  为取代的烷基时,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  上的取代基选自羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基、磺酰氨基、卤素、磺基、羧基、膦酰基和季铵基; 当  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  为取代的芳基或取代的 5-或 6-元杂环基时,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  上的取代基选自卤原子、杂基、氰基、羧基、酰基氨基、磺酰氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚酰氨基、酰基、磺基和季铵基;  $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  代表  $0 < k < 8$  的整数、 $0 < l < 8$  的整数、 $0 \leq m < 8$  的整数和  $0 \leq n < 8$  的整数, 条件是  $k$  和/或  $l$  和/或  $m$  和/或  $n$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l+m+n \leq 8$  的数值; 并且  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  和  $Y_8$  各自独立地代表氢原子和/或一价取代基, 并且这些一价取代基各自任选带有取代基。

2、如权利要求 1 所述的染料混合物, 其中式(II)代表的酞菁核芯由下式(III)表示:

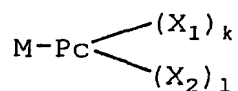
式(III):



3、如权利要求 1 或 2 所述的染料混合物，其中在式(I)代表的染料中， $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  各自独立地代表选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  的取代基，并且  $X_1$  代表的至少一个取代基、 $X_2$  代表的至少一个取代基、 $X_3$  代表的至少一个取代基和  $X_4$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环，即式(II)或(III)中的 A、B、C 和 D 环的  $\beta$ -位上。

4、如权利要求 1 或 2 所述的染料混合物，其中式(I)代表的染料由下式(IV)代表：

式(IV)：



其中 M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物；Pc 代表  $(k+1)$ -价的式(II)或式(III)代表的酞菁核芯； $X_1$  和  $X_2$  各自独立地代表选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  的取代基，并且  $X_1$  代表的至少一个取代基和  $X_2$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的

4 个苯环，即式(III)中的 A、B、C 和 D 环的  $\beta$ -位上，条件是  $X_1$  和  $X_2$  不相同，并且  $X_1$  和  $X_2$  中至少一个有一离子亲水基团作为取代基，所述离子亲水基团选自磺基、羧基、膦酰基和季铵基； $R_1$  代表取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基； $R_2$  代表氢原子、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基； $R_3$  代表取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或者取代或未取代的 5-或 6-元杂环基；其中当  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  为取代的烷基时， $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  上的取代基选自羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基、磺酰氨基、卤素、磺基、羧基、膦酰基和季铵基；当  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  为取代的芳基或取代的 5-或 6-元杂环基时， $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  上的取代基选自卤原子、杂基、氰基、羧基、酰基氨基、磺酰氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚酰氨基、酰基、磺基和季铵基； $k$  和  $l$  代表  $0 < k < 8$  的整数和  $0 < l < 8$  的整数，条件是  $k$  和/或  $l$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l \leq 8$  的数值。

5、如权利要求 1 所述的染料混合物，其中在式(I)和(II)中， $X_1$ - $X_4$  和  $Y_1$ - $Y_8$  中至少一个基团具有至少一个不对称碳。

6、一种油墨，包括权利要求 1 所述的染料混合物。

7、如权利要求 6 所述的油墨，将其用作喷墨记录用的油墨。

8、一种喷墨记录方法，包括使用权利要求 7 中所述的油墨在包括一载体的图象接收材料上形成一图象，在所述载体上有一含白色无机颜料颗粒的油墨图象接收层。

9、一种提高有色图象材料的耐臭氧性的方法，包括使用权利要求 7 中所述的油墨形成一图象。

## 染料混合物和含有这种染料混合物的油墨

### 技术领域

本发明涉及一种溶解度提高并且色牢度优异的新型染料混合物；一种含有所述染料混合物的着色组合物，特别是一种形成图象用的着色组合物，例如油墨，用于喷墨记录的水溶性油墨；一种喷墨记录方法和一种提高有色图象材料的耐臭氧性的方法。

### 背景技术

近年来，图象记录材料尤其以形成彩色图象的材料为主。更具体地说，普遍使用利用喷墨系统的记录材料、利用热敏性转移系统的记录材料、利用电子照相系统的记录材料、利用转移系统的卤化银感光材料、印刷油墨、记录笔等。而且，将用于记录/复制彩色图象的滤色片用于例如照相设备的 CCD、或者显示器的 LCD 或 PDP 的摄像元件中。

在这些彩色图象记录材料或滤色片中，为了复制或记录全色图象，通过所谓加色混合法或减色混合法使用三种主要颜色的染料(染料和颜料)，然而，目前的状况是没有一种具有能够实现优选彩色复制区的吸收特性并具有能够忍受各种使用条件的色牢度的染料，并且迫切需要提高。

由于材料成本便宜、可以高速记录、记录时产生的噪音低、并且容易彩色记录，因此喷墨记录方法快速普及并且得到进一步开发。

这种喷墨记录方法包括连续喷出液滴的连续系统和根据图象信息信号喷出液滴的请求式系统，并且排出系统包括通过压电元件施加压力排出液滴的系统、在油墨中使用热量产生气泡以排出液滴的系

统、使用超声波的系统、和通过静电力吸出以排出液滴的系统。

用于喷墨记录的油墨包括水性油墨、油性油墨或固体(熔融型)油墨。

用于这些喷墨记录的油墨的染料必需具有：在溶剂中的溶解度或良好的分散性，能够高密度记录，具有良好的(彩色)色彩，耐环境中的光、热和活性气体(例如氧化气体如  $\text{NO}_x$  和臭氧，以及  $\text{SO}_x$ )的色牢度，对水或化学物质具有优异的耐性，对接收图象的材料具有良好的固定性能并且几乎不渗出，使得油墨具有优异的保存性、无毒、具有高的纯度和可以低成本获得。

然而，很难找到一种满足这些要求的染料。具体地说，迫切需要一种染料，它具有良好的青色(彩色)色彩并耐光、湿和热色牢度，并且当打印到具有含多孔白色无机颜料颗粒的油墨接受层的图象接收材料上时耐环境中的氧化气体如臭氧。

用于喷墨记录的这种油墨的青色染料的骨架(即，基本结构)的实例包括酞菁结构、蒽醌结构和三苯基甲烷结构。其中，代表性的是酞菁结构。

最广泛报道和使用的酞菁染料的代表性实例包括分类为以下(1)-(6)的酞菁衍生物：

(1) 酞菁铜-基染料如直接蓝 86 和直接蓝 87[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$ ：  $m=1-4$  的混合物]。在该式以及本文后面中，“Pc”是指酞菁骨架。

(2) 直接蓝 199 和如下文献中所述的酞菁-基染料：JP-A-62-190273(本文所用的术语“JP-A”是指“未审公开的日本专利申请”)、JP-A-63-28690、JP-A-63-306075、JP-A-63-306076、JP-A-2-131983、JP-A-3-122171、JP-A-3-200883、JP-A-7-138511等。[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$ ：  $m+n=1-4$  的混合物]。

(3) 如下文献中所述的酞菁-基染料：JP-A-63-210175、

JP-A-63-37176、JP-A-63-304071、JP-A-5-171085、WO 00/08102 等。  
[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n$  是 0-4 的整数]。

(4) 如下文献中所述的酞菁-基染料：JP-A-59-30874、JP-A-1-126381、JP-A-1-190770、JP-A-6-16982、JP-A-7-82499、JP-A-8-34942、JP-A-8-60053、JP-A-8-113745、JP-A-8-310116、JP-A-10-140063、JP-A-10-298463、JP-A-11-29729、JP-A-11-320921、EP-A-173476、EP-A-468649、EP-A-559309、EP-A-596383、德国专利 3,411,476、美国专利 6,086,955、WO99/13009、英国专利公布 2,341,868 等。[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n$  是 0-4 的整数，并且  $m \neq 0$  (即， $m$  不是 0)]。

(5) 如下文献中所述的酞菁-基染料：JP-A-60-208365、JP-A-61-2772、JP-A-6-57653、JP-A-8-60052、JP-A-8-295819、JP-A-10-130517、JP-A-11-72614、日本未审公布国际申请号 11-515047 和 11-515048、EP-A-196901、WO95/29208、WO98/49239、WO98/49240、WO99/50363、WO99/67334 等。[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $1+m+n$  是 0-4 的整数]。

(6) 如下文献中所述的酞菁-基染料：JP-A-59-22967、JP-A-61-185576、JP-A-1-95093、JP-A-3-195783、EP-A-649881、WO00/08101、WO00/08103 等。[例如， $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $n$  是 0-5 的整数]。

目前广泛使用的以直接蓝 87 或直接蓝 199 为代表并在这些专利文献中所述的酞菁-基染料，与品红色染料或黄色染料相比，具有优异的耐光色牢度，然而，由于染料的溶解度而不利地带来问题。例如，在许多情况下，制备时发生溶解失败，引起制备麻烦或者在贮藏期间或使用该产品时产生不溶性沉淀物，从而产生问题。特别是，在上述喷墨记录中，染料沉淀导致堵塞打印头或者喷出失败，并且这样导致打印的图象严重受损的问题。

此外，由于氧化气体如臭氧因此易于发生变色，这是从环境方面经常要考虑的问题，并且这引起打印密度大大降低的大问题。

目前，使用喷墨记录的领域急剧扩大，并且如果该记录系统更广泛地用于家庭、SOHO、商业等之后，该染料或油墨组合物将暴露于各种使用条件或使用环境，结果，产生由于青色染料的溶解度降低的麻烦或者引起打印的图象当暴露于环境中的光或活性气体时变色的问题的情形增加。为了解决该问题，越来越迫切需要一种染料和油墨组合物，它尤其具有良好的(彩色)彩色、优异的耐光色牢度和优异的对环境中的活性气体(例如，氧化气体如 NO<sub>x</sub> 和臭氧以及 SO<sub>x</sub>)的耐性。

然而，可以高水平地满足这些需要的酞菁基染料以及含有这种染料的油墨很难找到。

迄今为止，在例如 JP-A-3-103484、JP-A-4-39365 和 JP-A-2000-303009 中公开了赋予臭氧气体耐性的酞菁染料，然而，这些染料没有一种能够成功地既满足其(彩色)色彩又满足耐光和氧化气体的色牢度。特别是，迄今为止还没有报道作为耐臭氧性指数的染料性能的情形。

一般说来，酞菁染料(化合物)是通过磺化不饱和酞菁化合物制得的，并且在使用它作为水溶性染料的情况下，事实上使用磺化混合物的碱金属盐，例如钠盐，并且在获得油溶性染料的情况下，可以使用磺化之后通过磺酰氯化 and 酰胺化反应合成的染料，如 WO00/17275、00/08103、00/08101 和 98/41853 以及 JP-A-10-36471 中所述的。

在这种情况下，磺化作用可以在酞菁核芯的任何位置发生，并且磺化位置的数量难以控制。因此，当在这种反应条件下加入磺基时，加入到产物中的磺基位置和数量不能是特异性的，并且不可避免地获得取代基数量和取代位置不同的那些混合物。

在该混合物中，混合有溶解度低的组分，例如在酞菁核芯上的磺

化位置的数量是 0 或 1 的组分, 并且其溶解度趋于不足以用作水溶性染料。因此, 需要提高溶解度。

### 发明内容

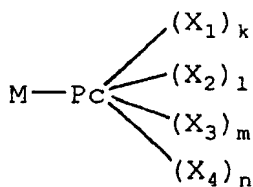
本发明解决了传统工艺中的这些问题并实现了以下目的。即, 本发明的第一个目的是提供一种新型染料混合物, 它具有对三种主要色彩的染料色彩再现性优异的吸收特性, 具有足够高的耐环境中的光、热、湿和活性气体的色牢度, 并且具有优异的溶解度。

本发明的第二个目的是提供一种酞菁染料混合物, 它具有优异的油墨贮藏稳定性、堵塞的恢复性、赋予良好的(彩色)色彩、能够形成耐环境中的光和活性气体, 特别是臭氧气体的色牢度高的图象, 并且即使用于各种环境条件下时确保高的记录稳定性, 特别是有效地用于油墨、喷墨记录用的油墨、包括喷墨记录用的油墨的喷墨记录用的油墨装置、使用这种喷墨记录用的油墨的喷墨记录方法, 以及装这种喷墨记录用的油墨的容器等。

本发明人对具有良好(彩色)色彩和溶解度并具有高的耐光和气体(特别是臭氧气体)的色牢度的酞菁染料进行了深入研究, 结果发现上述目的可以通过具有特定结构(迄今为止还不知道)的酞菁染料混合物实现。

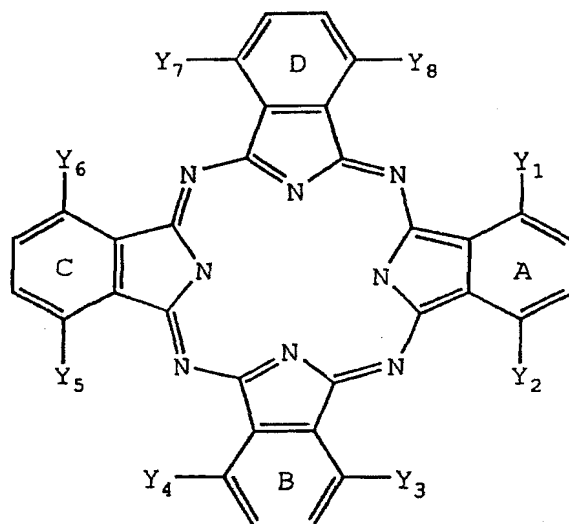
以这种发现为基础完成了本发明。解决这些问题的方式如下。即,  
<1> 一种染料混合物, 包括下式(I)代表的许多不同染料:

式(I):



其中 M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物；  
Pc 代表(k+l+m+n)-价的式(II)代表的酞菁核芯；

式(II)：

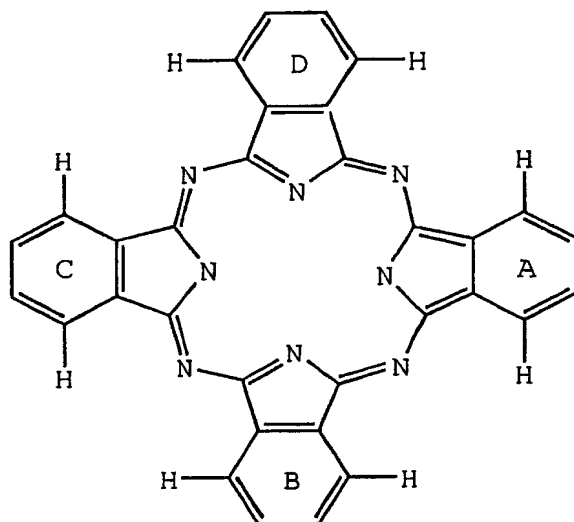


其中  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  各自独立地代表选自如下的一个取代基：  
-SO-R<sub>1</sub>、-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、-CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、-CO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> 和 CO-R<sub>1</sub>，并且  
 $X_1$  代表的至少一个取代基、 $X_2$  代表的至少一个取代基、 $X_3$  代表的至少一个取代基和  $X_4$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环{式(II)中的 A、B、C 和 D}的各自环上，条件是不包括  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  都相同的情形，并且  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  中至少一个具有一离子亲水基团作为取代基； $R_1$  代表取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基； $R_2$  代表氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基； $R_3$  代表取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基； $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  代表  $0 < k < 8$  的整数、 $0 < l < 8$  的整数、 $0 \leq m < 8$  的整数和  $0 \leq n < 8$  的整数，条件是  $k$  和/或  $l$  和/或  $m$  和/或  $n$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l+m+n \leq 8$  的数值；并且  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  和  $Y_8$  各自独立地代表氢原子和/或一价取代基，并且这些一价取代基各

自还可以有取代基:

<2> 如<1>所述的染料混合物,其中式(II)代表的酞菁核芯由下式(III)表示:

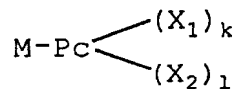
式(III):



<3> 如<1>所述的染料混合物,其中在式(I)代表的染料中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  各自独立地代表选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  的取代基,并且  $X_1$  代表的至少一个取代基、 $X_2$  代表的至少一个取代基、 $X_3$  代表的至少一个取代基和  $X_4$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环{式(II)或(III)中的 A、B、C 和 D}的各自环上。

<4> 如<1>所述的染料混合物,其中式(I)代表的染料由下式(IV)代表:

式(IV):



其中 M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物; Pc 代表  $(k+1)$ -价的式(III)代表的酞菁核芯;  $X_1$  和  $X_2$  各自独立地代表选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  的取代基,并且  $X_1$  代表的至少一个

取代基和  $X_2$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环 {式(III)中的 A、B、C 和 D} 的各自环上, 条件是  $X_1$  和  $X_2$  不相同, 并且  $X_1$  和  $X_2$  中至少一个具有一离子亲水基团作为取代基;  $R_1$  代表取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基;  $R_2$  代表氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基;  $R_3$  代表取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基;  $k$  和  $l$  代表  $0 < k < 8$  的整数和  $0 < l < 8$  的整数, 条件是  $k$  和/或  $l$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l \leq 8$  的数值;

< 5 > 如<1>所述的染料混合物, 其中在式(I)和(II)中,  $X_1$ - $X_4$  和  $Y_1$ - $Y_8$  中至少一个基团具有至少一个不对称碳;

< 6 > 一种油墨, 包括<1>-<4>任一项中所述的染料混合物;

< 7 > 如<6>所述的油墨, 将其用作喷墨记录用的油墨;

< 8 > 一种喷墨记录方法, 包括使用<7>中所述的油墨在包括一载体的图象接收材料上形成一图象, 在所述载体上有一含白色无机颜料颗粒的油墨图象接收层; 和

< 9 > 一种提高有色图象材料的耐臭氧性的方法, 包括使用<7>中所述的油墨形成一图象。

## 具体实施方式

下面详细描述本发明。

[染料混合物的制备方法, 以及通过该制备方法获得的染料混合物]

本发明的酞菁染料混合物(本文所用的酞菁染料混合物与本发明的染料混合物的含义相同)的制备方法是一种使其中预先引入有可溶性基团或其前体的邻苯二甲腈、或其中预先引入有可溶性基团或其前体的苯二甲酸衍生物(本文后面, 将取代的邻苯二甲腈、取代的邻苯二甲酸二酰胺、取代的邻苯二甲酰亚胺、取代的邻苯二甲酸和其盐、

和取代的邻苯二甲酸酐称之为“苯二甲酸衍生物”),与金属衍生物反应制备染料混合物的方法。根据该制备方法,将可溶性基团或其前体预先引入到原料苯二甲酸衍生物中,这样可以引入可溶性基团或其前体,使其进入所得酞菁化合物的结构内,例如进入4个苯环中,并且可以加入特定量的所需可溶性基团。

而且,正如后面所述的,通过加入吸电子可溶性基团,可以将氧化电位控制得高(更正)。因此,可以制得一染料混合物,它作为三种主要色彩用的染料具有彩色再现性优异的吸收性能,具有足够高的耐环境中的光、热、湿和活性气体的色牢度,以及具有优异的溶解度。

同样,当将不对称碳引入该分子内并且能够存在许多立体异构体时,由于立体异构体不能彼此堆积,因此可以抑制结晶作用,并因此可以预料油墨中的染料具有强的稳定性。

本发明人已对许多酞菁化合物的结晶性和贮藏稳定性进行了研究,结果发现当引入不对称碳时,可以同时获得引入之前的化合物的性能(例如,良好的(彩色)色彩、色牢度)。

在本发明的染料混合物的制备方法中,优选使用至少两种苯二甲酸衍生物,其中它们的可溶性基团或其前体不同。

通过这种使用,获得一种具有由所用苯二甲酸衍生物的配料比决定的分布并具有不同种的可溶性基团和不同结合形式的染料混合物,这样其溶解度大大提高。因此,本发明还提供了一种提高染料混合物的溶解度的方法。

其结果,例如当将本发明的染料混合物用于喷墨记录用的油墨时,也可以提供一种贮藏稳定性和堵塞恢复性提高的良好的喷墨记录用的油墨。

可用于本发明的染料混合物的制备方法中的原料苯二甲酸衍生物适宜地是由下式(V)代表的:(1)取代的邻苯二甲腈(下面显示的化合物A)、(2)取代的二亚氨基异二氢吡啶(下面显示的化合物B)、(3)

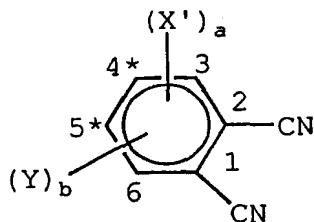
取代的邻苯二甲酸二酰胺(下面显示的化合物 C)、(4) 取代的邻苯二甲酰亚胺(下面显示的化合物 D)、(5) 取代的邻苯二甲酸或其盐(下面显示的化合物 E)或(6) 取代的邻苯二甲酸酐(下面显示的化合物 F)。

具有可溶性基团或其前体的混合物与金属衍生物-下式(VI)代表的金属衍生物反应，由此可以制得式(I)代表的染料混合物。

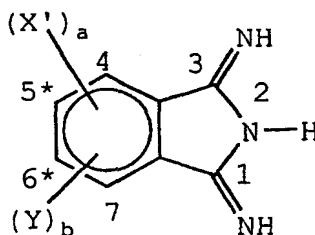
同样，当作为原料苯二甲酸衍生物的化合物 A-F 中的 X'是可溶性基团的前体时，在形成酞菁环之后将该前体转化成可溶性基团，由此可以制得式(I)代表的染料混合物。

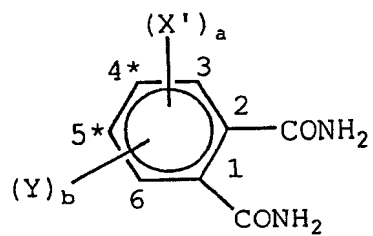
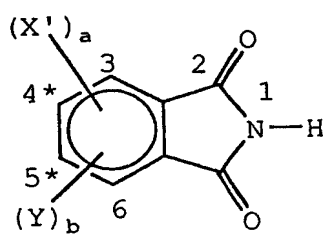
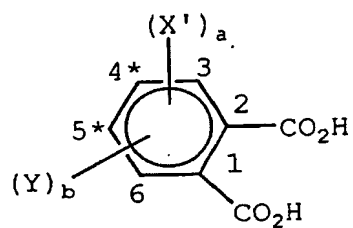
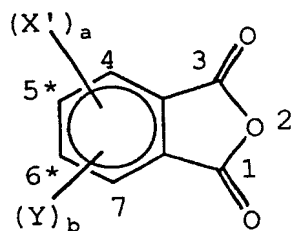
式(V):

化合物 A



化合物 B

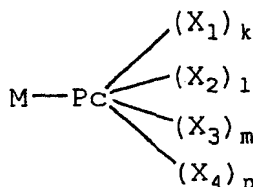


化合物 C化合物 D化合物 E化合物 F

式(VI):

M-(Z)<sub>d</sub>

式(I):



在化合物 A-F 中, X'代表一可溶性基团或其前体。

在式(VI)中, M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物, Z 代表一价或二价配体如卤原子、乙酸根阴离子、乙酰基丙酮酸根和氧, 并且 d 代表 1-4 的整数。

下面描述作为原料的式(V)代表的苯二甲酸衍生物(化合物 A-F)。

可溶性基团是赋予酞菁染料溶解度的取代基。在可溶性基团赋予酞菁染料的水溶解度的情况下, 该可溶性基团是亲水基团。

亲水基团的实例包括离子亲水基团和经离子亲水基团取代的取代基。离子亲水基团的实例包括磺基、羧基、膦酰基和季铵基。其中, 优选羧基、膦酰基和磺基, 更优选羧基和磺基。羧基、膦酰基和磺基各自可以为盐的形式并且形成该盐的抗衡离子的实例包括铵离子、碱金属离子(例如, 锂离子、钠离子、钾离子)和有机阳离子(例如, 四甲基铵离子、四甲基胍离子、四甲基磷)。在这些抗衡离子中, 优选碱金属盐, 并且更优选锂盐, 这是由于该盐提高了染料的溶解度并提高了油墨的稳定性)。

至于离子亲水基团的数量, 该酞菁化合物优选在 1 个分子内有 2 个或更多的离子亲水基团; 更优选至少两个或更多的磺基和/或羧基。

可溶性基团的前体是在形成酞菁环之后可以通过反应转化成可溶性基团的取代基。该取代基的实例包括反应性取代基如羟基、卤原子、巯基、氨基、酰基氨基、烷氧基羰基、链烯基和亚酰氨基, 以及这种反应性基团作为取代基的取代基。

在化合物 A-F 中, X'优选是哈密特取代基常数 $\sigma_p$  值为 0.4 或更大

的取代基。

更具体地说，该取代基优选是亲水基团，更优选是 $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  或  $\text{CO}-\text{R}_1$ ，甚至更优选 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  或  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ ，最优选 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 。

$\text{R}_1$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基，最优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。

$\text{R}_2$  优选是氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基，最优选是氢原子、取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。

$\text{R}_3$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基，最优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  代表的取代或未取代的烷基优选是具有 1-12 个碳原子的烷基，更优选是支化烷基，这是由于支化烷基使染料的溶解度和油墨的稳定性提高，特别优选具有不对称碳的烷基(以外消旋形式使用)。

该取代基的实例包括下面所述的那些取代基，并且  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{Y}$  还可以具有取代基。具体地说，优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基和磺酰氨基，这是由于染料的聚集性能和色牢度提高。除此之外，该烷基还可以带有一卤原子或离子亲水基团。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  代表的取代或未取代的环烷基优选是具有 1-12 个碳原子的环烷基，更优选是具有不对称碳的环烷基(以外消旋形式使用)，这是由于染料的溶解度和油墨的稳定性提高。

该取代基的实例包括下面所述的那些取代基，并且  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{Y}$  还可以具有取代基。具体地说，优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基和磺酰氨基，这是由于染料的聚集性能和色牢度提高。除此之

外，该环烷基还可以带有一卤原子或离子亲水基团。

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  代表的取代或未取代的链烯基优选是具有 2-12 个碳原子的链烯基，更优选是支化链烯基，这是由于染料的溶解度和油墨的稳定性提高，特别优选具有不对称碳的链烯基(以外消旋形式使用)。

该取代基的实例包括下面所述的那些取代基，并且  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 Y 还可以具有取代基。具体地说，优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基和磺酰氨基，这是由于染料的聚集性能和色牢度提高。除此之外，该链烯基可以有一卤原子或离子亲水基团。

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  代表的取代或未取代的芳烷基优选是具有 7-18 个碳原子的芳烷基，更优选是支化芳烷基，这是由于染料的溶解度和油墨的稳定性提高，特别优选具有不对称碳的芳烷基(以外消旋形式使用)。

该取代基的实例包括下面所述的那些取代基，并且  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 Y 还可以具有取代基。具体地说，优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰氨基和磺酰氨基，这是由于染料的聚集性能和色牢度提高。除此之外，该芳烷基可以有一卤原子或离子亲水基团。

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  代表的取代或未取代的芳基优选是具有 6-12 个碳原子的芳基。

该取代基的实例包括下面所述的那些取代基，并且  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 Y 还可以具有取代基。具体地说，优选吸电子基团(即，吸电子基团)，这是染料的氧化电位可以是正的并且色牢度提高。在这些取代基中，优选卤原子、杂基、氰基、羧基、酰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚酰氨基、酰基、磺基和季铵基，更优选氰基、羧基、氨磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚酰氨基、酰基、磺基和季铵基。

$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  代表的杂环基优选是 5-或 6-元环，并且这些环还可

以稠合。同样，杂环基可以是芳族杂环基或非芳族杂环基。

下面以省去取代位置的杂环的形式显示了  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  代表的杂环基的实例。取代位置没有限制，并且例如，吡啶可以在 2-位、3-位和 4-位取代。实例包括吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉、酞嗪、喹噁啉、吡咯、吲哚、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、咪唑啉和噻唑啉。

具体地说，优选芳族杂环基。其优选实例包括，以与上面相同的方式显示，吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、异噻唑、苯并异噻唑和噻二唑。

这些基团各自可以具有取代基，该取代基的实例包括下面所述的  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 Y 还可以有一取代基的这些取代基。

优选的取代基与上述的芳基的取代基相同，更优选的取代基与上述的芳基的更优选取代基相同。

在化合物 A-F 中，a 代表取代基 X' 的数量并且是 1-4 的整数。b 代表取代基 Y 的数量并且是满足关系  $a+b=4$  的整数。a 优选是 1 或 2，更优选是 1。当 a 是 1 或 2 时，在化合物 A、C、D 和 E 的情况下 X' 取代的位置优选是 4-位和 5-位，并且在化合物 B 和 F 的情况下优选是 5-位和 6-位(即，标记\*的位置，本文后面称之为 $\beta$ -位)。

在化合物 A-F 中，Y 代表一价取代基。该一价取代基的实例包括氢原子、卤原子、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、芳氧基、酰氨基、芳基氨基、脲基、氨磺酰基氨基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基氨基、磺酰氨基、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、芳氧基羰基、芳氧基羰基氨基、亚酰氨基、杂环硫基、磷酰基和酰基。这些取代基各自还可以有一取代基。

其中, 优选氢原子、卤原子、烷基、芳基、氰基、烷氧基、酰氨基、脲基、磺酰氨基、氨基甲酰基、氨磺酰基和烷氧基羰基, 更优选氢原子、卤原子和氰基, 最优选氢原子。该一价取代基中的碳原子数优选小于 8。

当  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $Y$  各自是还可以有一取代基的基团时, 该基团还可以有如下取代基。

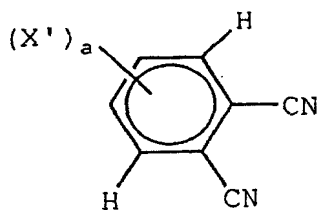
该取代基的实例包括具有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基、具有 7-18 个碳原子的直链或支链芳烷基、具有 2-12 个碳原子的直链或支链链烯基、具有 2-12 个碳原子的直链或支链链炔基、具有 3-12 个碳原子的环烷基、具有 3-12 个碳原子的直链或支链环链烯基(这些基团各自优选是具有支链的基团, 这是由于染料的溶解度和油墨的稳定性提高, 更优选是具有不对称碳的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、2-甲磺酰基乙基、3-苯氧基丙基、三氟甲基、环戊基)、卤原子(例如, 氯、溴)、芳基(例如, 苯基、4-叔丁基苯基、2,4-二叔戊基苯基)、杂环基(例如, 咪唑基、吡唑基、三唑基、2-咪唑基、2-噻吩基、2-噻啉基、2-苯并噻唑基)、氰基、羟基、硝基、羧基、氨基、烷氧基(例如, 甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲磺酰基乙氧基)、芳氧基(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-叔丁氧基氨基甲酰基苯氧基、3-甲氧基氨基甲酰基)、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)、苯氨基(例如, 苯基氨基、2-氯苯氨基)、脲基(例如, 苯基脲基、甲基脲基、 $N,N$ -二丁基脲基)、氨磺酰基氨基(例如,  $N,N$ -二丙基氨磺酰基氨基)、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-羧基苯基硫基)、烷氧基羰基氨基(例如, 甲氧基羰基氨基); 亚磺酰氨基(例如, 甲亚磺酰氨基、苯亚磺酰氨基、对甲苯亚磺

酰氨基)、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-苯基氨磺酰基)、磺酰基(例如, 甲磺酰基、辛磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基)、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)、氨基甲酰基氧基(例如, N-甲基氨基甲酰基氧基、N-苯基氨基甲酰基氧基)、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)、芳氧基羰基氨基(例如, 苯氧基羰基氨基)、亚氨基(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)、磷酰基(例如, 苯氧基磷酰基、辛氧基磷酰基、苯基磷酰基)、芳氧基羰基(例如, 苯氧基羰基)、酰基(例如, 乙酰基、3-苯基丙酰基、苯甲酰基)、和离子亲水基团(例如, 羧基、磺基、膦酰基、季铵)。

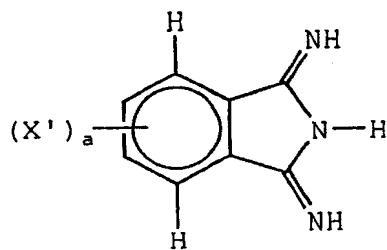
在本发明的式(V)代表的苯二甲酸衍生物(化合物 A-F)中, 优选具有下式(VII)代表的结构的苯二甲酸衍生物(化合物 G-L)。

式(VII):

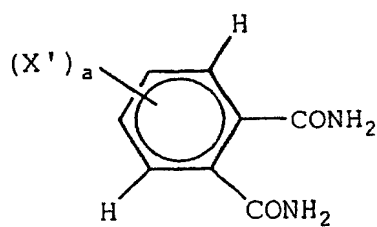
化合物 G



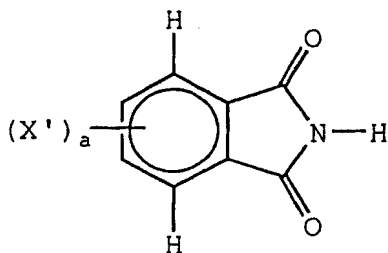
化合物 H



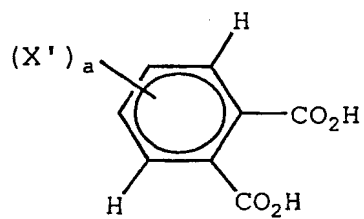
化合物 I



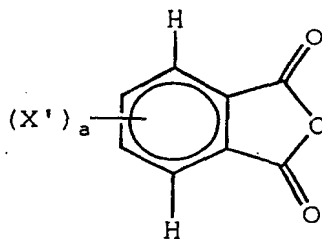
化合物 J



化合物 K



化合物 L



其中 X'代表选自-SO-R<sub>1</sub>、-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、-CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、-CO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>和 CO-R<sub>1</sub> 的取代基。

更具体地说，X'优选是-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、-CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>或 CO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>，更优选是-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>或-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>，最优选-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>。

在化合物 G-L 中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和 R<sub>3</sub>各自独立地具有与化合物 A-F 的优选取代基中的 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和 R<sub>3</sub>相同的含义，并且优选实例也相同。

在式(VII)代表的化合物 G-L 中，a 代表取代基 X'的数量，并且是 1 或 2 的整数，优选是 1。

下面描述用于本发明的原料苯二甲酸衍生物的具体实例。

取代的邻苯二甲腈(化合物 A)的具体实例包括 4-磺基邻苯二甲腈、4-(3-磺基丙基磺酰基)邻苯二甲腈和 4,5-二(3-磺基丙基磺酰基)邻苯二甲腈。

取代的二亚氨基二氢吡啶(化合物 B)的具体实例包括 3-氨基-1-亚氨基-1H-异吡啶-5-磺酸。

取代的邻苯二甲酸二酰胺(化合物 C)的具体实例包括 4-(4-磺基丁基磺酰基)邻苯二甲酸二酰胺。

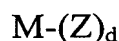
取代的邻苯二甲酰亚胺(化合物 D)的具体实例包括 4-(3-羧基丙基磺酰基)邻苯二甲酰亚胺。

取代的苯二甲酸及其盐(化合物 E)的具体实例包括苯三酸、4-磺基苯二甲酸和 4-(3-磺基丙基磺酰基)苯二甲酸。

未取代的邻苯二甲酸酐(化合物 F)的具体实例包括苯三酸酐和 4-磺基-邻苯二甲酸酐。

下面描述金属衍生物{式(VI)代表的金属衍生物}。

式(VI):



其中 M 代表氢原子、金属原子或其氧化物、氢氧化物或卤化物。

金属原子的实例包括 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 和 Bi。

氧化物的实例包括 VO 和 GeO。

氢氧化物的实例包括 Si(OH)<sub>2</sub>、Cr(OH)<sub>2</sub> 和 Sn(OH)<sub>2</sub>。

卤化物的实例包括 AlCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub>、VC1<sub>3</sub>、VCl<sub>2</sub>、VOC1<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub> 和 ZrCl<sub>4</sub>。

M 优选是 Cu、Ni、Zn 或 Al，最优选是 Cu。Z 代表一价或二价配体如卤原子、乙酸根阴离子、乙酰基丙酮酸根和氧，并且 d 代表 1-4 的整数。

在式(VI)中，Z 代表一价或二价配体如卤原子、乙酸根阴离子、乙酰基丙酮酸根和氧，并且 d 代表 1-4 的整数。

金属衍生物{式(VI)代表的金属衍生物}的具体实例包括 Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt 和 Pb 的卤化物、羧酸衍生物、硫酸盐、硝酸盐、羰基化合物、氧化物和络合物。其更具体的实例包括氯化铜、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、氯化钛和氯化锡。

[式(I)和(II)代表的染料混合物]

下面描述式(I)和(II)代表的染料混合物。本发明的式(I)和(II)代表的染料混合物包括该染料混合物及其盐和水合物。在该混合物中, 这些盐或水合物可以单独使用或者混合使用。

在式(I)中, M 具有与式(VI)中的 M 相同的含义, 并且优选实例也相同。

在式(I)中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  各自独立地代表选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  和  $\text{CO}-\text{R}_1$  的取代基, 并且  $X_1$  代表的至少一个取代基、 $X_2$  代表的至少一个取代基、 $X_3$  代表的至少一个取代基和  $X_4$  代表的至少一个取代基分别存在于酞菁核芯的 4 个苯环{式(II)中的 A、B、C 和 D}的各自环上。本发明的染料混合物是含有许多不同取代基的染料的染料混合物。酞菁核芯的中心金属在染料混合物中相同。

该取代基优选是选自  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  的取代基, 更优选是一对  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2-\text{R}_2$  或者是一对  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ , 更优选是一对  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  和  $-\text{SO}_2-\text{R}_2$ 。

不包括  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  都相同的情形并且  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  中至少一个具有一离子亲水基团作为取代基。

在式(I)中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  各自独立地具有与式(V)代表的化合物 A-F 中的  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  相同的含义并且优选实例也相同。

在式(I)中  $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  代表  $0 < k < 8$  的整数、 $0 < l < 8$  的整数、 $0 \leq m < 8$  的整数和  $0 \leq n < 8$  的整数。

然而,  $k$  和/或  $l$  和/或  $m$  和/或  $n$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l+m+n \leq 8$  的数值。

$k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  优选是  $0 < k < 8$  的整数、 $0 < l < 8$  的整数、 $0 \leq m < 8$  的整数和  $n=0$ , 更优选是  $0 < k < 8$  的整数、 $0 < l < 8$  的整数和  $m=n=0$ , 最优选  $0 < k < 4$  的整数、 $0 < l < 4$  的整数(满足  $k+l=4$  的数值)和  $m=n=0$ 。

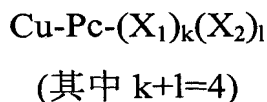
在式(II)中  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  和  $Y_8$  各自独立地具有

与式(V)代表的化合物 A-F 中的 Y 相同的含义,并且优选实例也相同。

在式(I)和(II)中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  和  $Y_8$  任意一个优选具有至少一个不对称碳。该不对称碳优选引入到没有离子亲水基团的取代基中并且加入的不对称碳的数量是 1-16, 优选是 1-8, 更优选是 1-4。

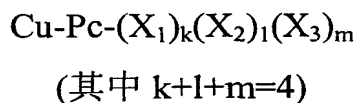
在本发明的染料混合物中,例如在制备铜酞菁染料混合物时,它由上述最优选的苯二甲酸衍生物制成,其中  $a=1$ , 并且可溶性基团取代于 $\beta$ -位(在为化合物 A、C、D 和 E 的情况下为 4-位和 5-位,并且在为化合物 B 和 F 的情况下为 5-位和 6-位), Y 是氢原子并且 M 是 Cu, 使用两种不同的苯二甲酸衍生物合成, 该混合物由下式(VIII)代表:

式(VIII):



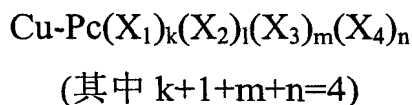
在使用三种不同苯二甲酸衍生物合成染料混合物的情况下,该染料混合物由下式(IX)代表:

式(IX):



在用四种不同苯二甲酸衍生物合成染料混合物的情况下,该染料混合物由下式(X)代表:

式(X):



在式(VIII)-(X)中, Cu-Pc 代表铜酞菁母核,  $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  各自代表配料比(当量; 反应时的当量比)并且是 0 或更大的数值, 使得总和为 4, 并且  $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$  和  $\text{X}_4$  代表在 $\beta$ -位的取代基并且彼此不同。

参照例如使用两种苯二甲酸衍生物合成该酞菁染料混合物的情形, 描述用于制备式(VIII)-(X)代表的铜酞菁染料混合物的其中可溶性基团或其前体不同的两种或更多种的苯二甲酸衍生物(化合物 G-L)的优选配料比。

假定一种苯二甲酸衍生物的当量是  $k$ , 并且另一苯二甲酸衍生物的当量是 1,  $k$  和 1 各自优选是满足  $0 < k < 4$ 、 $0 < 1 < 4$  和  $k+1=4$  的实数。

$k$ 、1 和 1 各自更优选是满足  $0 < k \leq 2$ 、 $0 < 1 \leq 2$  并且  $k+1=4$  的实数, 甚至更优选是满足  $0 < k \leq 1$ 、 $0 < 1 \leq 3$  并且  $k+1=4$  的实数。

在使用三种苯二甲酸衍生物制备染料混合物的情况下, 假定第一苯二甲酸衍生物的当量是  $k$ , 第二苯二甲酸衍生物的当量是 1 并且第三苯二甲酸衍生物的当量是  $m$ , 那么  $k$ 、1 和  $m$  各自优选是满足  $0 < k < 4$ 、 $0 < 1 < 4$ 、 $0 < m < 4$  且  $k+1+m=4$  的实数。

在使用四种苯二甲酸衍生物制备染料混合物的情况下, 假定第一苯二甲酸衍生物的当量是  $k$ , 第二苯二甲酸衍生物的当量是 1, 第三苯二甲酸衍生物的当量是  $m$  并且第四苯二甲酸衍生物的当量是  $n$ , 那么  $k$ 、1、 $m$  和  $n$  各自优选是满足  $0 < k < 4$ 、 $0 < 1 < 4$ 、 $0 < m < 4$ 、 $0 < n < 4$  且  $k+1+m+n=4$  的实数。

至于用于制备式(VIII)-(X)代表的铜酞菁染料混合物的其中可溶性基团或其前体不同的苯二甲酸衍生物(化合物 G-L)的优选配料, 该染料混合物优选使用其中可溶性基团或其前体不同的 2-4 种苯二甲酸

衍生物(化合物 G-L)合成,更优选是使用其中可溶性基团或其盐不同的两种或三种苯二甲酸衍生物(化合物 G-L)合成,甚至更优选使用其中可溶性基团或其前体不同的两种苯二甲酸衍生物(化合物 G-L)合成。

为了概括这些,式(I)、(II)和(III)代表的染料混合物的优选组合如下。

(i)  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  各自独立地优选是  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  或  $\text{CO}-\text{R}_1$ ,更优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  或  $\text{CO}-\text{R}_1$ ,甚至更优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  或  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ ,最优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 。

(ii)  $\text{R}_1$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,更优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基,最优选是具有离子亲水基团和/或羟基作为取代基的取代的烷基。

(iii)  $\text{R}_2$  优选是氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,更优选是氢原子、取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基,最优选是氢原子。

(iv)  $\text{R}_3$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,更优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基,最优选是具有离子亲水基团和/或羟基作为取代基的取代的烷基。

(v) 在作为本发明染料混合物的原料的苯二甲酸衍生物中,  $a$  代表取代基  $X'$  的数量并且是 1-4 的整数。每个  $a$  独立地优选是 1 或 2,最优选是 1。当  $a$  是 1 或 2 时,  $X'$  取代的位置,在为化合物 A、C、D 和 E 的情况下优选是 4-位和 5-位,并且在为化合物 B 和 F 的情况下优选是 5-位和 6-位(即,标记\*的位置,本文后面称之为 $\beta$ -位)。

(vi)  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  和  $Y_8$  各自独立地优选是氢原

子或卤原子，最优选是氢原子。

(vii)在作为本发明染料混合物的原料的苯二甲酸衍生物中，b 代表取代基 Y 的数量并且是 1-4 的整数，优选是 3 或 2，更优选是 3。

(viii) M 优选是 Cu、Ni、Zn 或 Al，最优选是 Cu。

(ix) 本发明的染料混合物(该染料混合物具有由苯二甲酸衍生物的配料比决定的分子量分布)的平均分子量优选是 750-2,500，更优选是 995-2,500，甚至更优选是 995-2,000，最优选是 995-1,800。

(x) 式(I)代表的染料混合物优选由式(IV)代表，并且式(II)代表的酞菁核芯优选由式(III)代表。

在式(I)代表的染料混合物中，优选每个酞菁核芯单元中具有至少一个离子亲水基团的染料混合物，更优选离子亲水基团是磺基的染料混合物，并且最优选具有两个以上磺基的染料混合物。

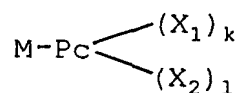
式(I)代表的染料混合物中每个酞菁核芯单元有至少一个离子亲水基团，因此在含水介质中呈现良好的溶解度或分散性。

至于式(I)代表的染料混合物中优选取代基的组合，优选不同取代基中至少一个是所述优选基团的化合物，更优选较大量的不同取代基是所述优选基团的化合物，最优选所有取代基是所述优选基团的化合物。

本发明的式(I)代表的染料混合物优选是具有下式(IV)代表的结构的染料混合物。

本发明的式(IV)代表的染料混合物包括染料混合物，及其盐和水合物。在该混合物中，这些盐或水合物可以单独使用或者混合使用。

式(IV):



在式(IV)中，M、X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 各自独立地具有与式(I)中的 M、X<sub>1</sub> 和

$X_2$  相同的含义, 并且优选实例也相同。

在式(IV)中,  $k$  和  $l$  代表  $0 < k < 8$  的整数和  $0 < l < 8$  的整数。

然而,  $k$  和/或  $l$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l \leq 8$  的数值。

$k$  和  $l$  代表  $0 < k < 8$  的整数和  $0 < l < 8$  的整数, 最优选代表  $0 < k < 4$  的整数和  $0 < l < 4$  的整数(代表满足  $k+l=4$  的数值)。

为了总结这些, 式(IV)、(II)和(III)代表的染料混合物中的特定组合如下。

(i)  $X_1$  和  $X_2$  各自独立地优选是  $-\text{SO}-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  或  $\text{CO}-\text{R}_1$ , 更优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}_1$  或  $\text{CO}-\text{R}_1$ , 甚至更优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$  或  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ , 最优选是  $-\text{SO}_2-\text{R}_1$ 。

(ii)  $\text{R}_1$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基, 更优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基, 最优选是具有离子亲水基团和/或羟基作为取代基的取代的烷基。

(iii)  $\text{R}_2$  优选是氢原子、取代的或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基, 更优选是氢原子、取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基, 最优选是氢原子。

(iv)  $\text{R}_3$  优选是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基, 更优选是取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基, 最优选是具有离子亲水基团和/或羟基作为取代基的取代的烷基。

(v) 在作为本发明的染料混合物的原料的苯二甲酸衍生物中,  $a$  代表取代基  $X'$  的数量并且是 1-4 的整数。每个  $a$  独立地优选是 1 或 2, 最优选是 1。当  $a$  是 1 或 2 时,  $X'$  取代的位置, 在为化合物 A、C、D 和 E 的情况下优选是 4-位和 5-位, 并且在为化合物 B 和 F 的情况下优选是 5-位和 6-位(即, 标记\*的位置, 本文后面称之为 $\beta$ -位)。

(vi)  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$ 和 $Y_8$ 各自独立地优选是氢原子或卤原子，最优选是氢原子。

(vii)在作为本发明染料混合物的原料的苯二甲酸衍生物中， $b$ 代表取代基 $Y$ 的数量并且是1-4的整数，优选是3或2，更优选是3。

(viii)  $M$ 优选是Cu、Ni、Zn或Al，最优选是Cu。

(ix) 本发明的染料混合物(该染料混合物具有由苯二甲酸衍生物的配料比决定的分子量分布)的平均分子量优选是750-2,500，更优选是995-2,500，甚至更优选是995-2,000，最优选是995-1,800。

在式(IV)代表的染料混合物中，优选每个酞菁核芯单元中具有至少一个离子亲水基团的染料混合物，更优选离子亲水基团是磺基的染料混合物，并且最优选具有两个以上磺基的染料混合物。

式(IV)代表的染料混合物中每个酞菁核芯单元有至少一个离子亲水基团，因此在含水介质中呈现良好的溶解度或分散性。

至于式(IV)代表的染料混合物中优选取代基的组合，优选不同取代基中至少一个是所述优选基团的化合物，更优选较大量的不同取代基是所述优选基团的化合物，最优选所有取代基是所述优选基团的化合物。

至于本发明的酞菁化合物的结构和性能之间的关系，下面逐一描述(1)用于成象用的油墨的酞菁化合物的氧化电位和(2)酞菁化合物的结构特征。

#### (1) 酞菁化合物的氧化电位

在本发明的酞菁染料混合物的制备方法中，当选择吸电子性能大的取代基作为可溶性基团 $X'$ 或取代基 $Y$ 时，获得的酞菁染料的氧化电位可以控制得高(正的)并且可以更好地抑制与活性气体(例如，氧化气体)例如臭氧或单线态氧的反应性，结果可以获得具有耐活性气体性的染料。

作为显示该吸电子性能的指数，可以使用哈密特取代基常数 $\sigma_p$ 值(本文后面简称为“ $\sigma_p$ 值”)。该可溶性基团的 $\sigma_p$ 值优选是 0.40 或更大；更优选是 0.45 或更大，甚至更优选是 0.50 或更大。然而，在该可溶性基团的 $\sigma_p$ 值为 0.4 或更大的情况下，所得酞菁化合物(包括作为原料的苯二甲酸衍生物)不含磺基或者该磺基不直接与该酞菁混合物的酞菁核芯(苯环结构；在苯二甲酸衍生物作为原料的情况下，为其苯环结构)相连。如果该化合物有磺基，那么该磺基总是通过连接基团与酞菁核芯相连。

在所得酞菁化合物具有许多取代基时(包括该可溶性基团)(不包括氢原子)，在其结构内的酞菁核芯(苯环结构)上，这些取代基(包括可溶性基团)的 $\sigma_p$ 值的总和优选是 0.50 或更大，更优选是 0.55 或更大，甚至更优选是 0.60 或更大。

这里，简述哈密特取代基常数 $\sigma_p$ 值。该哈密特规则是 L.P. Hammett 于 1935 年提倡的拇指规则，从而定量地讨论取代基对苯衍生物的反应或平衡的影响，其性能目前被广泛接受。由哈密特规则测定的取代基常数包括 $\sigma_p$ 值和 $\sigma_m$ 值，并且这些值可以在大量普通出版物中发现，但是这些详细描述在例如 J.A. Dean(编辑) Lange's Handbook of Chemistry, 第 12 版, McGraw-Hill (1979)和 Kagakuno Ryoiki (Chemistry Region), 特刊, 第 122 期, 第 96-103 页, Nankodo (1979)中。

如此，通过加入具有大吸电子性能的取代基作为可溶性基团，可以获得具有正氧化电位的酞菁染料。该氧化电位优选是大于+1.0 V(相对 SCE)。更优选更正的氧化电位，并且更优选该氧化电位大于+1.1 V(相对 SCE)，最优选是大于+1.2 V(相对 SCE)。

氧化电位值(Eox)可以由本领域技术人员容易地测定并且其方法描述在例如 P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers (1954)、A.J. Bard 等, Electrochemical Methods,

John Wiley & Sons (1980)和 Akira Fujishima 等, Denkikagaku Sokutei Ho(Electrochemical Measuring Method), Gihodo (1984)。

本发明该测定所用的支持电解质和溶剂可以根据氧化电位或试验样品的溶解度适当选择。可以使用的支持电解质和溶剂描述在 Akira Fujishima, Denkikagaku Sokutei Ho (Electrochemical Measuring Method), 第 101-118 页, Gihodo (1984)。在本发明中, 将  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-6}$  mol/l 的测定样品溶解在含有高氯酸四丙基铵作为支持电解质的二甲基甲酰胺中, 并以碳(GC)电极作为作用电极并用铂电极作为抗衡电极通过直流极谱法测定 SCE(饱和甘汞电极)作为参照电极的值并用作该氧化电位。由于样品溶液的液体接界电位或液体电阻的影响, 该值有时偏离几十毫伏, 然而, 通过加入标准样品(例如氢醌)可以保证电位的再现性。

本发明的酞菁染料混合物都具有大于+1.0 V(相对 SCE)的氧化电位, 并且已发现该物理值对提高形成的图象的色牢度非常重要。

即, 该结构特征(控制酞菁染料混合物的氧化电位)对获得形成的图象的提高了的保存性(耐光色牢度、耐臭氧气性等)非常重要, 并且是本发明的一个目的。

(2) 本发明的式(I)-(IV)代表的酞菁染料混合物归入 $\beta$ -位取代型(在 2-和/或 3-位、6-和/或 7-位、10-和/或 11-位, 以及 14-和/或 15-位具有特定结构的酞菁化合物), 并且这通过下式(XI)进行了描述。

本发明有效地使用得自 $\beta$ -位取代型(在 2-和/或 3-位、6-和/或 7-位、10-和/或 11-位, 以及 14-和/或 15-位具有特定结构的酞菁化合物)的水溶性染料混合物的聚集体。

该酞菁染料的聚集体是指通过两个或更多个酞菁分子形成的聚集体。

当使用本发明的酞菁染料的聚集体时, 与单分子分散状态的染料相比, 耐光、热和氧化气体(特别是臭氧气体)的稳定性明显提高。

而且,通过形成聚集体,形成的图象的光谱性能(青色(彩色)色彩;作为成象材料用的青色染料的优异的吸收性能)明显提高,并且由于记录图象的材料(例如,普通纸或喷墨专用纸)不同而发生的纸依赖性大大降低{良好的(彩色)色彩(彩色再现性),以及提高的防水性;这是由于例如因为强的聚集而使现有状态或媒染状态的差异非常小而产生的}。

染料是否聚集可以由吸收光谱中的吸收最大值( $\lambda_{\max}$ )的移位容易地确定,如 J.D. Wright (由 Taro Eguchi 翻译), Bunshi Kessho (Molecular Crystal), Kagaku Dojin 中所述。一般说来,该聚集体分成两类,即,向长波侧移位的 J-聚集体和向短波侧移位的 H-聚集体。在本发明中,聚集体是由吸收最大值向短波侧移位形成的,并且将该聚集体用作水溶性酞菁聚集体。

因此已发现,本发明的水溶性酞菁染料,即,特定取代基{-SO-R<sub>1</sub>和/或-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>和/或-SO<sub>2</sub>N-(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)}以特定量加入到酞菁母核的特定位置( $\beta$ -位取代型)的化合物的结构特征是最优选的,因为其促进了上述的聚集状态,使形成的图象的色牢度和色彩得到改进。

即,赋予上述效果(促进聚集状态)的结构特征(控制酞菁化合物的聚集的加速)对满足以下(1)-(3)是非常重要的:(1)作为本发明的一个目的而提高形成的图象的保存性,(2)作为本发明另一目的而形成具有非常优异的光谱性能(青色(彩色)色彩;作为成象材料用的青色染料的优异的吸收性能)的图象;和(3)由于记录图象的材料(例如普通纸和喷墨专用纸)的差异而发生的纸依赖性降低。

本发明中提到的耐臭氧性是通过耐臭氧气体的耐性表示的,并且包括对除臭氧气体之外的氧化环境的耐性。即,本发明的式(I)代表的酞菁化合物的特征在于它高度耐常规环境中存在的氧化气体,例如经常存在于汽车废气中的氧化氮、热电站和热电厂的废气中经常含有的氧化硫、由这些气体与日光经光化学引起的自由基链反应产生的臭氧

气体、富含氧-氮或氧-氢自由基的光化学烟雾、和在使用特定化学品的地方如美容院产生的过氧化氢自由基。因此，例如在户外广告和铁路设备向导的图象的氧化破坏限制图象寿命的情况下，使用本发明的酞菁化合物作为成象材料能够提高对氧化环境的耐性，即耐臭氧性。

下面详细描述本发明的染料混合物的制备方法中苯二甲酸衍生物和金属衍生物之间的合成条件。

以摩尔比计，苯二甲酸衍生物和金属衍生物的用量比优选为3:1-6:1。

苯二甲酸衍生物和金属衍生物之间的反应通常在有溶剂的情况下进行。作为溶剂，使用沸点为80°C或更高，优选130°C或更高的有机溶剂。其实例包括正戊醇、正己醇、环己醇、2-甲基-1-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇、苯甲醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、乙氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、三氯苯、氯萘、环丁砜、硝基苯、喹啉和脲。以质量(即重量)计，溶剂的用量优选为苯二甲酸衍生物的1-100倍，更优选是5-20倍。

苯二甲酸衍生物和金属衍生物的反应也可以在有催化剂的情况下进行。催化剂的实例包括1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)和钼酸铵。每摩尔苯二甲酸衍生物中该催化剂的用量优选是0.1-10摩尔，更优选是0.5-2摩尔。

苯二甲酸衍生物和金属衍生物的反应优选在80-300°C，更优选在100-250°C，甚至更优选在130-230°C的反应温度下进行。如果反应温度低于80°C，反应速度可能特别低，然而如果其高于300°C，所得酞菁染料可能分解。

反应时间优选是2-20小时，更优选是5-15小时，甚至更优选是5-10小时。如果反应时间低于2小时，可能存在大量未反应的原料，而如果其大于20小时，所得酞菁染料可能分解。

在本发明的酞菁染料混合物的制备方法中,按照常规有机合成反应中的后处理方法对该反应所得的产物(酞菁染料)进行处理,然后可以在经过提纯或者不经过提纯下使用。

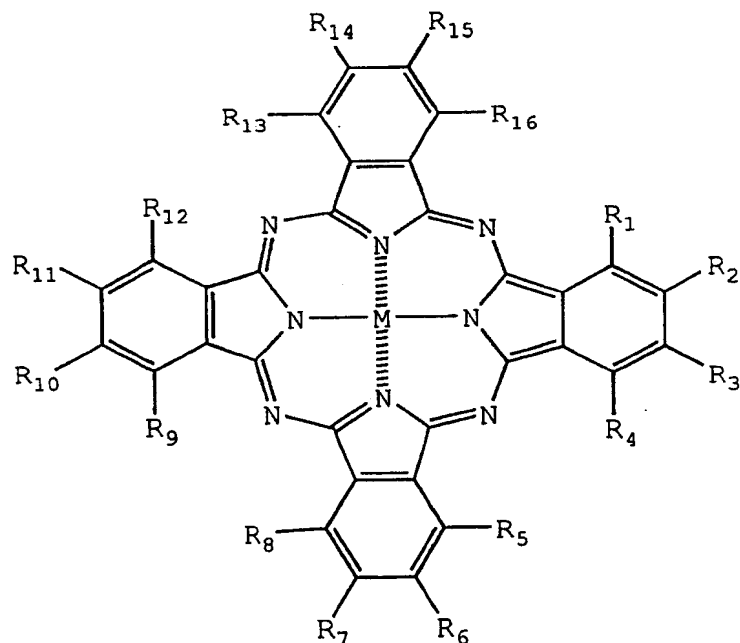
更具体地说,例如,从该反应体系分离的产物可以不经过提纯或者在再结晶之后或者通过柱色谱(SEPHADEX™ LH-20,由 Pharmacia 生产))等提纯之后或者将这些操作组合进行之后使用。

而且,在反应结束之后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不除去,将产物倒入水或冰中,然后中和或不中和,并且分离的产物可以不经过提纯或者通过再结晶之后或者柱色谱等提纯之后或者将这些操作组合进行之后使用。

而且,在该反应结束之后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不除去,将产物倒入水或冰中,中和或者不中和,然后用有机溶剂/水溶液萃取,萃取的产物可以不经过提纯或者通过再结晶之后或柱色谱提之后或者将这些操作组合进行之后使用。

一般说来,已知使用各种酞菁化合物作为喷雾记录用的油墨组合物。下式(XI)代表的酞菁化合物有时含有一对于取代基  $R_n$  的取代位置(这里,将  $R_1$ - $R_{16}$  定义为分别在 1-位至 16-位的取代基)的异构体,它是合成时不可避免地发生的,然而,在许多情况下,这些取代位置异构体彼此没有区别,并且认为是相同的衍生物。同样,在取代基 R 含有一异构体的情况下,在许多情况下它们没有区别,并且认为是相同的酞菁化合物。

式(XI):



本发明定义的酞菁化合物的结构不同的情形，当用式(XI)描述时，是如下任一情形：取代基  $R_n$  ( $n=1-16$ )的构成原子物质不同的情形，取代基  $R_n$  的数量不同的情形，以及取代基  $R_n$  的位置不同的情形。

在本发明中，式(XI)代表的酞菁化合物的结构(特别是取代位置)不同的衍生物是通过将它们分成以下3类定义的。

(1)  $\beta$ -位取代型：

(在 2-和/或 3-位、6-和/或 7-位、10-和/或 11-位、以及 14-和/或 15-位具有特定取代基的酞菁化合物)

(2)  $\alpha$ -位取代型：

(在 1-和/或 4-位、5-和/或 8-位、9-和/或 12-位、以及 13-和/或 16-位具有特定取代基的酞菁化合物)

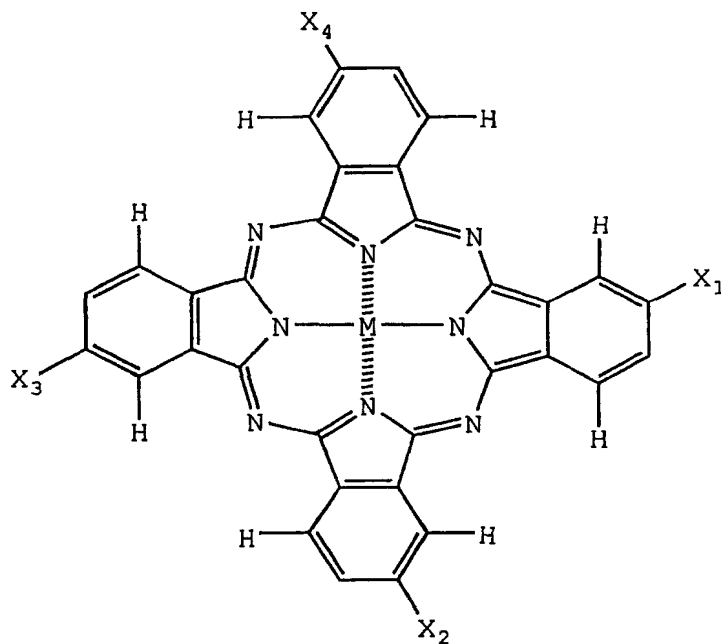
### (3) $\alpha,\beta$ -位混合取代型:

(在 1-至 16-位没有任何规则地具有特定取代基的酞菁化合物)

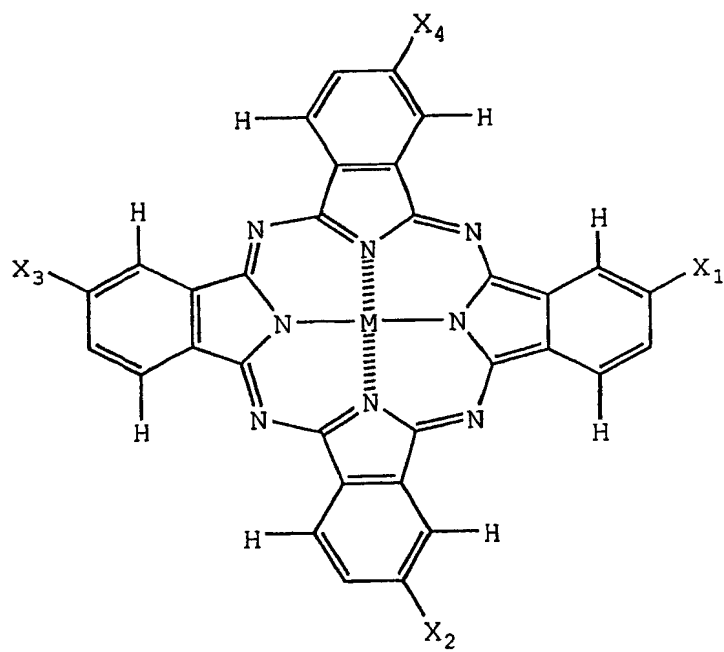
在本发明中, 结构(特别是取代位置)不同的酞菁化合物衍生物是使用这些(1)  $\beta$ -位取代型、(2)  $\alpha$ -位取代型和(3)  $\alpha,\beta$ -位混合取代型进行描述的。

由此获得的酞菁衍生物(例如, 当  $k=1-m=n=1$  时)经常是下式(a)-1至(a)-4 代表的化合物的混合物, 它们是在引入取代基  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  和  $X_4$  的位置(引入位置通常是 $\beta$ -位)不同的异构体。

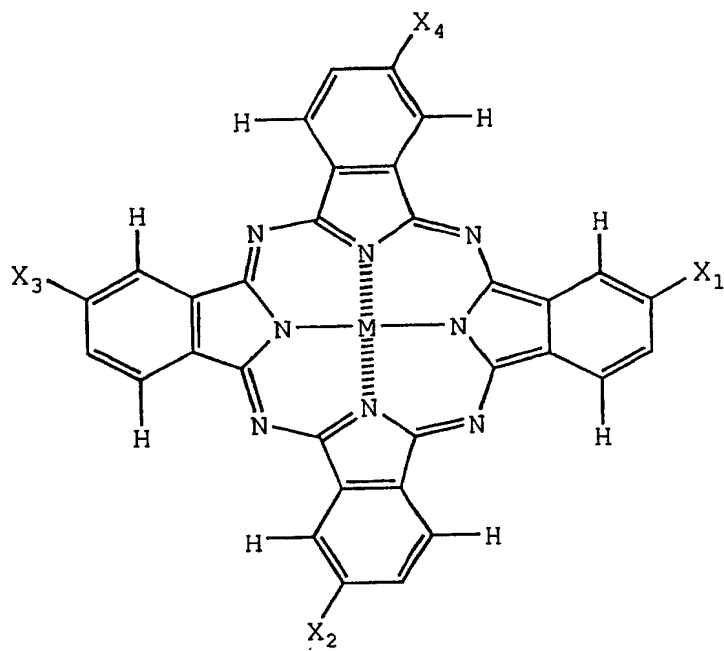
式(a)-1:



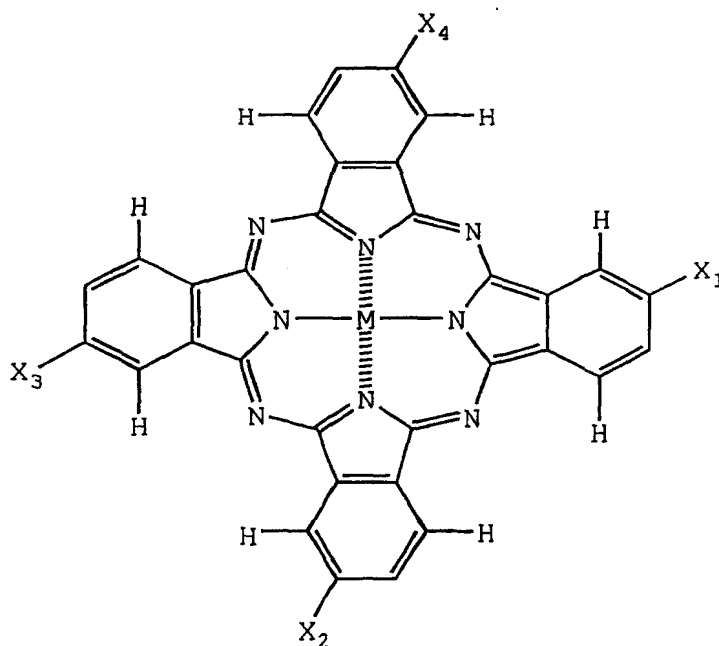
式(a)-2:



式(a)-3:



式(a)-4 :



式(a)-1 至(a)-4 代表的化合物是 $\beta$ -位取代型化合物(在 2-和/或 3-位、6-和/或 7-位、10-和/或 11-位, 以及 14-和/或 15-位具有特定取代基的酞菁化合物)并且在结构方面(加入特定取代基的位置不同)与 $\alpha$ -位取代型(在 1-和/或 4-位、5-和/或 8-位、9-和/或 12 位和 13-和/或 16-位具有特定结构的酞菁化合物)和 $\alpha,\beta$ -位混合取代型(在 1-至 16-位具有特定取代基但是没有任何规则的酞菁化合物)完全不同。该结构特征对获得本发明的目的非常重要。

能够实现本发明目的的原因不是特别清楚,但是可溶性基团加入到 $\beta$ -位的衍生物在(彩色)色彩、耐光色牢度、耐臭氧气性等方面大多数比其它的优异得多。

更具体地说,认为通过选择性地将特定数量的特定可溶性基团加入到特定取代位置( $\beta$ -位),换句话说,通过能够形成高氧化电位的强聚集体并且优选 $\beta$ -位取代型酞菁化合物并选择性地加入目的数量的特定可溶性基团等,可以获得本发明的酞菁化合物,它具有:(1)良

好的光谱吸收特性(通过在 $\beta$ -位引入特定的可溶性基团使酞菁化合物的聚集状态加速)、(2) 高的图象色牢度(高氧化电位和强聚集状态的加速防止了例如因酞菁化合物与作为亲电子试剂的臭氧气体之间的氧化反应而引起的褪色)和(3) 油墨组合物的高的溶解度和(4) 赋予油墨溶液良好的老化稳定性。

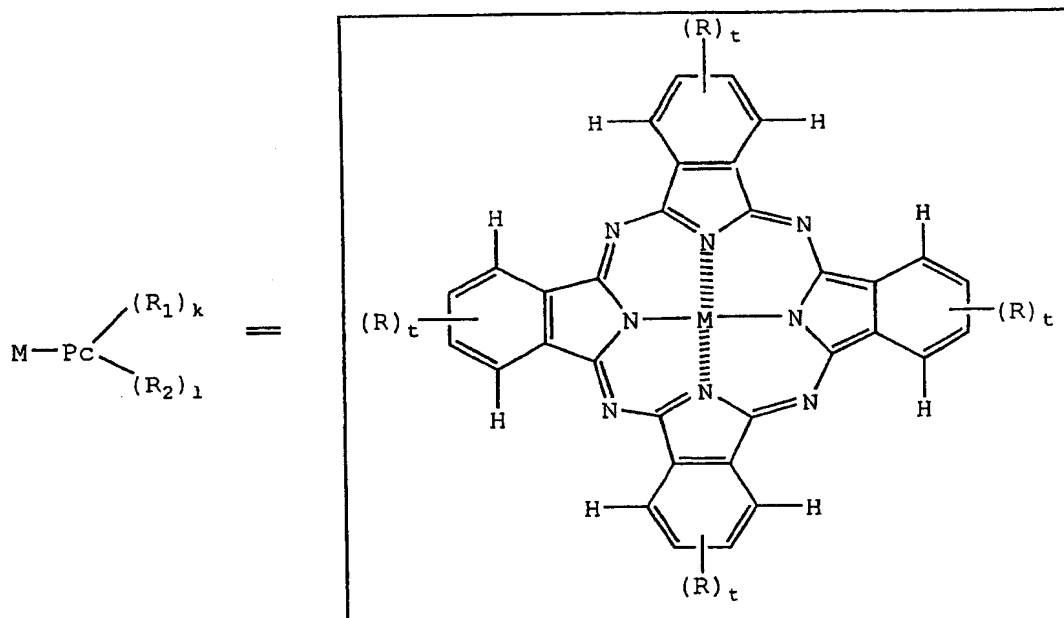
在这种情况下, 考虑到合成, 优选可溶性基团 X 是具有吸电子性能的取代基并且 Y 是氢原子。

因这些特定取代基的特定结构带来的提高的(彩色)色彩、耐光色牢度、耐臭氧性等并赋予着色组合物(油墨)所需性能的效果, 从上述传统工艺根本不能预料到。

下面描述本发明的染料的具体实施例, 然而本发明并不限于这些实施例。

在下表 1-9 中, 式(XII)代表(k+1)-价的酞菁核芯(取代基 R 的加入位置是本发明定义的 $\beta$ -位取代型), 其中 R 代表  $R_1$  和/或  $R_2$ , t 代表  $0 < t \leq 2$  的值, k 代表  $0 < k < 8$  的值, 并且 l 代表  $0 < l < 8$  的值, 条件是 k 和 l 各自独立地代表满足  $4 \leq k+l \leq 8$  的数值。

式(XII):



在这些表中，取代基 $(R_1)$ 和 $(R_2)$ 各自以不规则位置顺序加入到该 $\beta$ -位取代(显示了式(a)-1 至(a)-4 代表的异构体)。k 和 l 的值显示了在合成酞菁衍生物时所用的邻苯二甲腈衍生物的配料比(当量/当量)。

表1

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
101	Cu	$-\text{SO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1
102	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
103	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	1
104	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2.7	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	1.3
105	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	2

表2

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	I
106	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3.33	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_3}$	0.67
107	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3.50	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_3}$	0.50
108	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}_2\text{OH}}$	1
109	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}}$	1
110	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	1

表3

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
111	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1
113	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	1
114	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	2
115	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	1

表4

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
116	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1
117	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1
118	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	2
119	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
120	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	2

表5

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
121	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	1	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{K}$	3
122	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{Li}$	1
123	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{Li}$	1
124	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3
125	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	1

表6

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	I
126	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3
127	Ni	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3
129	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Li}$	3
130	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Li}$	2

表7

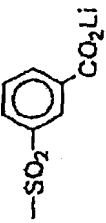
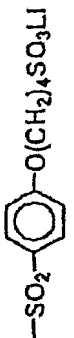
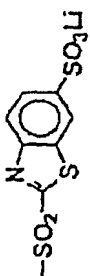
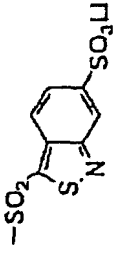
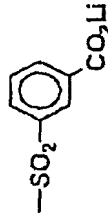
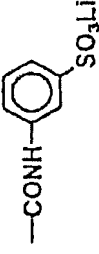
染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	I
131	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3		1
132	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2		2
133	Cu		1	$-\text{SO}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li}$	3
134	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3		1
135	Cu		2	$-\text{SO}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li}$	2

表8

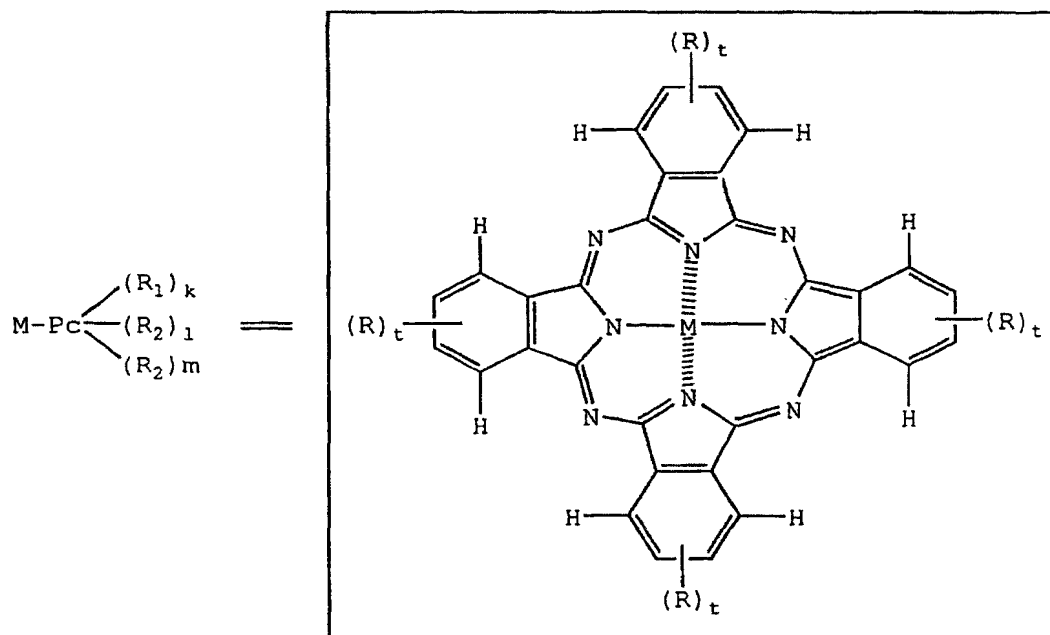
染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
136	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{K})_2$	1
137	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	1
138	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1
139	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{S}, \text{N})-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	1
140	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1

表9

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l
141	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CONH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1
142	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	2.4		1.6
143	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$	1
144	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	1
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{CONH}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	1

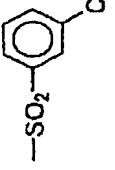
在表 10 中, 式(XIII)代表 $(k+l+m)$ -价的酞菁核芯(取代基 R 的加入位置是本发明定义的 $\beta$ -位取代型), 其中 R 代表  $R_1$  和/或  $R_2$  和/或  $R_3$ ,  $t$  代表 1 或 2 的整数,  $k$  代表  $0 < k < 8$  的整数,  $l$  代表  $0 < l < 8$  的整数, 并且  $m$  代表  $0 < m < 8$  的整数, 条件是  $k$ 、 $l$  和  $m$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l+m \leq 8$  的数值。

式(XIII):



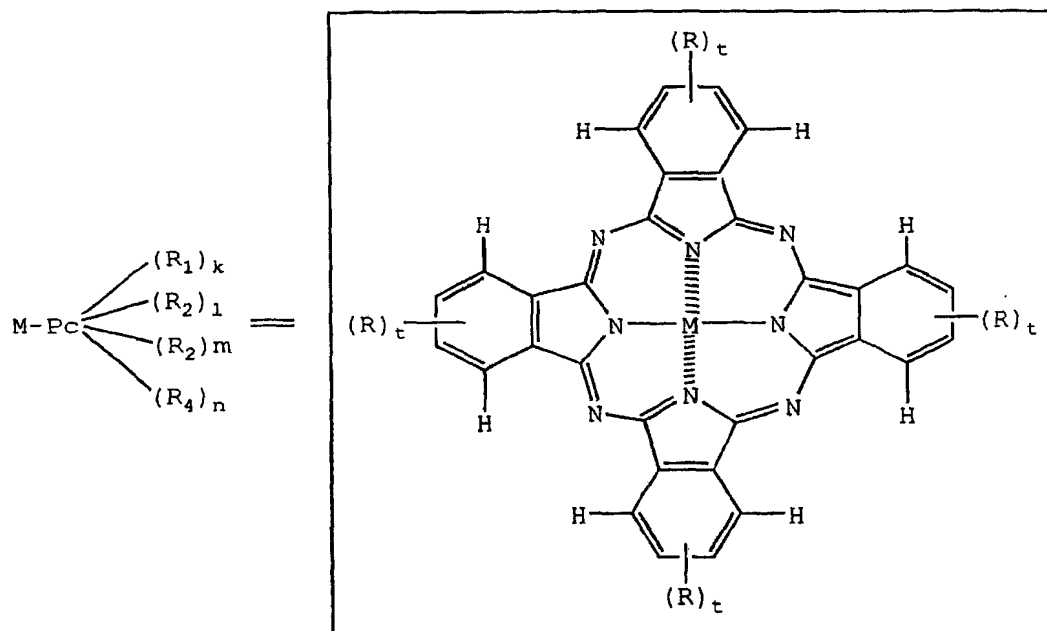
在该表中, 取代基 $(R_1)$ 、 $(R_2)$ 和 $(R_3)$ 各自以不规则位置顺序加入到该 $\beta$ -位取代(显示了式(a)-1 至(a)-4 代表的异构体)。  $k$ 、 $l$  和  $m$  的值显示了在合成酞菁衍生物时所用的邻苯二甲腈衍生物的配料比(当量/当量/当量)。

表10

染料	M	R <sub>1</sub>	k	R <sub>2</sub>	l	R <sub>3</sub>	m
146	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1
147	Ni	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{Li}$	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_5\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	2
148	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	1.5		0.5	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
149	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1
150	Zn	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1

在表 11 中, 式(XIV)代表 $(k+l+m+n)$ -价的酞菁核芯(取代基 R 的加入位置是本发明定义的 $\beta$ -位取代型), 其中 R 代表  $R_1$  和/或  $R_2$  和/或  $R_3$  和/或  $R_4$ ,  $t$  代表 1 或 2 的整数,  $k$  代表  $0 < k < 8$  的整数,  $l$  代表  $0 < l < 8$  的整数,  $m$  代表  $0 < m < 8$  的整数, 并且  $n$  代表  $0 < n < 8$  的整数, 条件是  $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  各自独立地代表满足  $4 \leq k+l+m+n \leq 8$  的数值。

式(XIV):



在该表中, 取代基 $(R_1)$ 、 $(R_2)$ 、 $(R_3)$ 和 $(R_4)$ 各自以不规则位置顺序加入到该 $\beta$ -位取代(显示了式(a)-1 至(a)-4 代表的异构体)。  $k$ 、 $l$ 、 $m$  和  $n$  的值显示了在合成酞菁衍生物时所用的邻苯二甲腈衍生物的配料比(当量/当量/当量/当量)。

表11

染料	151	152
M	Cu	Cu
R <sub>1</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{NH}_4$
k	1	1
R <sub>2</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Na}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{NH}_4$
l	1	1
R <sub>3</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$
m	1	1
R <sub>4</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$
n	1	1

表11(续1)

染料	153	154
M	Cu	Cu
R <sub>1</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$
k	1	1
R <sub>2</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{K}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Li}$
l	1	1
R <sub>3</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$
m	1	1
R <sub>4</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$
n	1	1

表11(续2)

染料	155
M	Cu
R <sub>1</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$
k	1
R <sub>2</sub>	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$
l	1
R <sub>3</sub>	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$
m	1
R <sub>4</sub>	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$
n	1

常用的酞菁衍生物是特定取代基的加入位置(根据其情况, 加入位置的数量)不同的异构体的混合物。本发明的化合物(式(I)、(II)、(III)和(IV)代表的化合物; 具有特定结构的酞菁衍生物, 其中将特定数量的特定取代基选择性地加入到特定位置)是一种具有特定结构的新颖化合物, 在此之前该结构还未被分离和识别。凭借该特定结构带来的性能, 该化合物非常有用地作为赋予高功能性的喷墨用染料或者作为合成染料用的中间物。

本发明的染料混合物的用途的实例包括一含有介质和染料混合物的着色组合物(形成图象, 特别是彩色图象的材料, 例如油墨和涂料)。其具体实例包括用于喷墨记录的记录材料(油墨)、热敏转移型图象记录材料、压敏记录材料、使用电子照相系统的记录材料、转移型卤化银感光材料、打印油墨和记录笔。其中, 优选喷墨记录用的记录材料(油墨)、热敏转移型图象记录材料和使用电子照相系统的记录材料, 更优选喷墨记录用的记录材料(油墨)。本发明的染料混合物也可用于染色溶液以染色滤色片或者用于如美国专利 4,808,501 和 JP-A-6-35182 中所述的固体摄像器件如 LCD 和 CCD 的各种纤维。通过取代基可以将本发明的酞菁化合物调整至适合使用的物理性能, 例如溶解度和可热转移性。

#### [喷墨记录用的油墨]

下面描述本发明的喷墨记录用的油墨。

通过将上述酞菁染料混合物溶解在和/或分散于亲脂或含水介质中可以制备该喷墨记录用的油墨。优选使用含水介质。

如果需要的话, 可以在不影响本发明效果的范围内含有其它添加剂。其它添加剂的实例包括已知的添加剂如干燥抑制剂(湿润剂)、褪色抑制剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、杀菌剂、杀真菌剂、pH 调节剂、表面张力调节剂、消泡剂、粘度控制剂、分散剂、

分散稳定剂、防锈剂和螯合剂。在为水溶性油墨的情况下，将这些不同的添加剂直接加入到该油墨溶液中。当油溶性染料以分散体形式使用时，通常是制备染料分散体之后将这些添加剂加入到该分散体中，然而可以在制备时将这些添加剂加入到该油相或水相中。

由于该喷墨用的油墨在用于喷墨记录系统的喷嘴的喷墨口干燥，因此为了防止发生堵塞，适当地使用干燥抑制剂。

干燥抑制剂优选是具有比水的蒸汽压低的蒸气压的水溶性有机溶剂。其具体实例包括多元醇，代表性的有乙二醇、丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、硫二甘醇、二硫二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇、乙炔二醇衍生物、甘油和三羟甲基丙烷；多元醇的低级烷基醚，例如乙二醇单甲基(或乙基)醚、二乙二醇单甲基(或乙基)醚和三乙二醇单乙基(或丁基)醚；杂环如2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N-乙基吗啉；含硫化合物如环丁砜、二甲亚砜和3-环丁烯砜；多官能化合物，例如双丙酮醇和二乙醇胺；和脲衍生物。其中优选例如甘油和二乙二醇的多元醇。这些干燥抑制剂可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。优选干燥抑制剂在油墨中的含量为10-50 wt%。

为了获得喷墨用的油墨在纸中的良好渗透性，适当地使用渗透促进剂。可以使用的渗透促进剂的实例包括醇类，例如乙醇、异丙醇、丁醇、二(三)乙二醇单丁基醚和1,2-己二醇，十二烷基硫酸钠、油酸钠和非离子表面活性剂。将5-30 wt%的渗透促进剂加入到油墨中可以获得足够高的效果，并且优选渗透促进剂以不发生打印字符渗出或不发生透印的范围内的量使用。

紫外线吸收剂用于提高图象的保存性。可以使用的紫外线吸收剂的实例包括JP-A-58-185677、JP-A-61-190537、JP-A-2-782、JP-A-5-197075和JP-A-9-34057中所述的苯并三唑-基化合物，JP-A-46-2784、JP-A-5-194483和美国专利3,214,463中所述的二苯酮-

基化合物, JP-B-48-30492(本文所用的术语“JP-B”是指“已审日本专利公布”)、JP-B-56-21141 和 JP-A-10-88106 中所述的肉桂酸-基化合物, JP-A-4-298503、JP-A-8-53427、JP-A-8-239368、JP-A-10-182621 和 JP-T-8-501291 中所述的三嗪-基化合物(本文所用的术语“JP-T”是指日语翻译公开的 PCT 专利申请); Research Disclosure No. 24239 中所述的化合物, 和吸收紫外光并发出荧光的化合物, 以二苯乙烯-基化合物和苯并噻唑-基化合物为代表的所谓的荧光增白剂。

褪色抑制剂用于提高图象的保存性。可以使用的褪色抑制剂的实例包括各种有机褪色抑制剂和金属络合物-基褪色抑制剂。有机褪色抑制剂的实例包括氢醌类、烷氧基苯酚类、二烷氧基苯酚类、苯酚类、苯胺类、胺类、二氢化茛类、苯并二氢吡喃类、烷氧基苯胺类和杂环。金属络合物的实例包括镍络合物和锌络合物。更具体地说, 可以使用 Research Disclosure No. 17643(第 VII-I 至 VII-J 节)、15162、18716(第 650 页左栏)、36544(第 527 页)、307105(第 872 页)和 15162 中引证的专利中所述的化合物, 以及 JP-A-62-215272(第 127-137 页)中所述的代表性化合物的通式和例证化合物包括的化合物。

杀真菌剂的实例包括脱水乙酸钠、苯甲酸钠、吡啶硫酮-1-氧化钠、对羟基苯甲酸乙酯、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐。优选杀真菌剂在油墨中的使用量为 0.02-1.00 wt%。

作为 pH 调节剂, 可以使用上述的中和剂(例如, 有机碱、无机碱)。该 pH 调节剂用于提高喷墨记录用的油墨的贮藏稳定性, 优选加入 pH 调节剂使喷墨记录用的油墨调整至 pH 6-10, 更优选 pH 7-10。

表面张力调节剂包括非离子、阳离子和阴离子表面活性剂。这里, 本发明的喷墨用的油墨的表面张力优选是 25-70 mN/m, 更优选是 25-60 mN/m。而且, 本发明的喷墨记录用的油墨的粘度优选是 30 mPa·s 或更低, 更优选是 20 mPa·s 或更低。表面活性剂的优选实例包括阴离子表面活性剂如脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、

烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸酯盐、萘磺酸-福尔马林缩合物和聚氧乙烯烷基硫酸酯盐, 和非离子表面活性剂如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯和氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物。还优选使用为乙炔-基聚氧乙烯氧化物表面活性剂的 SURFYNOLS(由 Air Product & Chemicals 制造)。此外, 优选氧化胺型两性表面活性剂如 N,N-二甲基-N-烷基胺氧化物。而且, 可以使用 JP-A-59-157636(第(37)-(38)页)和 Research Disclosure No. 308119 (1989)中所述的表面活性剂。

如果需要的话, 也可以使用消泡剂, 例如螯合剂, 代表性的是含氟或含硅化合物和 EDTA。

在将本发明的酞菁化合物分散于含水介质中的情况下, 优选将含有该染料和油溶性聚合物的着色细粒分散于含水介质中, 如 JP-A-11-286637、JP-A-2001-240763、JP-A-2001-262039 和 JP-A-2001-247788 中所述的; 或者优选将溶解在高沸点有机溶剂中的本发明化合物分散于含水介质中, 如 JP-A-2001-262018、JP-A-2001-240763、JP-A-2001-335734 和 JP-A-2002-80772 中所述的。至于将本发明的化合物分散于含水介质的具体方法、所用的油溶性聚合物、高沸点有机溶剂和添加剂、及其量, 可以优选使用上面这些专利公开中所述的那些。或者, 固体状态的酞菁化合物本身可以细粒状分散。在分散时, 可以使用分散剂和表面活性剂。至于分散设备, 可以使用简单的搅拌器、叶轮搅拌系统、在线搅拌系统、研磨系统(例如胶体磨、球磨机、砂磨机、超微磨碎机、辊粉碎机和搅拌粉碎机)、超声波系统和高压乳化分散系统(高压均质机, 并且作为可商购获得的设备, 其具体实例包括 Gaulin 均质机、微流化器和 DeBEE 2000)。除了上述专利公开之外, 下述文献也详细描述了喷墨记录用的油墨的制备方法: JP-A-5-148436、JP-A-5-295312、JP-A-7-97541、

JP-A-7-82515、JP-A-7-118584、JP-A-11-286637 和 JP-A-2001-271003，并且也可以将这些专利公开中所述的内容用于制备本发明的喷墨记录用的油墨。

作为含水介质，如果需要的话，可以使用含有水作为主要组分并加入水混性有机溶剂的混合物。水混性有机溶剂的实例包括醇类(例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇和苯甲醇)、多元醇(例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇、硫二甘醇)、二醇衍生物(例如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、三乙二醇单甲基醚、乙二醇二乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、乙二醇单苯基醚)、胺类(例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、吗啉、N-乙基吗啉、乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、聚环乙亚胺、四甲基丙二胺)和其它极性溶剂(例如甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、环丁砜、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、乙腈、丙酮)。这些水混性有机溶剂可以两种或其多种混合使用。

在 100 重量份的本发明油墨中，优选含有 0.1-20 重量份的该酞菁化合物。而且，在本发明的喷墨用的油墨中，可以将其它染料与该酞菁化合物混合使用。在混合使用两种或多种染料的情况下，优选染料的总含量在上述范围内。

本发明的油墨的粘度优选是 40 cp 或更低。其表面张力优选是 20-70 mN/m。其粘度和表面张力可以通过加入各种添加剂，例如粘度调节剂、表面张力控制剂、电阻率控制剂、薄膜控制剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、褪色抑制剂、杀真菌剂、防生锈剂、分散剂和表面活

性剂来调整。

本发明的油墨不仅能够用于形成单色图象，而且也可用于形成全色图象。为了形成全色图象，可以使用品红色色调油墨、青色色调油墨和黄色色调油墨。同样，为了调整其色调，还可以使用黑色色调油墨。

作为可以使用的黄色染料，可以使用任意黄色染料。其实例包括具有苯酚、萘酚、苯胺、杂环(例如吡唑酮、吡啶酮)、开链型活性亚甲基化合物等作为偶合组分(本文后面所谓的“偶合剂组分”)的芳基-或 heteryl-偶氮染料；具有开链型活性亚甲基化合物等作为偶合剂组分的甲亚胺染料；次甲基染料如苯亚甲基染料和单次甲基羰醇染料；和醌-基染料如萘醌染料和蒽醌染料。其它染料物的实例包括醌酞酮染料、硝基·亚硝基染料、吡啶染料和吡啶酮染料。

作为可以使用的品红色染料，可以使用任意品红色染料。其实例包括具有苯酚、萘酚或苯胺作为偶合剂组分的芳基-或 heteryl-偶氮染料；具有吡唑酮或吡唑并三唑作为偶合剂组分的偶氮次甲基染料；次甲基染料例如亚芳基染料、苯乙烯基染料、份菁染料、花青染料和羰醇染料；碳镰染料例如二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料和咕吨染料；醌染料例如萘醌、蒽醌和蒽吡啶酮；和例如二噁嗪染料的缩合多环染料。

至于可以使用的青色染料，可以使用任意青色染料。其实例包括具有苯酚、萘酚或苯胺作为偶合剂组分的芳基-或 heteryl-偶氮染料；具有苯酚、萘酚或杂环(例如吡唑并三唑)作为偶合剂组分的偶氮次甲基染料；聚次甲基染料例如花青染料、羰醇染料和份菁染料；碳镰染料例如二苯基甲烷染料、三苯基甲烷染料和咕吨染料；酞菁染料、蒽醌染料；和靛类·硫靛类染料。

这些染料可以是将一部分生色团解离时首先呈现黄色、品红色或青色的染料。在这种情况下，抗衡阳离子可以是无机阳离子如碱金属

和铵、有机阳离子如吡啶鎓和季铵盐，或者具有这种阳离子作为部分结构的聚合物阳离子。

可以使用的黑色着色物质的实例包括二偶氮、三偶氮和四偶氮染料，以及炭黑的分散体。

#### [喷墨记录方法]

根据本发明的喷墨记录方法，向该油墨提供一能量，由此在已知图象接收材料，即普通纸、涂布树脂的纸、如下文献中所述的特定喷墨纸、薄膜、电子照相用普通纸、布、玻璃、金属、陶瓷等上形成一图象：JP-A-8-169172、JP-A-8-27693、JP-A-2-276670、JP-A-7-276789、JP-A-9-323475、JP-A-62-238783、JP-A-10-153989、JP-A-10-217473、JP-A-10-235995、JP-A-10-337947、JP-A-10-217597 和 JP-A-10-337947。

在形成图象时，为了赋予光泽或防水性或提高耐候性，可以结合使用一聚合物细粒分散体(也称作聚合物胶乳)。聚合物胶乳给到图象接收材料上的时间，可以在加入着色剂之前、之后或同时进行。因此，聚合物胶乳的加入位置可以在图象接收纸或油墨中，或者可以制备并使用仅由聚合物胶乳组成的液体材料。具体地说，可以优选使用 JP-A-2002-166638、JP-A-2002-121440、JP-A-2002-154201、JP-A-2002-144696、JP-A-2002-80759、JP-A-2002-187342 和 JP-A-2002-172774 中所述的方法。

下面描述使用本发明的油墨用于喷墨打印的记录纸和记录薄膜。

可用于记录纸或记录薄膜的载体例如由化学纸浆如 LBKP 和 NBKP、机械纸浆如 GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP 和 CGP、或者废纸浆如 DIP 通过混合(如果需要的话)添加剂如常规已知的颜料、粘合剂、上浆剂、固定剂、阳离子试剂和纸强度增加剂，然后使用各种设备如长筛造纸机或圆筛造纸机将该混合物压片制得。除了该

载体之外,可以使用合成纸和塑料薄膜。该载体的厚度优选是 10-250  $\mu\text{m}$ ,基本重量优选是 10-250  $\text{g}/\text{m}^2$ 。

可以直接向该载体提供油墨接收层和背涂层,或者可以在用淀粉、聚乙烯醇等施胶压榨或提供锚涂层之后向载体提供油墨接收层和背涂层。该载体也可以经受通过压光机如机械压光机、TG 压光机和软压光机的压平处理。在本发明中,载体优选是纸或塑料薄膜,其两面都层压有聚烯烃(例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丁烯或其共聚物)。

在聚烯烃中,优选加入白色颜料(例如氧化钛或氧化锌)或者调色染料(例如钴蓝、群青或氧化钒)。

在载体上提供的油墨接收层含有颜料和含水粘合剂。颜料优选是白色颜料。白色颜料的实例包括白色无机颜料如碳酸钙、高岭土、滑石、粘土、硅藻土、合成无定形二氧化硅、硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、氢氧化铝、矾土、锌钡白、沸石、硫酸钡、硫酸钙、二氧化钛、硫化锌和碳酸锌;和有机颜料如苯乙烯-基颜料、丙烯酸-基颜料、脲树脂和蜜胺树脂。油墨接收层中所含的白色颜料优选是多孔无机颜料,更优选是孔面积大的合成无定形二氧化硅。合成无定形二氧化硅可以通过干生产法获得的硅酸酐或者是通过湿生产法获得的硅酸水合物,但是优选硅酸水合物。

油墨接收层中所含的含水粘合剂的实例包括水溶性聚合物如聚乙烯醇、甲硅烷醇改性的聚乙烯醇、淀粉、阳离子化淀粉、酪蛋白、明胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚烯化氧和聚烯化氧衍生物;和水分散性聚合物如苯乙烯丁二烯胶乳和丙烯酸乳液。这些含水粘合剂可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。其中,从与颜料的粘合性能和油墨接收层的剥离耐性的角度,优选聚乙烯醇和甲硅烷醇改性的聚乙烯醇。

除了该颜料和含水粘合剂之外,油墨接收层可以含有媒染剂、防

水剂、耐光色牢度提高剂、表面活性剂和其它添加剂。

加入到油墨接收层的媒染剂优选经过固定,为此优选使用聚合物媒染剂。

聚合物媒染剂描述在 JP-A-48-28325、JP-A-54-74430、JP-A-54-124726、JP-A-55-22766、JP-A-55-142339、JP-A-60-23850、JP-A-60-23851、JP-A-60-23852、JP-A-60-23853、JP-A-60-57836、JP-A-60-60643、JP-A-60-118834、JP-A-60-122940、JP-A-60-122941、JP-A-60-122942、JP-A-60-235134、JP-A-1-161236 和美国专利 2,484,430、2,548,564、3,148,061、3,309,690、4,115,124、4,124,386、4,193,800、4,273,853、4,282,305 和 4,450,224。特别优选含有 JP-A-1-161236(第 212-215 页)中所述的聚合物媒染剂的图象接收材料。当使用该专利公开中所述的聚合物媒染剂时,不仅能够获得图象质量优异的图象,而且图象的耐光色牢度提高。

防水剂有效地使图象防水。防水剂优选是阳离子树脂。阳离子树脂的实例包括聚酰氨基聚胺环氧氯丙烷、聚环乙亚胺、聚胺砜、氯化二甲基二烯丙基铵、阳离子聚丙烯酰胺和胶体二氧化硅。在这些阳离子树脂中优选聚酰氨基聚胺环氧氯丙烷。以油墨接收层的所有固体含量为基础,阳离子树脂的含量优选是 1-15 重量%,更优选是 3-10 重量%。

耐光色牢度提高剂的实例包括硫酸锌、氧化锌、受阻胺-基抗氧化剂和二苯酮-基或苯并三唑-基紫外线吸收剂。其中优选硫酸锌。

表面活性剂起涂敷助剂、剥离性能提高剂、滑动性能提高剂或抗静电剂的作用。表面活性剂描述在 JP-A-62-173463 和 JP-A-62-183457 中。可以使用有机氟化物代替表面活性剂。有机氟化物优选是疏水的。有机氟化物的实例包括含氟表面活性剂、油性氟-基化合物(例如氟油)和固体氟化物树脂(例如四氟乙烯树脂)。有机氟化物描述在 JP-B-57-9053(第 8-17 栏)、JP-A-61-20994 和 JP-A-62-135826 中。加

入到油墨接收层的其它添加剂包括颜料分散剂、增稠剂、消泡剂、染料、荧光增白剂、杀菌剂、pH 调节剂、消光剂、硬化剂等。油墨接收层可以由一层或二层组成。

在记录纸或记录薄膜中，也可以提供一背涂层。可以加入到该层的组分的实例包括白色颜料、含水粘合剂和其它组分。背涂层中所含的白色颜料的实例包括白色无机颜料如沉淀碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸锌、缎光白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、合成无定形二氧化硅、胶体二氧化硅、胶体矾土、假勃姆石、氢氧化铝、矾土、锌钡白、沸石、水解过的埃洛石、碳酸镁和氢氧化镁；和有机颜料如苯乙烯-基塑料颜料、丙烯酸-基塑料颜料、聚乙烯、微胶囊、脲树脂和蜜胺树脂。

背涂层中所含的含水粘合剂的实例包括水溶性聚合物如苯乙烯/马来酸酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物、聚乙烯醇、甲硅烷醇改性的聚乙烯醇、淀粉、阳离子化淀粉、酪蛋白、明胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和聚乙烯基吡咯烷酮；和水分散性聚合物如苯乙烯丁二烯胶乳和丙烯酸乳液。背涂层中所含的其它组分包括消泡剂、抑泡剂、染料、荧光增白剂、杀菌剂、防水剂等。

可以将聚合物胶乳加入到喷墨记录纸或薄膜的结构层(包括背涂层)中。聚合物胶乳用于提高薄膜性能，例如稳定尺寸和防止卷起、粘合或薄膜裂开的目的。聚合物胶乳描述在 JP-A-62-245258、JP-A-62-1316648 和 JP-A-62-110066 中。当将具有低玻璃化温度(40℃或更低)的聚合物胶乳加入到含有媒染剂的层中时，可以防止该层裂开和卷起。通过将具有高玻璃化温度的聚合物胶乳加入到该背涂层也可以防止卷起。

本发明的油墨并不限于喷墨记录系统，可用于已知的系统，例如利用静电诱导力排放油墨的电荷控制系统；利用压电元件的振荡力的

请求式滴加系统(压力脉冲系统); 将电信号转化为声束, 将该束辐射到油墨上并利用辐射压力排放油墨的声喷墨系统; 或将油墨加热形成泡沫并利用产生的压力的热喷墨系统。所述喷墨记录系统包括注射许多浓度低的小体积的所谓照相-油墨的系统; 使用许多(彩色)色彩基本上相同但是浓度不同的油墨提高图象质量的系统; 和使用无色透明油墨的系统。

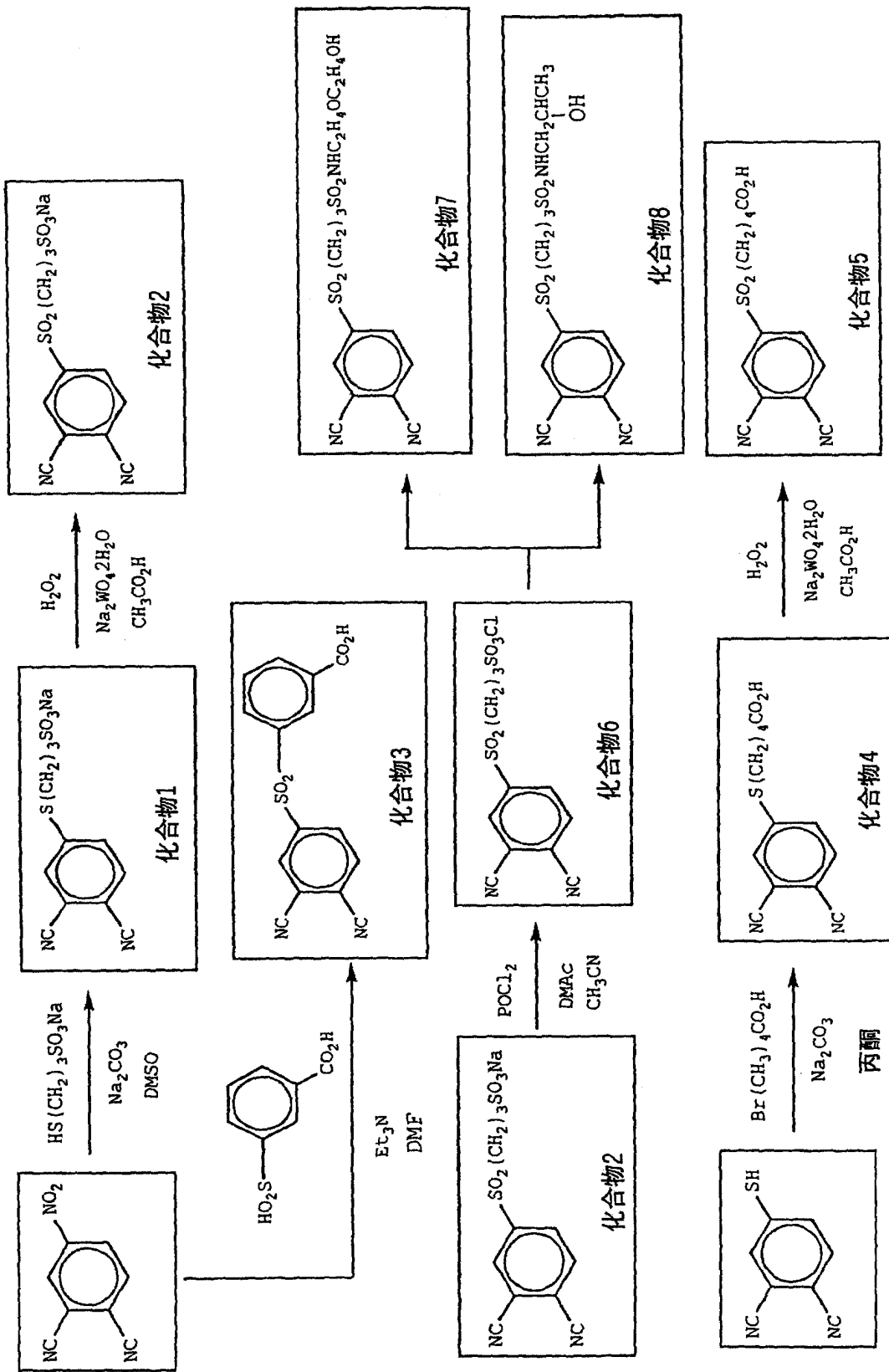
## 实施例

### (合成实施例)

下面参照实施例详细地描述本发明的染料混合物的合成方法, 然而, 本发明并不限于这些实施例。在这些实施例中, 温度为摄氏度。

本发明的代表性酞菁混合物例如可以通过下面的合成路径获得。在以下实施例中,  $\lambda_{\max}$  是指吸收最大波长,  $\epsilon_{\max}$  是指在吸收最大波长下的摩尔吸收系数。

在以下条件下测定以下实施例(合成实施例 9-15)中合成的本发明的染料混合物。在含有  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  高氯酸四丙基铵作为支持电极的 N,N-二甲基甲酰胺(染料浓度:  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 中, 使用 POLARTOGRAPHIC ANALYZER P-100 通过直流极谱法使用一石墨电极测定其氧化电位。测定的酞菁染料混合物的氧化电位值(相对 SCE)示于下面的实施例(实施例 9-15)中。



### 合成实施例 1：化合物 1 的合成

在氮气流下,将 26.0 g 的 4-硝基邻苯二甲腈(由 Tokyo Kasei 制造)溶解在 200 mL 的 DMSO (二甲亚砜)中,并在搅拌、20°C 的内部温度下向所得溶液中加入 30.3 g 的 3-巯基-丙烷-磺酸钠(由 Aldrich 制造)。在搅拌、20°C 的内部温度下向所得溶液中逐渐加入 24.4 g 无水碳酸钠。接着,在搅拌下将该反应溶液加热至 30°C,然后在该温度下搅拌 1 小时。冷却至 20°C 之后,将反应溶液经 Nutsche 过滤,将滤液倒入 15,000 mL 乙酸乙酯中然后在室温下搅拌 30 分钟使其结晶,并通过 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤出,用乙酸乙酯洗涤并干燥。所得粗结晶从甲醇/乙酸乙酯再结晶以获得 42.5 g 化合物 1。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 1.9-2.0 (2H, t); 2.5-2.6 (2H, m); 3.2-3.3 (2H, t); 7.75-7.85 (1H, d); 7.93-8.03 (1H, d); 8.05-8.13 (1H, s)。

### 合成实施例 2：化合物 2 的合成

将 42.4 g 化合物 1 溶解在 300 mL 乙酸中,并在搅拌、20°C 的内部温度下向所得溶液中加入 2.5 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O。然后在冰浴中将溶液冷却至 10°C 的内部温度。向其中逐渐滴加 35 mL 过氧化氢水溶液(30%),同时注意放热。在 15-20°C 的内部温度下搅拌 30 分钟之后,将该反应溶液加热至 60°C 的内部温度,然后在该温度下搅拌 1 小时。冷却至 20°C 之后,将 1,500 mL 乙酸乙酯倒入该反应溶液中,然后在该温度下将溶液搅拌 30 分钟,并通过 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤出,用 200 mL 乙酸乙酯洗涤并干燥。所得粗结晶在加热下用甲醇/乙酸乙酯洗涤并由此提纯,获得 41.0 g 化合物 2。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 1.8-1.9 (2H, t); 2.4-2.5 (2H, m); 3.6-3.7 (2H, t); 8.3-8.4 (1H, d); 8.4-8.5 (1H, d); 8.6-8.7 (1H, s)。

### 合成实施例 3：化合物 3 的合成

在氮气流下，将 26.0 g 的 4-硝基邻苯二甲腈溶解在 200 mL 的 DMF (二甲基甲酰胺)中，并在搅拌、20℃的内部温度下向所得溶液中加入 29.3 g 的 3-羧基苯亚磺酸，然后逐渐加入 42 mL 三乙胺。接着，在搅拌下将该反应溶液加热至 80℃，然后在该温度下搅拌 1 小时。冷却至 20℃之后，将反应溶液倒入 1,000 mL 其中加入有 35 mL 盐酸的水中使其结晶，并通过 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤出，用水洗涤并干燥。所得粗结晶从甲醇/乙酸乙酯再结晶，获得 33.2 g 化合物 3 (4-(3-羧基苯基磺酰基)邻苯二甲腈)。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 7.8-7.9 (1H, t); 8.25-8.3 (1H, d); 8.3-8.4 (2H, m); 8.5-8.55 (2H, dd); 8.85-8.95 (1H, d); 13.6-13.8 (1H, b)。

#### 合成实施例 4: 化合物 4 的合成

在氮气流下，将 16.0 g 的 4-巯基邻苯二甲腈溶解在 100 mL 的 DMF (二甲基甲酰胺)和 400 mL 丙酮中，并在搅拌、20℃的内部温度下向所得溶液中加入 21.5 g 的 6-溴己酸 (由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)。在搅拌、20℃的内部温度下向所得溶液中逐渐加入 15.2 g 的无水碳酸钠。接着，在搅拌下将该反应溶液加热至回流，然后在该温度下搅拌 1 小时。冷却至 20℃之后，将反应溶液经 Nutsche 过滤，并用 100 mL 丙酮洗涤。将过滤剩余物倒入 2,000 mL 水中并在过滤不溶性物质之后，通过注入浓盐酸(直到水溶液变成酸性)然后在室温下搅拌 30 分钟来将该滤液结晶。通过 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤出，用水洗涤并干燥。所得粗结晶从乙腈再结晶，获得 23.1 g 化合物 4。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 1.4-1.7 (6H, m); 2.2-2.3 (2H, t); 3.1-3.2 (2H, t); 7.7-7.8 (1H, d); 7.90-7.95 (1H, d); 7.95-8.0 (1H, s); 11.9-12.0 (1H, s)。

#### 合成实施例 5: 化合物 5 的合成

将 19.2 g 化合物 4 溶解在 200 mL 乙酸中，并在搅拌、20℃的内部温度下向所得溶液中加入 1.0 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然后在冰浴中将溶液冷却至 10℃的内部温度。向其中逐渐滴加 15.9 mL 过氧化氢水溶液(30%)，同时注意发热。在 15-20℃的内部温度下搅拌 30 分钟之后，将该反应溶液加热至 60℃的内部温度，然后在该温度下搅拌 1.5 小时。冷却至 20℃之后，将 1,000 mL 水倒入该反应溶液中，然后在该温度下将溶液搅拌 30 分钟，并通过 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤出，用 200 mL 水洗涤并干燥，获得 20.2 g 化合物 5。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )，TMS 标准的 $\delta$ 值：1.3-1.6 (6H, m); 2.15-2.25 (2H, t); 3.5-3.6 (2H, t); 8.35-8.5 (2H, m); 8.6-8.7 (1H, s); 11.95-12.0 (1H, s)。

#### 合成实施例 6：化合物 6 的合成

将 67.2 g 的化合物 2 溶解在 150 mL 的 DMAc (二甲基乙酰胺)和 1,000 mL 乙腈中，并在搅拌、20℃的内部温度下向所得溶液中滴加 38.0 mL 磷酰氯，同时进行放热。之后，将反应溶液加热至 70℃的内部温度，然后在该温度下搅拌 2 小时。冷却至 20℃之后，将该反应溶液倒入 3,000 mL 冰水中，然后在 15℃下搅拌 30 分钟，并经 Nutsche 将沉淀的粗结晶过滤并用 5,000 mL 水洗涤。将所得粗结晶取出并用 500mL 异丙醇洗涤，通过 Nutsche 将这些结晶过滤，用 200 mL 异丙醇洗涤，并在减压下干燥，获得 52.2 g 的化合物 6。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )，TMS 标准的 $\delta$ 值：1.8-1.9 (2H, m); 2.5-2.6 (2H, t); 3.6-3.7 (2H, t); 8.4-8.5 (2H, dd); 8.6-8.7 (1H, s)。

#### 合成实施例 7：化合物 7 的合成

将 3.2 g 的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇(由 Wako Pure Chemical Industries,Ltd.生产)溶解在 50 mL 乙腈中，并在搅拌、5℃的内部温度下向所得溶液中逐渐加入 5.0 g 的化合物 6，同时注意不要让内部温

度升高超过 10°C,然后在室温下将该溶液搅拌 1 小时。通过加入 18 mL 盐水并萃取使反应溶液经过液体分离。将该乙腈层在硫酸镁内干燥并过滤收集,将滤液经旋转蒸发器浓缩获得 5.8 g 的油性产品。该产品经硅胶柱色谱法(甲醇/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1/10, v/v)提纯,结果获得 4.4 g 的化合物 7。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 1.8-2.0 (2H, m); 3.0-3.1 (2H, m); 3.1-3.2 (2H, t); 3.4-3.6 (6H, m); 3.6-3.7 (2H, t); 4.6-4.7 (1H, t); 7.2-7.3 (1H, t); 8.35-8.45 (2H,dd); 8.65-8.7 (1H, s)。

#### 合成实施例 8: 化合物 8 的合成

将 5.64 g 的 1-氨基-2-丙醇(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产)溶解在 50 mL 的 DMAc (二甲基乙酰胺)中,并在搅拌、4°C 的内部温度下向所得溶液中逐渐加入 10.0 g 的化合物 6,同时注意不要让内部温度升高超过 12°C,并在室温下将该溶液搅拌 1 小时。将反应溶液加入到 150mL 的 1N 盐酸和 150 g 冰的混合溶液中。过滤收集沉淀的固体并用水充分洗涤。所得粗结晶用丙酮再结晶,获得 6.3 g 的化合物 8。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), TMS 标准的δ值: 1.0-1.1 (3H, d); 1.8-2.0 (2H, m); 2.7-2.9 (2H, t); 3.0-3.2 (2H, t); 3.5-3.7 (4H, m); 4.7-4.8 (1H, d); 7.1-7.2 (1H, t); 8.3-8.5 (2H, dd); 8.6-8.7 (1H, s)。

#### 合成实施例 9: 本发明的化合物 102 的合成

在配备有冷凝管的三颈烧瓶中,在 80°C、氮气流下将 4.4 g 的化合物 7 和 3.7 g 的化合物 2 溶解在 45 mL 乙二醇中。在搅拌、相同温度下加入 1.42 g 的氯化铜(无水),并在内部温度升高至 120°C 之后,在该温度下将该溶液搅拌 2 小时,然后将内部温度降低至 60°C。之后,逐渐倒入 200mL 甲醇,然后将该溶液回流 30 分钟。将内部温度降低至室温并过滤收集沉淀物,用 150mL 甲醇洗涤。将所得粗结晶溶解在 150 mL 的 0.1N KOH 水溶液中,过滤收集不溶性物质,将所

得溶液加热至 60°C 的内部温度，并向该溶液中倒入 50 mL 的二甲基乙酰胺(DMAc)。在保持内部温度在 80°C 的同时，逐渐加入 200 mL 的甲醇，然后将该溶液回流 30 分钟。将内部温度降低至室温之后，过滤沉淀物并用热甲醇洗涤。将该操作(向该化合物的氢氧化钾水溶液中加入甲醇并沉淀)重复两次。结果获得 6.5 g 的化合物 102。通过以下方法鉴定该化合物。使用质谱法{设备: LC/MS (TSQ-7000 型, LC: HP-1090 型); LC 柱(TSK-gelODS80Ts, 2x150 mm, 检测:580(±)20 nm & MCD); 洗脱剂和流速(水/甲醇, 0.1%乙酸/三乙胺缓冲液, 0.2 mL/min); LC/MS 电离作用; ESI-阴性}, 由 LC 色谱和 MS 光谱的峰分析合成该酞菁化合物时所用苯二甲酸衍生物的配料比确定的分布。所得化合物(反应混合物)被证实为本发明的目的酞菁化合物, 其中可溶性基团在种类和结合位置不同(具有正常分布的反应混合物, 这样在为化合物 102 的情况下, 当苯二甲酸衍生物的配料比为 2 eq./2 eq.时存在分布最大值)。 $\lambda_{\max}=617.6$  nm;  $\epsilon_{\max}=50,800$  (在 H<sub>2</sub>O 中);  $E_{\text{ox}}=1.26$  V (相对 SCE)。

#### 合成实施例 10: 本发明的化合物 103 的合成

在配备有冷凝管的三颈烧瓶中, 在 80°C、氮气流下将 4.0 g 的化合物 8 和 10.9 g 的化合物 2 溶解在 50 mL 乙二醇中。在搅拌、相同温度下加入 1.45 g 的氯化铜(无水), 并在内部温度升高至 120°C 之后, 在该温度下将该溶液搅拌 2 小时, 然后将内部温度降低至 60°C。之后, 逐渐倒入 150 mL 甲醇, 然后将该溶液回流 30 分钟。将内部温度降低至室温并过滤收集沉淀物, 用 150 mL 甲醇洗涤。将所得粗结晶溶解在 150 mL 水中, 过滤分离不溶性物质, 将所得溶液加热至 60°C 的内部温度, 并向其中倒入 15.7 g 氢氧化锂。在保持内部温度在 80°C 的同时, 逐渐加入 200 mL 的乙醇, 然后将该溶液回流 30 分钟。将内部温度降低至室温之后, 过滤沉淀物并用热乙醇洗涤。将该操作(向

该化合物的水溶液中加入氢氧化锂并用乙醇沉淀)重复三次, 总共获得 5.12 g 的化合物 103。通过以下方法鉴定该化合物。使用质谱法{设备: LC/MS (TSQ-7000 型, LC: HP-1090 型); LC 柱(TSK-gelODS80Ts, 2x150 mm, 检测:580(±)20 nm & MCD); 洗脱剂和流速(水/甲醇, 0.1% 乙酸/三乙胺缓冲液, 0.2 mL/min); LC/MS 电离作用; ESI-阴性}, 由 LC 色谱和 MS 光谱的峰分析合成该酞菁化合物时所用苯二甲酸衍生物的配料比确定的分布。所得化合物(反应混合物)被证实为本发明的目的酞菁化合物, 其中可溶性基团在种类和结合位置不同(具有正常分布的反应混合物, 这样在为化合物 103 的情况下, 当苯二甲酸衍生物的配料比为 1 eq./3 eq. 时存在分布最大值)。 $\lambda_{\max}=624.6$  nm;  $\epsilon_{\max}=59,100$  (在  $H_2O$  中);  $E_{ox}=1.23$  V (相对 SCE)。

#### 合成实施例 11: 本发明化合物 106 的合成

通过与合成化合物 103 相同的操作合成化合物 106, 只是将合成化合物 103 时化合物 8/化合物 2 的配料比变为 1/5 (eq/eq)。 $\lambda_{\max}=626.2$  nm;  $\epsilon_{\max}=61,500$  (在  $H_2O$  中);  $E_{ox}=1.17$  V (相对 SCE)。

#### 合成实施例 12: 本发明化合物 107 的合成

通过与合成化合物 103 相同的操作合成化合物 107, 只是将合成化合物 103 时化合物 8/化合物 2 的配料比变为 1/7 (eq/eq)。 $\lambda_{\max}=627.2$  nm;  $\epsilon_{\max}=63,500$  (在  $H_2O$  中);  $E_{ox}=1.18$  V (相对 SCE)。

#### 合成实施例 13: 本发明化合物 115 的合成

通过与合成化合物 103 相同的操作合成化合物 115, 只是将合成化合物 103 时化合物 2 用化合物 5 替换。 $\lambda_{\max}=621.4$  nm;  $\epsilon_{\max}=54,500$  (在  $H_2O$  中);  $E_{ox}=1.26$  V (相对 SCE)。

#### 合成实施例 14: 本发明化合物 123 的合成

通过与合成化合物 103 相同的操作合成化合物 123, 只是将合成化合物 103 时化合物 8 用化合物 5 替换。 $\lambda_{\max}=628.8 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max}=63,300$  (在  $\text{H}_2\text{O}$  中);  $E_{\text{ox}}=1.26 \text{ V}$  (相对 SCE)。

#### 合成实施例 15: 本发明化合物 131 的合成

通过与合成化合物 103 相同的操作合成化合物 131, 只是将合成化合物 103 时化合物 8 用化合物 3 替换。 $\lambda_{\max}=628.0 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max}=54,100$  (在  $\text{H}_2\text{O}$  中);  $E_{\text{ox}}=1.36 \text{ V}$  (相对 SCE)。

#### [实施例 1]

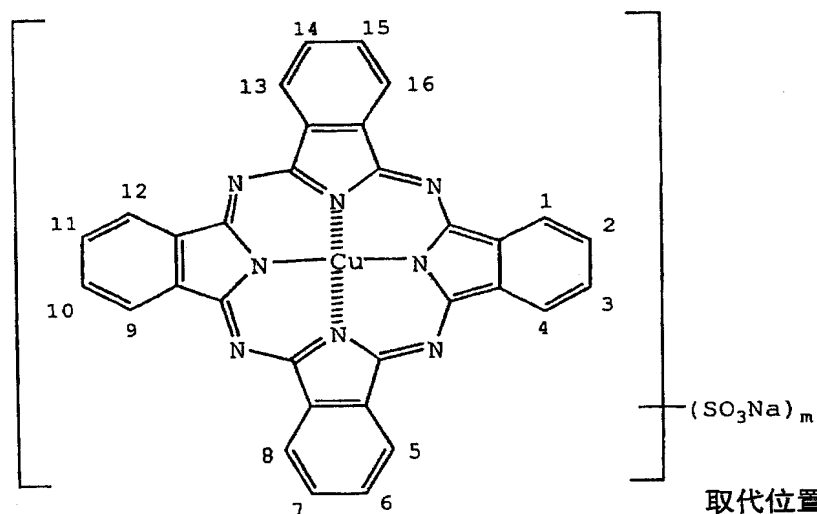
将去离子水加入到以下组分中达到 1 升, 并在  $30\text{-}40^\circ\text{C}$  加热下将所得溶液搅拌 1 小时。之后, 用  $10 \text{ mol/L}$  KOH 将该溶液调整至 pH 9 并在压力下通过平均孔径为  $0.25 \mu\text{m}$  的微滤器过滤, 制得一青色油墨溶液。

#### 油墨溶液 A 的组成

本发明的染料混合物(化合物 103)	6.80 g
二乙二醇	10.65 g
甘油	14.70 g
二乙二醇单丁基醚	12.70 g
三乙醇胺	0.65 g
ORFIN E1010	0.9 g

以与油墨溶液 A 相同的方式制备油墨溶液 B-E, 只是改变下表 12 中所示的染料混合物。作为对比用的油墨溶液, 使用以下化合物以相同方式制备对比油墨溶液 101、102 和 103。

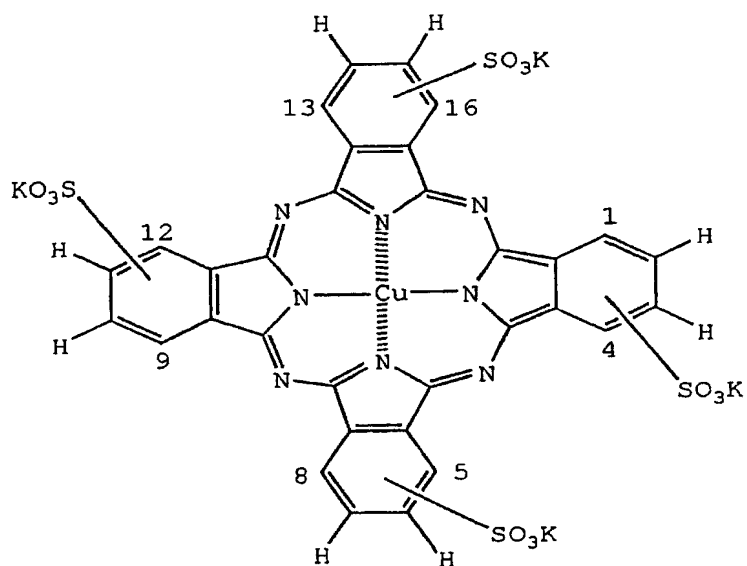
对比化合物 1:



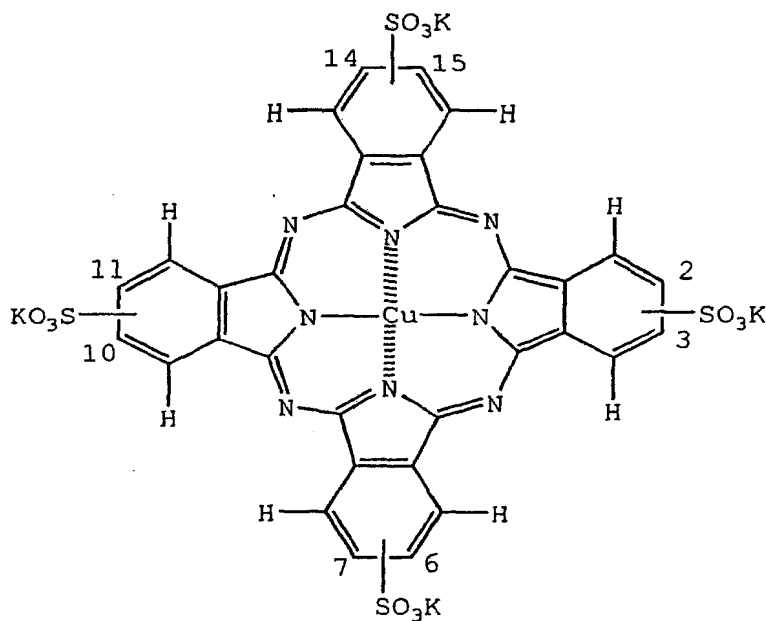
取代位置:  
1-位和16-位的混合物

取代基数量:  
 $m=4$ , 3和2的混合物

对比化合物 2:



## 对比化合物 3:



当染料改变时，使用该染料使得其加入量与油墨溶液 A 中所用的染料等摩尔。在使用两种或多种染料组合的情况下，各自以等摩尔量使用。

## (图象的记录和评价)

每个喷墨用的油墨样品(油墨溶液 A-E)和对比样品(油墨溶液 101-103)接受以下评价。所得结果示于表 12。

在表 12 中，在喷墨打印机(PM-700C，由 EPSON 制造)中使用每一喷墨油墨在光面相纸(PM 照相纸 "KOTAKU" (KA420PSK, EPSON)，由 EPSON 制造)上记录图象之后评价其“彩色色调”、“纸依赖性”、“防水性”和“耐光色牢度”。

## &lt;彩色色调&gt;

使用 GRETAG SPM100-II(由 GRETAG 制造)在 390-730 nm 的区域内以 10 nm 的间隔对光面相纸上形成的图象进行反射光谱的比色，

并以 CIE (International Commission on Illumination)  $L^*a^*b^*$ 彩色空间体系为基础计算  $a^*$ 和  $b^*$ 。

通过与 JNC(日本打印机厂商协会)的 Japan Colour 的标准青色样品(通过作为日本打印机厂商协会成员的 21 个公司提供的校印固体批次进行比色并使用 Japan Colour Ink SF-90 和 Japan Paper 进行打印以其平均值获得最小色差( $\Delta E$ )的色彩)比较, 如下定义优选的青色色调:

$L^*$ : 在  $53.6 \pm 0.2$  的范围内,

$O$ :  $a^*$ (在  $-35.9 \pm 6$  的范围内)和  $b^*$ (在  $-50.4 \pm 6$  的范围内)

$\Delta$ :  $a^*$ 或  $b^*$ 仅仅其中一个(在上面  $O$  定义的优选范围内)。

$\times$ :  $a^*$ 和  $b^*$ 两者都不(在上面  $O$  定义的优选范围内)。

用作参照的 JAPAN Color 的标准青色样品的色值显示如下:

$L^*$ :  $53.6 \pm 0.2$

$a^*$ :  $-37.4 \pm 0.2$

$b^*$ :  $-50.2 \pm 0.2$

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

(1) 打印机:

MANRORAND R-704, 油墨: JAPAN Color SF-90, 纸: TOKUHISHI ART.

(2) 比色:

比色仪: X-rite 938, 0/45, D50, 2 deg., 黑色背面。

<纸依赖性>

比较光面相纸上形成的图象与专业照相纸 PR101(QBJPRA4, 由 CANON 制造)上单独形成的图象的彩色色调。进行两段等级评价, 即,

当两个图象之间的差异小时为 A(好)，两个图象之间的差异大时为 B(差)。

#### <防水性>

将在其上形成有一图象的光面相纸于室温下干燥 1 小时，在去离子水中浸泡 10 秒钟，然后于室温下自然干燥。观察渗出并根据三段等级评价，即，A 没有渗出，B 略有渗出，C 大量渗出。

#### <耐光色牢度>

在其上形成有一图象的光面相纸上，使用老化测试计(weather meter)(Atlas C. I65)用氙光(85,000 lx)照射 14 天。使用反射密度计(X-Rite 310TR)测定用氙光照射之前和之后的图象密度并评价染料保留百分比。在三个点 1、1.5 和 2.0 测定反射密度。通过三段等级评价该染料保留百分比，即，A 是在任意密度下为 70%或更高，B 是在一个或两个点低于 70%，C 是在所有密度下低于 70%。

#### <黑热保存性>

将其上形成有一图象的光面相纸于 80°C和 15% RH 的条件下保存 14 天。使用反射密度计(X-Rite 310TR)测定保存之前和之后的图象密度并评价染料保留百分比。在三个反射密度点 1、1.5 和 2.0 评价染料保留百分比。A 是在任意密度下染料保留百分比为 90%或更高，B：在两个点染料保留百分比低于 90%，C：在所有密度下染料保留百分比低于 90%。

#### <耐臭氧气体性>

在臭氧气体浓度调整至  $0.5 \pm 0.1$  ppm、室温和放于暗处的盒中，使用施加 5 kV 交流电的 Siemens 型臭氧发生器，同时经双层玻璃管

通干燥空气，将其上形成有一图象的光面相纸静置 14 天。使用反射密度计(X-Rite 310TR)测定在臭氧气体环境下静置之前和之后的图象密度并评价染料保留百分比。在三个点 1、1.5 和 2.0 测定反射密度。盒中的臭氧气体浓度是使用 APPLICIS 制造的臭氧气体检测器(型号：OZG-EM-01)调整的。通过三段等级进行评价，即，A 是在任意密度下染料保留百分比为 70%或更高，B 是在一个或两个点染料保留百分比低于 70%，C 是在所有密度下染料保留百分比低于 70%。

#### <油墨贮藏稳定性>

通过测定油墨的贮藏稳定性和堵塞恢复性评价染料的溶解度。在测定油墨的贮藏稳定性时，将每一油墨溶液 A-E 放入聚乙烯制备的容器中，在-15℃的条件下贮藏 24 小时，接着在 60℃的条件下贮藏 24 小时。将-15℃(24 小时)→60℃(24 小时)的贮藏作为一个周期，重复 10 个周期。检测贮藏之前和之后是否出现沉淀的不溶性物质并按照以下标准评价。

#### [标准]

将老化之后的记录液抽样到试管中并用肉眼观察。

O：完全没有观察到不溶性物质。

Δ：略微观察到不溶性物质。

×：明显观察到不溶性物质并且达到不可用的量。

#### <堵塞恢复性>

将每一油墨填充到一打印机中并在开盖状态，在 40℃的环境中静置 1 个月。根据以下标准评价该静置之后所有喷嘴开始正常喷墨所需的清洗操作的次数。

### [标准]

O: 通过 2 次或更少的清洗操作恢复。

Δ: 通过 3-5 次清洗操作恢复。

×: 通过 6 次以上的清洗操作恢复。

NG: 不能恢复。

### <溶解度>

将该染料与 5 ml 蒸馏水混合并用磁性搅拌器搅拌 30 分钟。搅拌之后，证实染料是否完全溶解在该溶剂中。根据以下标准通过 3 段等级进行评价。

O: 0.5 g 染料完全溶解在 5 ml 溶剂中。

Δ: 0.5 g 染料不完全溶解，但是 0.1 g 染料完全溶解在 5 ml 溶剂中。

X: 0.1 g 染料不完全溶解在 5 ml 溶剂中。

### <氧化电位, Eox>

在以下条件下测定实施例和对比实施例中所用的酞菁染料(混合物)的氧化电位值。称重 10.0-25.0 mg 该酞菁染料，使用含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  高氯酸四丙基铵的 5-15 ml(染料浓度：约  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )N,N-二甲基-甲酰胺作为支持电解液通过直流极谱法测定其氧化电位。在该极谱设备中，以碳(GC)电极作为作用电极并用旋转铂电极作为抗衡电极。通过氧化侧(正侧)扫描接近直线获得氧化波并将与峰值的交叉和与残余电流值的交叉之间的中点定义为氧化电位值(相对 SCE)。将 1.0 或更大的氧化电位定义为 O，将小于 1.0 的氧化电位定义为 ×。

[表 12]

样品号	化合物	酞菁结构 取代位置( $\alpha$ 或 $\beta$ ) 取代数(n)	彩色 色调	纸依 赖性	防水 性	耐光色 牢度	黑热保 存性	耐臭氧 气体性	油墨贮藏 稳定性	溶解 度	堵塞恢 复性	氧化电位 (Eox)
油墨溶液 A	103	$\beta$ -位(n=4)	O	A	A	A	A	A	O	O	A	O
油墨溶液 B	108	$\beta$ -位(n=4)	O	A	A	A	A	A	O	O	A	O
油墨溶液 C	110	$\beta$ -位(n=4)	O	A	A	A	A	A	O	O	A	O
油墨溶液 D	146	$\beta$ -位(n=4)	O	A	A	A	A	A	O	O	A	O
油墨溶液 E	154	$\beta$ -位(n=4)	O	A	A	A	A	A	O	O	A	O
油墨溶液 101	对比组 合物 1	$\alpha, \beta$ -位混合 (n=4,3,2)	$\Delta$	B	B	C	B	C	O	O	A	$\times(0.75)$
油墨溶液 102	对比组 合物 2	$\alpha$ -位(n=4)	$\Delta$	B	B	C	B	C	$\Delta$	$\Delta$	B	$\times(0.80)$
油墨溶液 103	对比组 合物 3	$\beta$ -位(n=4)	O	A	B	B	B	C	$\times$	$\Delta$	C	$\times(0.82)$

从表 12 看出，本发明的喷墨用的油墨呈现优异的彩色色调，纸依赖性小并且耐水、光和臭氧气体性高。特别是，图象保存性如耐光色牢度和耐臭氧气体性明显优异。

而且，证实通过本发明的制备方法制得的油墨溶液未引起因低可溶性组分沉淀的打印失败，即使暴露于苛刻的贮藏条件下，并且贮藏稳定性和堵塞恢复性优异。

#### [实施例 2]

使用与实施例 1 中制备的相同油墨，通过与实施例 1 中所用相同的设备，将图象打印到富士胶片有限公司制造的喷墨光面相纸 EX 上，并以与实施例 1 相同的方式评价。然后，获得与实施例 1 相同的结果。

#### [实施例 3]

将实施例 1 中制备的相同油墨填充到喷墨打印机 BJ-F850(由 CANON 制造)的卡盒中，使用该打印机，在该相同公司生产的光面相纸 GP-301 上打印一图象，并以与实施例 1 相同的方式评价。然后，获得与实施例 1 相同的结果。

#### [实施例 4]

使用与实施例 1 相同的步骤进行试验，只是实施例 1 的测定方法变为如下环境测定方法。即，使用荧光灯照射室在 80%的相对湿度和 120 ppm 的过氧化氢浓度下按照氧化耐性测定方法，如 H. Iwano 等，Journal of Imaging Science and Technology 第 38 卷第 140-142 页(1994)中所述，进行模仿户外暴露于氧化气体如汽车废气和日光照射的氧化气体耐性测定。测定结果与实施例 1 的相同。

尽管已参照具体实施方式描述了本发明，但是对本领域技术人员

来说,显然在不背离本发明的精神和范围的情况下可以对其进行各种改变和改进。

本申请是以2002年1月22日申请的日本专利申请号2002-12868和2002-12990为基础的。

### 工业实用性

目前广泛使用的以直接蓝 87 或直接蓝 199 为代表的酞菁-基染料,与品红色染料或黄色染料相比,具有优异的耐光色牢度,然而,由于染料的溶解度而不利地易于带来问题。例如,在许多情况下,制备时发生溶解失败,引起制备麻烦或者在贮藏期间或使用该产品时产生不溶性沉淀物,从而产生问题。特别是,在喷墨记录中,染料沉淀导致堵塞打印头或者喷出失败,并且这样导致打印的图象严重受损的问题。

此外,由于氧化气体如臭氧因此易于发生变色,这是从环境方面经常要考虑的问题,并且这引起打印密度大大降低的大问题。

鉴于上面的问题,本发明发现了以下效果。

本发明的染料混合物是一种新型染料混合物,它作为三种主要色彩的染料具有优异色彩再现性和足够高的耐环境中的光、热、湿度和活性气体的色牢度的吸收性能。包含该染料混合物的油墨提供了在(彩色)色彩和色牢度方面优异的彩色图像或材料。而且,通过使用该染料混合物,可以提供一种喷墨记录方法和一种提高形成的图像的保存性的方法,其中可以形成具有良好的(彩色)色彩和耐环境中的热、水、光和活性气体,特别是臭氧气体的色牢度高的图象。