



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101298524 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200810094674. 7

(22) 申请日 2008. 04. 29

(30) 优先权数据

2007-121298 2007. 05. 01 JP

2007-206270 2007. 08. 08 JP

2008-108116 2008. 04. 17 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 山下知洋 吉泽纯 冈村大二

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

B41J 2/175 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006137570 A1, 2006. 06. 29, 说明书第

0016、0019-0020、0029-0033、0087-0089 段, 实施例 1、3、5, 表格 3、7, 权利要求 1-6.

CN 1926204 A, 2007. 04. 07, 全文.

US 2006119683 A1, 2006. 06. 08, 说明书第 0016、0022-0024、0042、0077-0084、0099、0153-0156、0164-0166 段, 权利要求 1-9.

审查员 朱岩

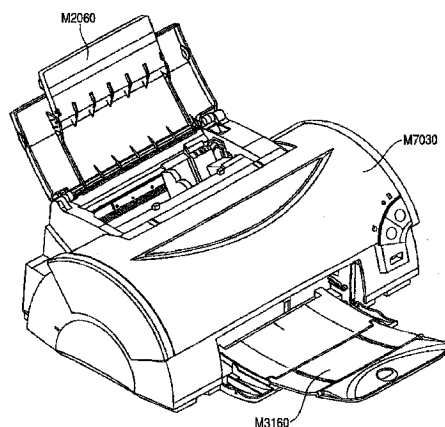
权利要求书 2 页 说明书 67 页 附图 7 页

(54) 发明名称

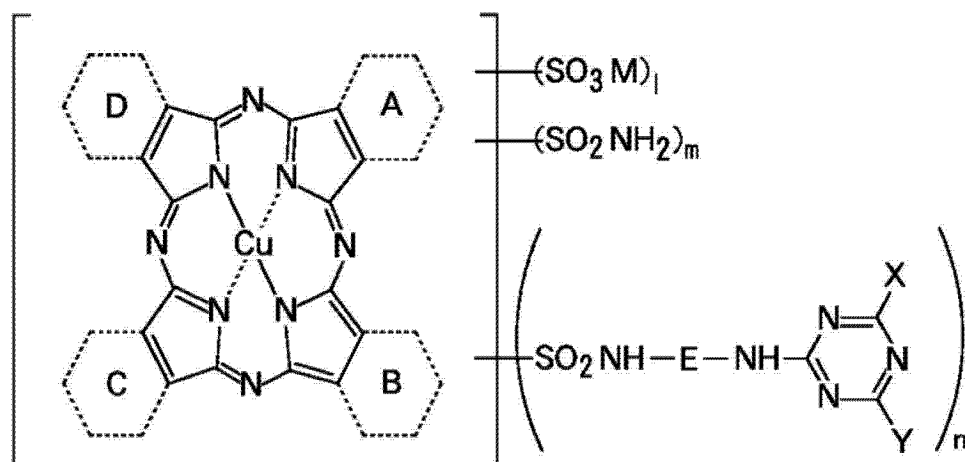
墨、喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备

(57) 摘要

本发明提供墨、喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备。本发明提供一种青色墨, 其能够形成超出预期高水平的耐臭氧性优良并具有优选色调的图像。该墨包含第一着色材料和第二着色材料至少两种着色材料, 其中第一着色材料为具有含特定结构的铜酞菁骨架的化合物且第二着色材料为具有含与第一着色材料不同的特定结构的铜酞菁骨架的化合物。

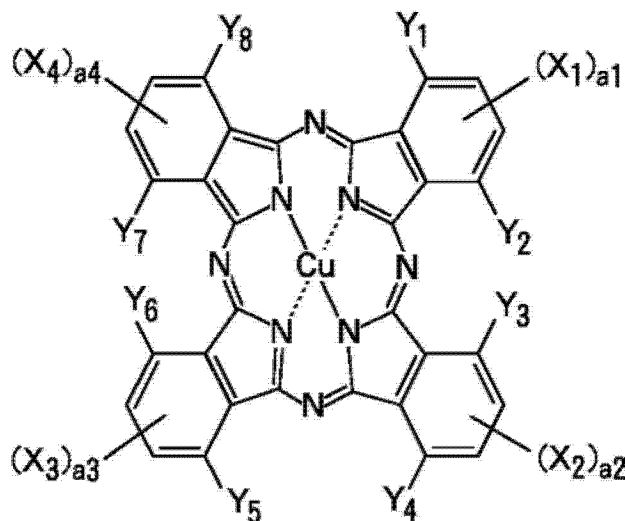


1. 一种墨,其包含第一着色材料和第二着色材料至少两种着色材料,其中该第一着色材料为由下列通式 (I) 表示的化合物:



其中 A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环,其中通式 (I) 中的 A、B、C 和 D 的至少之一为吡啶环或吡嗪环, M 各自独立地表示氢原子、碱金属、铵或有机铵, E 各自独立地表示亚烷基, X 各自独立地表示磺基取代的苯胺基、羧基取代的苯胺基或膦酰基取代的苯胺基,并且取代苯胺基可具有 1 至 4 个选自以下组成的组中的至少一种取代基:磺酸基、羧基、膦酰基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、芳氨基、乙酰氨基、脲基、烷基、硝基、氰基、卤素、烷基磺酰基和烷硫基, Y 各自独立地表示羟基或氨基, l、m 和 n 满足 $0 \leq l \leq 2$ 、 $0 \leq m \leq 3$ 和 $0.1 \leq n \leq 3$, 且 $l+m+n=1$ 至 4, 且

该第二着色材料为由通式 (II) 表示的化合物:



其中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、磺酸基、 $-CONR_1R_2$ 或 CO_2R_1 , 其中 Z 各自独立地表示取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地表示氢原子、卤原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、氰基、取代或非取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或非取代的氨基甲酰基、取代或非取代的氨磺酰基、取代或非取代的烷氧基羰基、羧基或磺酸基, a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 分别表示

取代基 X_1 , X_2 , X_3 和 X_4 的个数, 并各自独立地表示整数 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的墨, 其中该第一着色材料在墨中的质量百分比含量为该第二着色材料在墨中的质量百分比含量的 1.25 倍以上至 5.0 倍以下。

3. 根据权利要求 1 所述的墨, 其中通过小角 X 射线散射法得到的墨中分子聚集体之间的分散距离 d 值满足下列条件:

$$d_{A+B} > d_A \text{ 且 } d_{A+B} > d_B$$

其中 d_A 为该第一着色材料的 d 值, d_B 为该第二着色材料的 d 值, d_{A+B} 为当将该第一着色材料和该第二着色材料混合时的 d 值, 其中 d_A 、 d_B 和 d_{A+B} 的单位为 nm。

4. 一种喷墨记录法, 其中通过喷墨系统喷射墨以在记录介质上进行记录, 其中该墨为根据权利要求 1 所述的墨。

5. 一种墨盒, 其设置有助于贮存墨的墨贮存部, 其中该墨为根据权利要求 1 所述的墨。

6. 一种记录单元, 其设置有助于贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头, 其中该墨为根据权利要求 1 所述的墨。

7. 一种喷墨记录设备, 其设置有助于贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头, 其中该墨为根据权利要求 1 所述的墨。

墨、喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备

技术领域

[0001] 本发明涉及墨、喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备。

背景技术

[0002] 喷墨记录法为通过将墨滴施用于记录介质如普通纸和光泽介质来形成图像的方法。由于喷墨记录设备的成本降低且记录速度提高,该方法迅速普及。此外,除了通过喷墨记录法得到的图像质量改善之外,随着数码相机的快速普及,喷墨记录法已通常用作可与卤化银照相法相媲美的输出图像的方法。

[0003] 近年来,通过墨滴最小化和伴随着多色墨的引入的色域的改进,图像质量日益改善。另一方面,对着色材料和墨的要求变得更高,对于彩色显影性的改善以及抗堵塞可靠性和喷射稳定性的要求更加严格的特性。

[0004] 另一方面,在喷墨记录法中存在所得记录物质图像贮存稳定性差的问题。通常,通过喷墨记录法得到的记录物质的图像贮存稳定性与卤化银照相法相比较低。特别是,当记录物质长期暴露于光、湿、热、环境气体如存在于空气中的臭氧等时,存在使记录物质上的着色材料劣化并且易于导致图像色调变化和褪色的问题。

[0005] 为了改进图像贮存稳定性,特别是耐臭氧性,传统上已提出了大量建议。例如,已建议将用于改进图像坚牢性,特别是耐臭氧性的多种技术用于喷墨墨用着色材料,但这些技术不足以达到满足近年来要求的更高水平的坚牢性的水平。

[0006] 此外,近年来,对在不设置于画框内的在墙壁或公告牌上呈现记录物质的需求在增长。可是,在以由目前广泛使用的墨得到的坚牢性水平的情况下,通过空气中的酸性气体特别是臭氧,图像中的着色材料显著褪色,有时达到无法接受的水平。

[0007] 图像褪色主要由在青色、黄色和品红色的各自墨中具有尤其低的耐臭氧性的青色墨导致。因此,已提出很多用于改进青色墨的耐臭氧性的建议(参见日本专利申请特开 2002-249677、2002-275386、2002-294097、2002-302623、2002-327132、2003-3099 和 2003-213168)。此外,已提出通过将含氮杂芳环引入到通常用作青色墨用着色材料的酞菁型着色材料的骨架中来改进图像耐臭氧性的建议(参见日本专利申请特开 2003-34758),并描述这种酞菁型着色材料可具有 $(SO_3D)_m$ 或 $(SO_2NHR)_n$ (其中 $m = 1$ 至 4 , 且 $n = 0$ 至 3) 作为取代基,上述 SO_2NHR 为可与 SO_2NH_2 或铜离子形成配合物的磺酰胺残基。(此外,上述 D 表示一价碱金属、铵或有机铵。)此外,为了改进图像的耐臭氧性,已建议包含多种酞菁型着色材料的组合的墨(参见日本专利申请特开 2006-328129)。

[0008] 此外,已建议重点集中在着色材料的聚集特性的技术,并通过定义酞菁型着色材料的 d_{75} 值达到耐臭氧性和耐青铜性(bronze resistance)两者(参见日本专利申请特开 2006-45534)。然而,当今的用户要求的水平在日常的基础上持续增长,因此要求进一步改进。

[0009] 如上所述,目前没有对于显著改进耐臭氧性的根本解决方案的建议。

发明内容

[0010] 对由喷墨记录法得到的记录物质的耐臭氧性的性能要求逐年增长,在使用常规用于青色墨的着色材料的情况下,尚未得到具有耐臭氧性水平满足上述要求的图像。例如,在上述日本专利申请特开 2002-249677、2002-275386、2002-294097、2002-302623、2002-327132、2003-3099 和 2003-213168 所描述的发明中,意图通过将各种取代基引入着色材料中改进图像的耐臭氧性,根据本发明人的研究,尽管只是由于此单一着色材料的性质,所以对耐臭氧性的改进存在限制。

[0011] 在上述日本专利申请特开 2003-34758 中,描述了优选 SO_2NH_2 作为 SO_2NHR 。然而,在日本专利申请特开 2003-34758 的五个实施例中的三个实施例不具有 SO_2NHR ,即在这些实施例中, $n = 0$ 。此外,描述了在每种情况下褪色试验的结果,其中使用 SO_2NH_2 和磺酰胺残基分别代替 SO_2NHR 的酞菁型着色材料。然而,尽管在上述日本专利申请特开 No. 2003-34758 中描述优选 SO_2NH_2 作为 SO_2NHR ,但是公开了在使用这些酞菁型着色材料的情况下褪色试验的结果差于在 $n = 0$ 的情况下的结果。即,可以说,通过这些着色材料得到的图像的耐臭氧性不足。此外,通过使用这些着色材料,墨的色调偏向红色调,由此导致不能得到作为青色墨的优选色调的另一个问题。

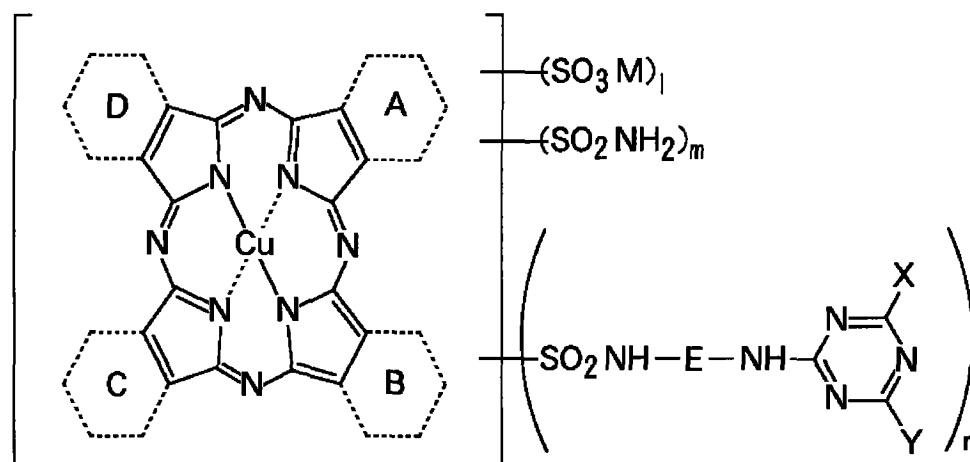
[0012] 而且,通过上述日本专利申请特开 2006-328129 中描述的组合多种酞菁型着色材料的方法,改进在使用酞菁型着色材料的情况下成为问题的对青铜现象的耐受性,并且同时改进图像的耐臭氧性。然而,即使在这种情况下,目前耐臭氧性也未达到近年来所要求的高水平。由此,本发明人考虑有必要对用于青色墨的着色材料进行特别研究。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种青色墨,该墨提供高水平的耐臭氧性优良并具有优选色调的图像。本发明的另一目的是提供使用上述墨的喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备。

[0014] 通过下列本发明达到上述目的。具体地,根据本发明的实施方案的墨包含第一着色材料和第二着色材料至少两种着色材料,其中第一着色材料为由通式 (I) 表示的化合物,第二着色材料为由通式 (II) 表示的化合物:

[0015] 通式 (I)

[0016]

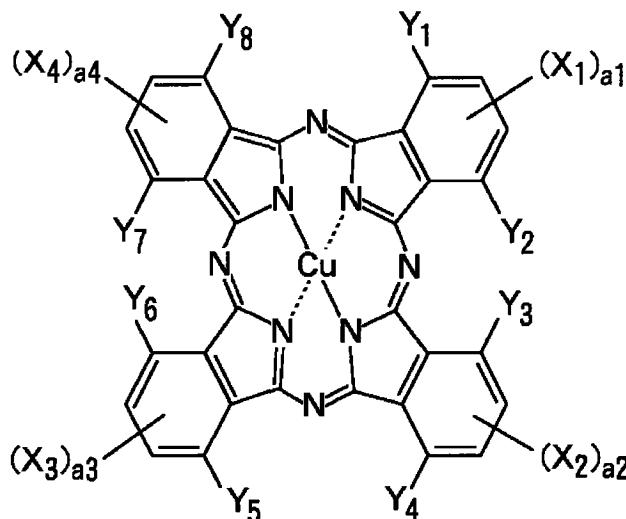


[0017] 其中 A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环, M 各自独立地表示氢原子、碱金属、铵或有机铵, E 各自独立地表示亚烷基, X 各自独立地表示磺基取代的苯胺基、

羧基取代的苯胺基或膦酰基取代的苯胺基,并且取代苯胺基可具有 1 至 4 个选自以下组成的组中的至少一种取代基:磺酸基、羧基、膦酰基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、二烷氨基、芳氨基、二芳氨基、乙酰氨基、脲基、烷基、硝基、氰基、卤素、烷基磺酰基和烷硫基, Y 各自独立地表示羟基或氨基, 1、m 和 n 满足 $0 \leq 1 \leq 2$ 、 $0 \leq m \leq 3$ 和 $0.1 \leq n \leq 3$, 且 $1+m+n = 1$ 至 4;

[0018] 通式 (II)

[0019]



[0020] 其中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、磺酸基、 $-CONR_1R_2$ 或 CO_2R_1 , 其中 Z 各自独立地表示取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地表示氢原子、卤原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、氰基、取代或非取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基 (sulfonamide group)、取代或非取代的氨基甲酰基、取代或非取代的氨磺酰基、取代或非取代的烷氧基羰基、羧基或磺酸基, a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 分别表示 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的个数, 并各自独立地表示整数 1 或 2。

[0021] 此外, 根据本发明的另一个实施方案的喷墨记录法为其中通过喷墨系统喷射墨以在记录介质上通过喷墨系统喷射墨而进行记录的喷墨记录法, 其中该墨为具有上述组成的墨。

[0022] 此外, 根据本发明的另一个实施方案的墨盒为设置有用贮存墨的墨贮存部的墨盒, 其中该墨为具有上述组成的墨。

[0023] 此外, 根据本发明的另一个实施方案的记录单元为设置有用贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头的记录单元, 其中该墨为具有上述组成的墨。

[0024] 此外, 根据本发明的另一个实施方案的喷墨记录设备为设置有用贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头的喷墨记录设备, 其中该墨为具有上述组成的墨。

[0025] 此外, 根据本发明的另一实施方案的墨, 其包含着色材料 A 和着色材料 B 至少两种着色材料, 其中通过小角 X 射线散射法得到的墨中分子聚集体之间的分散距离 (dispersion distance) d 值满足下列条件:

[0026] $d_{A+B} > d_A$ 且 $d_{A+B} > d_B$

[0027] 其中 d_A (nm) 为着色材料 A 的 d 值, d_B (nm) 为着色材料 B 的 d 值, d_{A+B} (nm) 为当将着色材料 A 和着色材料 B 混合时的 d 值。

[0028] 根据本发明的实施方案, 可提供形成具有高水平的耐臭氧性并具有优选色调的图像的青色墨。此外, 根据本发明的另一实施方案, 可提供使用上述墨的喷墨记录法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备。

[0029] 参照附图, 从下面示例性实施方案的描述, 本发明的进一步特征将变得显而易见。

附图说明

[0030] 图 1 为说明小角 X 射线散射法原理的图。

[0031] 图 2 为各三苯基甲烷型着色材料和酞菁型着色材料的小角 X 射线散射图。

[0032] 图 3 为酞菁类着色材料的分子聚集体的分散距离的概念图。

[0033] 图 4 为喷墨记录设备的透视图。

[0034] 图 5 为喷墨记录设备的机构部分的透视图。

[0035] 图 6 为喷墨记录设备的截面图。

[0036] 图 7A 和 7B 为说明墨盒在记录头盒 (head cartridge) 上的安装状态的透视图。

[0037] 图 8 为记录头盒的分解透视图。

[0038] 图 9 为说明记录头盒中的记录元件基板的正视图。

具体实施方式

[0039] 以下将通过给出示例性实施方案详细描述本发明。

[0040] 在本发明中, 当化合物为盐时, 该盐以离解为离子的状态存在于墨中, 但为了方便, 将这种状态称为“该墨含有盐”。在下列描述中, 由通式 (I) 表示的化合物和由通式 (II) 表示的化合物还分别称为“通式 (I) 的化合物”和“通式 (II) 的化合物”。

[0041] 作为本发明人的研究结果, 发现当墨具有其中着色材料包括两类各自具有特定结构的化合物的组合的组成时, 可得到具有优选的色调和优良耐臭氧性的图像。还发现以特定质量比使用这些化合物使得记录物质尤其具有显著优良的耐臭氧性。此外, 本发明人在组合两类具有特定结构的化合物的情况下获得重要发现。具体地, 本发明人发现化合物的结构涉及这些化合物互相聚集的特性或适当控制聚集和缔合性质的因素, 其发生在组合两类具有特定结构的化合物的情况下。

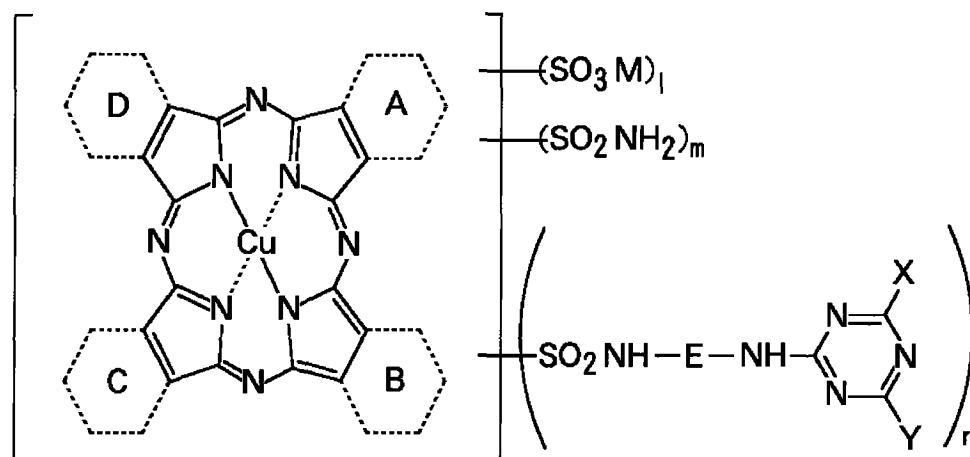
[0042] 在本发明中, 将作为第一着色材料的下列通式 (I) 的化合物和作为第二着色材料的下列通式 (II) 的化合物组合使用。下文中, 将具体描述这些着色材料。

[0043] (第一着色材料: 由通式 (I) 表示的化合物)

[0044] 本发明的墨包含由下列通式 (I) 表示的化合物作为第一着色材料 (染料) 是必要的,

[0045] 通式 (I)

[0046]



[0047] 其中 A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环，M 各自独立地表示氢原子、碱金属、铵或有机铵，E 各自独立地表示亚烷基，X 各自独立地表示磺基取代的苯胺基、羧基取代的苯胺基或膦酰基取代的苯胺基，并且取代苯胺基可具有 1 至 4 个选自以下组成的组中的至少一种取代基：磺酸基、羧基、膦酰基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、二烷氨基、芳氨基、二芳氨基、乙酰氨基、脲基、烷基、硝基、氰基、卤素、烷基磺酰基和烷硫基，Y 各自独立地表示羟基或氨基，l、m 和 n 满足 $0 \leq l \leq 2$ 、 $0 \leq m \leq 3$ 和 $0.1 \leq n \leq 3$ ，且 $l+m+n = 1$ 至 4。

[0048] 优选通式 (I) 的着色材料当与下述通式 (II) 的着色材料混合时，形成其中混合着色材料容易聚集的状态，或混合着色材料容易缔合的状态。例如，认为：当通式 (I) 的着色材料和通式 (II) 的着色材料的表面能彼此接近时，容易形成上述状态。

[0049] 在通式 (I) 中，A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环。具有芳香性的六元环的实例包括苯环和含氮杂芳环。含氮杂芳环的实例包括吡啶环、吡嗪环、嘧啶环和哒嗪环，在这些中，尤其优选吡啶环。可用于本发明的通式 (I) 的化合物包括其中 A、B、C 和 D 均表示苯环或含氮杂芳环的化合物，和其中 A、B、C 和 D 的 1 至 3 个表示含氮杂芳环，其余的表示苯环的化合物。根据本发明人进行的研究，随着在其结构中的含氮杂芳环的个数增加，通式 (I) 的化合物改进记录物质的耐臭氧性，但存在耐青铜性（抑制青铜现象的发生）降低的趋势。因此，考虑到耐臭氧性和耐青铜性之间的平衡，优选调整含氮杂芳环的个数。

[0050] 通式 (I) 中的 E 各自独立地为亚烷基，亚烷基中的碳原子个数为 2 至 12，并优选 2 至 6。具体地，其实例包括亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，环亚丙二基 (cyclopropylene-di-yl)，1,2- 或 1,3- 环戊二基，1,2-、1,3- 或 1,4- 环亚己基。在这些中，优选亚乙基、亚丙基和亚丁基。

[0051] 通式 (I) 中的 X 各自独立地为磺基取代的苯胺基、羧基取代的苯胺基或膦酰基取代的苯胺基。取代苯胺基可具有 1 至 4 个，优选 1 或 2 个选自以下组成的组中的至少一种取代基：磺酸基、羧基、膦酰基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、二烷氨基、芳氨基、二芳氨基、乙酰氨基、脲基、烷基、硝基、氰基、卤素、烷基磺酰基和烷硫基。具体地，X 包括例如，2,5- 二磺基苯胺基、2- 磺基苯胺基、3- 磺基苯胺基、4- 磺基苯胺基、2- 羧基苯胺基、4- 乙氧基 -2- 磺基苯胺基、2- 甲基 -5- 磺基苯胺基、2- 甲氧基 -4- 硝基 -5- 磺基苯胺基、2- 氯 -5- 磺基苯胺基、3- 羧基 -4- 羟基苯胺基、3- 羧基 -4- 羟基 -5- 磺基苯胺基、2- 羟基 -5- 硝基 -3- 磺基苯胺基、4- 乙酰氨基 -2- 磺基苯胺基、4- 苯胺基 -3- 磺基苯胺基、

3,5-二羧基苯胺基、2-羧基-4-氨磺酰基(sulfamoyl)苯胺基、2,5-二氯-4-磺基苯胺基和3-膦酰基苯胺基。

[0052] 通式(I)中的Y各自独立地为羟基或氨基。

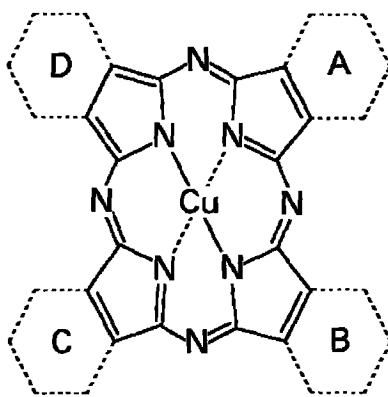
[0053] 在通式(I)的化合物的X的说明中,磺酸基、羧基、膦酰基等可以为盐的形式。形成盐的抗衡离子的实例包括碱金属、铵和有机铵的离子。碱金属的实例包括锂、钠和钾。有机铵的实例包括具有1至3个碳原子的烷基胺如甲胺和乙胺的鎇盐和单-、二-或三醇胺(具有1至4个碳原子)如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺的鎇盐。此外,抗衡离子可为碱土金属如钙和镁。

[0054] 通式(I)的化合物可如下合成。

[0055] 首先,合成下列通式(III)的化合物(铜紫菜素化合物),

[0056] 通式(III)

[0057]



[0058] 其中A、B、C和D各自独立地表示具有芳香性的六元环。

[0059] 可例如通过使具有芳香性的含氮杂芳环二羧酸的衍生物与邻苯二甲酸衍生物在催化剂和铜化合物的存在下反应得到通式(III)的化合物。在含氮杂芳环二羧酸的衍生物与邻苯二甲酸衍生物的反应中,可改变两者的摩尔比以控制A、B、C和D中含氮杂芳环的个数和苯环的个数。

[0060] 此处使用的含氮杂芳环二羧酸的衍生物的实例包括下列:二羧酸化合物如喹啉酸、3,4-吡啶二羧酸和2,3-吡嗪二羧,或其酸酐;二羧酰胺化合物如吡啶-2,3-二羧酰胺;二羧基单酰胺化合物如吡嗪-2,3-二羧基单酰胺;酸酰亚胺(acid imide)化合物如喹啉酸酰亚胺;二腈化合物如吡啶-2,3-二腈和吡嗪-2,3-二腈。邻苯二甲酸衍生物的实例包括邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰胺、邻氨甲酰苯甲酸、邻苯二甲酰亚胺(phthalimide)、邻苯二甲腈、1,3-二亚氨基异二氢吲哚和2-氰基苯甲酰胺。

[0061] 铜化合物通常的合成方法包括反应条件彼此不同的腈法和Wyller法。腈法为使用二腈化合物如2,3-吡啶二腈、2,3-吡嗪二腈和邻苯二甲腈作为原料合成铜化合物的方法。Wyller法为使用下列化合物作为原料合成铜化合物的方法。作为原料可用于Wyller法的化合物的实例包括二羧酸化合物如邻苯二甲酸、喹啉酸、3,4-吡啶二羧酸和2,3-吡嗪二羧酸或其酸酐;二羧酰胺化合物如邻苯二甲酰胺和2,3-吡啶二羧酰胺;二羧基单酰胺化合物如邻氨甲酰苯甲酸和2,3-吡嗪二羧基单酰胺;以及酸酰亚胺化合物如邻苯二甲酰亚胺和喹啉酸酰亚胺。此外,当用Wyller法合成铜化合物时,脲是必要的,要用的脲的量优选5摩尔至100摩尔,相对于含氮杂芳环二羧酸的衍生物和邻苯二甲酸衍生物的总量1摩尔。

[0062] 通常,铜化合物的合成反应在有机催化剂存在下进行。在腈法中,使用具有沸点 100℃以上,优选 130℃以上的有机溶剂。可用于腈法中的有机催化剂的实例包括下列实例:醇如正戊醇、正己醇、环己醇、2-甲基-1-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇、N,N-二甲基氨基乙醇和苄醇;二醇如乙二醇和丙二醇;三氯苯;氯苯;硝基苯;喹啉、环丁砜和脲。此外,在 Wyler 法中,使用具有沸点 150℃以上,优选 180℃以上的非质子有机催化剂。可用于 Wyler 法的有机催化剂包括三氯苯、氯苯、硝基苯、喹啉、环丁砜和脲。要用的有机溶剂的量优选 1 倍摩尔至 100 倍摩尔,相对于含氮杂芳环二羧酸的衍生物和邻苯二甲酸衍生物的总质量。

[0063] 用于腈法的催化剂包括下列实例:胺如喹啉,1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯,三丁基胺,氨和 N,N-二甲基氨基乙醇;和碱金属醇化物如乙醇钠和甲醇钠。此外,用于 Wyler 法的催化剂的实例包括钼酸铵和硼酸。要用的催化剂的量优选 0.001 摩尔至 1 摩尔,相对于含氮杂芳环二羧酸的衍生物和邻苯二甲酸衍生物的总量 1 摩尔。

[0064] 作为用于上述合成中的铜化合物,可使用金属铜、卤化铜、羧酸铜、硫酸铜、硝酸铜、乙酰丙酮铜(copper acetyl acetonate)、铜配合物等。具体实例包括氯化铜、溴化铜、乙酸铜和乙酰丙酮铜。要用的铜化合物的量优选 0.15 摩尔至 0.35 摩尔,相对于总量 1 摩尔的含氮杂芳环二羧酸的衍生物和邻苯二甲酸衍生物。

[0065] 通常,腈法中的反应温度优选 100℃至 200℃,更优选 130℃至 170℃。通常,Wyler 法中的反应温度优选 150℃至 300℃,更优选 170℃至 220℃。此外,虽然依赖于反应条件,但反应时间通常优选 1 小时至 40 小时。反应完成后,可通过过滤、洗涤和干燥得到由通式(III)表示的铜紫菜素化合物。

[0066] 将借助其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中的两者表示吡啶环,其余两者表示苯环的化合物的实例(铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素)进一步描述通式(I)的化合物的合成方法。

[0067] 喹啉酸(0.5 摩尔)、邻苯二甲酸酐(0.5 摩尔)、氯化铜(II)(0.25 摩尔)、磷钼酸铵(0.004 摩尔)和脲(6 摩尔)在有机溶剂环丁砜中在 200℃反应 5 小时。由此,可得到其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中的两者表示吡啶环,其余两者表示苯环的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素。喹啉酸、邻苯二甲酸酐、金属化合物、有机溶剂和催化剂不限于以上,这是因为反应性依据类型和用量的不同而不同。

[0068] 上述合成流程中得到的主产物为铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素,其具有吡啶环位置和在吡啶环中的氮原子位置彼此不同的五种异构体(下列结构式 1A、1B、1C、1D 和 1E)。此外,与包括五个异构体的主产物一起,铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜素和铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素作为副产物产生。以上铜三苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素为其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 之一表示吡啶环,其余三者表示苯环的化合物(下列结构式 2)。以上铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素为其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中的三者表示吡啶环,其余一者表示苯环的化合物。而且在这些化合物中,存在吡啶环的位置异构体(下列结构式 3A、3B、3C 和 3D)。此外,还产生少量铜四(2,3-吡啶并)紫菜素和铜酞菁(铜四苯并紫菜素)。即,上述合成流程中得到的产物是这些化合物的混合物。

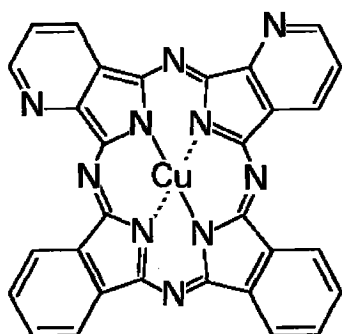
[0069] 通常,很难从这些的混合物中仅分离所需的化合物。因此,在多数情况下,将这些的混合物用作“其中平均两者为吡啶环,其余两者为苯环的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜

嗟”。

[0070]

结构式 1A

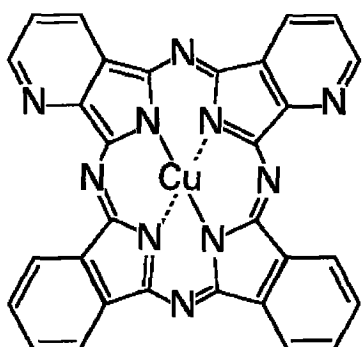
[0071]



[0072]

结构式 1C

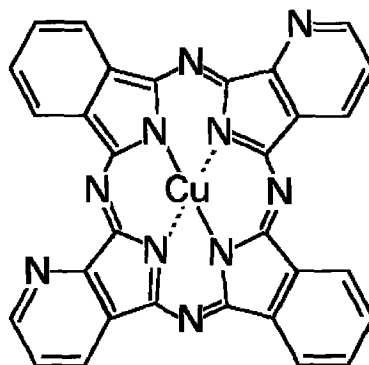
[0073]



[0074]

结构式 1E

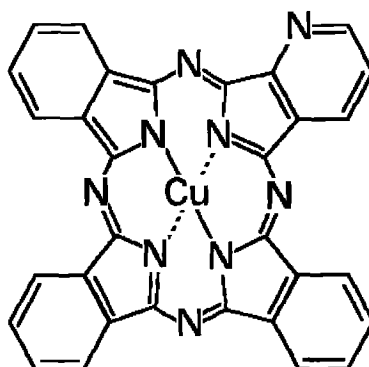
[0075]



[0076]

结构式 2

[0077]

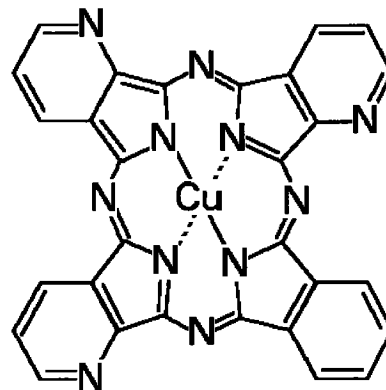
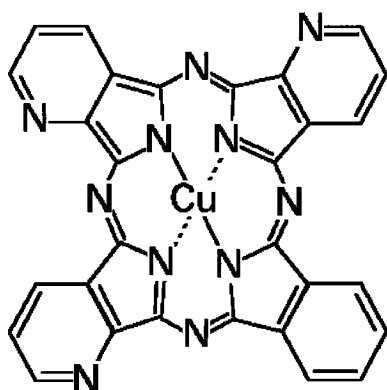


[0078]

结构式 3A

结构式 3B

[0079]

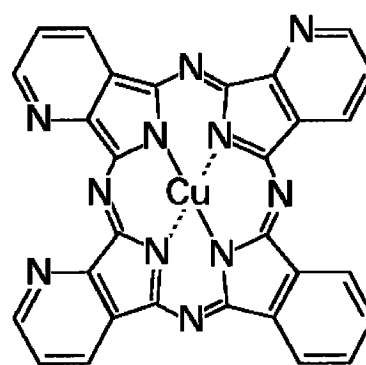
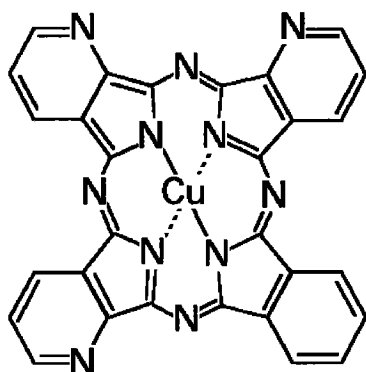


[0080]

结构式 3C

结构式 3D

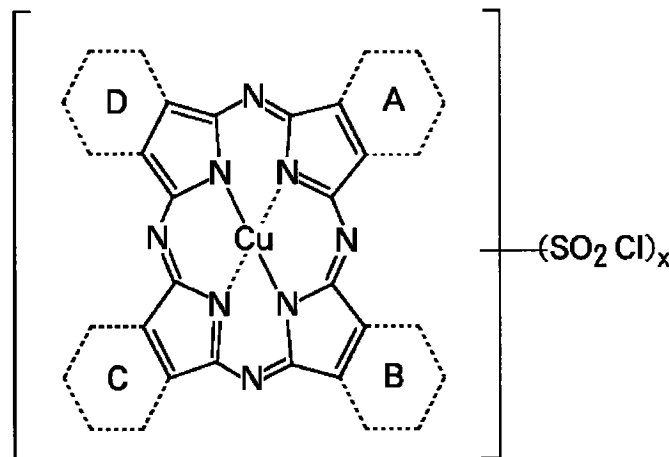
[0081]



[0082] 然后,合成由下列通式 (IV) 表示的化合物 (铜氯磺酰基紫菜素化合物),

[0083] 通式 (IV)

[0084]



[0085] 其中 A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环, X 表示 1 至 4。

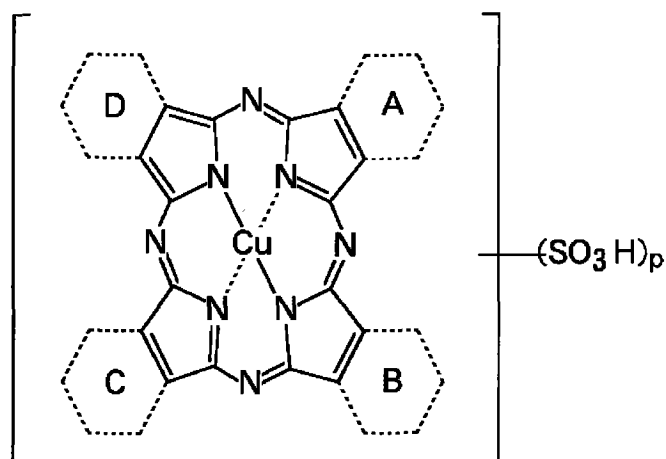
[0086] 通过在氯磺酸中氯磺化通式 (III) 的化合物得到通式 (IV) 的化合物。或者,其通过在硫酸或发烟硫酸中磺酸化通式 (III) 的化合物,然后通过氯化剂将磺酸基衍生化为氯磺酸基而得到。当通式 (III) 中的 A、B、C 和 D 表示苯环时,将如此得到的氯磺酸基或磺酸基引入到苯环上,当 A、B、C 和 D 表示杂芳环时不引入。即,通式 (III) 中的 A、B、C 和 D 之中,只将氯磺酸基或磺酸基引入苯环中。

[0087] 当通式 (III) 的化合物被氯磺化时, 在反应中通常将氯磺酸用作溶剂。要用的氯磺酸的量优选为通式 (III) 的化合物质量的 3 倍至 20 倍, 进一步优选 5 倍至 10 倍。通常, 反应温度优选 100°C 至 150°C , 进一步优选 120°C 至 150°C 。通常优选反应时间为 1 小时至 10 小时, 尽管其根据条件如反应温度而不同。所得的通式 (IV) 的化合物的取代基是氯磺酸和磺酸基的混合物, 可通过在反应体系中加入氯化剂提高氯磺酸的比例。该氯化剂的实例包括氯磺酸、亚硫酸酐、磺酐氯 (sulfuryl chloride)、三氯化磷、五氯化磷和磷酐氯。本发明当然不限于这些。

[0088] 以上通式 (IV) 的化合物也可通过上述方法以外的下列方法生产。首先, 使具有磺酸基的磺基邻苯二甲酸或具有磺酸基和喹啉酸的磺基邻苯二甲酸进行缩合和环合, 从而合成由通式 (V) 表示的化合物 (具有磺酸基的铜紫菜碱化合物)。然后, 将通式 (V) 的化合物中的磺酸基衍生化为氯磺酸基, 从而得到通式 (IV) 的化合物。

[0089] 通式 (V)

[0090]



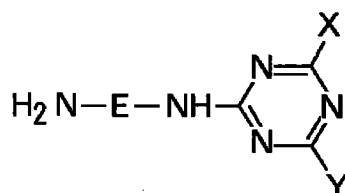
[0091] 其中 A、B、C 和 D 各自独立地表示具有芳香性的六元环, p 表示 1 至 4。

[0092] 以上通式 (V) 的化合物中的磺酸基可通过将通式 (V) 的化合物与氯化剂反应转化为氯磺酸基。用于该氯化反应的溶剂实例包括硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、苯、甲苯、硝基苯、氯苯、N, N-二甲基甲酰胺和 N, N-二甲基乙酰胺。该氯化剂的实例包括氯磺酸、亚硫酸酐、磺酐氯、三氯化磷、五氯化磷和磷酐氯。本发明当然不限于这些。

[0093] 最后, 使以上述方式得到的通式 (IV) 的化合物、下列通式 (VI) 的化合物 (有机胺) 及氨反应, 由此合成所需的通式 (I) 的化合物。

[0094] 通式 (VI)

[0095]



[0096] 其中 E 表示亚烷基, X 表示磺基取代的苯胺基、羧基取代的苯胺基或膦酰基取代的苯胺基, 这些取代苯胺基可具有 1 至 4 个选自以下组成的组中的至少一种取代基: 磺酸基、羧基、膦酰基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、羟基、烷氧基、氨基、烷氨基、二烷氨基、芳氨基、二

芳氨基、乙酰氨基、脲基、烷基、硝基、氰基、卤素、烷基磺酰基和烷硫基, Y 表示羟基或氨基。

[0097] 具体地,用于本发明的通式 (I) 的化合物可由下列步骤合成。具体地,该化合物可通过通常在 pH 8 至 10 和温度 5℃ 至 70℃ 的条件下,使通式 (IV) 的化合物、通式 (VI) 的化合物及氨(胺化剂)反应 1 小时至 20 小时而得到。在该反应中,使用例如铵盐如氯化铵和硫酸铵、脲、氨水和氨气,可将氨引入到该反应体系中。通式 (IV) 的化合物、通式 (VI) 的化合物和胺化剂的反应通常在水中进行。要用的通式 (IV) 的化合物的量优选相对于 1 摩尔通式 (IV) 的化合物理论值的 1 倍摩尔以上,但可根据通式 (IV) 的化合物的反应性和反应条件而改变。

[0098] 可如下合成以上使用的通式 (VI) 的化合物。在 pH3 至 7 和温度 5℃ 至 40℃ 的条件下,相应于上述通式 (VI) 中的 X 的取代苯胺 (0.95 至 1.1 摩尔) 和 2,4,6-三氯-S-三嗪(氰尿酸氯)(1 摩尔)在水中反应 2 小时至 12 小时,从而得到第一缩合物。当获得具有其中式 Y 表示氨基的结构的通式 (VI) 的化合物时,随后在 pH4 至 10 和温度 5℃ 至 80℃ 的条件下,使以上得到的第一缩合物和 0.95 摩尔至 2.0 摩尔的氨反应 0.5 小时至 12 小时,从而得到具有上述通式 (VI) 的结构的化合物。或者,当获得具有其中式 Y 表示羟基的结构的通式 (VI) 的化合物时,可将碱金属氢氧化物如氢氧化钠加入到以上得到的第一缩合物中,并在 pH4 至 10 和温度 5℃ 至 80℃ 的条件下反应 0.5 小时至 8 小时,从而得到通式 (VI) 的化合物。为了在缩合时调整 pH,可以使用碱金属氢氧化物如氢氧化钠和氢氧化钾,碱金属碳酸盐如碳酸钠和碳酸钾。此外,缩合的顺序可根据各种化合物的反应性适当确定。

[0099] 如上所述,用于本发明的通式 (I) 的化合物可由通式 (IV) 的化合物和通式 (VI) 的化合物在氨的存在下合成。因此,理论上认为通式 (IV) 的化合物的氯磺酰基部分被存在于反应体系中的水水解,作为副产物产生转化为通式 (IV) 的磺酸的化合物,并将其混合入通式 (I) 的化合物中。然而,在质谱中,难以区分非取代氨磺酰基和磺酸基。因此,通式 (IV) 的化合物中的氯磺酰基除了与通式 (VI) 的化合物(有机胺)反应的那些,全部描述为转化为非取代氨磺酰基($-\text{SO}_2-\text{NH}_2$)的氨磺酰基。

[0100] 当由上述方法合成式 (I) 的化合物时,该化合物可包括杂质,这是因为铜紫菜嗪环(Pz)通过二价连接基团(L)相连以形成作为副产物的二聚体(Pz-L-Pz)和三聚体(Pz-L-Pz-L-Pz)。这种情况下的二价连接基团(L)包括 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 和 NH-SO_2- 。在三聚体的情况下,可产生包括这两种 L 组合的副产物。

[0101] 由此得到的通式 (I) 的化合物可在进行酸析出或盐析后通过过滤等从反应体系中取出。盐析可在酸性至碱性下进行,此外,优选在 pH1 至 11 的范围内进行。还优选在加热至 40℃ 至 80℃,进一步 50℃ 至 70℃ 后通过加入盐等进行盐析。

[0102] 上述方法中合成的通式 (I) 的化合物作为游离酸类型或其盐类型得到。为了将通式 (I) 的化合物转化为游离酸类型,可进行例如酸析出。或者,为了将通式 (I) 的化合物转化为盐类型,可进行盐析,在通过盐析不能得到所需盐的情况下,可利用例如在转化为游离酸类型后加入所需的有机或无机碱的普通盐交换法。

[0103] 优选的通式 (I) 的化合物的具体实例包括示于下表 1 的示例性化合物 I-1 至 I-25。在表 1 中,分别示出通式 (I) 中 A、B、C、D、E、X 和 Y 的部分。当然,本发明不限于下列示例性化合物只要满足通式 (I) 的结构及其定义即可。当通式 (I) 中的 A、B、C 和 D 表示吡啶环时,由于如上所述存在氮原子位置异构体,当合成化合物时包含这些位置异构体的

混合物。这些异构体难以分离,并且也很难分析和鉴别这些异构体。因此,通常将通式(I)的化合物作为混合物使用。然而,即使在其中包含异构体的状态下,也可不作任何改变而得到本发明的效果,由此,在本说明书中,不作区别地描述该异构体。此外,在本发明中,当通式(I)中的A、B、C和D之中的吡啶环的个数优选1至3,更优选1或2时,可有效地达到本发明的效果,因此其是尤其优选的。具体地,在下列示例性化合物中,尤其优选使用示例性化合物I-1至I-3、I-10至I-12、I-21至I-23,和I-25。

[0104]

表 1-1 :通式(I) 的示例性化合物

[0105]

示例性 化合物	A	B	C	D	E	X	Y	l	m	n
I-1	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-2	2,3-PD	2,3-PD	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1
I-3	2,3-PD	Bz	2,3-PD	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1
I-4	2,3-PD	2,3-PD	2,3-PD	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	0	1
I-5	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	4-磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-6	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	OH	0	2	1
I-7	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	3,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-8	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Pr	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-9	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2-羧基-4-磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-10	2,3-PZ	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-11	2,3-PZ	2,3-PZ	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1
I-12	2,3-PZ	Bz	2,3-PZ	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1
I-13	2,3-PZ	2,3-PZ	2,3-PZ	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	0	1

[0106] 2,3-PD :2,3-吡啶并

[0107] 2,3-PZ :2,3-吡嗪并

[0108] Bz :苯并

[0109] Et :亚乙基

[0110] Pr :亚丙基

[0111]

表 1-2 :通式 (I) 的示例性化合物

[0112]

示例性 化合物	A	B	C	D	E	X	Y	I	M	n
I-14	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2-甲氧基-5-磺基 苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-15	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2-硝基-4-磺基苯 胺基	NH ₂	0	2	1
I-16	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二氯-4-磺基苯 胺基	NH ₂	0	2	1
I-17	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Bt	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-18	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	3-羧基-4-羟基-5- 磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-19	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2-磺基苯胺基	OH	0	2	1
I-20	2,3-PD	Bz	Bz	Bz	Et	3-磺基苯胺基	OH	0	2	1
I-21	3,4-PD	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	2	1
I-22	3,4-PD	3,4-PD	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1
I-23	3,4-PD	Bz	3,4-PD	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	1	1

I-24	3,4-PD	3,4-PD	3,4-PD	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	0	0	1
I-25	Bz	Bz	Bz	Bz	Et	2,5-二磺基苯胺基	NH ₂	1	2	1

- [0113] 2,3-PD :2,3- 吡啶并
- [0114] 3,4-PD :2,3- 吡啶并
- [0115] Bz :苯并
- [0116] Et :亚乙基

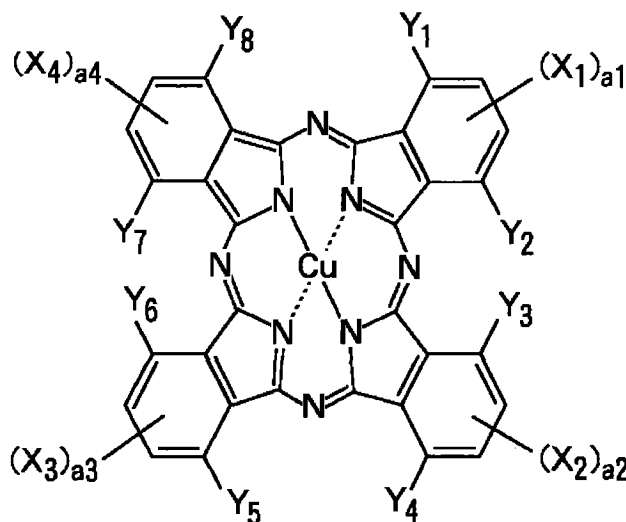
[0117] Bt :亚丁基

[0118] (第二着色材料 :由通式 (II) 表示的化合物)

[0119] 本发明的墨包含下列通式 (II) 的化合物作为第二着色材料 (染料) 是必要的,

[0120] 通式 (II)

[0121]



[0122] 其中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、磺酸基、 $-CONR_1R_2$ 或 CO_2R_1 , 其中 Z 独立地表示取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基; Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地表示氢原子、卤原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、氰基、取代或非取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或非取代的氨基甲酰基、取代或非取代的氨磺酰基、取代或非取代的烷氧基羰基、羧基或磺酸基; 且 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 分别表示 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的个数, 并各自独立地表示整数 1 或 2。

[0123] 此外, 当通式 (II) 的着色材料与上述通式 (I) 的着色材料混合时, 优选该混合的着色材料处于易于聚集的状态或易于缔合的状态。例如, 当通式 (I) 的着色材料的表面能和通式 (II) 的着色材料的表面能彼此接近时, 认为易于形成上述状态。

[0124] 在通式 (II) 中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地表示 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、磺酸基、 $-CONR_1R_2$ 或 CO_2R_1 。在这些中, 优选 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 和 $CONR_1R_2$, 此外, 更优选 $-SO_2-Z$ 和 $SO_2NR_1R_2$, 尤其优选 $-SO_2-Z$ 。当分别表示 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的个数的 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 的任意之一为 2 时, X_1 、 X_2 、 X_3 或 X_4 中的两者可相同或不同, 并各自独立地表示上述任意一种取代基。 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 为全部相同的取代基或不同的取代基。在不同取代基的情况下, 例如, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 均表示 $-SO_2-Z$, 在 Z 不同的情况下, 可包含取代基的类型相同, 但部分不同的取代基。此外, 例如, 在包含 $-SO_2-Z$ 和 $-SO_2NR_1R_2$ 的情况下, 可包含彼此不同的取代基。

[0125] Z 各自独立地表示取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基, 或取代或非取代的杂环基。在这些之中, 优选取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基, 进一步更优选取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。

[0126] R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的环烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳烷基、取代或非取代的芳基,或取代或非取代的杂环基。在这些之中,优选氢原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基或取代或非取代的杂环基,进一步更优选氢原子、取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。然而,不优选 R_1 和 R_2 同时为氢原子。

[0127] 以下更具体地描述通式 (II) 中的 R_1 、 R_2 和 Z 。在下列中描述的各个基团中碳原子的个数不包括取代基中碳原子的个数。

[0128] 烷基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或非取代的烷基。在这些中,从着色材料的溶解性和墨的稳定性考虑,优选支链烷基,且尤其优选具有不对称碳原子的烷基(用作外消旋体)。烷基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,因为这些基团可提高着色材料的缔合性并改进坚牢性。此外,烷基可具有卤原子和离子性亲水基团。

[0129] 环烷基的实例包括具有 5 至 30 个碳原子的取代或非取代的环烷基。在这些中,从着色材料的溶解性和墨的稳定性考虑,尤其优选具有不对称碳原子的环烷基(用作外消旋体)。环烷基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,因为这些基团可提高着色材料的缔合性并改进坚牢性。此外,环烷基可具有卤原子和离子性亲水基团。

[0130] 链烯基的实例包括具有 2 至 30 个碳原子的取代或非取代的链烯基。在这些中,从着色材料的溶解性和墨的稳定性考虑,优选支链链烯基,且尤其优选具有不对称碳原子的链烯基(用作外消旋体)。链烯基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,因为这些基团可提高着色材料的缔合性并改进坚牢性。此外,链烯基可具有卤原子和离子性亲水基团。

[0131] 芳烷基的实例包括具有 7 至 30 个碳原子的取代或非取代的芳烷基。在这些中,从着色材料的溶解性和墨的稳定性考虑,优选支链芳烷基,且尤其优选具有不对称碳原子的芳烷基(用作外消旋体)。芳烷基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,因为这些基团可提高着色材料的缔合性并改进坚牢性。此外,芳烷基可具有卤原子和离子性亲水基团。

[0132] 芳基的实例包括具有 6 至 30 个碳原子的取代或非取代的芳基。芳基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选吸电子基团,因为如果着色材料的氧化电位高,则可以改进坚牢性。吸电子基团的实例包括具有 Hammett 取代基常数 σ_p 值为正数的那些。在这些中,下列是优选的:卤原子、杂环基、氰基、羧基、酰氨基、磺酰胺基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、酰亚胺基、酰基、磺酸基或季铵基。此外,下列是尤其优选的:氰基、羧基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、酰亚胺基、酰基、磺酸基或季铵基。

[0133] 杂环基为取代或非取代的芳香性或非芳香性杂环环的 5-元或 6-元环,并且其

环可缩合。以下描述在 R_1 、 R_2 和 Z 为杂环基的情况下,作为其中省略取代位置的杂环环的具体实例。取代位置不限于下列描述,例如,在吡啶的情况下,其可在 2-、3- 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、喹喔啉、吡咯、吡咯、呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯丙噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻唑、苯并噻唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻重氮、异噻唑、苯并异噻唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑啉(imidazolizine) 和噻唑啉。在这些中,芳香性杂环基是优选的。此外,下列是尤其优选的: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、苯并异噻唑和噻重氮。

[0134] 这些杂环基可进一步具有取代基,该取代基的具体实例与在其中 Z , R_1 , R_2 和下述 Y_1 至 Y_8 可进一步具有取代基的情况下的那些取代基相同。在这些中,尤其优选吸电子基团,因为如果着色材料的氧化电位高就可以改进坚牢性。吸电子基团的实例包括具有 Hammett 取代基常数 σ_p 值为正数的那些。在这些中,下列是优选的:卤原子、杂环基、氰基、羧基、酰氨基、磺酰胺基、氨磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、酰亚胺基、酰基、磺酸基或季铵基。此外,下列是尤其优选的:氰基、羧基、氨磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、酰亚胺基、酰基、磺酸基或季铵基。

[0135] 通式 (II) 中的 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地表示氢原子、卤原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的芳基、氰基、取代或非取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或非取代的氨基甲酰基、取代或非取代的氨磺酰基、取代或非取代的烷氧基羰基、羧基或磺酸基。在这些中,优选氢原子、卤原子、氰基、羧基或磺酸基,进一步尤其优选氢原子。

[0136] 通式 (II) 中的 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 更具体地描述如下。在下列中描述的各个基团中碳原子的个数不包括取代基中碳原子的个数。

[0137] 卤原子的实例包括氯原子、溴原子和碘原子,在这些中,优选氯原子或溴原子,尤其优选氯原子。

[0138] 烷基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或非取代的烷基。具体实例包括甲基、乙基、丁基、叔丁基、正辛基、二十烷基、2- 氯乙基、羟乙基、氰乙基和 4- 磺丁基。

[0139] 芳基的实例包括具有 6 至 30 个碳原子的取代或非取代的芳基。具体实例包括苯基、对甲苯基、萘基、间氯苯基和邻十六碳酰基氨基苯基。

[0140] 烷氧基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或非取代的烷氧基。具体实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正辛氧基、甲氧乙氧基、羟乙氧基和 3- 羧基丙氧基。

[0141] 氨基甲酰基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或非取代的氨基甲酰基。具体实例包括氨基甲酰基、N- 甲基氨基甲酰基、N, N- 二甲基氨基甲酰基、N, N- 二 - 正辛基氨基甲酰基和 N- (甲基磺酰基) 氨基甲酰基。

[0142] 氨磺酰基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或非取代的氨磺酰基。具体实例包括 N- 甲基氨磺酰基、N- (3- 十二烷氧丙基) 氨磺酰基、N, N- 二甲基氨磺酰基、N- 乙酰基氨磺酰基、N- 苯甲酰基氨磺酰基和 N- (N' - 苯基氨基甲酰基) 氨磺酰基。

[0143] 烷氧基羰基的实例包括具有 2 至 30 个碳原子的取代或非取代的烷氧基羰基。具体实例包括甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基和正十八烷氧羰基。

[0144] 当 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 为能够进一步具有取代基的基团时,其可进一步具有下述取

代基。这种情况下的取代基的实例包括具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基、具有 7 至 18 个碳原子的直链或支链芳烷基、具有 2 至 12 个碳原子的直链或支链的链烯基、具有 2 至 12 个碳原子的直链或支链的炔基、具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链的环烷基和具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链的环链烯基。从着色材料的溶解性和墨的稳定性考虑,这些取代基优选为支链的,进一步尤其优选具有不对称碳原子。

[0145] 取代基的具体实例包括:取代或非取代的烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、2-甲基磺酰基乙基、3-苯氧丙基、三氟甲基和环戊基;卤原子如氯原子和溴原子;芳基如苯基、4-叔丁基苯基和 2,4-二-叔戊基苯基;杂环基如咪唑基、吡唑基、三唑基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基和 2-苯并噻唑基;氰基;羟基;硝基;羧基;氨基;烷氧基如甲氧基、乙氧基、2-甲氧乙氧基和 2-甲烷磺酰基乙氧基;芳氧基如苯氧基、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和 3-甲氧基氨基甲酰基;酰氨基如乙酰胺、苯甲酰胺和 4-(3-叔丁基-4-羟基苯氧基)丁烷酰胺;烷氨基如甲基氨基、丁基氨基、二乙基氨基和甲基丁基氨基;苯胺基如苯基氨基和 2-氯苯胺基;脲基如苯基脲基、甲基脲基和 N,N-二丁基脲基;氨磺酰基氨基如 N,N-二丙基氨磺酰基氨基;烷硫基如甲硫基、辛硫基和 2-苯氧基乙硫基;芳硫基如苯硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯硫基和 2-羧基苯硫基;烷氧基羰氨基如甲氧基羰胺基;磺酰胺基如甲烷磺酰胺、苯磺酰胺和对甲苯磺酰胺;氨基甲酰基如 N-乙基氨基甲酰基和 N,N-二丁基氨基甲酰基;氨磺酰基如 N-乙基氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基和 N-苯基氨磺酰基;磺酰基如甲烷磺酰基、辛烷磺酰基、苯磺酰基和甲苯磺酰基;烷氧基羰基如甲氧基羰基和丁氧基羰基;杂环氧基如 1-苯基四唑-5-氧基和 2-四氢吡喃基氧基;偶氮基如苯基偶氮基、4-甲氧基苯基偶氮基、4-新戊酰氨基苯基偶氮基和 2-羟基-4-丙酰苯基偶氮基;酰氧基如乙酰氧基;氨基甲酰氧基如 N-甲基氨基甲酰氧基和 N-苯基氨基甲酰氧基;甲硅烷氧基如三甲基甲硅烷氧基和二丁基甲基甲硅烷氧基;芳氧基羰氨基如苯氧基羰氨基;酰亚胺基如 N-琥珀酰亚胺和 N-邻苯二甲酰亚胺;杂环硫基如 2-苯并噻唑基硫基(2-benzothiazolylthio)、2,4-二苯氧基-1,3,5-三唑-6-硫基和 2-吡啶基硫基(2-pyridylthio);亚磺酰基如 3-苯氧基丙基亚磺酰基;膦酰基如苯氧基膦酰基、辛氧基膦酰基和苯基膦酰基;芳氧基羰基如苯氧羰基;酰基如乙酰基、3-苯基丙酰基和苯甲酰基;和离子性亲水基团如羧基、磺基、膦酰基和季铵基。优选通式(II)中的离子性亲水基团的至少 2 个存在于一个分子中,此外,尤其优选磺酸基和/或羧基的至少 2 个存在于一个分子中。

[0146] a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 分别表示 X_1 至 X_8 的个数。 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 各自独立地表示整数 1 或 2。当 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 的至少之一为 2 时, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的至少之一以复数存在。在这种情况下,以复数存在的取代基可为相同或不同。在本发明中,尤其优选 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 表示 1。

[0147] 在通式(II)的化合物中,酞菁环(Pc)可通过二价连接基团(L)相连以形成二聚体(Pc-Cu-L-Cu-Pc)或三聚体(Pc-Cu-L-Cu-L-Cu-Pc)。L 为二价连接基团,并优选氧基(-O-)、硫基(-S-)、羰基(-CO-)、磺酰基(-SO₂-)、亚氨基(-NH-)、亚甲基(-CH₂-)或其组合。

[0148] 在本发明中,通式(II)中的取代基的至少一种取代基优选上述取代基,进一步地,两种或多种取代基优选上述取代基,尤其是,所有取代基优选上述取代基。优选通式(II)的化合物具有水溶性,在此情况下,通式(II)中的取代基优选包含离子性亲水基团。离子性亲水基团的实例包括磺酸基、羧基、膦酰基和季铵基,在这些中,优选羧基、膦酰基或

磺酸基,进一步尤其优选羧基或磺酸基。羧基、膦酰基和磺酸基可以为盐的形式,例如,形成盐的抗衡粒子的实例包括碱金属粒子、铵离子和有机阳离子。碱金属离子的实例包括锂离子、钠离子和钾离子。有机阳离子的实例包括四甲基铵离子、四甲基胍离子和四甲基磷。在这些中,从着色材料的溶解性和墨的溶解性考虑,优选碱金属盐,尤其优选锂盐。

[0149] 在本发明中,通式 (II) 的化合物与上述通式 (I) 的化合物组合使用。因此,通式 (II) 的化合物尤其优选具有在与通式 (I) 的化合物混合的状态下能够与通式 (I) 的化合物形成氢键的部分,例如,羟基。

[0150] 此外,优选通式 (II) 的化合物为通过将至少一种吸电子基团如亚磺酰基、磺酰基和氨磺酰基引入酞菁骨架中的四个苯环的每一个中而形成。此外,尤其优选通式 (II) 的化合物具有通式 (II) 的酞菁骨架中取代的全部上述吸电子基团的总 Hammett 取代基常数 σ_p 值为 1.60 以上。

[0151] 在此,将描述 Hammett 方程和 Hammett 取代基常数 σ_p 值(下文中称为 Hammett σ_p 值)。Hammett 方程是由 L. P. Hammett 在 1935 年提出的定量讨论取代基对苯衍生物的反应和平衡施加影响的经验法则,现在,其有效性已被广泛承认。通过 Hammett 方程得到的取代常数包括 σ_p 值和 σ_m 值,在很多常规科技文献中描述了这些值。在例如由 J. A. Dean 编辑的 Lange's Handbook of Chemistry,第 12 版,1979, McGraw-Hill, 和 Region of Chemistry, extra number, No. 122, pp 96-103, 1979, Nankodo Co., Ltd 中有具体描述。

[0152] 在本发明中,每种取代基由 Hammett σ_p 值定义。然而,本发明不是仅限于其 σ_p 值在上述文献中具体描述的取代基。即使 σ_p 值未在前述文献中描述的取代基也包括在本发明中,当基于 Hammett 方程计算 σ_p 值时,认为其落在此范围内。在下面,在本发明中在通式 (II) 的化合物中其 Hammett σ_p 值为正值的可用作吸电子基团的取代基的具体实例与其 Hammett σ_p 值一同示出。

[0153] 具有 Hammett σ_p 值 0.60 以上的吸电子基团的实例包括氰基、硝基和烷基磺酰基如甲烷磺酰基以及芳基磺酰基如苯磺酰基。

[0154] 除上述基团外,具有 Hammett σ_p 值 0.45 以上的吸电子基团的实例包括酰基(例如乙酰基)、烷氧基羰基(例如十二烷氧基羰基)、芳氧基羰基(例如间氯苯氧基羰基)、烷基亚磺酰基(例如正丙基亚磺酰基)、芳基亚磺酰基(例如苯基亚磺酰基)、氨磺酰基(例如 N-乙基氨磺酰基和 N,N-二甲基氨磺酰基)和卤化烷基(例如三氟甲基)。

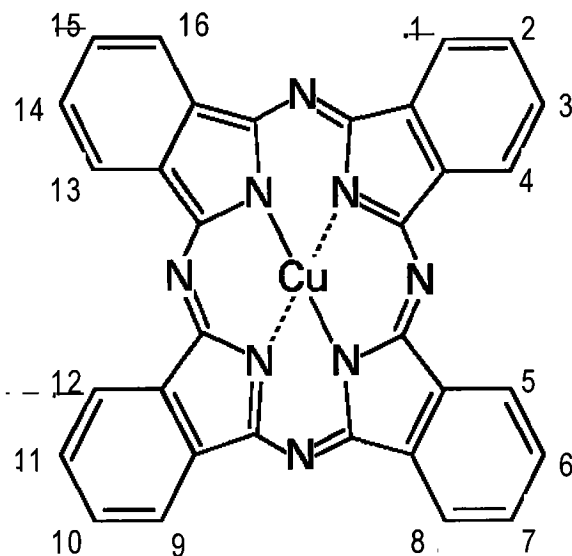
[0155] 除上述基团外,具有 Hammett σ_p 值 0.30 以上的吸电子基团的实例包括,酰氧基(例如乙酰氧基)、氨基甲酰基(例如 N-乙基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基)、卤化烷氧基(例如三氟甲氧基)、卤化芳氧基(例如五氟苯氧基)、磺酰氧基(例如甲基磺酰氧基)、卤化烷硫基(例如二氟甲硫基)和杂环环(例如 2-苯并噁唑基、2-苯并噻唑基和 1-苯基-2-苯并咪唑基)。此外,可以提及用 2 个以上具有 σ_p 值 0.15 以上的吸电子基团取代的芳基。

[0156] 除上述基团外,具有 Hammett σ_p 值 0.20 以上的吸电子基团的实例包括卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子)。

[0157] 在此,将参考下列结构式描述酞菁化合物中的 α -位和 β -位。 α -位指 1-位和 / 或 4-位、5-位和 / 或 8-位、9-位和 / 或 12-位、13-位和 / 或 16-位, α -位取代型酞菁化合物指在这些位置的至少之一具有一个特定取代基的酞菁化合物。 β -位指 2-位和 / 或

3-位、6-位和 / 或 7-位、10-位和 / 或 11-位、14-位和 / 或 15-位的至少之一, β -位取代型酞菁化合物指在这些位置的至少之一具有一个特定取代基的酞菁化合物。具体地, 通式 (II) 的化合物为其中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别在 α 位取代, Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 分别在 β 位取代的酞菁化合物。

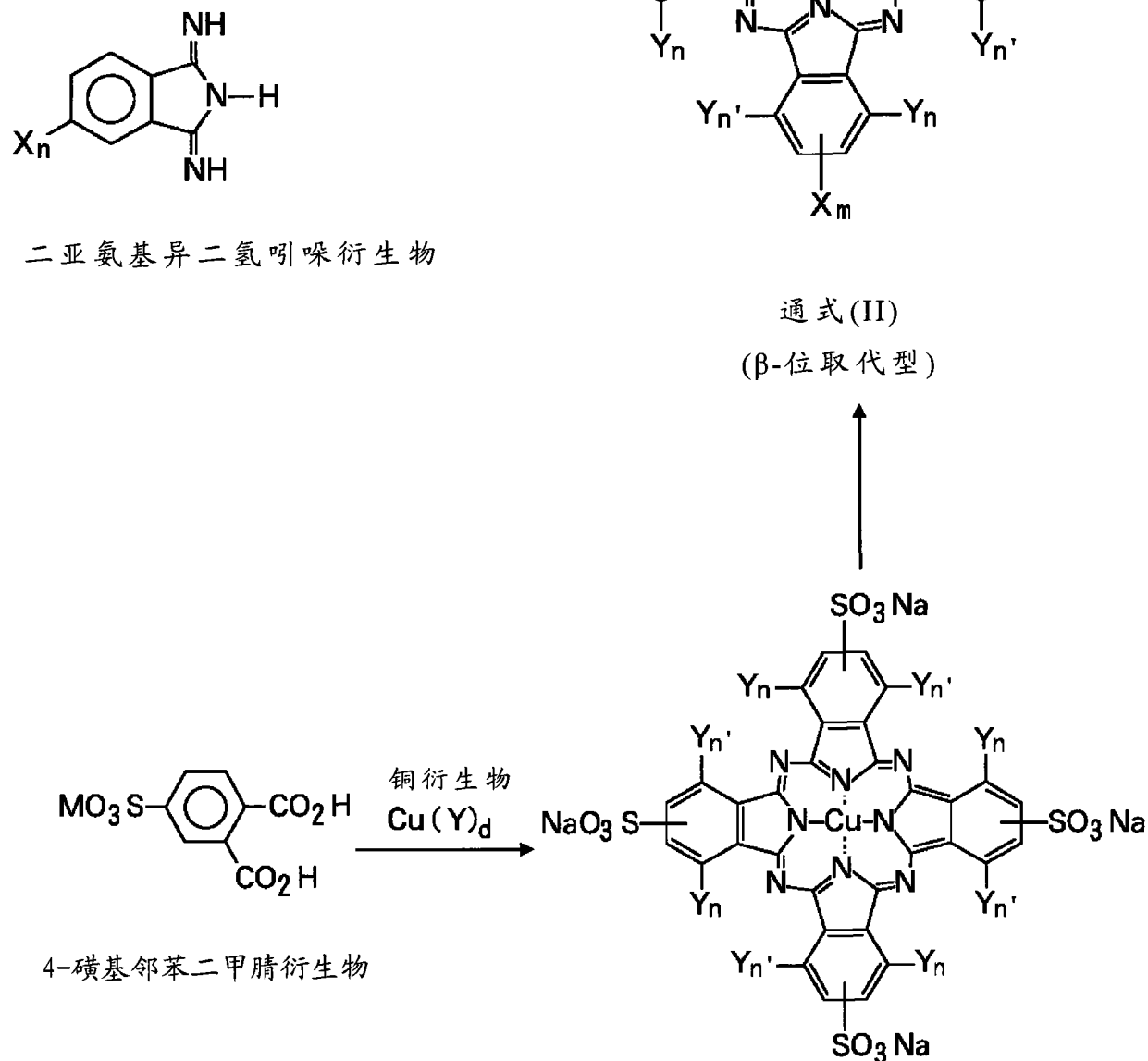
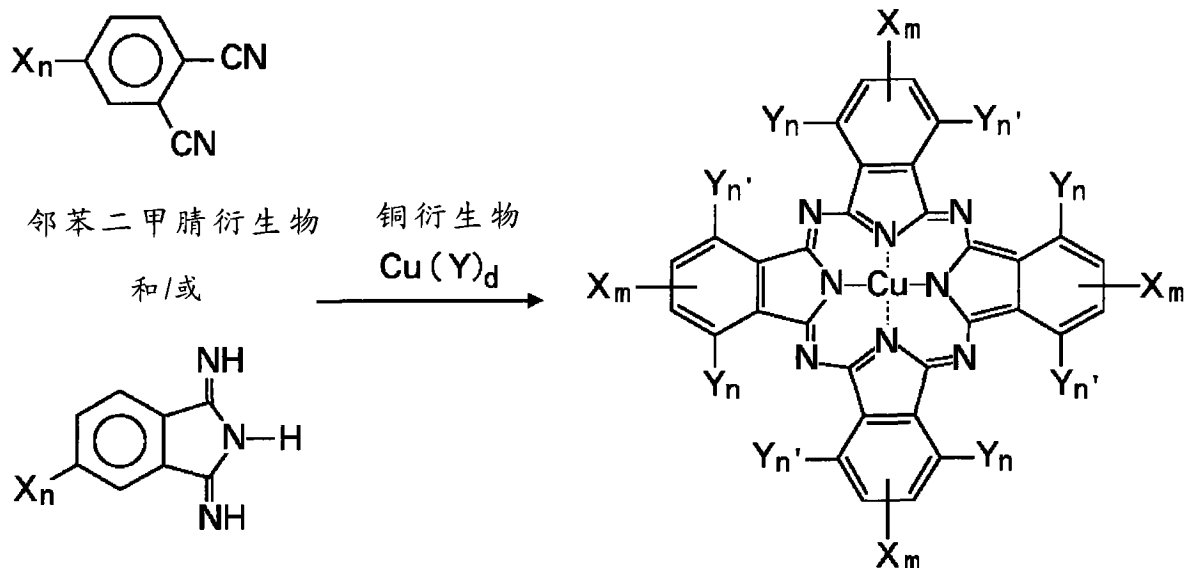
[0158]



[0159] 如上所述, 当大量吸电子基团如氨基磺酰基引入到酞菁骨架中时, 氧化电位更高, 可改进由墨形成的图像的耐臭氧性。然而, 当通过上述方法进行合成时, 吸电子基团的数量很少, 即, 不可避免的是氧化电位更低的酞菁化合物包括其中。因此, 为了改进由墨形成的图像的耐臭氧性, 尤其优选通过此方法进行合成以抑制氧化电位更低的酞菁化合物的产生。

[0160] 通式 (II) 的化合物可通过例如下列两种流程合成。通式 (II) 的化合物 (β -位取代型) 可通过使邻苯二甲腈衍生物和 / 或二亚氨基异二氢吡啶衍生物与铜衍生物反应而合成。通式 (II) 的化合物 (β -位取代型) 可由通过 4-磺基邻苯二甲腈衍生物与铜衍生物反应得到的四磺基酞菁化合物合成。

[0161]



[0162] 在上述合成流程中, X_m 对应于通式 (II) 中的 X_1 、 X_2 、 X_3 或 X_4 。此外, Y_n 对应于通式 (II) 中的 Y_1 、 Y_3 、 Y_5 或 Y_7 , Y_n' 对应于通式 (II) 中的 Y_2 、 Y_4 、 Y_6 或 Y_8 。4-磺基邻苯二甲腈衍生物中的 M 表示阳离子, 具体包括碱金属离子如 Li、Na 和 K, 或有机阳离子如三乙基铵离子和吡啶鎓离子。铜衍生物 ($\text{Cu}(\text{Y})_d$) 中的 Y 表示一价或二价配体, 具体包括卤原子、乙酸阴离子、乙酰丙酮化物和氧, d 表示整数 1 至 4。

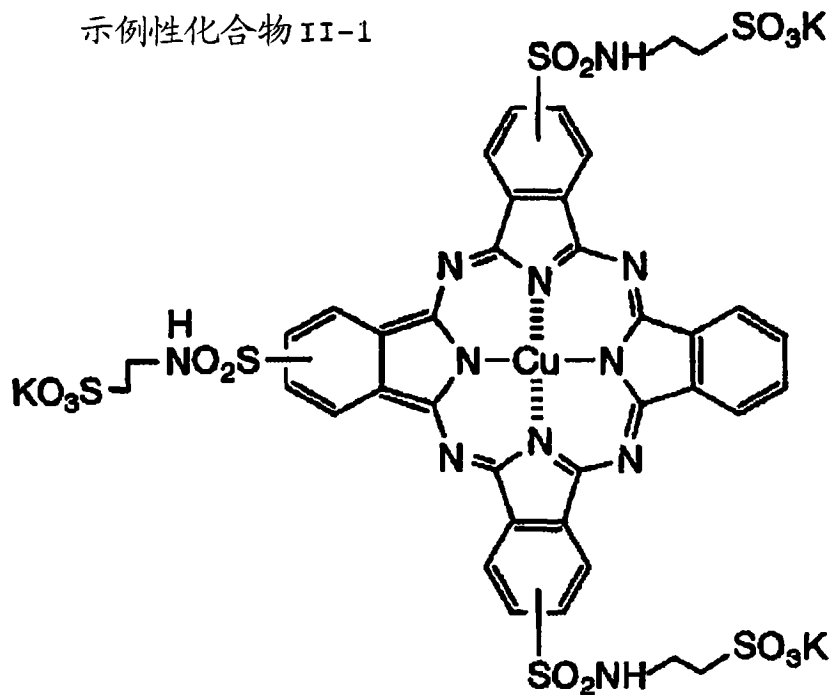
[0163] 根据上述合成流程, 可将所需数量的所需取代基引入到铜酞菁骨架中。尤其是, 如

在本发明中,当要将大量吸电子基团引入铜酞菁骨架以使氧化电位高时,上述流程显著有效。

[0164] 通式 (II) 的化合物的优选具体实例包括下列示例性化合物 II-1 至 II-102。当然, 该实例不限于下列示例性化合物, 只要其结构和定义包含在通式 (II) 中即可。在本发明中, 在下列示例性化合物中, 优选使用具有羟基的示例性化合物。尤其优选使用示例性化合物 II-66。

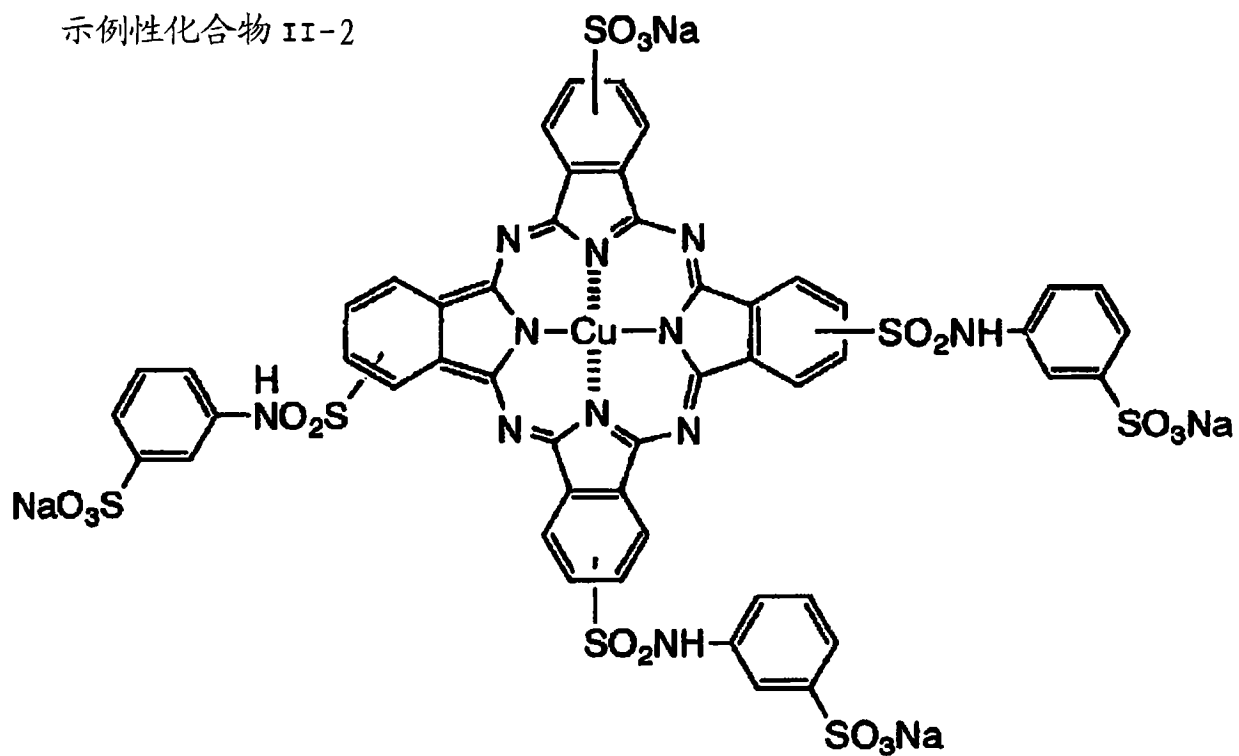
[0165]

示例性化合物 II-1

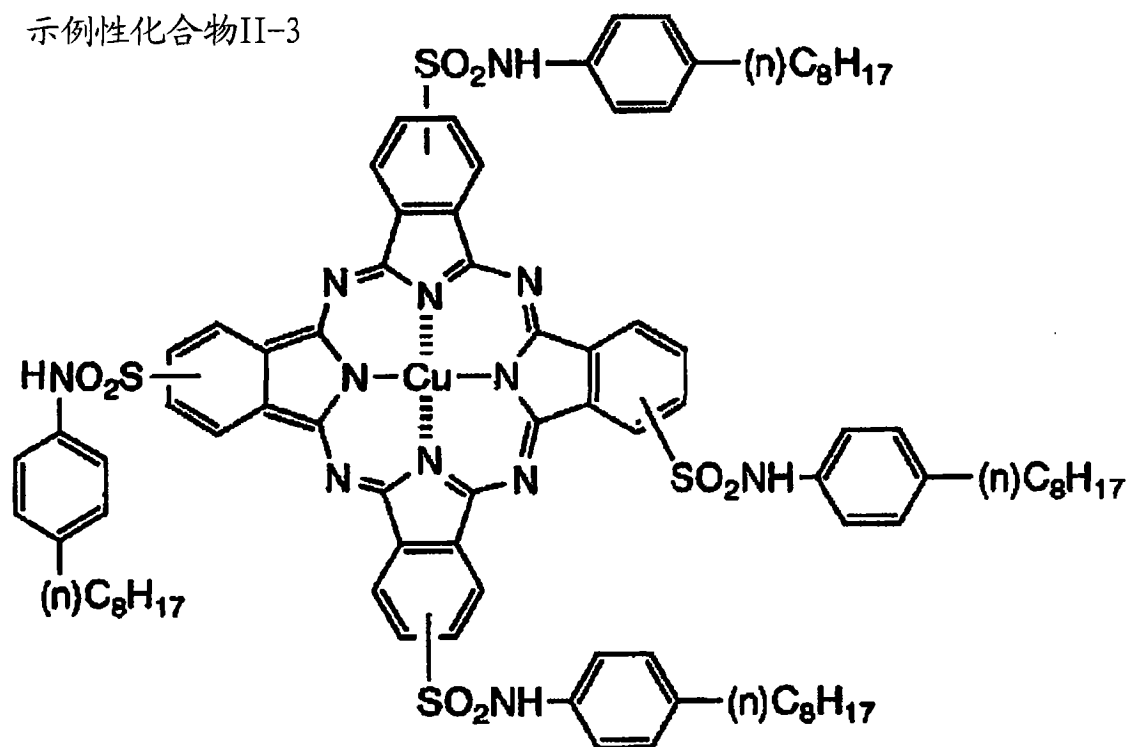


[0166]

示例性化合物 II-2

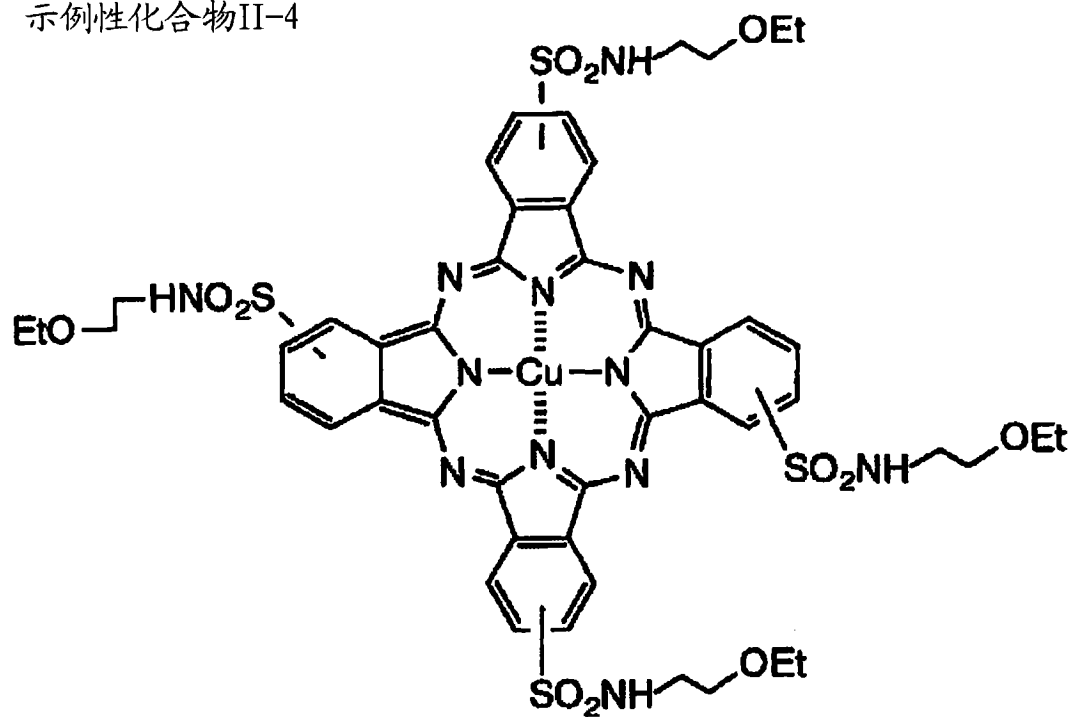


示例性化合物II-3

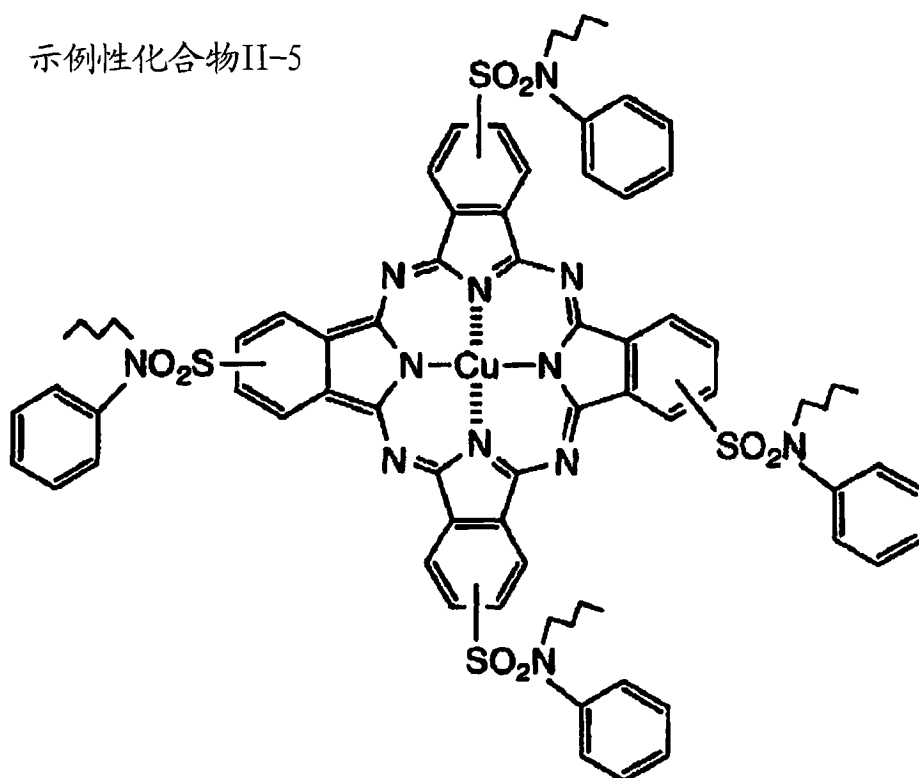


[0167]

示例性化合物II-4

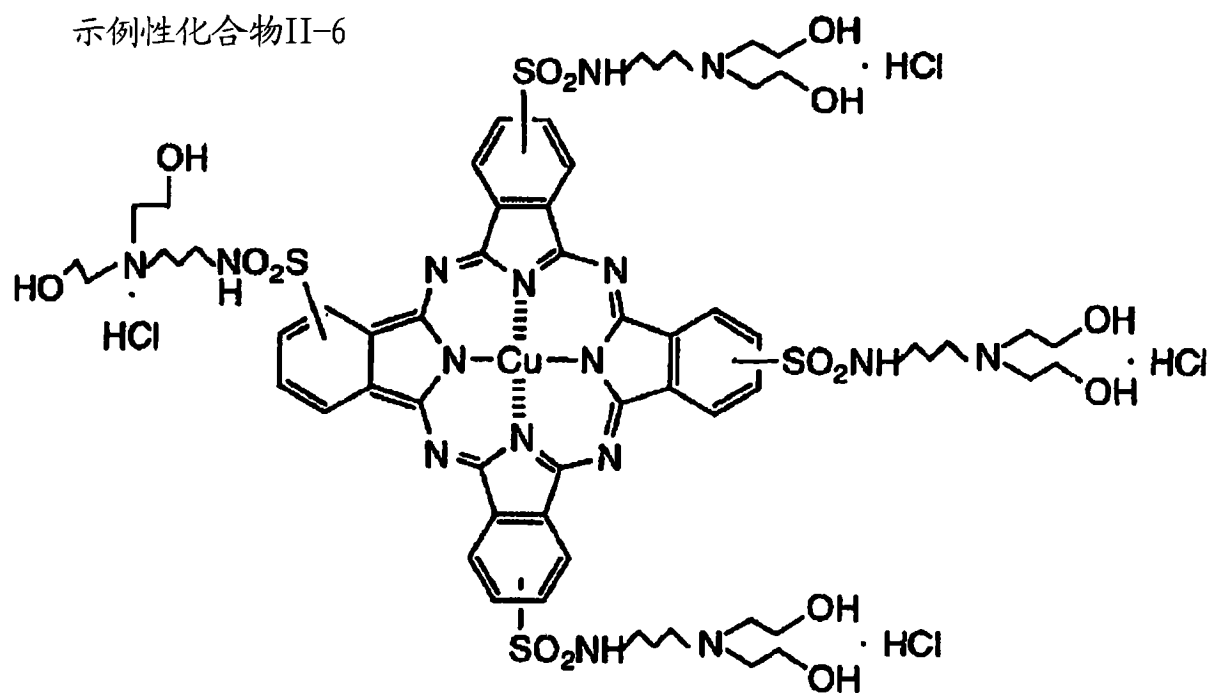


示例性化合物II-5

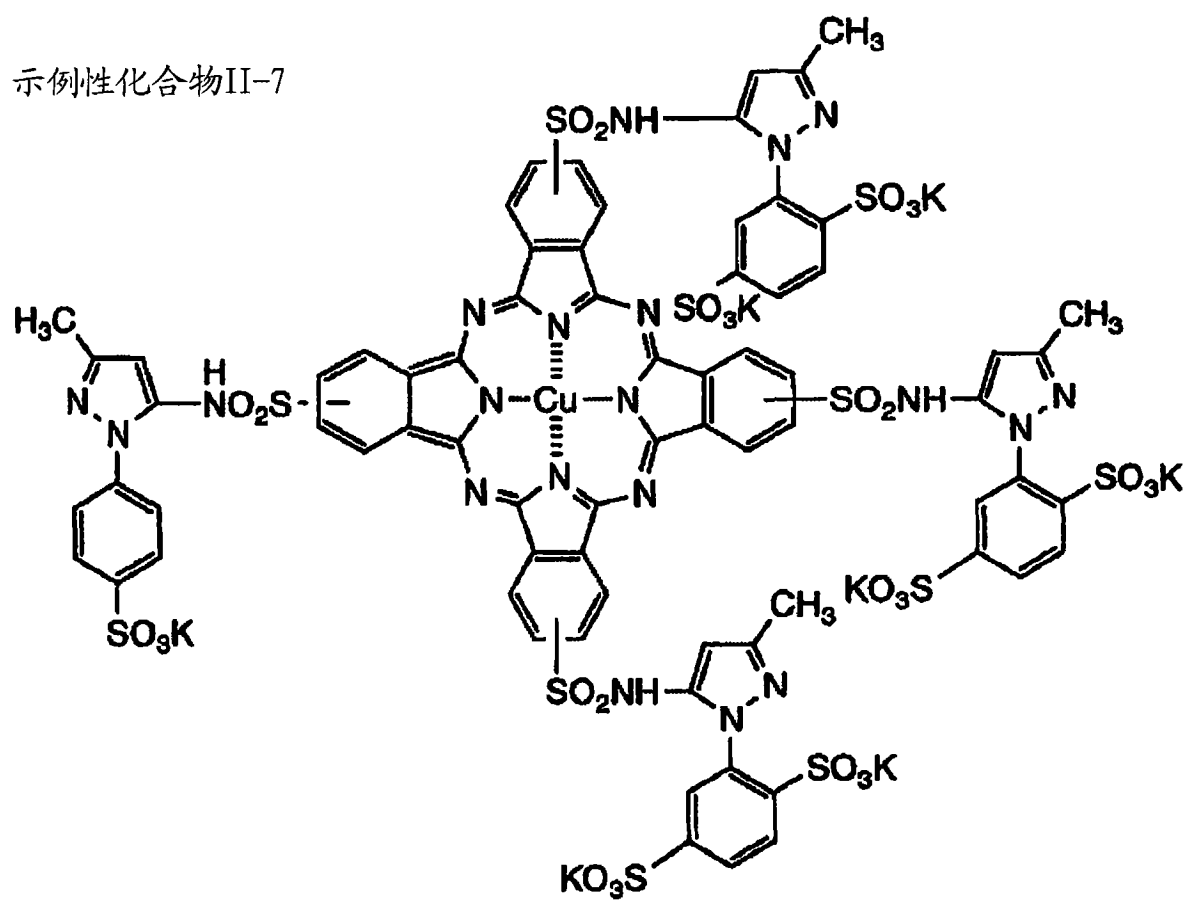


[0168]

示例性化合物II-6

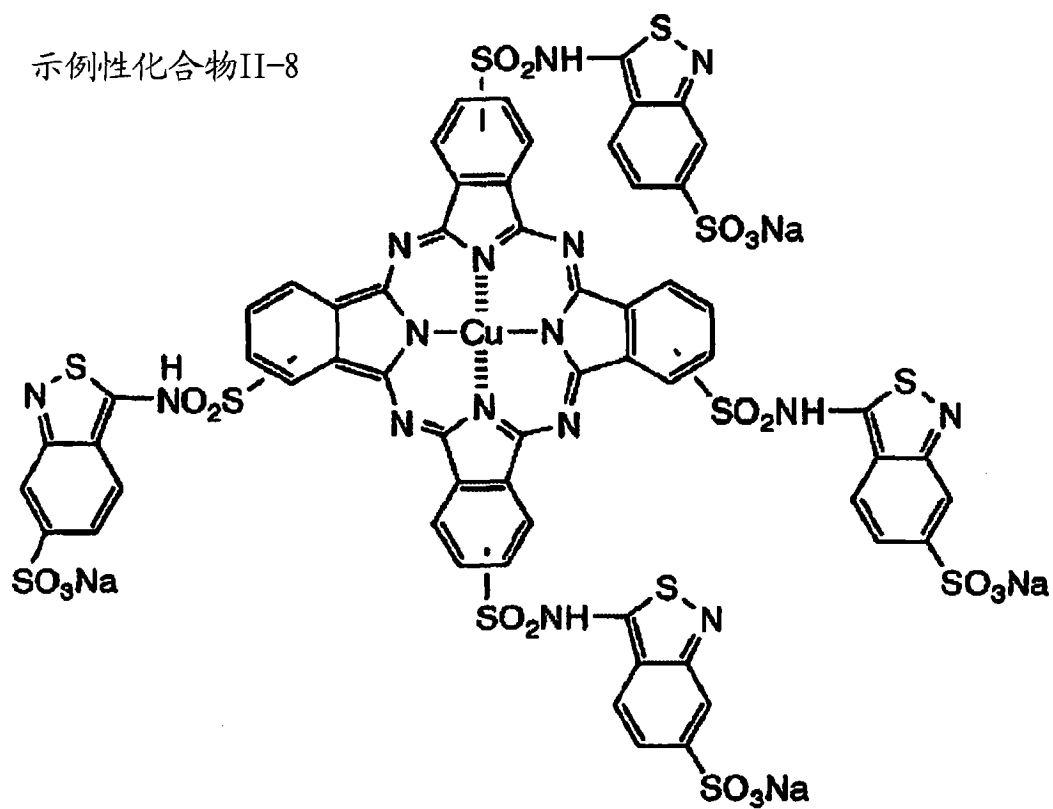


示例性化合物II-7

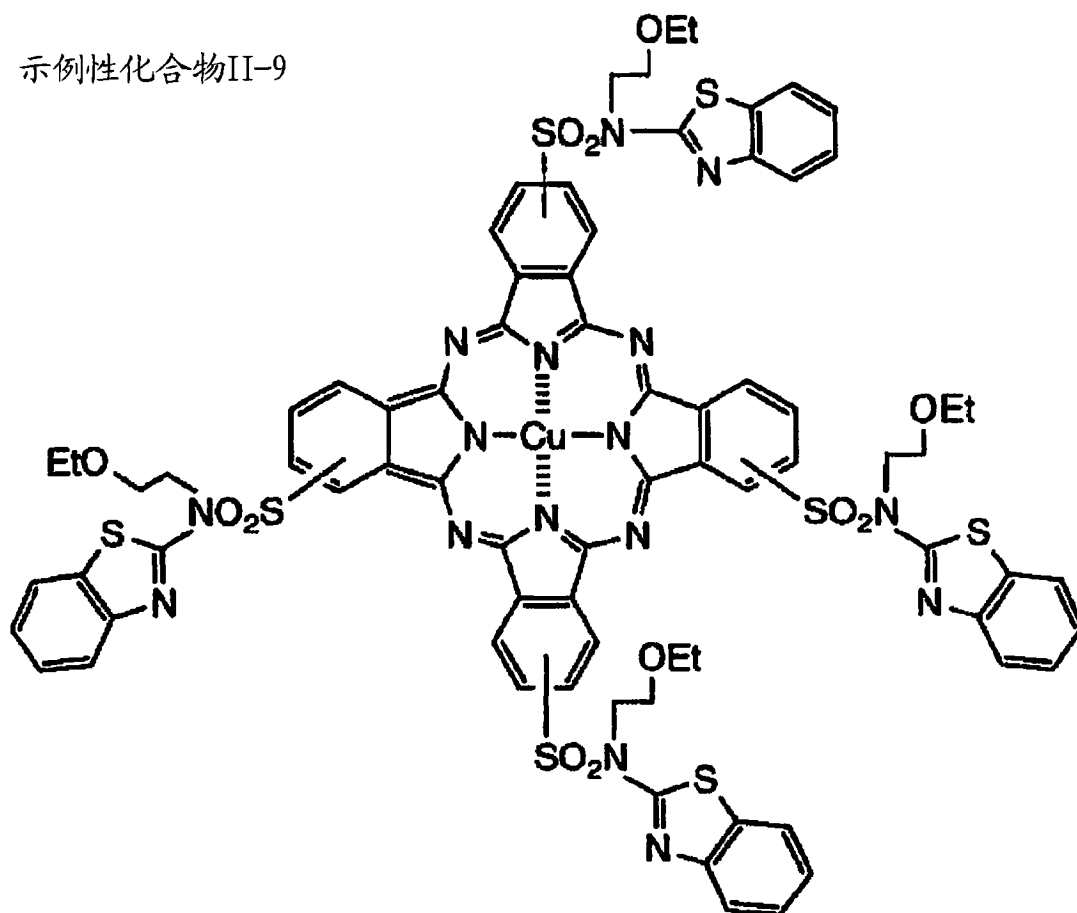


[0169]

示例性化合物II-8

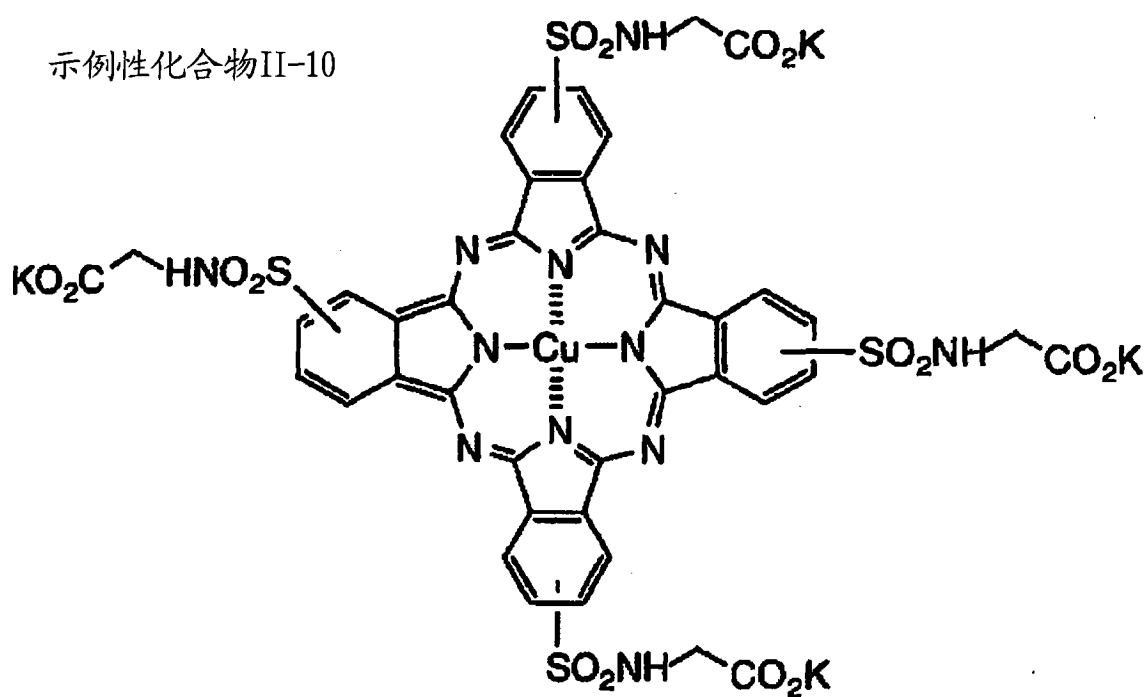


示例性化合物II-9

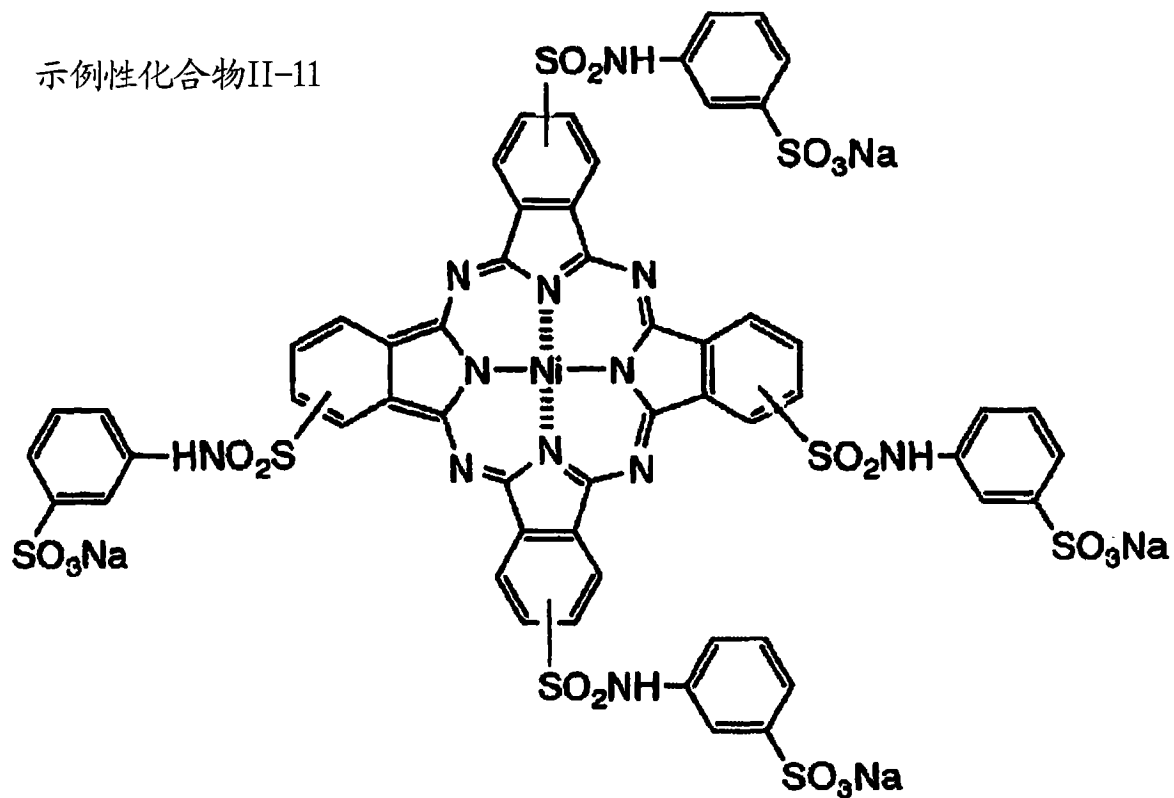


[0170]

示例性化合物II-10

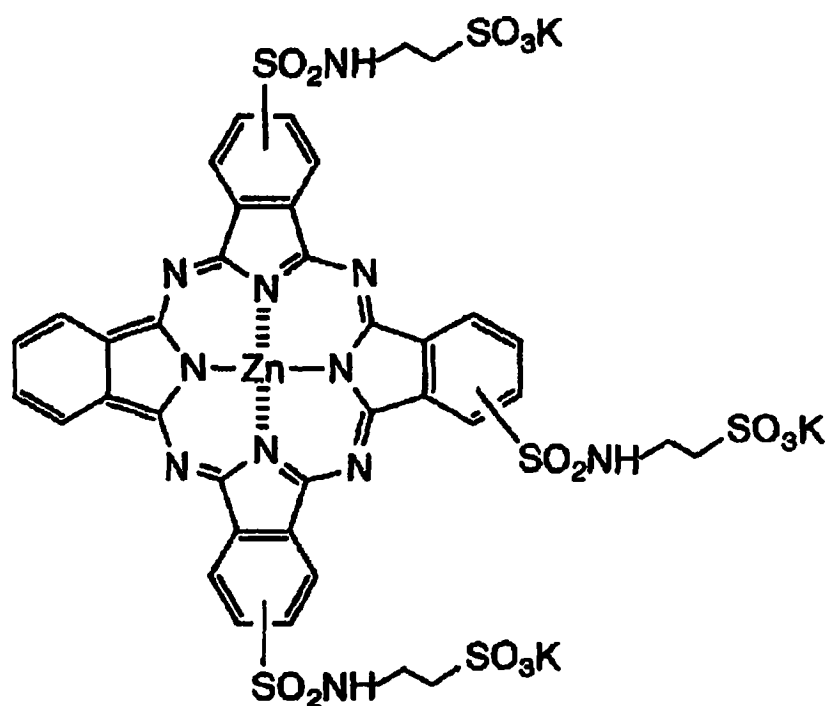


示例性化合物II-11



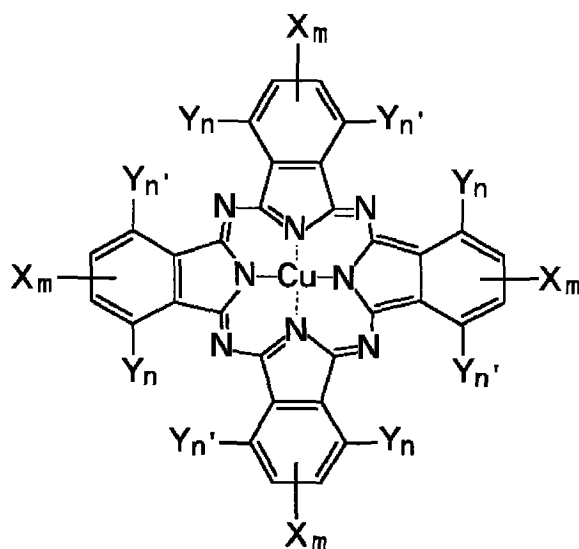
[0171] 示例性化合物 II-12

[0172]



[0173] 示例性化合物 II-13 至 II-57 示于下列表中,表中的 X_m 基团和 (Y_n 和 $Y_{n'}$) 基团表示包含在通式 (II) 中的下列通式中的各取代基。这些基团各自独立地以随机顺序存在于通式中:

[0174]



[0175] 表 2-1 :通式 (II) 的示例性化合物

[0176]

示例性化合物	X _m 基团	Y _n 和Y _{n'} 基团	
II-13	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-14	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-Cl, -H
II-15	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-16	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-17	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2-\text{COONa}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COONa}$	-H	-Cl, -H
II-18	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	-CN	-H, -H
II-19	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOLi}$	-H	-H, -H
II-20	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-21	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H
II-22	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{K}$	-H	-H, -H
II-23	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-24	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H
II-25	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H
II-26	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H
II-27	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	-H	-H, -H
II-28	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H
II-29	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{COOLi}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-30	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{SO}_3\text{Li}}{\text{CH}}}$	-H	-H, -H

[0177] 表 2-2 : 通式 (II) 的示例性化合物

[0178]

示例性化合物	X _m 基团	Y _n 和Y _{n'} 基团	
II-31	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H
II-32	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOLi}$	-H	-H, -H
II-33	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-34	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H
II-35	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t})$	-H	-H, -H
II-36	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H
II-37	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H
II-38	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H
II-39	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-H	-H, -H
II-40	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H
II-41	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H
II-42	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H
II-43	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Li})_2$	II	-H, -H
II-44	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_2$	-H	-H, -H
II-45	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9))$	-H	-H, -H
II-46	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H
II-47	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Na})$	-H	-H, -H
II-48	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}))$	-H	-H, -H

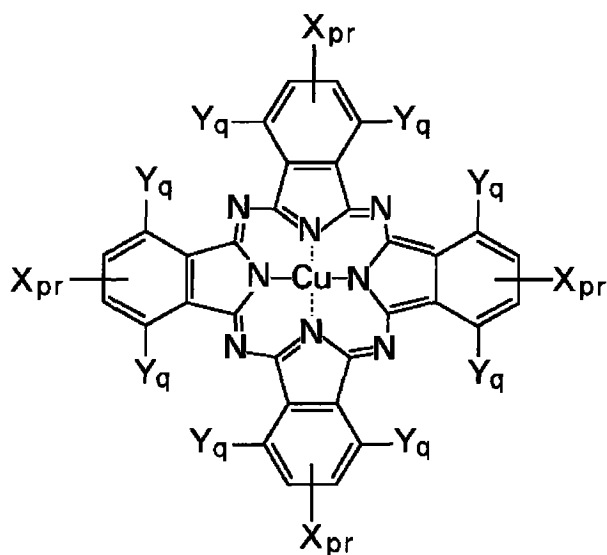
[0179] 表 2-3 : 通式 (II) 的示例性化合物

[0180]

示例性化合物	X _m 基团	Y _n 和Y _{n'} 基团
II-49		-H -H, -H
II-50		-H -H, -H
II-51		-Cl -H, -H
II-52		-H -H, -H
II-53		-H -H, -H
II-54		-H -H, -H
II-55		-H -H, -H
II-56		-H -H, -H
II-57		-H -H, -H

[0181] 上述通式 (II) 中包含的由下式表示的示例性化合物 II-58 至 II-102 示于下列表。在该表中, X_{pr} 各自独立地表示 P₁ 或 P₂, 铜酞菁骨架中取代的 P₁ 的个数为 m, P₂ 的个数为 n, Y_q 为氢原子。取代基 P₁ 和 P₂ 的每一个连接在铜酞菁骨架的 β-位, 在 β-位的取代位置为随机顺序。

[0182]



[0183] 表 2-4 :通式 (II) 的示例性化合物

[0184]

示例性 化合物	P ₁	m	P ₂	n
II-58	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-59	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-60	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-61	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$	2
II-62	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	1
II-63	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-64	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
II-65	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$	2
II-66	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-67	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3-\text{COOK}$	2
II-68	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	1
II-69	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
II-70	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
II-71	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-72	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa})_2$	1
II-73	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
II-74	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2
II-75	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-76	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
II-77	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{H})_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-78	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-79	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
II-80	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
II-81	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-82	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOK}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

[0185] 表 2-5 : 通式 (II) 的示例性化合物

[0186]

示例性 化合物	P ₁	m	P ₂	n
II-83	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-84	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
II-85	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OH}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2
II-86	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
II-87	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOLi}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	2
II-88	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
II-89	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
II-90	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
II-91	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2
II-92	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-93	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1
II-94	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1.5
II-95	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{OH}$	2
II-96	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
II-97	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
II-98	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
II-99	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
II-100	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
II-101	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
II-102	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	1

[0187] [着色材料的鉴定方法]

[0188] 使用高效液相色谱 (HPLC) 的下列鉴定方法 (1) 至 (3) 能够鉴定是否液体 (墨) 中包含用于本发明的通式 (II) 的着色材料。

[0189] (1) 峰值保留时间

[0190] (2) 通过吸收检测器得到的 (1) 的峰的最大吸收波长

[0191] (3) 通过质谱得到的 (1) 的峰的质谱的 M/Z (正和负)

[0192] 用于高效色谱的分析条件示于以下。将用纯水稀释 1,000 倍的液体用作测量样品。然后,通过高效色谱在下列条件下对样品进行分析,测量通过可见光吸光度检测器得到的峰的保留时间和峰的最大吸收波长。

[0193] - 柱:SunFire C18, 2.1mm×150mm

[0194] - 柱温:40℃

[0195] - 流速:0.2mL/min

[0196] -PDA :200nm 至 700nm

[0197] - 流动相和梯度条件 :以下表 3

[0198] 表 3

[0199]

	0 至 5 分钟	5 至 25 分钟	25 至 26 分钟	26 至 45 分钟
A :水	75%	75 → 30%	30 → 0%	0%
B :乙腈	20%	20 → 65%	65 → 95%	95%
C :0.2mol/L 乙酸 铵水溶液	5%	5%	5%	5%

[0200] 此外,用于通过质谱仪的质谱的分析条件示于以下。对在下列条件下由 HPLC 得到的峰进行质谱测量,对各个正和负测量最强检测到的 M/Z。

[0201] - 电离方法

[0202] -ESI

[0203] - 毛细管电压 :3.5kV

[0204] - 脱溶剂气 :300℃

[0205] - 离子源温度 :120℃

[0206] - 检测器

[0207] 正 :40V 200 至 1,500amu/0.9sec

[0208] 负 :40V 200 至 1,500amu/0.9sec

[0209] 表 4 示出其为第二着色材料的具体实例的示例性化合物 II-66 的保留时间、最大吸收波长、M/Z(正)和 M/Z(负)。作为如上所述对未知墨的同样测量的结果,当所得值在示于表 3 的值的范围内时,可以判断该墨包含对应于用于本发明的化合物的着色材料。

[0210] 表 4

[0211]

	保留时间 (min)	最大吸收波长 (nm)	M/Z	
			正	负
示例性化合物 II-66	13.0至14.0	625至635	1375至1379	1374至1377

[0212] [着色材料的含量]

[0213] 第一着色材料(通式(I)的化合物)在墨中的含量(质量%)优选 0.1 质量%以上至 10.0 质量%以下,基于该墨的总质量。第二着色材料(通式(II)的化合物)在墨中的含量(质量%)优选 0.1 质量%以上至 10.0 质量%以下,基于该墨的总质量。

[0214] 第一着色材料(通式(I)的化合物)和第二着色材料(通式(II)的化合物)在墨中的总含量优选 0.1 质量%以上至 20.0 质量%以下,基于该墨的总质量。进一步,以上总含量尤其优选 0.5 质量%以上至 10.0 质量%以下。当该总含量低于 0.1 质量%时,在某

些情况下不能充分得到耐臭氧性和彩色显影性。当该总含量高于 20.0 质量%时,在某些情况下不能得到喷墨性质如耐固着性。

[0215] 基于总墨质量的第一着色材料(通式(I)的化合物)的含量(质量%)与第二着色材料的含量(质量%)的质量比,(第一着色材料/第二着色材料),优选 1.25 倍以上至 5.0 倍以下。进一步,该质量比尤其优选 1.5 倍以上至 3.0 倍以下。作为本发明人进行的研究的结果,发现当第一着色材料和第二着色材料混合时,其质量比与耐臭氧性相关,当含量的质量比在上述范围内时,可特别显著地得到改进耐臭氧性的效果。具体地,当满足该质量比时,可得到远超过从各通式(I)的化合物和通式(II)的化合物固有的耐臭氧性预期的性能的特别优良的耐臭氧性。此外,当将质量比设定在上述范围内时,可得到作为青色墨优选的色调。当该质量比超过 5.0 倍时,通过着色材料的混合物对聚集特性施加的影响很小,由此,耐臭氧性可接近于使用这些着色材料之一的情况。此外,由于色调偏红,因此,可能不能得到作为青色墨优选的色调。另一方面,当该质量比低于 1.25 倍时,通过着色材料的混合物对聚集特性施加的影响很小,由此,耐臭氧性可接近于使用这些着色材料之一的情况。此外,由于色调偏绿,由此,可能不能得到作为青色墨优选的色调。换言之,在本发明中,以特定质量比混合第一着色材料和第二着色材料能够使得图像同时具有远超过预期水平的耐臭氧性和作为青色墨优选的色调。

[0216] 具体地,在本发明中作为青色墨所需的色调指下列。在由 CIE(国际照明委员会)定义的 $L^*a^*b^*$ 色彩体系中对于使用青色墨通过设定记录任务为 100%形成的图像测量 a^* 和 b^* 。根据下列式(1)由 a^* 和 b^* 的所得值计算色相角(H°)。将具有色相角(H°) 237° 以上至 244° 以下的墨定义为具有在本发明中所需色调的墨。以上 a^* 和 b^* 的值可使用例如分光光度计(商品名:Spectrolino;由 Gretag Macbeth 制造)测量。当然,本发明不限于此。

[0217] 式(1):

[0218] 在 $a^* \geq 0, b^* \geq 0$ (第一象限)中: $H^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*)$

[0219] 在 $a^* \leq 0, b^* \geq 0$ (第二象限)中: $H^\circ = 180 + \tan^{-1}(b^*/a^*)$

[0220] 在 $a^* \leq 0, b^* \leq 0$ (第三象限)中: $H^\circ = 180 + \tan^{-1}(b^*/a^*)$

[0221] 在 $a^* \geq 0, b^* \leq 0$ (第四象限)中: $H^\circ = 360 + \tan^{-1}(b^*/a^*)$

[0222] [耐臭氧性的改进机理]

[0223] 如上所述,通过组合使用第一着色材料和第二着色材料,发挥协同作用,对图像的耐臭氧性的改进远超过预期水平。本发明人认为此改进的机理如下。

[0224] 作为本发明人进行的研究的结果,已发现在着色材料的聚集特性和耐臭氧性之间存在相关性。具体地,发现:当在特定着色材料混合状态下,即着色材料以缔合物存在的情况下的聚集特性高于各着色材料单独存在于墨中的情况时,改进耐臭氧性。根据这个事实,控制由混合特定着色材料形成的着色材料缔合物的聚集特性,以使着色材料比各着色材料单独存在于墨中时更加聚集。由此,认为达到了超出预期水平的特别优良的耐臭氧性。此外,认为控制存在于墨中的着色材料的聚集特性与控制施用于记录介质的着色材料缔合物的聚集特性具有相同效果。

[0225] 如上所述,如果将聚集特性控制在易于聚集的状态的墨施用于记录介质,着色材料的缔合物聚集以在记录介质上形成更大的聚集体。然后,当空气中的氧化性气体如臭氧

气体带来引起记录介质上的着色材料劣化的反应时,靠近聚集体表面的分子劣化,但聚集体内部的分子很难劣化,由此,总体上不受到劣化的着色材料的比例升高。在本发明中,通过此机理耐臭氧性可特别显著提高。

[0226] 由于在包含一种类型的着色材料的墨中的聚集特性是由着色材料中固有的性能决定的,在很多情况下难以只依赖于着色材料的性质来自由地控制聚集特性。假设选择一种类型的着色材料,该着色材料自身具有高聚集特性。然而,在此情况下,经常难以同时达到优选的青色色调和聚集特性。此外,同样在混合两种或多种类型的着色材料时,由于使用常规着色材料,在很多情况下其聚集特性的状态依赖于各着色材料固有的聚集特性,即使通过简单地混合着色材料也难以控制聚集特性。

[0227] 然而,作为本发明人进行的研究的结果,发现:在两种或多种类型的着色材料组合使用的情况下,当使用具有某些特定取代基的着色材料时,该两种或多种着色材料特别地引起聚集。该着色材料的一种在上述通式(I)的化合物中优选具有取代的氨磺酰基,进一步的,该取代氨磺酰基尤其优选具有亚烷基。在通式(I)的化合物中取代氨磺酰基的亚烷基具有降低着色材料在水性介质中的溶解性的效果,由此着色材料处于更易于聚集的状态,认为改进了耐臭氧性。另一种着色材料优选具有能够与取代氨磺酰基形成氢键的基团,已发现尤其当该基团为羟基时,特别显著地改进耐臭氧性。

[0228] 即,在本发明中,选择具有特别引起聚集的特定结构的着色材料,特别是具有上述取代基的着色材料,并且组合使用这些着色材料,从而得到下列效果。具体地,在组合这些着色材料的情况下,可以达到远超过从各种着色材料固有的耐臭氧性所预期性能的耐臭氧性。认为这种效果的原因是由于在组合使用着色材料的情况下的聚集特性高于各着色材料固有的聚集特性,易于在记录物质上形成更大的聚集体,并且降低着色材料的劣化速度。在本发明中,当(第一着色材料/第二着色材料)=1.25倍以上至5.0倍以下时,进一步当该比例为1.5倍以上至3.0倍以下时,可实现特别优良的图像耐臭氧性,由此其是尤其优选的。

[0229] [着色材料的聚集特性]

[0230] 可将小角X射线散射法应用于着色材料聚集特性的测量。小角X射线散射法是通常用于计算胶状溶液中分子间距离的技术,如"New Colloid Chemistry"(Kodansha Scientific Ltd.,Fumio Kitahara 和 Kunio Furusawa)、"表面态和胶态(Surface State and Colloid State)"(Tokyo Kagaku Dozin Co.,Ltd.,Masayuki Nakagaki)等中的描述。

[0231] 将参考图1描述小角X射线散射设备的概要,图1为说明小角X射线散射法原理的示意图。在通过第一至第三狭缝时,将从X-射线源发射的X-射线限制在焦点尺寸约几mm以下,并用由此限制的X-射线照射样品溶液。用来照射样品溶液的X-射线被样品溶液中的粒子散射,随后在成像板上被检测到。散射的X-射线由于光程差的不同而干涉,由此从得到的 θ 值根据Bragg方程(下列式(A))得到分子间的距离d值。此处得到的d值可认为是以恒定间距排列的粒子从中心到中心的距离。

[0232] 式(A):

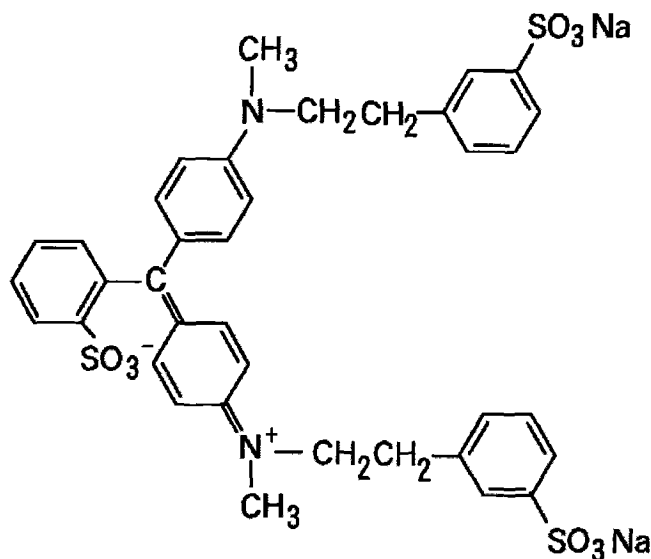
[0233]
$$d = \frac{\lambda}{2\sin \theta}$$

[0234] 在式(A)中, λ 表示X-射线的波长,d表示粒子间的距离, θ 表示散射角。

[0235] 一般来说,当溶液中的粒子不规则排列时,在散射角图中不出现峰。在用于本发明的化合物的水溶液的情况下,该化合物中对应于通式(I)中的A、B、C和D的芳香环全部为苯环,检测到具有最大值范围在 $2\theta = 0^\circ$ 至 5° 的强峰。因此,发现由酞菁型着色材料分子的聚集体(分子聚集体)形成的颗粒根据特定规则排列。图2示出每种下列化合物(A)的10%水溶液散射角图,该化合物(A)为三苯基甲烷型着色材料,并且为其中对应于通式(I)中的A、B、C和D的芳香环全部为苯环的化合物。根据图2,虽然是具有相同青色色相的着色材料,但酞菁型着色材料特别具有散射角峰。即,在酞菁型着色材料的情况下,有些酞菁分子在水溶液中聚集以形成分子聚集体,由此分子聚集体之间的距离具有如散射角图所示的特定分布。

[0236] 化合物(A):

[0237]



[0238] 图3示出酞菁型着色材料的分子聚集体的分散距离的示意图。如图3所示,特定酞菁类着色材料的分子聚集体的半径由 r_1 表示,分子聚集体之间的距离由 d_1 表示。假设 d_1 始终为常数,随着由酞菁型着色材料形成的分子聚集体的半径变大($r_1 \rightarrow r_2$),认为由小角X射线散射法测量的 d 值变大($d_2 \rightarrow d_3$)。因此,认为通过上述方法测量的 d 值为指示酞菁型着色材料的分子聚集体尺寸的指数,由此认为 d 值越大,由着色材料分子形成的分子聚集体的尺寸越大。用这种方法,着色材料的聚集特性,即,聚集体的尺寸可由 d 值表示。

[0239] 作为本发明人进行的研究的结果,发现在以特定比例混合通式(I)的化合物和通式(II)的化合物的情况下的 d 值大于仅通式(I)的化合物和仅通式(II)的化合物的每种 d 值。此外,还发现通过组合具有混合态的 d 值大于各化合物的 d 值的关系的着色材料,发挥协同作用,并特别显著改进了耐臭氧性。然而,在混合状态中小或大的 d 值和耐臭氧性的性能之间不存在相关性。

[0240] 具体地,根据本发明的另一方面的墨为包含着色材料A和着色材料B至少两种着色材料的墨,优选墨中由小角X射线散射法得到的分子聚集体的分散距离 d 值满足下列条件。在此情况下,当组合通式(I)的化合物和通式(II)的化合物时,发挥协同作用,并且与仅通式(I)的化合物和仅通式(II)的化合物每一种的耐臭氧性相比,特别显著地改进了耐臭氧性。在此,通式(I)的化合物指“着色材料A”,通式(II)的化合物指“着色材料B”。

[0241] $d_{A+B} > d_A$ 且 $d_{A+B} > d_B$

[0242] 在上式中, $d_A(\text{nm})$ 表示着色材料 A 的 d 值, $d_B(\text{nm})$ 表示着色材料 B 的 d 值, $d_{A+B}(\text{nm})$ 表示当着色材料 A 和着色材料 B 混合时的 d 值。

[0243] (水性介质)

[0244] 水和其为水与水溶性有机溶剂的混合溶剂的水性介质之一可用于本发明的墨。去离子水(离子交换水)优选用作该水。墨中水的含量(质量%)优选 10.0 质量%以上至 90.0 质量%以下,基于总的墨质量。

[0245] 对水溶性有机溶剂不特别限制,只要其为水溶性即可,其实例包括醇、多元醇、聚二醇、二醇醚、含氮极性溶剂和含硫极性溶剂。水溶性有机溶剂在墨中的含量(质量%)优选 5.0 质量%以上至 90.0 质量%以下,更优选 10.0 质量%以上至 50.0 质量%以下,基于总的墨质量。当水溶性有机溶剂的含量低于上述范围时,在将该墨用于喷墨记录设备的情况下,可能不能得到可靠性如喷射稳定性。另一方面,当水溶性有机溶剂的含量高于上述范围时,墨的粘度可能增加以引起差的墨供应。

[0246] 水溶性有机溶剂的具体实例包括:具有 1 至 4 个碳原子的烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇;酰胺如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;酮和酮醇之一如丙酮和二丙酮醇;醚如四氢呋喃和二噁烷;聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇;二醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、己二醇和硫二甘醇;其中亚烷基具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基二醇如 1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇和 1,2,6-己三醇;双(2-羟乙基)砜;低级烷基醚乙酸酯如聚乙二醇单甲基醚乙酸酯;多元醇烷基醚如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇甲基醚、二甘醇乙基醚、三甘醇单甲基醚和三甘醇单乙基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。当然,本发明不限于这些。这些水溶性有机溶剂可根据需要单独或组合使用。

[0247] (其他添加剂)

[0248] 除上述组分外,如果需要,本发明的墨可包含常温下为固体的水溶性有机化合物,如包括三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷的多元醇,以及包括脲和亚乙基脲的脲衍生物。此外,如果需要,本发明的墨可包含各种添加剂如表面活性剂、pH 调节剂、防锈剂、抗菌剂、防霉剂、抗氧化剂、抗还原剂、蒸发促进剂、螯合剂和水溶性聚合物。

[0249] <其他墨>

[0250] 此外,为了形成全色图像,本发明的墨可与具有与本发明墨色调不同色调的墨组合使用。本发明的墨优选与例如选自由以下组成的组中的至少一种墨组合使用:黑色墨、青色墨、品红色墨、黄色墨、红色墨、绿色墨和蓝色墨。此外,也可组合使用具有与这些墨每一种的色调基本相同色调的所谓的浅色墨。用于这些墨或浅色墨的着色材料可为已知的着色材料或新合成的着色材料。

[0251] <记录介质>

[0252] 用于通过使用本发明的墨形成图像的记录介质可为任意记录介质,只要其为其上施加墨以进行记录的记录介质即可。在本发明中,优选使用用于喷墨的记录介质,其中使着色材料如染料和颜料吸附于形成墨接收层的多孔结构的细粒子。尤其优选使用具有所谓的空隙吸附型墨接收层的记录介质,该墨接收层在支承体上的墨接收层中形成的空隙中吸收墨。空隙吸收型墨接收层主要由细粒子组成并可根据需要进一步包括粘合剂和其他添加

剂。

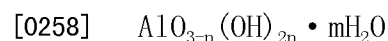
[0253] 具体地,可将下列用于该细粒子:无机颜料如二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙、高岭土、氧化铝如矾土和水合氧化铝、硅藻土、氧化钛、水滑石和氧化锌;以及有机颜料如脲醛树脂、乙烯树脂和苯乙烯树脂。这些细粒子可根据需要单独或组合使用。

[0254] 粘合剂包括水溶性聚合物和胶乳,其具体实例包括下列:聚乙烯醇、淀粉、明胶及其改性产品;阿拉伯胶;纤维素衍生物如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基甲基纤维素;乙烯基共聚物胶乳如 SBR 胶乳、NBR 胶乳、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物胶乳、官能团改性的聚合物胶乳和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;聚乙烯吡咯烷酮;马来酸酐及其共聚物和丙烯酸类共聚物。这些粘合剂可根据需要单独或组合使用。

[0255] 此外,可根据需要使用添加剂。添加剂的实例包括分散剂、增稠剂、pH 调节剂、润滑剂、流动性改性剂、表面活性剂、消泡剂、脱模剂、荧光增白剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂和染料固着剂。

[0256] 特别地,在本发明中,优选使用其中墨接收层是通过使用具有平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的细粒子形成的记录介质。粒子的具体实例包括二氧化硅粒子和氧化铝粒子。优选的二氧化硅细粒子包括以胶体二氧化硅为代表的那些。可以使用工业上可得胶体二氧化硅,但尤其优选使用例如描述于日本专利 2803134 和 2881847 中的胶体二氧化硅。优选的氧化铝细粒子包括水合氧化铝细粒子(氧化铝颜料)。

[0257] 在上述氧化铝颜料中,可尤其提及水合氧化铝如由下式表示的假勃姆石作为合适的颜料:



[0259] (其中 n 为整数 1 至 3; m 为 0 至 10,优选 0 至 5,条件是 m 和 n 不同时为 0)。

[0260] 在很多情况下, $m\text{H}_2\text{O}$ 还表示不参与 $m\text{H}_2\text{O}$ 晶格形成的可消除的水相。由于这个原因, m 可为整数和非整数值之一。此外,当加热这种类型的水合氧化铝时, m 可达 0。

[0261] 水合氧化铝可通过下列已知方法生产。例如,其可通过如美国专利 4,242,271 和美国专利 4,202,870 中公开的烷氧基铝和铝酸钠的水解生产。此外,其可通过公开于日本专利公报 57-44605 中的其中将硫酸钠和氯化铝之一的水溶液加入到氯酸钠的水溶液中进行中和的方法生产。

[0262] 记录介质优选具有用于支承上述墨接收层的支承体。可使用任何材料用于支承体而无任何限制,只要该材料可由上述多孔细粒子形成墨接收层并形成足以通过喷墨记录设备的输送机构被输送的刚性支承体即可。例如,可使用主要由天然纤维素纤维组成的纸浆原料制成的纸支承体。还可使用塑料支承体,其包括以下材料:如聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯)、三乙酸纤维素、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯和聚酰亚胺。也可使用在基纸薄片的至少一面上施涂白色颜料的具有聚烯烃树脂涂布层的树脂涂布纸(例如:RC 纸)。

[0263] < 喷墨记录法 >

[0264] 本发明的墨尤其优选用于其中墨通过喷墨系统喷射以在记录介质上进行记录的喷墨记录法。该喷墨记录法包括其中墨通过将机械能施加于该墨而排出的记录方法,和其中墨通过将热能施加于该墨而喷射的记录方法。特别是,在本发明中,可优选使用利用热能的喷墨记录法。

[0265] < 墨盒 >

[0266] 用于通过使用本发明的墨进行记录的合适的墨盒包括设置有助于贮存墨的墨贮存部的墨盒。

[0267] < 记录单元 >

[0268] 用于使用本发明的墨进行记录的合适的记录单元包括设置有助于贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头的记录单元。特别是,可优选使用其中上述记录头通过给墨施加对应于记录信号的热能来喷射墨的记录单元。特别是,优选将具有包括金属和金属氧化物至少一种的与液体接触的加热部表面的记录头用于本发明中。形成上述与液体接触的加热部表面的金属和金属氧化物的至少一种的具体实例包括金属如 Ta、Zr、Ti、Ni 和 Al 及其金属氧化物。

[0269] < 喷墨记录设备 >

[0270] 使用本发明的墨的合适的喷墨记录设备包括设置有助于贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头的喷墨记录设备。特别是,可提及将其中设置有助于贮存墨的墨贮存部的记录头中的墨通过给墨施加对应于记录信号的热能来喷射的喷墨记录设备。

[0271] 以下将描述喷墨记录设备的机构部分的示意性构造。喷墨记录设备具有薄片进给部、薄片传送部、支座部、薄片排出部、清洁部和用于保护上述部分并给他们提供图案的外包装部,其中的每部分起到各个机构的作用。

[0272] 图 4 为喷墨记录设备的透视图。图 5 和 6 为用于示出喷墨记录设备内部机构的视图,其中图 5 示出从右上方观察的透视图,图 6 示出喷墨记录设备的局部侧断面图。

[0273] 当将薄片进给到记录设备时,在包括薄片进给托架 M2060 的薄片进给部,只有规定数量的记录介质传送到辊隙部,该辊隙部包括进纸辊 M2080 和分离辊 M2041。传送的记录介质在辊隙部被分离,只传送最上面的记录介质。传送给薄片传送部的记录介质通过夹送辊架 (pinch roller holder) M3000 和导纸辊挡板 (paper guide flapper) M3030 导向以传送到包括传送辊 M3060 和夹送辊 M3070 的辊组 (roller pair) 中。通过 LF 电动机 E0002 驱动并旋转包括传送辊 M3060 和夹送辊 M3070 的辊组,从而传送记录介质通过压盘 M3040。

[0274] 在支座部中,当在记录介质上形成图像时,记录头 H1001 (图 7A 和 7B:其构造将在后面详述) 配置在目标图像形成位置,并根据来自电子基板 E0014 的信号将墨喷射到记录介质上。在通过记录头 H1001 进行记录时,通过支座 M4000 在纵向进行的主扫描和其中通过传送辊 M3060 在横向传送记录物质的副扫描交替重复,从而在记录介质上形成图像。最终,其上已形成图像的记录介质被夹在薄片排出部中的第一薄片排出辊 M3110 和棘轮 M3120 之间的隙部,并被传送并排出至薄片排出托架 M3160。

[0275] 清洁部在形成图像前后清洁记录头 H1001。在用盖 M5010 盖住记录头 H1001 的喷射口的同时,操作泵 M5000,以从记录头 H1001 的喷射口吸取不必要的墨。此外,在盖 M5010 打开时吸取残留在盖 M5010 内部的墨以防止由于残留墨造成的定影和其他有害作用。

[0276] (记录头的构造)

[0277] 将描述记录头盒 H1000 的构造。图 7A 和 7B 为示出记录头盒 H1000 的构造和墨盒 H1900 是如何安装在记录头盒 H1000 上的视图。记录头盒 H1000 具有记录头 H1001、用于在其上安装墨盒 H1900 的单元和用于从墨盒 H1900 将墨提供给记录头的单元,并且其可拆卸地安装在支座 M4000 上。

[0278] 喷墨记录设备用黄色、品红色、青色、黑色、浅品红色、浅青色和绿色墨形成图像。

因此,为墨盒 H1900 独立地准备七种颜色。本发明的墨用于以上墨的至少一种。此外,如图 7A 和 7B 所示,每个墨盒 H1900 相对于记录头盒 H1000 是可拆卸的。墨盒 H1900 还可以以记录头盒 H1000 安装在支座 M4000 上的状态安装和拆卸。

[0279] 图 8 为记录头盒 H1000 的分解透视图。记录头盒 H1000 包括记录元件基板、极板 (plate)、电配线基板 H1300、墨盒支架 H1500、流路形成构件 H1600、过滤器 H1700 和密封橡胶 H1800。记录元件基板包括第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101,极板包括第一极板 H1200 和第二极板 H1400。

[0280] 第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 的每一个为 Si 基板,在其一侧通过光刻法形成多个用于喷射墨的记录元件(喷嘴)。通过成膜技术形成由铝等制成的向各个记录元件提供电能电配线,通过光刻法形成多个对应于单独记录元件的墨流路。此外,形成用于将墨提供给多个墨流路的供墨口使得在后表面上开口。

[0281] 图 9 是放大的前视图,用以示出第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 的构造,该图示出对应于不同墨颜色的记录元件列 H2000 至 H2600(下文中也称为喷嘴列)。第一记录元件基板 H1100 具有用于三种颜色的喷嘴列:用于黄色墨的喷嘴列 H2000、用于品红色墨的喷嘴列 H2100 和用于青色墨的喷嘴列 H2200。第二记录元件基板 H1101 具有用于四种颜色的喷嘴列:用于浅青色墨的喷嘴列 H2300、用于黑色墨的喷嘴列 H2400、用于绿色墨的喷嘴列 H2500 和用于浅品红色墨的喷嘴列 H2600。

[0282] 喷嘴列的每一个包括以 1,200dpi(点/英寸;参考值)为间隔在记录介质传送方向上配置的 768 个喷嘴,各喷嘴喷射约 2 皮升墨。每个喷嘴喷射口的开口面积设为约 $100\mu\text{m}^2$ 。

[0283] 下文中,将参考图 7 和 8 描述本发明。将第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 结合并固定于第一极板 H1200,在第一极板 H1200 上形成用于将墨提供给第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 的供墨口 H1201。具有开口的第二极板 H1400 也结合并固定于第一极板 H1200。第二极板 H1400 以电配线基板 H1300、第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 电连接的方式支撑电配线基板 H1300。

[0284] 电配线基板 H1300 施加电信号用于使得形成在第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 上的每个喷嘴喷射墨。电配线基板 H1300 具有:对应于第一记录元件基板 H1100 和第二记录元件基板 H1101 的每一个的电配线;位于电配线的末端以从喷墨记录设备接收电信号的外部信号输入端子 H1301。该外部信号输入端子 H1301 位于并固定在墨盒支架 H1500 的背面一侧。

[0285] 流路形成构件 H1600 固定于用于通过例如超声波焊接支撑墨盒 H1900 的墨盒支架 H1500。由此,形成途经墨盒 H1900 至第一极板 H1200 的墨流路 H1501。过滤器 H1700 设置在与墨盒 H1900 接合的墨流路 H1501 的墨盒侧的末端部分,以便过滤器 H1700 防止灰尘从外部进入。密封橡胶 H1800 安装在墨流路 H1501 与墨盒 H1900 接合的部分,以防止墨从此部分蒸发。

[0286] 此外,如上所述,通过使用粘结剂通过连接墨盒支架部与记录头部 H1001 制成记录头盒 H1000。墨盒支架部包括墨盒支架 H1500、流路形成构件 H1600、过滤器 H1700 和密封橡胶 H1800,记录头部 H1001 包括第一记录元件基板 H1100、第二记录元件基板 H1101、第一极板 H1200、电配线基板 H1300 和第二极板 H1400。

[0287] 在此通过将根据热喷墨方法的记录头作为记录头的实施方案进行描述,在该热喷墨方法中,通过用于产生用于引起墨根据电信号产生膜沸腾的热能的电热转换器(记录元件)进行记录。作为代表性结构和原理,优选使用例如美国专利 4,723,129 和 U.S. 专利 4,740,796 中讨论的基本原理。该方法可用于所谓的按需型和所谓的连续型两者。

[0288] 特别是,因为下列原因,热喷墨方法对于按需型有效。将至少一种对应于记录信息并引发超过核沸腾的突然升温的驱动信号施加给对应于容纳墨的液体流路而配置的电热转换器,从而引起电热转换器产生热能以使墨发生膜沸腾。结果,在墨中以相应于驱动信号一对一形成气泡。气泡的生长和收缩使墨喷射通过喷射口,从而形成至少一个墨滴。驱动信号更优选脉冲型,因为气泡的生长和收缩可立刻并适当地进行,因此可以以优良的响应度喷射墨。

[0289] 不仅在上述热喷墨方法中而且在如下所述的利用机械能的喷墨记录设备中可合适地使用本发明的墨。这种形式的喷墨记录设备包括具有多个喷嘴的喷嘴形成基板、与喷嘴相对设置并包括压电材料和导电材料的压力产生元件,以及用以填充该压力产生元件周围的墨,其中该压力产生元件通过施加的电压而位移,以从喷嘴喷射墨。

[0290] 喷墨记录设备不限于如上所述其中记录头和墨盒分离的这种设备,并且可为其中记录头和墨盒为一体因而不可分离的设备。墨盒也可以与要安装在支座上的记录头分离或不可分地一体化,或可安装在喷墨记录设备的固定部以通过墨供给构件如管给记录头提供墨。此外,当墨盒设置有助于提供合适的负压给记录头的构造时,可采用下列构造。即,吸收体可配置在墨盒的墨贮存部,或墨盒可具有弹性墨贮存袋和用于在袋的内容积扩张方向施加偏压的弹簧部。此外,记录设备可采用如上述的连续记录体系,或可为其中记录元件排列在对应于记录物质的整个宽度范围的行式打印机的形式。

[0291] [实施例]

[0292] 以下,将通过实施例和比较例详细描述本发明。然而,除非实施例偏离本发明的主旨,本发明并不限于这些实施例。除非另外说明,在实施例和比较例中的各种墨组分的术语“份”表示“质量份”。

[0293] [制备着色材料]

[0294] 所述下列着色材料的合成中得到的通式 (I) 的化合物均为混合物的,除非另外说明,将下列异构体混合物描述为“化合物”。即,该化合物包括位置异构体、含氮杂芳环中氮原子的位置异构体、通式 (I) 中的 A、B、C 和 D 的苯环 / 含氮杂芳环比例彼此不同的异构体、苯环中的取代或非取代的氨磺酰基的 α/β 位置异构体等。如上所述,由于极难从这些异构体的混合物中分离具体化合物以确定其结构,为了方便起见,引用可想到的异构体的一个实例作为典型实例,并且描述其结构式。通过质量分析、ICP 发射光谱和吸光度测定,对在合成通式 (I) 的化合物中得到的化合物进行分析,确认每种化合物的合成。

[0295] (质量分析)

[0296] 对每种化合物进行 DI-MS(直接质量) 测量。用于 DI-MS 的分析条件示于以下。

[0297] -EI 法

[0298] - 质量分析设备 :SSQ-7000

[0299] - 离子源温度 :230°C

[0300] - 真空度 :约 8mT

[0301] (ICP 发射光谱)

[0302] 通过 ICP 发射吸收光谱分析每种含铜化合物的铜含量。具体地,如下进行分析。精确称量约 0.1g 分析样品并溶于纯水中,然后在 100ml 容量瓶中达到恒定体积。从该液体中,通过使用移液管称量 1ml 并放在 50ml 容量瓶中,在其中加入预定量的作为内标物质的 Y(钇)并使用纯水达到 50ml 的恒定容积,然后通过 ICP 发射光谱测定铜含量。用于这种情况的设备是 ICP 发射光谱设备,SPS3100(由 SII Nano Technology Inc. 制造)。

[0303] (测定吸光度)

[0304] 对每种化合物测定吸光度。用于吸光度测量的条件示于以下。

[0305] - 分光光度计:自记录分光光度计(商品名:U-3300;由 Hitachi, Ltd. 制造)

[0306] - 测量池:1cm,石英池

[0307] - 取样间隔:0.1nm

[0308] - 扫描速度:30nm/min

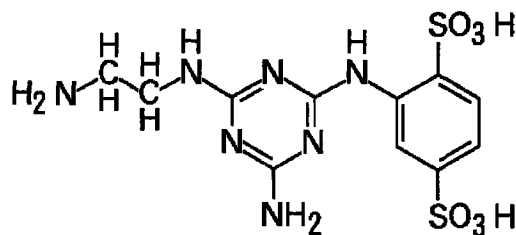
[0309] - 测量次数:平均测量 5 次

[0310] (合成化合物 A)

[0311] (1) 合成化合物 (1)

[0312] 化合物 (1):

[0313]

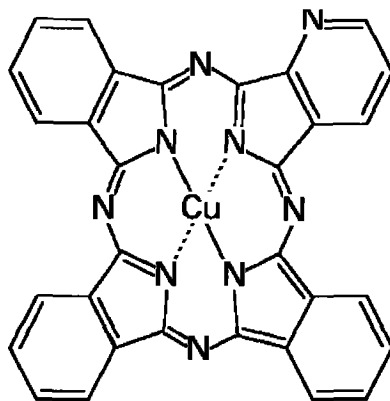


[0314] 向 2,000 份冰水中加入 7.2 份 LOTAT OH-104K(由 LionCorporation 制造)和 239.9 份氰尿酸氯,将混合物搅拌 30 分钟。向其中加入 411.6 份苯胺-2,5-二磺酸单钠盐(纯度:91.2%),在加入 25%氢氧化钠水溶液的同时,将反应溶液保持在 pH2.7 至 3.0,并使其在 10 至 15℃反应 1 小时,然后在 27 至 30℃反应 2 小时。然后,将反应溶液冷却至 10℃以下后,加入 25%氢氧化钠水溶液以将反应溶液的 pH 调节到 7.0 至 7.5。在其中加入 118.4 份 28%的氨水,将反应溶液保持在 10 至 15℃和 pH9.5 至 10.0 达 3 小时。其后,加入浓盐酸,将反应溶液的 pH 调节到 6.0 至 7.0。然后,加入 2,000 份冰,将反应溶液冷却至 0℃,在保持在 5℃以下的同时,滴加 780 份乙二胺。然后,将反应溶液的温度保持在 10 至 15℃达 1 小时。接着,在其中滴加浓盐酸,将反应溶液的 pH 调节到 0.9 至 1.0。这期间,加入冰以不使温度升高,从而将反应溶液的温度保持在 10 至 15℃。进一步,在其中加入冰以将反应溶液的温度设定为 10℃以下。此时的液体量为 13,000 份。在此反应溶液中加入 2,600 份氯化钠(相对于液体量的 20%),将所得反应溶液搅拌 1 小时以析出晶体。析出的晶体通过过滤分离,用 3,000 份 20%氢氧化钠水溶液洗涤,从而得到 743.0 份湿滤饼(纯度:59.3%,HPLC 纯度:93.3%)。

[0315] (2) 合成铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪[以下化合物(2):混合物,其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中之一为吡啶环,其余三者为苯环]

[0316] 化合物 (2):

[0317]



[0318] 向四颈烧瓶中加入 250 份环丁砜、22.1 份邻苯二甲酰亚胺 (phthalimido)、8.4 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜 (II) (纯度:97.0%), 和 1.0 份钼酸铵, 将反应溶液的温度升至 200℃并保持 5 小时。反应完成后, 将反应溶液冷却至 75℃, 在其中加入 200 份甲醇, 将晶体滤出。得到的晶体用 250 份甲醇, 接着用 500 份温水洗涤, 从而得到 61.9 份湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到 500 份 5% 盐酸中, 将此液体的温度升至 60℃并保持 1 小时。滤出得到的晶体并用 300 份水洗涤。接着, 将得到的湿滤饼加入到 500 份 10% 氨水中, 将此液体的温度设定在 25℃至 30℃并保持 1 小时。滤出得到的晶体, 然后用 300 份水洗涤以得到 64.9 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃干燥, 从而得到 20.9 份蓝色晶体。对该蓝色晶体进行分析, 结果得到下列测量值。从结果中, 确定得到的蓝色晶体为具有上述结构的化合物。

[0319] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$): 670.5nm (在吡啶中) 元素分析结果: $C_{31}H_{15}N_9Cu$

[0320]

表 5

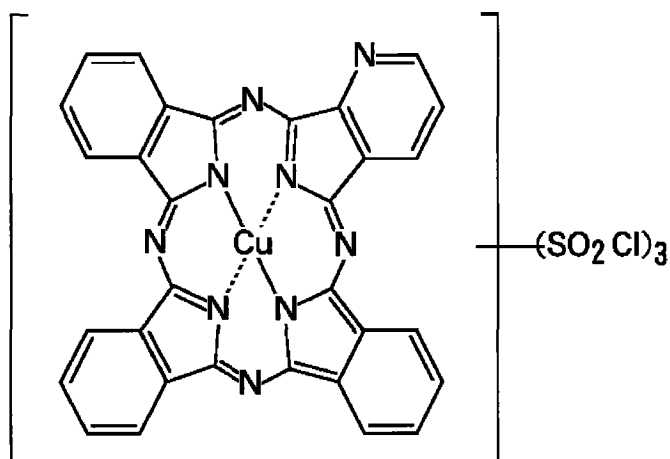
[0321]

	C	H	N	Cu
计算值 (%)	64.52	2.62	21.85	11.01
所得酯 (%)	63.80	2.79	20.59	10.92

[0322] (3) 合成铜三苯并 (2,3-吡啶并) 紫菜嗪三磺酰氯 [以下化合物 (3): 混合物, 其中混合物中主要组分的最外面的芳环之一为吡啶环, 其余三者为苯环]

[0323] 化合物 (3):

[0324]

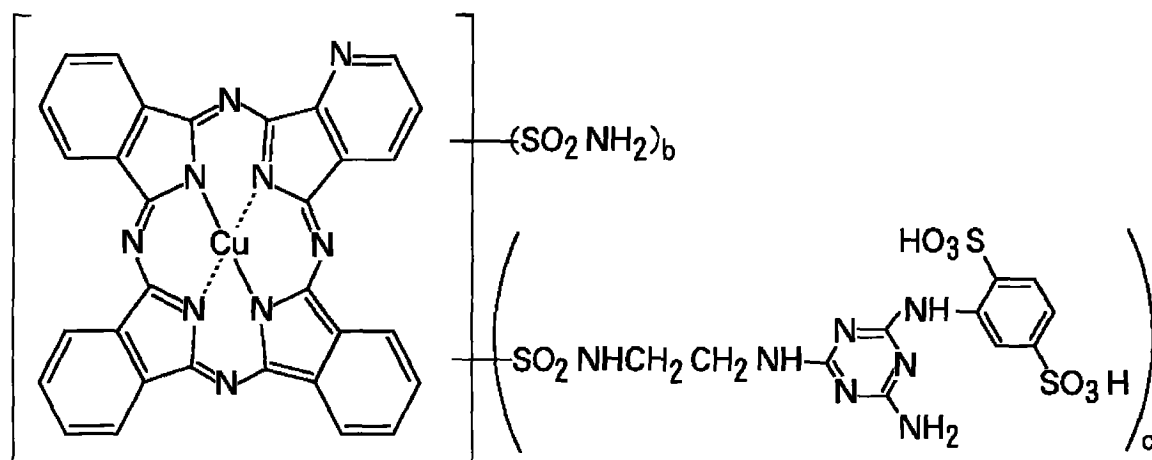


[0325] 在搅拌下向 46.2 份氯磺酸中逐渐加入 5.8 份以上得到的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜素,同时将液体温度保持在 60°C 以下,然后在 140°C 进行反应达 4 小时。然后,将反应溶液冷却至 70°C ,在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯,在 70°C 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30°C 以下,并逐渐倾入到 500 份冰水中,滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤,从而得到 71.1 份铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜素三磺酰氯的湿滤饼。

[0326] (4) 合成以下化合物 (4) [包含示例性化合物 I-1 的混合物:其中混合物中主要组分的最外面的芳环之一为吡啶环,其余三者为苯环, b 为 2.4 且 c 为 0.6 的混合物]

[0327] 化合物 (4):

[0328]



[0329] 向 200 份冰水中加入 71.1 份以上得到的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜素三磺酰氯的湿滤饼,通过搅拌悬浮该混合物。然后,向所得的反应溶液中加入溶解于 3.0 份氨水和 100 份热水中的 20.5 份以上得到的化合物 (1) (纯度:59.3%),通过加入 28% 氨水将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20°C 进行反应达 6 小时。然后,将反应溶液的温度升至 60°C 。此时的液体量为 500 份。向所得的反应溶液中加入 100 份氯化钠 (相对于液体量的 20%),通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤以得到 47.7 份湿滤饼。得到的湿滤饼在水中再溶解,从而将液体的 pH 调节至 9.0。其后,将总量调整为 300 份,将温度升至 60°C 。此时的液体量为 320 份。向所得的反应溶液中加入 48 份氯化钠 (相对于液体量的 15%),通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 15% 的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 47.8 份湿滤饼。向 250 份甲

醇中加入 47.8 份得到的湿滤饼,通过搅拌将所得的液体在 60℃悬浮 1 小时,然后过滤,用 100 份甲醇洗涤,干燥,从而得到 10.7 份蓝色晶体(化合物 A)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。

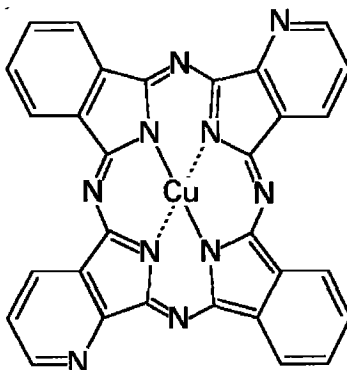
[0330] 最大吸收波长($\lambda_{\max}$):611nm(在水溶液中)

[0331] (合成化合物 B)

[0332] (1) 合成铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素[以下化合物(5):其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中的两者为吡啶环,其余两者为苯环的混合物]

[0333] 化合物(5):

[0334]



[0335] 向四颈烧瓶中加入 250 份环丁砜、14.7 份邻苯二甲酰亚胺、16.7 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜(II)(纯度:97.0%),和 1.0 份钼酸铵,将反应溶液的温度升至 200℃并保持 5 小时。反应完成后,将反应溶液冷却至 85℃,在其中加入 200 份甲醇,将晶体滤出。得到的晶体用 200 份甲醇洗涤,接着用 500 份热水洗涤,干燥,从而得到 24.1 份作为蓝色晶体的粗铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物)。向 500 份 5%的盐酸中加入 24.1 份得到的粗铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物),将所得液体的温度升至 60℃并保持 1 小时。然后,滤出晶体并用 100 份水洗涤以得到湿滤饼。接着,将得到的湿滤饼加入到 500 份 10%氨水中,将此液体的温度保持在 25℃至 30℃达 1 小时。滤出得到的晶体然后用 200 份水洗涤,从而得到 44.4 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃干燥,从而得到 17.7 份作为蓝色晶体的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。由结果确定得到的蓝色晶体为具有上述结构的化合物。

[0336] 最大吸收波长($\lambda_{\max}$):662.5nm(在吡啶中)

[0337] 元素分析结果: $C_{30}H_{14}N_{10}Cu$

[0338]

表 6

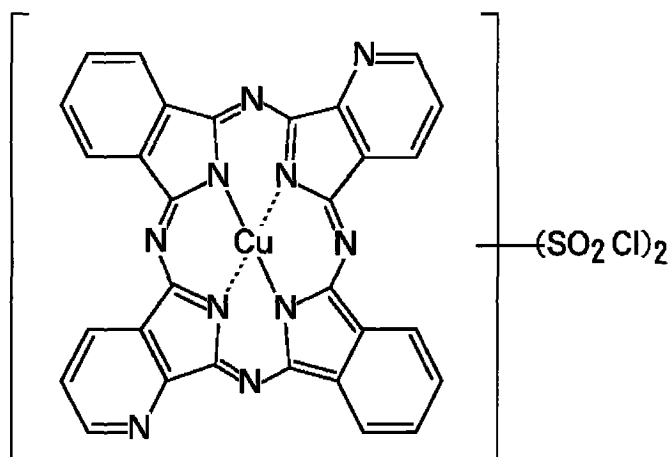
[0339]

	C	H	N	Cu
计算值(%)	62.33	2.44	24.23	10.99
所得值(%)	61.46	2.62	23.35	10.37

[0340] (2) 合成铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素二磺酰氯[以下化合物(6):混合物,其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡啶环,其余两者为苯环]

[0341] 化合物 (6) :

[0342]

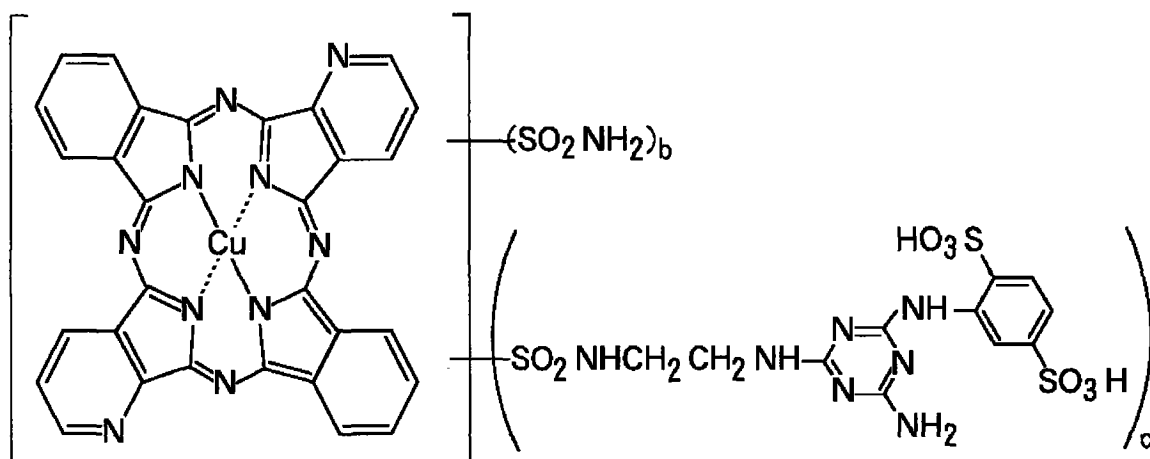


[0343] 向 46.2 份氯磺酸中,在搅拌下逐渐倾入 5.8 份以上得到的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素,同时将液体温度保持在 60℃ 以下,然后在 140℃ 进行反应达 4 小时。其后,将反应溶液冷却至 70℃,在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯,在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下,并逐渐倾入到 500 份冰水中,滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤,从而得到 46.0 份铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜素二磺酰氯的湿滤饼。

[0344] (3) 合成以下化合物 (7) [包含示例性化合物 I-2 和 I-3 的混合物:其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡啶环,其余两者为苯环,b 为 1.6 且 c 为 0.4 的混合物]

[0345] 化合物 (7) :

[0346]



[0347] 向 250 份冰水中加入 46.0 份以上得到的铜二苯并(2,3-吡啶并)紫菜素二磺酰氯的湿滤饼,通过搅拌悬浮该混合物。然后,向所得的反应溶液中加入 20.5 份在合成化合物 A 中得到的化合物 (1) (纯度:59.3%),该化合物 (1) 溶解于 4.0 份氨水和 100 份温水中。在该反应溶液中加入 28% 的氨水,从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20℃ 进行反应达 4 小时。然后,将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 480 份。向所得的反应溶液中加入 48 份氯化钠(相对于液体量的 10%),通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 15% 的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 86.1 份湿滤饼。得到的湿滤饼在水中再溶解,从而将液体的 pH 调节至

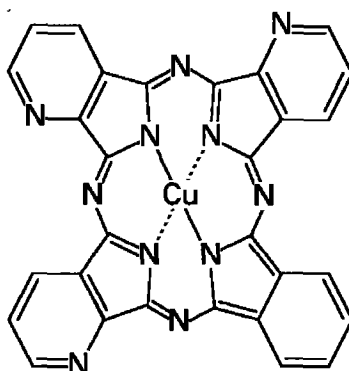
9.0,然后将总量调整为 400 份,将温度升至 60℃。此时的液体量为 410 份。向所得的反应溶液中加入 41 份氯化钠(液体量的 10%),通过加入 35%的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 10%的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 65.7 份湿滤饼。向 330 份甲醇中加入 65.7 份得到的湿滤饼,通过搅拌将所得的液体在 60℃悬浮 1 小时,然后过滤,用 100 份甲醇洗涤,干燥,从而得到 9.3 份蓝色晶体(化合物 B)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。最大吸收波长($\lambda_{\max}$):602nm(在水溶液中)

[0348] (合成化合物 C)

[0349] (1) 合成铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素[以下化合物(8):其中通式(III)中的 A、B、C 和 D 中的三者为吡啶环,其余一者为苯环的混合物]

[0350] 化合物(8):

[0351]



[0352] 向四颈烧瓶中加入 250 份环丁砜、7.4 份邻苯二甲酰亚胺、25.1 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜(II)(纯度:97.0%),和 1.0 份钼酸铵,将反应溶液的温度升至 200℃并保持 5 小时。反应完成后,将反应溶液冷却至 70℃,在其中加入 200 份甲醇,将晶体滤出。得到的晶体用 200 份甲醇洗涤,接着用 500 份温水洗涤,然后干燥,从而得到 20.5 份作为蓝色晶体的粗铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物)。向 500 份 5%的盐酸中加入 14.5 份得到的粗铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物),将该液体的温度升至 60℃并保持 1 小时。其后,滤出晶体并用 100 份水洗涤。接着,将得到的湿滤饼加入到 500 份 10%的氨水中,将此液体的温度设定在 25℃至 30℃并保持 1 小时。滤出得到的晶体,然后用 100 份水洗涤,从而得到 23.5 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃干燥,从而得到 9.7 份作为蓝色晶体的铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜素(混合物)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。由结果确定得到的蓝色晶体为具有上述结构的化合物。

[0353] 最大吸收波长($\lambda_{\max}$):655nm(在吡啶中)

[0354] 元素分析结果: $C_{29}H_{13}N_{11}Cu$

[0355]

表 7

[0356]

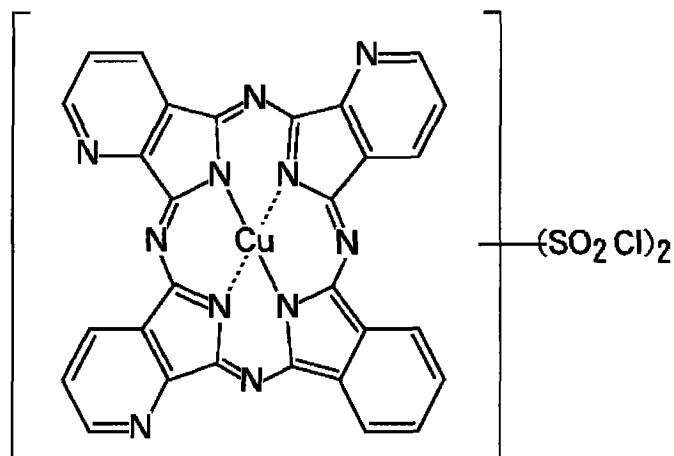
	C	H	N	Cu
计算值(%)	60.15	2.26	26.60	10.97

所得值 (%)	58.73	2.48	25.87	10.08
---------	-------	------	-------	-------

[0357] (2) 合成铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜藻磺酰氯[以下化合物(9):其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的三者为吡啶环,其余一者为苯环的混合物]

[0358] 化合物(9):

[0359]

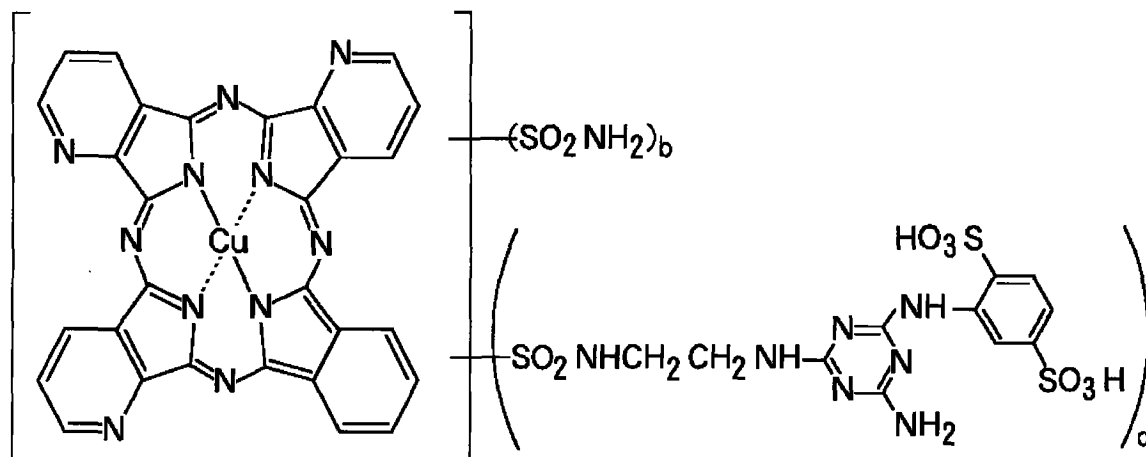


[0360] 在搅拌下,向 46.2 份氯磺酸中逐渐加入 5.8 份以上得到的粗铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜藻,同时将液体温度保持在 60℃ 以下,然后在 140℃ 进行反应达 4 小时。然后,将反应溶液冷却至 70℃,在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯,在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下,并逐渐倾入到 500 份冰水中,滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤,从而得到 33.0 份铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜藻磺酰氯的湿滤饼。

[0361] (3) 合成以下化合物(10)[其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的三者为吡啶环,其余一者为苯环,b 为 0.9 且 c 为 0.1 的混合物]

[0362] 化合物(10):

[0363]



[0364] 向 250 份冰水中加入 33.0 份以上得到的铜苯并三(2,3-吡啶并)紫菜藻磺酰氯的湿滤饼,通过搅拌悬浮该混合物。然后,向所得的反应溶液中加入 20.5 份在合成化合物 A 中得到的化合物(1)(纯度:59.3%),该化合物(1)溶解于 4.0 份氨水和 90 份热水中。在该反应溶液中加入 28% 的氨水,从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20℃ 进行反应达 3 小时。然后,将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 450 份。向所得的反

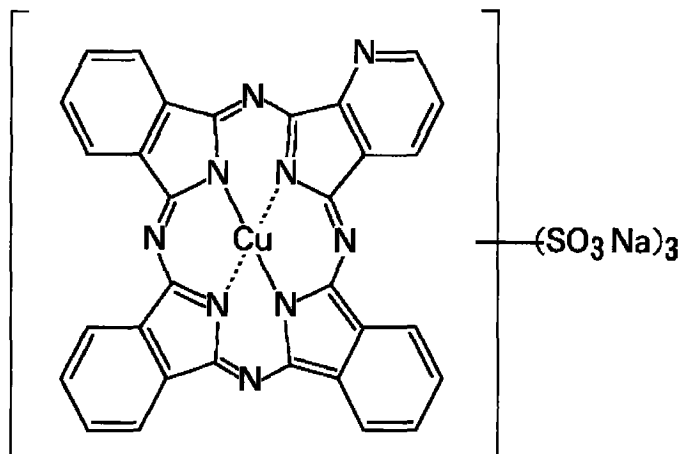
应溶液中加入 67.5 份氯化钠（相对于液体量的 15%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 15% 的氯化钠水溶液洗涤，从而得到 42.6 份湿滤饼。得到的湿滤饼在水中再溶解，从而将液体的 pH 调节至 9.0，然后将总量调整为 300 份，将温度升至 60℃。此时的液体量为 310 份。向所得的反应溶液中加入 31 份氯化钠（相对于液体量的 10%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 10% 的氯化钠水溶液洗涤，从而得到 42.8 份湿滤饼。向 220 份甲醇中加入 42.8 份得到的湿滤饼，通过搅拌将所得的液体在 60℃ 悬浮 1 小时，然后过滤，用 100 份甲醇洗涤，干燥，从而得到 5.0 份蓝色晶体（化合物 C）。对该蓝色晶体进行分析，结果得到下列测量值。最大吸收波长（ $\lambda_{\max}$ ）：584nm（在水溶液中）

[0365] （合成化合物 D）

[0366] （1）合成铜三苯并（2,3-吡啶并）紫菜嗪三磺酸钠〔以下化合物（11）：混合物的钠盐，其中混合物中主要组分的最外面的芳环之一为吡啶环，其余三者为苯环〕

[0367] 化合物（11）：

[0368]



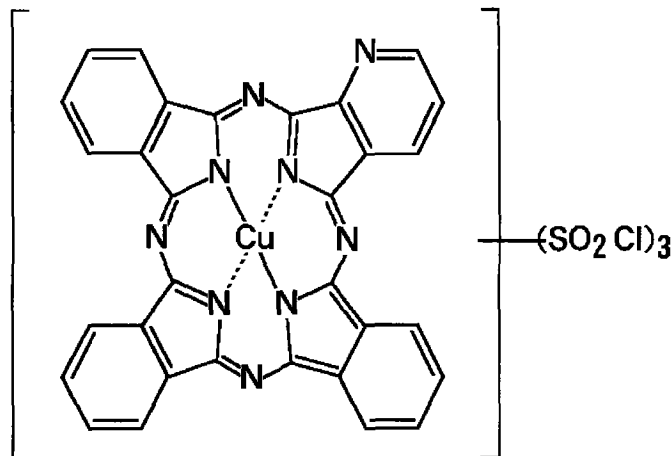
[0369] 向四颈瓶中加入 250 份环丁砜、73.8 份 4-磺基邻苯二甲酸（50% 水溶液，包含 20% 的 3-磺基邻苯二甲酸，由 Pilot Chemical Company 生产）和 27.3 份 28% 的氨水，将反应溶液的温度升至 160℃ 同时蒸除水。反应完成后，将反应溶液冷却至 100℃，在其中加入 8.4 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜（II）（纯度：97.0%），和 1.0 份钼酸铵，将反应溶液的温度升至 200℃ 并保持 5 小时。反应完成后，将反应溶液冷却至 90℃，在其中加入 200 份甲醇，将晶体滤出。得到的晶体用 750 份甲醇洗涤，以得到湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到通过混合 900 份 28.6% 的盐水和 100 份浓盐酸得到的液体中，将所得液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出得到晶体，然后用通过混合 225 份 28.6% 的盐水和 25 份浓盐酸得到的液体洗涤。然后，将得到的湿滤饼加入到 500 份甲醇中，接着在其中加入 50 份 28% 的氨水，将所得液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出晶体并用 200 份甲醇洗涤，从而得到 78.1 份湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到 500 份甲醇中，接着在其中加入 30 份 25% 的氢氧化钠水溶液，将该液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出晶体并用 200 份甲醇洗涤，从而得到 72.6 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃ 干燥，从而得到 32.4 份作为蓝色晶体的铜三苯并（2,3-吡啶并）紫菜嗪三磺酸钠。对该蓝色晶体进行分析，结果得到下列测量值。

[0370] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$): 625nm (在水溶液中)

[0371] (2) 合成铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗟三磺酰氯 [以下化合物(12): 其中混合物中主要组分的最外面的芳环之一为吡啶环, 其余三者为苯环的混合物]

[0372] 化合物(12):

[0373]

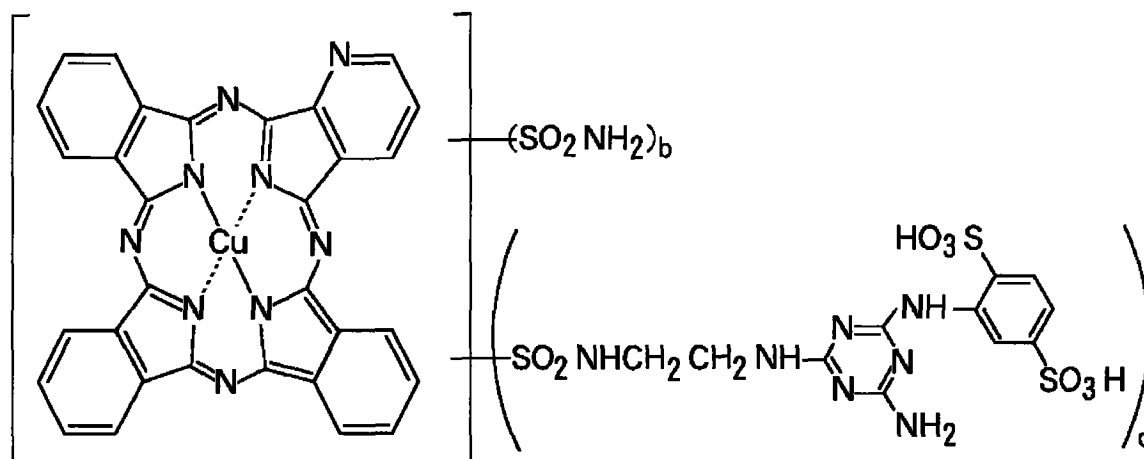


[0374] 在搅拌下, 向 70.6 份氯磺酸中逐渐倾入 8.8 份以上得到的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗟三磺酸钠, 同时将液体温度保持在 60℃ 以下, 然后在 120℃ 进行反应达 4 小时。其后, 将反应溶液冷却至 70℃, 在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯, 在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下, 并逐渐倾入到 500 份冰水中, 滤出析出的晶体并用 100 份冷水洗涤, 从而得到 61.2 份铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗟三磺酰氯(混合物)的湿滤饼。

[0375] (3) 合成以下化合物(13) [包含示例性化合物 I-1 的混合物: 其中混合物中主要组分最外面的芳环之一为吡啶环, 其余三者为苯环, b 为 2 且 c 为 1 的混合物]

[0376] 化合物(13):

[0377]



[0378] 向 250 份冰水中加入 61.2 份以上得到的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗟三磺酰氯的湿滤饼, 通过搅拌悬浮该混合物。其后, 向所得的反应溶液中加入 20.5 份在合成化合物 A 中得到的化合物(1) (纯度: 59.3%), 该化合物(1) 溶解于 3.0 份氨水和 90 份温水中。在该反应溶液中加入 28% 的氨水, 从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3, 在 17 至 20℃ 进行反应达 4 小时。然后, 将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 500 份。向所得的

反应溶液中加入 100 份氯化钠（相对于液体量的 20%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤，从而得到 37.0 份湿滤饼。得到的湿滤饼在水中再溶解，从而将液体的 pH 调节至 9.0，然后将总量调整为 400 份，将温度升至 60℃。此时的液体量为 400 份。向所得的反应溶液中加入 80 份氯化钠（相对于液体量的 20%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 20% 的氯化钠溶液洗涤，从而得到 39.2 份湿滤饼。向 200 份甲醇中加入 39.2 份得到的湿滤饼，通过搅拌将所得的液体在 60℃ 悬浮 1 小时，然后过滤，用 200 份甲醇洗涤，干燥，从而得到 9.8 份蓝色晶体（化合物 D）。对该蓝色晶体进行分析，结果得到下列测量值。

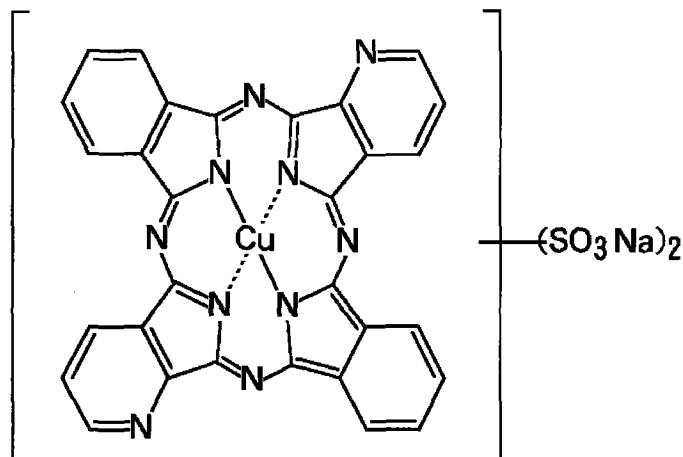
[0379] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$): 614nm (在水溶液中)

[0380] (合成化合物 E)

[0381] (1) 合成铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗟二磺酸钠 [以下化合物 (14): 混合物的钠盐, 其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡啶环, 其余两者为苯环]

[0382] 化合物 (14):

[0383]



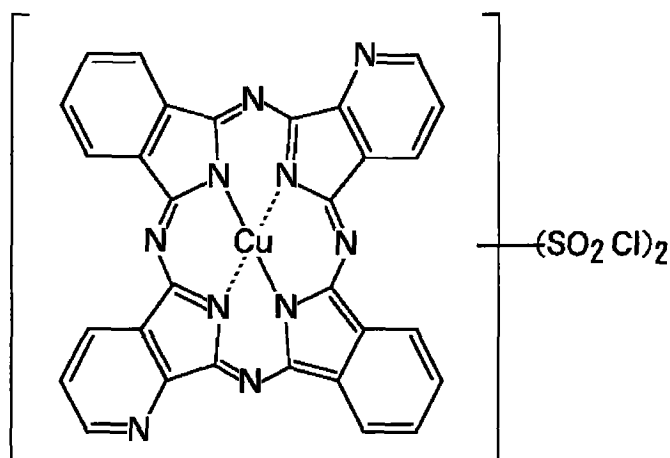
[0384] 向四颈瓶中加入 250 份环丁砜、49.2 份 4-磺基邻苯二甲酸（包含 20% 的 3-磺基邻苯二甲酸的 50% 水溶液，由 Pilot Chemical Company 生产）和 18.2 份 28% 的氨水，将反应溶液的温度升至 160℃ 同时蒸除水。然后，将反应溶液冷却至 110℃，在其中加入 16.7 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜 (II)（纯度: 97.0%）和 1.0 份钼酸铵，将反应溶液的温度升至 200℃ 并保持 5 小时。反应完成后，将反应溶液冷却至 70℃，在其中加入 100 份甲醇，将晶体滤出。得到的晶体用 150 份甲醇洗涤，然后干燥，从而得到 36.9 份蓝色晶体。将得到的蓝色晶体加入到通过混合 1,000 份 20% 的盐水和 10 份浓盐酸得到的液体中，将该液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。其后，加入 25% 的氢氧化钠水溶液以调节液体的 pH 为 7 至 8，通过过滤分离析出的晶体，从而得到湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到 100 份水中，将液体温度升至 60℃ 并保持 1 小时，向其中加入 600 份甲醇以析出晶体。滤出得到的晶体，然后用 100 份甲醇洗涤，从而得到 110.7 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃ 干燥，从而得到 28.9 份作为蓝色晶体的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗟二磺酸钠。对该蓝色晶体进行分析，结果得到下列测量值。

[0385] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$): 607.5nm (在水溶液中)

[0386] (2) 合成铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酰氯[以下化合物(15):其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡啶环,其余两者为苯环的混合物]

[0387] 化合物(15):

[0388]

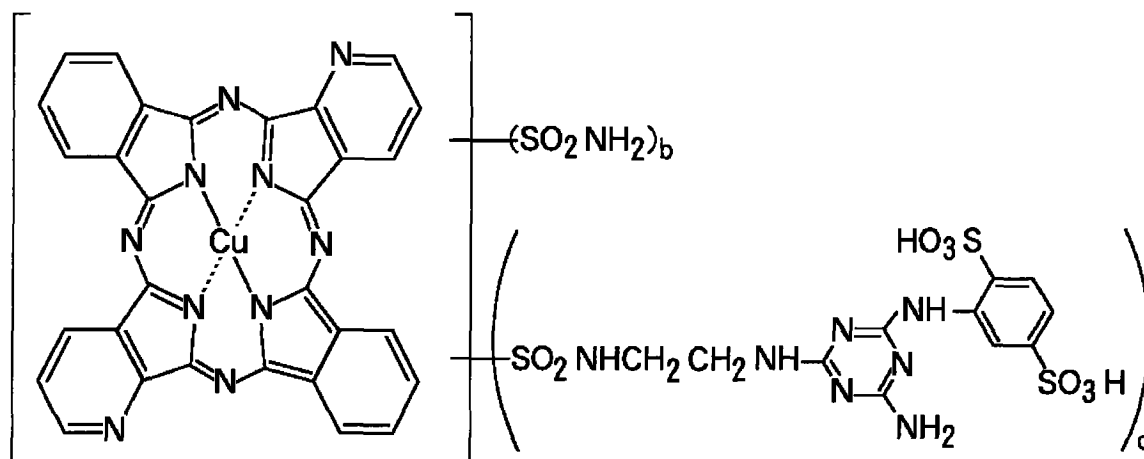


[0389] 在搅拌下,向 62.6 份氯磺酸中逐渐加入 7.8 份以上得到的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酸钠,同时将液体温度保持在 60℃ 以下,然后在 120℃ 进行反应达 4 小时。其后,将反应溶液冷却至 70℃,在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯,在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下,并逐渐倾入到 500 份冰水中,滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤,从而得到 44.3 份铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酰氯(混合物)的湿滤饼。

[0390] (3) 合成以下化合物(16)[包含示例性化合物 I-2 和 I-3 的混合物:其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡啶环,其余两者为苯环,b 为 1.7 且 c 为 0.3 的混合物]

[0391] 化合物(16):

[0392]



[0393] 向 250 份冰水中加入 44.3 份以上得到的铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酰氯的湿滤饼,通过搅拌悬浮该混合物。然后,向所得的反应溶液中加入 25.3 份合成化合物 A 中得到的化合物(1)(纯度:59.3%),该化合物(1)溶解于 5.0 份氨水和 100 份温水中。在该反应溶液中加入 28% 的氨水,从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20℃ 进行反应达 3 小时。其后,将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 520 份。向

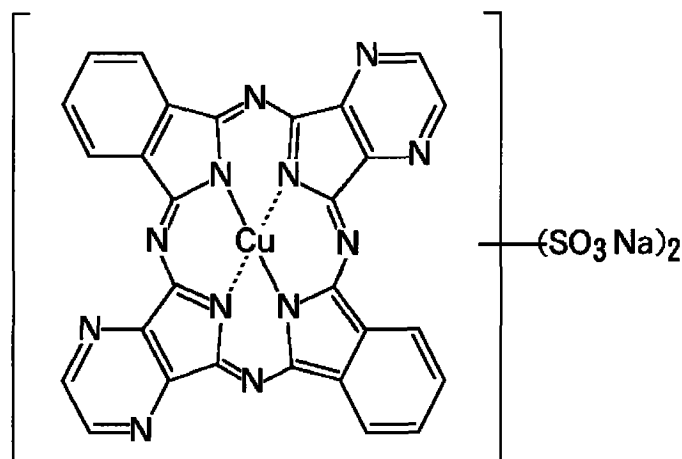
所得的反应溶液中加入 104 份氯化钠（相对于液体量的 20%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤，从而得到 27.6 份湿滤饼。得到的湿滤饼在水中再溶解，从而将液体的 pH 调节至 9.0，然后将总量调整为 300 份，将温度升至 60℃。此时的液体量为 310 份。向所得的反应溶液中加入 62 份氯化钠（相对于液体量的 20%），通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体，并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤，从而得到 32.0 份湿滤饼。向 160 份甲醇中加入 32.0 份得到的湿滤饼，通过搅拌将所得的液体在 60℃ 悬浮 1 小时，然后过滤，用 100 份甲醇洗涤，干燥，从而得到 7.6 份蓝色晶体（化合物 E）。对该蓝色晶体进行分析，结果得到下列测量值。最大吸收波长（ $\lambda_{\max}$ ）：609nm（在水溶液中）

[0394] （合成化合物 F）

[0395] （1）合成铜二苯并双（2,3-吡嗪并）紫菜素二磺酸钠 [以下化合物（17）：混合物的钠盐，其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡嗪环，其余两者为苯环]

[0396] 化合物（17）：

[0397]



[0398] 向四颈瓶中加入 250 份环丁砜、49.2 份 4-磺基邻苯二甲酸（50% 的水溶液，包含 20% 的 3-磺基邻苯二甲酸，由 Pilot Chemical Company 生产）和 18.2 份 28% 的氨水，将反应溶液的温度升至 160℃ 同时蒸除水。然后，将反应溶液冷却至 100℃，在其中加入 16.8 份吡嗪二羧酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜（II）（纯度：97.0%）和 1.0 份钼酸铵，将反应溶液的温度升至 200℃ 并保持 5 小时。反应完成后，将反应溶液冷却至 70℃，在其中加入 200 份甲醇，将晶体滤出。得到的晶体用 400 份甲醇洗涤，从而得到 55.0 份湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到通过混合 900 份 28.6% 的盐水和 100 份浓盐酸得到的液体中，将该液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出晶体，然后用通过混合 225 份 28.6% 的盐水和 25 份浓盐酸得到的液体洗涤。然后，将得到的湿滤饼加入到 500 份甲醇中，接着在其中加入 50 份 28% 的氨水，将所得液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出晶体并用 200 份甲醇洗涤，从而得到 34.8 份湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到 500 份甲醇中，接着在其中加入 30 份 25% 的氢氧化钠水溶液，将所得液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出晶体，用 200 份甲醇洗涤，从而得到 31.5 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃ 干燥，从而得到 22.2 份作为蓝色晶体的铜二苯并双（2,3-吡嗪并）紫菜素二磺酸钠（混合物）。对该蓝色晶体进行分析，结果得

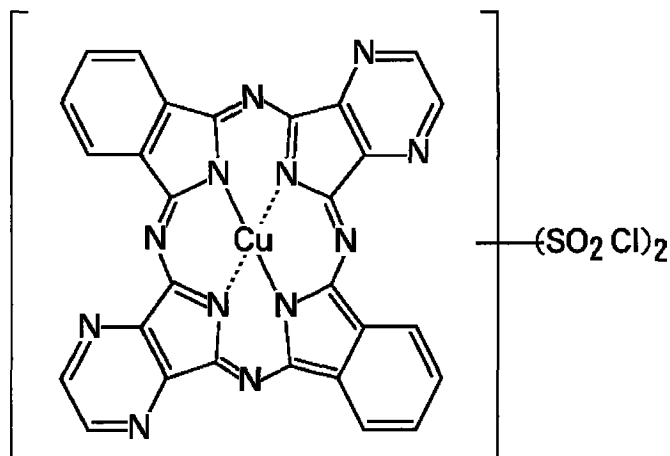
到下列测量值。

[0399] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$): 610.5nm (在水溶液中)

[0400] (2) 合成铜二苯并双(2,3-吡嗪并)紫菜嗪二磺酰氯 [以下化合物(18):混合物, 其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡嗪环, 其余两者为苯环]

[0401] 化合物(18):

[0402]

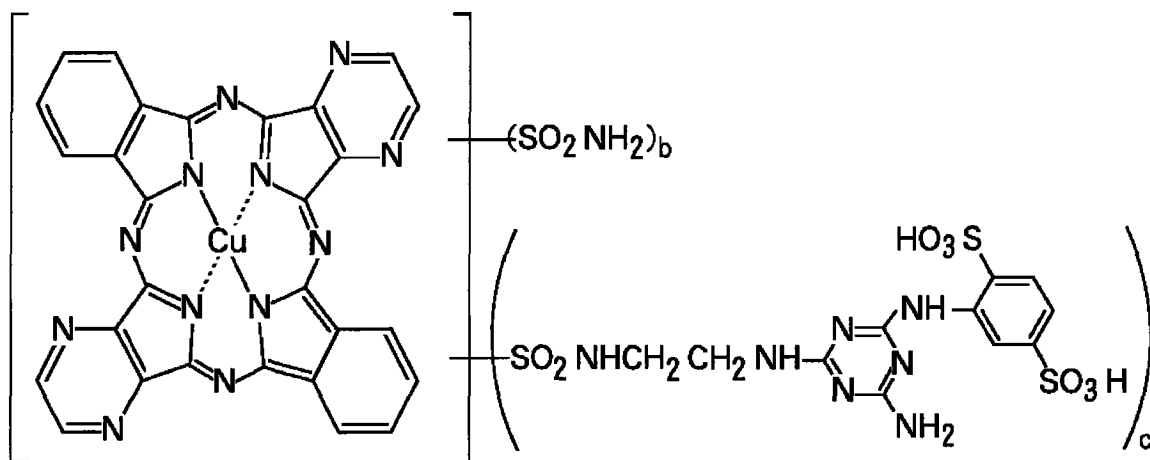


[0403] 在搅拌下, 向 62.7 份氯磺酸中逐渐加入 7.8 份以上得到的铜二苯并双(2,3-吡嗪并)紫菜嗪二磺酸钠, 同时将液体温度保持在 60℃ 以下, 然后在 120℃ 进行反应达 4 小时。然后, 将反应溶液冷却至 70℃, 在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯, 在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下, 并逐渐倾入到 500 份冰水中, 滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤, 从而得到 44.1 份铜二苯并双(2,3-吡嗪并)紫菜嗪二磺酰氯(混合物)的湿滤饼。

[0404] (3) 合成以下化合物(19) [包含示例性化合物 I-11 和 I-12 的混合物: 其中混合物中主要组分的最外面的芳环中的两者为吡嗪环, 其余两者为苯环, b 为 1.2 且 c 为 0.8 的混合物]

[0405] 化合物(19):

[0406]



[0407] 向 200 份冰水中加入 44.1 份以上得到的铜二苯并双(2,3-吡嗪并)紫菜嗪二磺酰氯的湿滤饼, 通过搅拌悬浮该混合物。然后, 向所得的反应溶液中加入 20.5 份合成化合物 A 中得到的化合物(1) (纯度: 59.3%), 该化合物(1) 溶解于 3.0 份氨水和 100 份热水中。

在该反应溶液中加入 28% 的氨水,从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20℃ 进行反应达 2 小时。然后,将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 450 份。向所得的反应溶液中加入 90 份氯化钠(相对于液体量的 20%),通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 31.7 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在水中再溶解,从而将液体的 pH 调节至 9.0,然后将总量调整为 300 份,将温度升至 60℃。此时的液体量为 320 份。向所得的反应溶液中加入 64 份氯化钠(相对于液体量的 20%),通过加入 35% 的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 20% 的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 38.1 份湿滤饼。向 210 份甲醇中加入 38.1 份得到的湿滤饼,通过搅拌将所得的液体在 60℃ 悬浮 1 小时,然后过滤,用 200 份甲醇洗涤,干燥,从而得到 8.8 份蓝色晶体(化合物 F)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。

[0408] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$):614.5nm(在水溶液中)

[0409] (合成化合物 G)

[0410] (1) 合成铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪和铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪的混合物[其中通式(III)中 A、B、C 和 D 的吡啶环对苯环的比例平均为 1.5 至 2.5 的混合物]

[0411] 向四颈烧瓶中加入 250 份环丁砜、18.4 份邻苯二甲酰亚胺、12.5 份喹啉酸、72.0 份脲、8.8 份二水合氯化铜(II)(纯度:97.0%),和 1.0 份钼酸铵,将反应溶液的温度升至 200℃ 并保持 5 小时。反应完成后,将反应溶液冷却至 65℃,在其中加入 200 份甲醇,将晶体滤出。得到的晶体用 150 份甲醇洗涤,接着用 200 份温水洗涤并干燥,从而得到 72.2 份湿滤饼。将得到的湿滤饼加入到 500 份 5% 的盐酸中,将所得液体的温度升至 60℃ 并保持 1 小时。滤出得到的晶体并用 200 份水洗涤。接着,将得到的湿滤饼加入到 500 份 10% 的氨水中,将此液体的温度设定在 60℃ 并保持 1 小时。滤出得到的晶体,然后用 300 份水和 100 份甲醇洗涤,从而得到 33.6 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在 80℃ 干燥,从而得到 19.8 份作为蓝色晶体的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪和铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪的混合物。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。

[0412] 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$):663.5nm(在吡啶中)

[0413] (2) 合成铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪三磺酰氯和铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酰氯的混合物[包含化合物(3)和(5)的混合物:其中通式(IV)中 A、B、C 和 D 的吡啶环对苯环的比例平均为 1.5 至 2.5,并且 x 为 2.5 的混合物]

[0414] 在搅拌下,向 46.2 份氯磺酸中逐渐倾入 5.8 份以上得到的铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪和铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪的混合物,同时将液体温度保持在 60℃ 以下,然后在 140℃ 进行反应达 4 小时。然后,将反应溶液冷却至 70℃,在 30 分钟内向其中滴加 17.9 份亚硫酸氯,在 70℃ 进行反应达 3 小时。将反应溶液冷却至 30℃ 以下,并逐渐倾入到 500 份冰水中,滤出析出的晶体并用 200 份冷水洗涤。由此得到 59.3 份铜三苯并(2,3-吡啶并)紫菜嗪三磺酰氯和铜二苯并双(2,3-吡啶并)紫菜嗪二磺酰氯的混合物的湿滤饼。

[0415] (3) 合成化合物(4)和(14)的混合物[示例性化合物 I-2、I-3 和 I-4 的混合物:其中通式(I)中 A、B、C 和 D 的吡啶环对苯环的比例平均为 1.5 至 2.5, E 表示亚乙基, X 表

示 2,5-二磺基苯胺基, Y 表示氨基, l 为 0, m 为 1.7, n 为 0.8 的混合物]

[0416] 向 350 份冰水中加入 59.3 份以上得到的铜苯并(2,3-吡啶并)紫菜藻磺酰氯的湿滤饼,通过搅拌悬浮该混合物。其后,向所得的反应溶液中加入 20.5 份合成化合物 A 中得到的化合物(1)(纯度:59.3%),该化合物(1)溶解于 3.0 份氨水和 100 份温水中。在该反应溶液中加入 28%的氨水,从而将反应溶液的 pH 保持在 9.0 至 9.3,在 17 至 20℃进行反应达 4 小时。其后,将反应溶液的温度升至 60℃。此时的液体量为 560 份。向所得的反应溶液中加入 112 份氯化钠(相对于液体量的 20%),通过加入 35%的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 20%的氯化钠水溶液洗涤,从而得到 73.6 份湿滤饼。将得到的湿滤饼在水中再溶解,从而将液体的 pH 调节至 9.0,然后将总量调整为 360 份,将温度升至 60℃。此时的液体量为 380 份。向所得的反应溶液中加入 76 份氯化钠(相对于液体量的 20%),通过加入 35%的盐酸水溶液将该液体的 pH 调整至 1.0 以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用 100 份 20%的氯化钠溶液洗涤,从而得到 48.4 份湿滤饼。向 250 份甲醇中加入 48.4 份得到的湿滤饼,通过搅拌将所得的液体在 60℃悬浮 1 小时,然后滤出,用 200 份甲醇洗涤,干燥,从而得到 10.7 份蓝色晶体(化合物 G)。对该蓝色晶体进行分析,结果得到下列测量值。

[0417] 最大吸收波长($\lambda_{\max}$):606nm(在水溶液中)

[0418] (化合物 H)

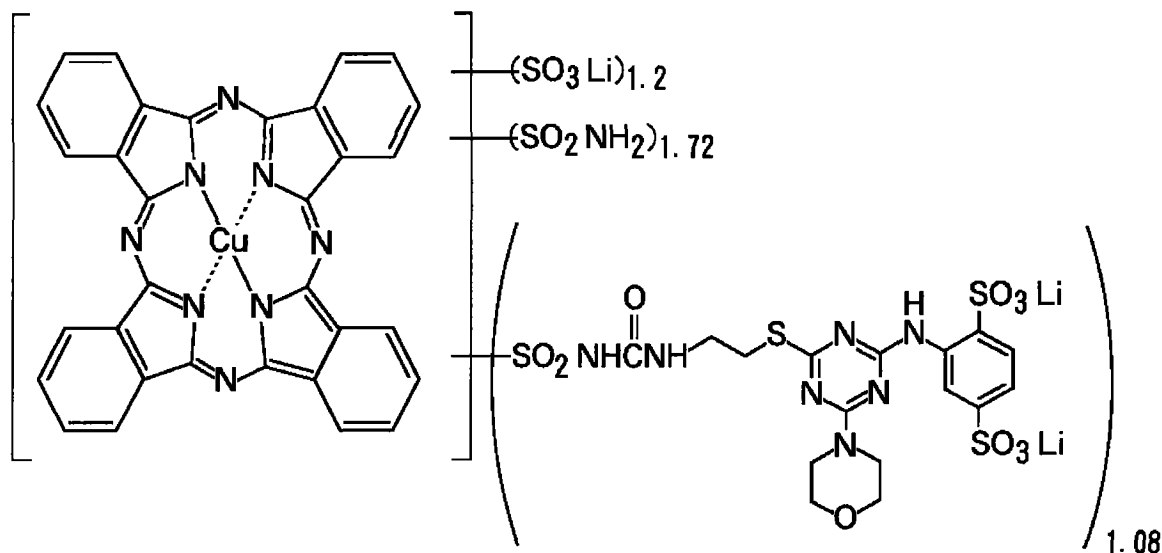
[0419] 作为化合物 H,使用在表 1-2 中记载的示例性化合物 I-25。

[0420] (合成比较化合物 I)

[0421] 作为比较化合物 I,其为通式(I)的化合物的比较化合物,使用根据描述于日本专利申请特开 2006-328129 中的实施例 1 中的化合物的合成方法合成的下列比较化合物 I。

[0422] 比较化合物 I

[0423]



[0424] (合成化合物 J)

[0425] 作为化合物 J,使用参考日本专利 3851569 合成的在表 2-4 中记载的前述示例性化合物 II-66。

[0426] (比较化合物 K)

[0427] 作为比较化合物 K,其为通式(II)的化合物的比较化合物,其使用 C. I. 直接蓝

199。

[0428] < 制备墨 >

[0429] 在示于表 8 至 11 中的这些组合物中,将各组分混合并充分搅拌。然后,将所得混合物在压力下过滤通过具有孔径 0.20 μm 的过滤器,以制备实施例 1 至 20 和比较例 1 至 16 的墨。

[0430] 表 8 :实施例中的墨组成 (单位 :质量份)

[0431]

	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化合物A	2.45								2.95	2.90
化合物B		2.45								
化合物C			2.45							
化合物D				2.45						
化合物E					2.45					
化合物F						2.45				
化合物G							2.45			
化合物H								2.45		
比较化合物I										
化合物J	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	0.55	0.60
比较化合物K										
乙二醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
二甘醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
乙炔醇	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
E100 (*1)										
纯水	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50

[0432] (*1) 由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd 制造。

[0433] 表 9 :实施例中的墨组成 (单位 :质量份)

[0434]

	实施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
化合物A	2.80	2.65	2.60	2.10	2.05	1.95	1.90	1.75	1.40	0.70
化合物B										
化合物C										
化合物D										
化合物E										
化合物F										
化合物G										
化合物H										
比较化合物I										
化合物J	0.70	0.85	0.90	1.40	1.45	1.55	1.60	1.75	2.10	2.80
比较化合物K										
乙二醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
二甘醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
乙炔醇 E100 (*1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
纯水	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50

[0435] (*1) 由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd 制造。

[0436] 表 10 : 比较例中的墨组成 (单位 : 质量份)

[0437]

	比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
化合物A	3.50							
化合物B		3.50						
化合物C			3.50					
化合物D				3.50				
化合物E					3.50			
化合物F						3.50		
化合物G							3.50	
化合物H								3.50
比较化合物I								
化合物J								
比较化合物K								
乙二醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
二甘醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
乙炔醇 E100 (*1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
纯水	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50

[0438] (*1) 由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd 制造。

[0439] 表 11 : 比较例中的墨组成 (单位 : 质量份)

[0440]

	比较例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
化合物A				2.10				
化合物B								
化合物C								
化合物D								
化合物E								
化合物F								
化合物G								
化合物H					2.10			
比较化合物I	3.50					2.10		2.45
化合物J		3.50				1.40	1.05	
比较化合物K			3.50	1.40	1.40		2.45	1.05
乙二醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
二甘醇	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
乙炔醇 E100 (*1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
纯水	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50	77.50

[0441] (*1) 由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd 制造。

[0442] < 制备记录介质 >

[0443] 将包含 70 份低密度聚乙烯、20 份高密度聚乙烯和 10 份氧化钛的树脂组合物施用在具有基重 (basis weight) 155g/m² 的基纸两面, 以使该组合物以 25g/m² 的量施涂, 从而生产用树脂涂覆的支承体。然后, 在所得的支承体上形成包含水合氧化铝和聚乙烯醇作为主要组分的墨接收层。由此生产包括空隙型墨接收层并且根据 JAPAN TAPPI 纸浆试验方法 No. 49-1 测量的在 3 分钟后其表面 pH 为 5.0 的记录介质。

[0444] < 评价 >

[0445] 将以上得到的每种墨放置在使用热能的喷墨记录设备 (商品名: PIXUS iP 8600, 由 Canon Inc. 制造) 中。将记录条件设定为温度 23℃, 相对湿度 55%, 记录浓度 2,400dpi×1,200dpi, 排出 2.5pL。然后, 在以上得到的记录介质上形成其中记录任务以增量 10% 由 0% 至 100% 变化的图像。

[0446] (耐臭氧性)

[0447] 测量在以上得到的记录物质中记录任务为 50% 的图像部分的图像浓度 (称作 "耐臭氧性试验前的图像浓度 D_1 ")。此外,使用臭氧测试设备 (商品名 :OMS-H, 由 Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造) 将这种记录物质在以下条件下暴露 4 小时 :臭氧气体浓度 10ppm, 相对湿度 60%, 容器温度 23℃。然后,测量在以上得到的记录物质中记录任务为 50% 的图像部分的图像浓度 (称为 "耐臭氧性试验后的图像浓度 D_2 ")。此外,使用分光光度计 (商品名 :Spectrolino ;由 Gretag Macbeth 制造) 在光源 D50 和视场 2° 的条件下测量图像浓度。从耐臭氧性试验前后所得的图像浓度,根据下式 (B) 计算残留浓度比,以评价耐臭氧性。耐臭氧性的标准如下描述。评价结果示于表 12-1 和 12-2。在下列评价标准中,AA 至 B 表示其中耐臭氧性没有问题的水平,AA 和 A 表示特别优良的水平,另一方面,C 和 D 表示耐臭氧性不足的水平。

[0448] [式 B] :

[0449]

$$\text{残留浓度比}(\%) = \frac{D_2}{D_1} \times 100$$

[0450] D_1 :耐臭氧性试验前的图像浓度

[0451] D_2 :耐臭氧性试验后的图像浓度

[0452] AA :残留浓度比为 95 以上。

[0453] A :残留浓度比为 92 以上至低于 95。

[0454] B :残留浓度比为 90 以上至低于 92。

[0455] C :残留浓度比为 85 以上至低于 90。

[0456] D :残留浓度比低于 85。

[0457] (d 值)

[0458] 通过小角 X 射线散射法对以上得到的每种墨测量散射角图。散射角图的测量条件示于以下。

[0459] - 设备 :Nano Viewer (由 Rigaku Corporation 制造)

[0460] -X- 射线源 :Cu-K α

[0461] - 输出 :45kV-60mA

[0462] - 有效焦点 :0.3mm ϕ +Confocal Max-Flux Mirror

[0463] - 第一狭缝 :0.5mm, 第二狭缝 :0.4mm, 第三狭缝 :0.8mm

[0464] - 照射时间 :240min

[0465] - 束霖止器 :3.0mm ϕ

[0466] - 测量方法 :透过法

[0467] - 检测器 :Blue Imaging Plate

[0468] 从得到的散射角图,使用 X- 射线衍射数据处理软件 JADE (由 Material Data Inc. 制造) 由散射角峰值的 2θ 值根据下式 (A) 计算 d 值 (nm)。结果示于表 12-1 和 12-2。此外,d 值表示着色材料和着色材料混合物的聚集特性。

[0469] 式 (A) :

[0470]
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

[0471] 表 12-1 : 实施例 1 中墨的评价结果

[0472]

	耐臭氧性	D 值 (nm)
实施例 1	AA	7.12
实施例 2	AA	7.10
实施例 3	AA	7.11
实施例 4	AA	7.13
实施例 5	AA	7.14
实施例 6	AA	7.19
实施例 7	AA	7.20
实施例 8	B	6.79
实施例 9	B	6.91
实施例 10	A	6.97
实施例 11	A	6.88
实施例 12	A	6.91
实施例 13	AA	7.13
实施例 14	AA	7.26
实施例 15	A	6.95
实施例 16	A	6.94
实施例 17	B	6.89
实施例 18	B	7.24
实施例 19	B	7.12
实施例 20	B	6.94

[0473] 表 12-2 : 比较例 1 中墨的评价结果

[0474]

	耐臭氧性	D 值 (nm)
实施例 1	C	6.76
实施例 2	C	6.76
实施例 3	C	6.69
实施例 4	C	6.72
实施例 5	C	6.75
实施例 6	C	6.71
实施例 7	C	6.70
实施例 8	C	6.31
实施例 9	C	6.21
实施例 10	C	6.69
实施例 11	D	5.32
实施例 12	D	6.26
实施例 13	D	5.85
实施例 14	C	6.41
实施例 15	D	6.01
实施例 16	D	5.80

[0475] 当化合物 A 和化合物 J 以 (第一着色材料 / 第二着色材料) = 1.26 (实施例 16) 的比例组合时, d_{A+B} 值为 6.94nm。该值大于在仅化合物 A 的情况下的 d_A 值 6.76nm 和仅化合物 J 的情况下的 d_B 值 6.69nm 的各个 d 值。即,说明在组合使用着色材料的情况下的聚集特性优于每种着色材料固有的聚集特性。此外,当化合物 J 和化合物 H 以 (第一着色材料 / 第二着色材料) = 2.33 (实施例 8) 的比例组合时, d_{A+B} 值为 6.79nm。在这种情况下,也确认了在组合使用着色材料的情况下的 d 值大于着色材料的各 d 值 (d_A 值和 d_B 值)。然而,当化合物 A 和比较化合物 K 以 (第一着色材料 / 第二着色材料) = 1.50 (比较例 12) 的比例组合时, d_{A+B} 值为 6.26nm。该值介于在仅化合物 A 的情况下的 d_A 值 6.76nm 和在仅比较化合物 K 的情况下的 d_B 值 5.32nm 的 d 值之间。这是因为化合物 A 和比较化合物 K 未成为特别改进聚集特性的组合。

[0476] 曾认为如果选择具有高聚集特性即大 d 值的着色材料作为单独的着色材料,可得

到相同效果。然而,作为本发明人进行的研究的结果,即使当仅选择具有大 d 值的着色材料时,在很多情况下墨的色调从作为青色墨优选的色调大幅度迁移,在其用作具有青色色调的墨时存在问题。

[0477] 从以上,当化合物 A 和化合物 J 组合在一起时,化合物 A 中的取代氨磺酰基和化合物 J 中的取代基彼此作用,以使聚集体变得大于在单独使用化合物 A 或化合物 J 的情况下的聚集体。结果,着色材料的劣化速度降低,由此可看出耐臭氧性得到改进。以相同的方式,同样在将化合物 J 和化合物 H 组合在一起的情况下,与单独使用化合物 J 或化合物 H 的情况下相比也可形成更大的聚集体,由此,耐臭氧性得到改进。然而,在与具有砒脲基(sulfoneurea)的化合物如比较化合物 I 的组合中,耐臭氧性未得到改进,并且已发现不能得到本发明的效果。

[0478] 由此,选择能够提高聚集特性的化合物的组合以在记录介质上形成较大的聚集体,从而,可以降低由于受到在空气中的酸性气体尤其是臭氧的侵袭而劣化的着色材料的比例。结果,在本发明中可以得到特别优良的耐臭氧性。此外,可以同时得到优选的色调。

[0479] 虽然已参考示例性实施方案描述本发明,但应理解,本发明并不限于公开的示例性实施方案。所附的权利要求的范围应符合最宽泛的解释,从而包含所有的此类改进和等同的结构与功能。

[0480] 本申请要求 2007 年 5 月 1 日提交的日本专利申请 2007-121298 和 2007 年 8 月 8 日提交的 2007-206270 和 2008 年 4 月 17 日提交的 2008-108116 的优先权,在此将其全部引入以作参考。

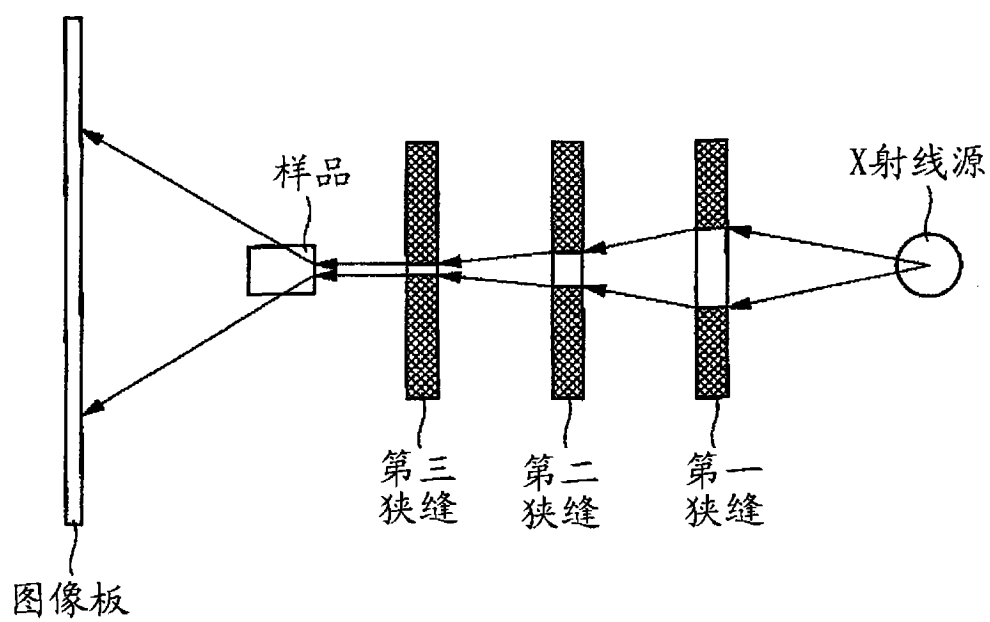


图 1

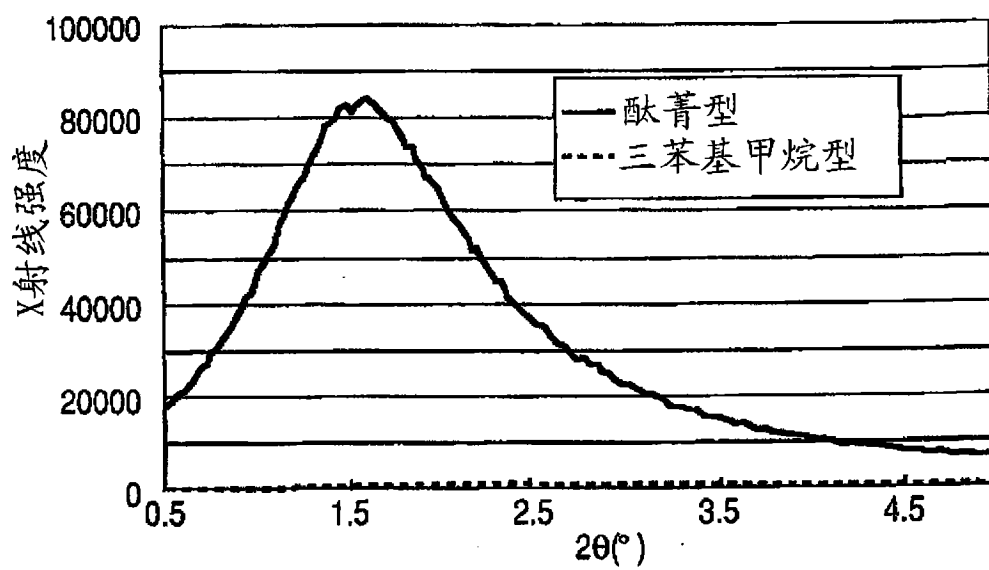


图 2

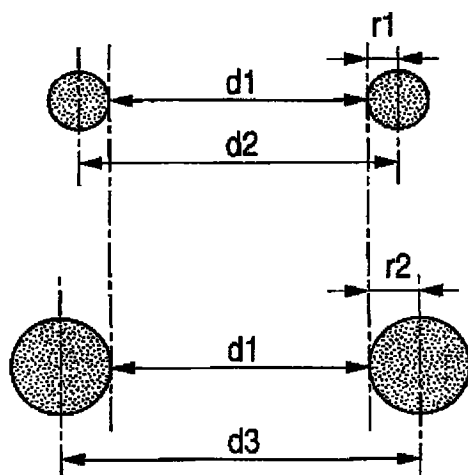


图 3

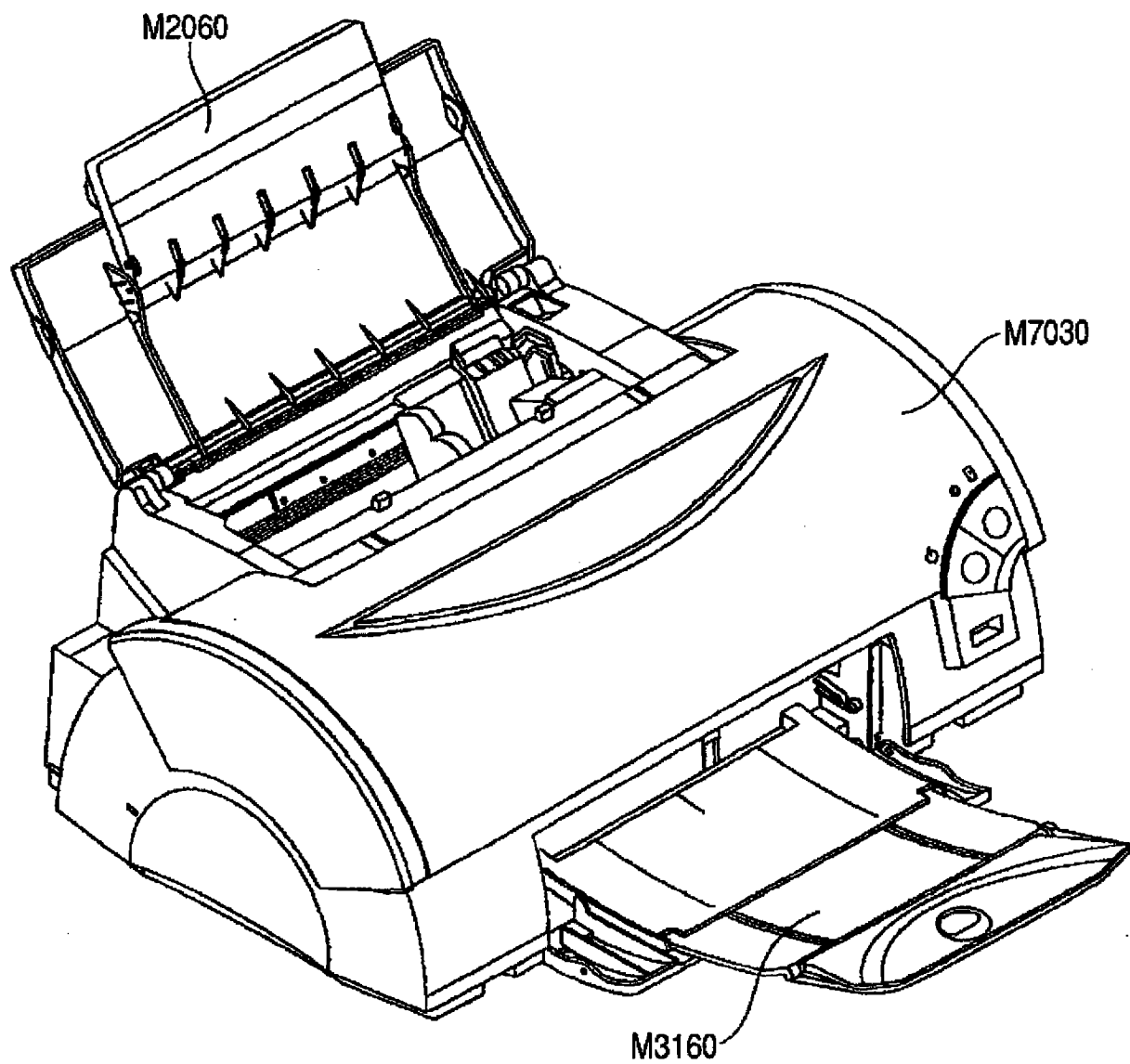


图 4

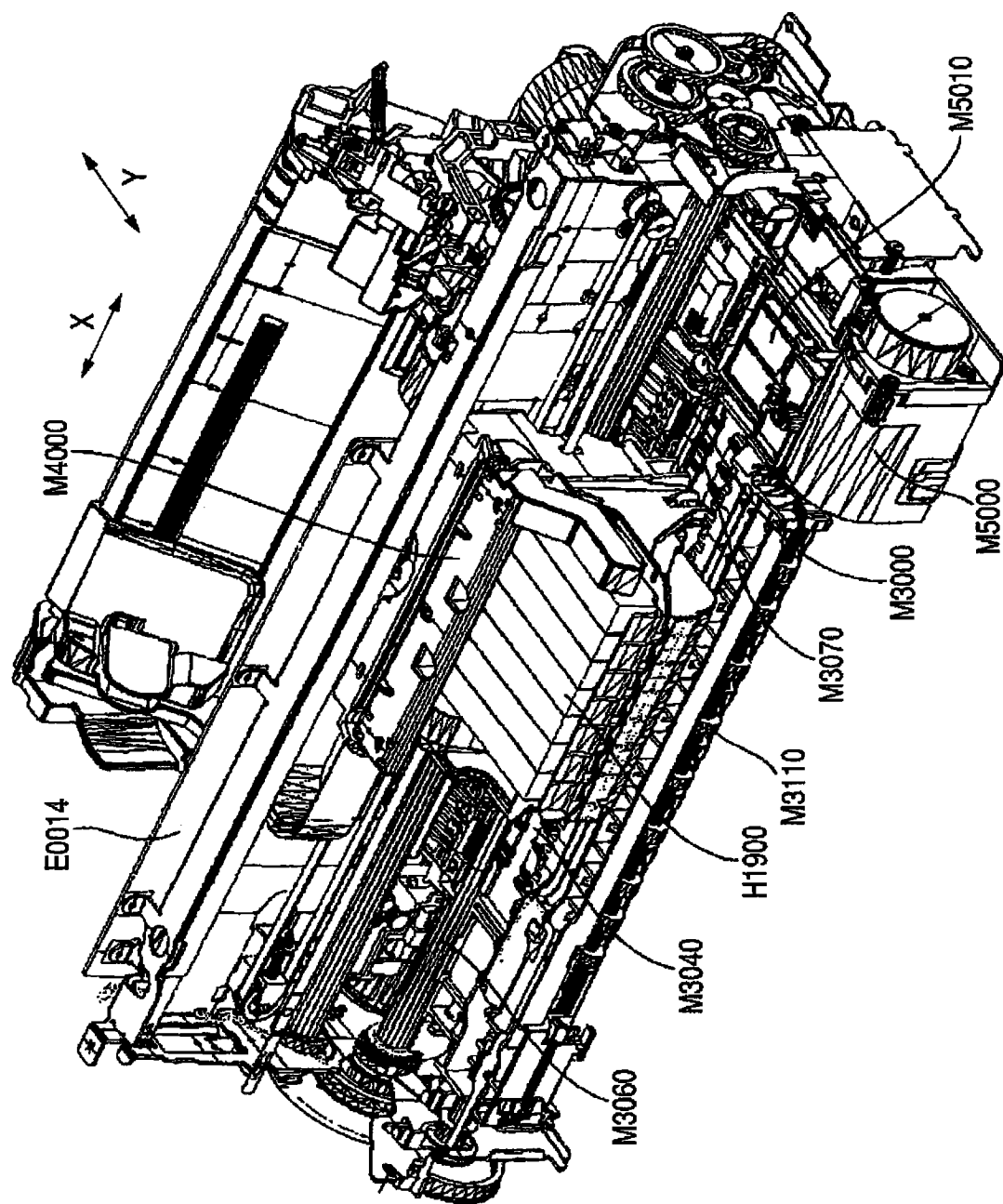


图 5

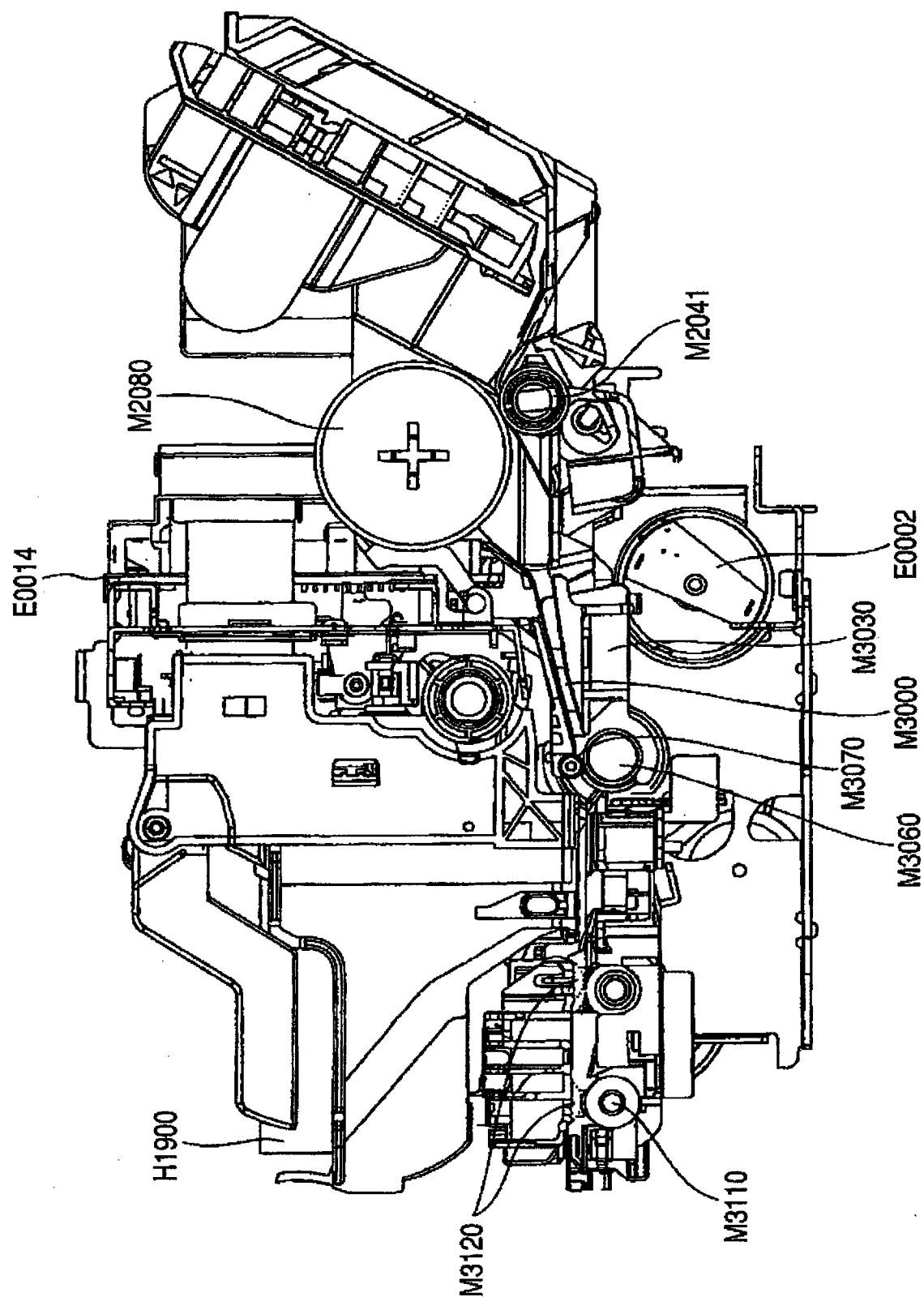


图 6

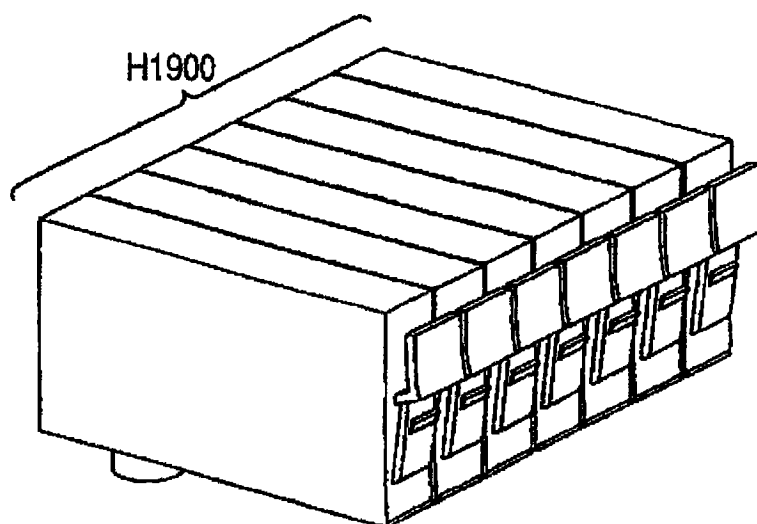


图 7A

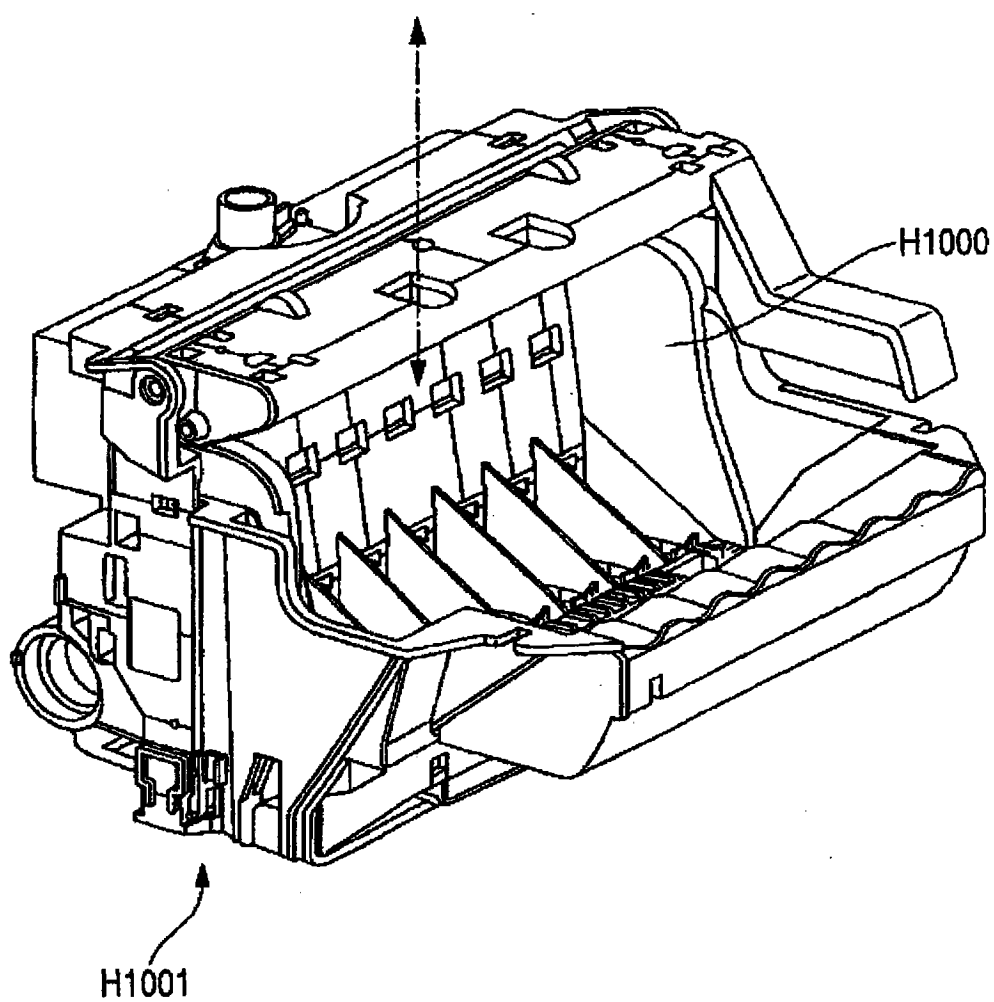


图 7B

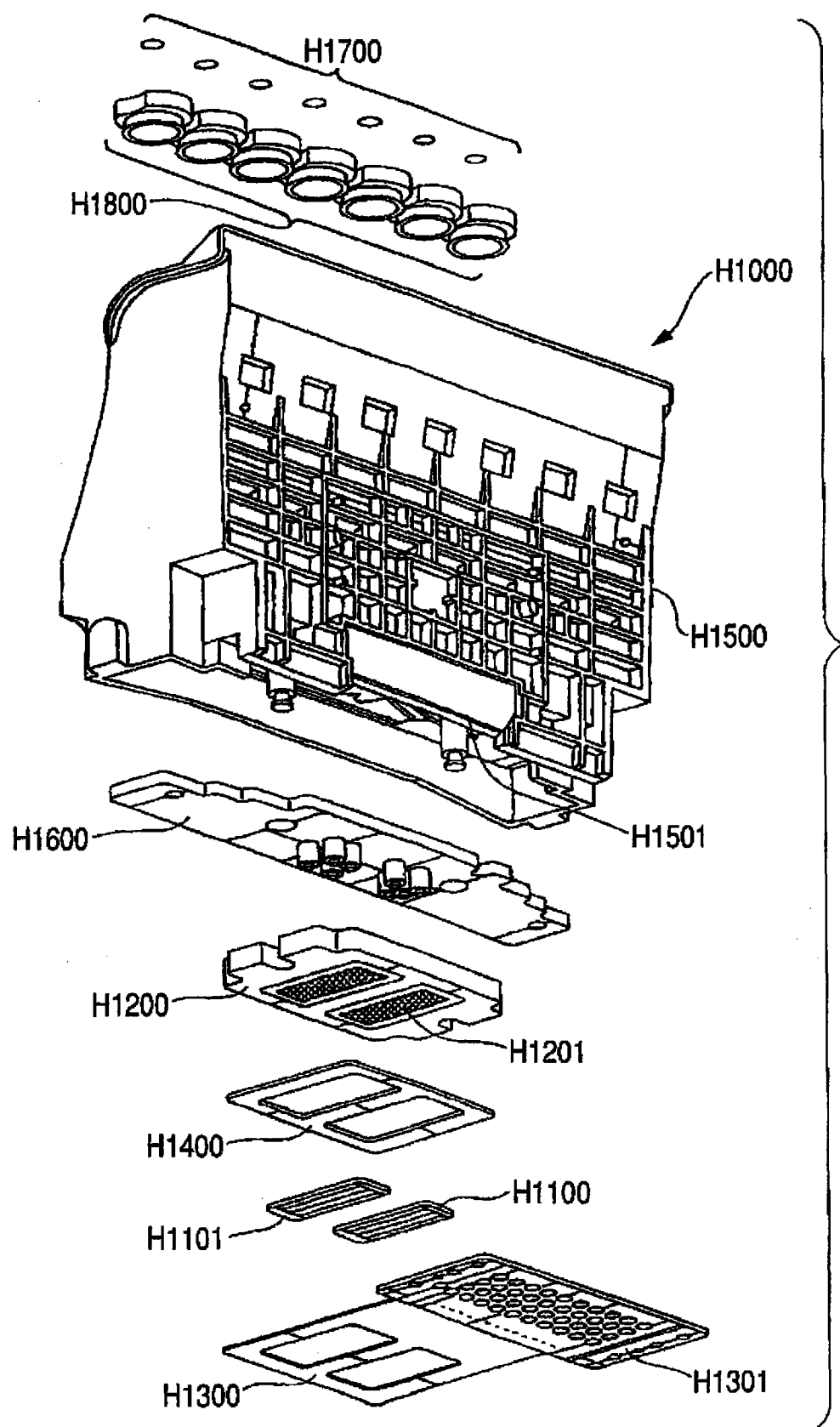


图 8

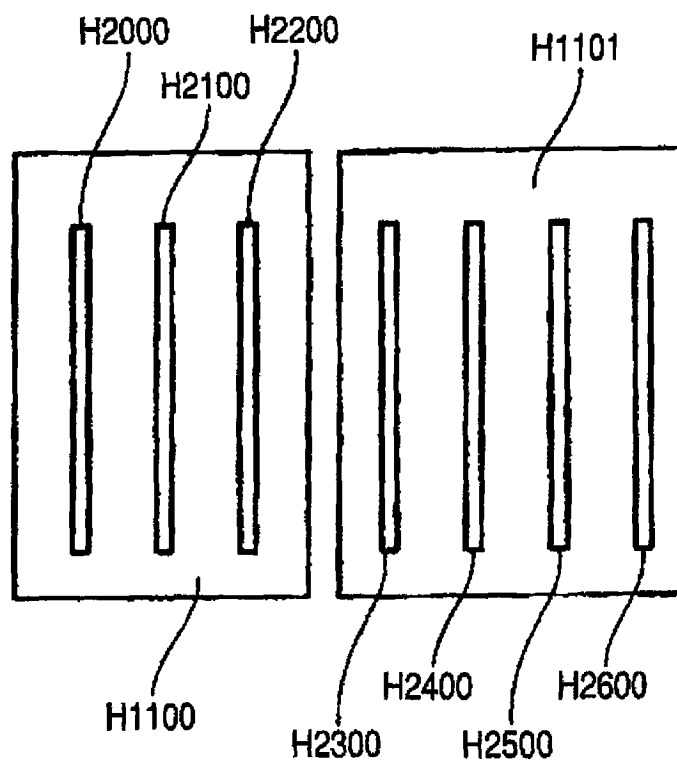


图 9