



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101204885 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 04

(21) 申请号 200710302239. 4

和例 1-9.

(22) 申请日 2007. 12. 20

US 2004/0017441 A1, 2004. 01. 29, 权利要求

1-19 和例 1.

(30) 优先权数据

EP 0969054 A1, 2000. 01. 05, 权利要求 1-20

2006-346189 2006. 12. 22 JP

和例 1-3.

(73) 专利权人 佳能株式会社

审查员 成红

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 山上英树 富冈洋

(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.

B41J 2/175 (2006. 01)

B41J 2/14 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 5-330048 A, 1993. 12. 14, 摘要 .

EP 1090763 A2, 2001. 04. 11, 权利要求 1-69

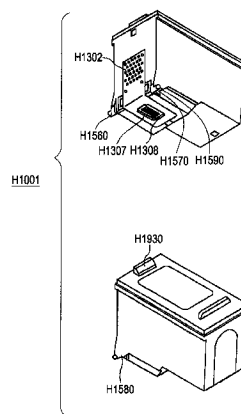
权利要求书 4 页 说明书 54 页 附图 7 页

(54) 发明名称

热喷墨墨和使用该墨的墨盒

(57) 摘要

一种用于贮存墨的墨盒, 其包括设置有产生用于喷出墨的热能的发热部的热喷墨头。该发热部在其与墨接触的表面上具有含选自由氧化硅、氮化硅和碳化硅组成的组中的至少之一的保护层。该墨含有溶解该保护层的物质和以通式 (1) 表示的化合物, 且在该墨中通式 (1) 的化合物的含量 X% (质量%) 满足关系 $1 \leq X \leq 30$:
式 (1) R_1-A-R_2 其中 A 表示选自由 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 和 $-S(=O)_2-$ 的基团, R_1 和 R_2 各自独立地表示选自氢原子、羟基、烷基、羟烷基、链烯基、酰基、氨基甲酰基、羧基和磺酰基的基团。



1. 一种用于贮存墨的墨盒,其包括:

设置有产生用于将墨从喷射口喷出的热能的热能的热喷墨头,

其中该发热部在其与墨接触的表面具有含选自由氧化硅、氮化硅和碳化硅组成的组中的至少之一的保护层,并且

其中该墨含有溶解该保护层的物质和以通式 (1) 表示的化合物,且在该墨中以通式 (1) 表示的化合物的含量 X% (质量%) 满足关系 $1 \leq X \leq 30$:

式 (1)

R_1-A-R_2

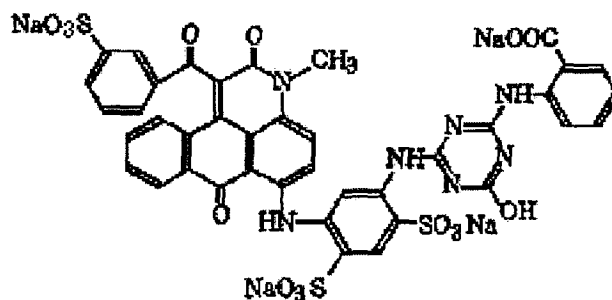
其中 A 表示选自由 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 和 $-S(=O)_2-$ 组成的组中的基团, R_1 和 R_2 各自独立地表示选自由氢原子、羟基、烷基、羟烷基、链烯基、酰基、氨基甲酰基、羧基和磺酰基组成的组中的基团。

2. 根据权利要求 1 所述的墨盒,其中 R_1 和 R_2 各自独立地为羟烷基。

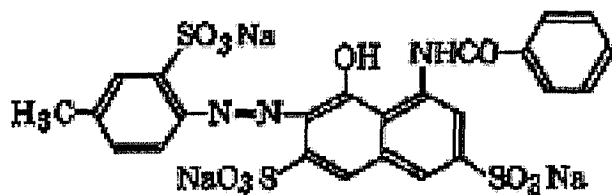
3. 根据权利要求 2 所述的墨盒,其中 R_1 和 R_2 各自独立地为羟乙基。

4. 根据权利要求 1 所述的墨盒,其中该溶解保护层的物质包含选自由以下化合物 (1) 和 (2)、以下通式 (2) 和 (3) 表示的化合物和多元羧酸及其盐组成的组中的至少之一:

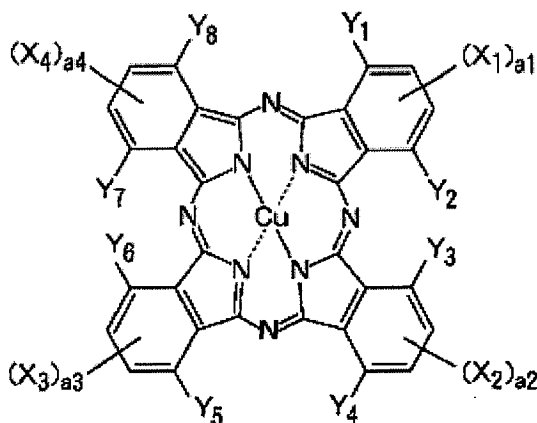
化合物 (1)



化合物 (2)



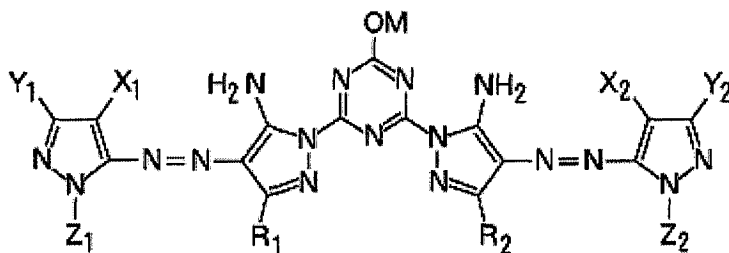
通式 (2)



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、 $-CONR_2R_2$

或 $-\text{CO}_2\text{R}_1$, 其中 Z 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 且 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基; Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地为氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、氰基、取代或未取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的氨磺酰基、取代或未取代的烷氧羰基、羧基或磺酸基; 且 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 的数量, 且各自独立地为 1 或 2;

通式 (3)



其中 R_1 、 R_2 、 Y_1 和 Y_2 各自独立地为单价基团, X_1 和 X_2 各自独立地为具有 Hammett σ_p 值 0.20 以上的吸电子基团, Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 且 M 为氢原子、碱金属、铵或有机铵。

5. 根据权利要求 4 所述的墨盒, 其中该溶解保护层的物质为多元羧酸或其盐, 且在墨中多元羧酸或其盐的含量 $Y(\text{mmol/l})$ 满足与由通式 (1) 表示的化合物的含量 $X\%$ (质量%) 的关系 $0.001 \leq Y \leq 0.02X + 0.09$ 。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的墨盒, 其中该多元羧酸或其盐为柠檬酸或其盐。

7. 根据权利要求 1 所述的墨盒, 其中该保护层的厚度为 50nm 至 500nm。

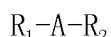
8. 根据权利要求 1 所述的墨盒, 其中热喷墨头具有墨液体室, 且墨液体室的体积与保护层同墨接触的部分的表面积比率为 $50 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 以下。

9. 根据权利要求 1 所述的墨盒, 其中该喷射口和该发热部彼此相对设置。

10. 一种用于热喷墨头的墨, 所述热喷墨头设置有产生用于将墨从喷射口喷出的热能发热部, 该发热部在其与墨接触的表面具有含选自由氧化硅、氮化硅和碳化硅组成的组中的至少之一的保护层, 该墨包含:

溶解该保护层的物质和以下面的通式 (1) 表示的化合物, 其中在该墨中以通式 (1) 表示的化合物的含量 $X\%$ (质量%) 满足关系 $1 \leq X \leq 30$;

式 (1)



其中 A 表示选自由 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 和 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 组成的组中的基团, R_1 和 R_2 各自独立地表示选自由氢原子、羟基、烷基、羟烷基、链烯基、酰基、氨基甲酰基、羧基和磺酰基组成的组中的基团。

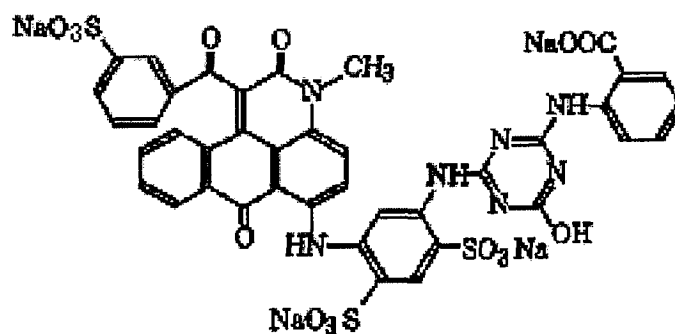
11. 根据权利要求 10 所述的墨, 其中 R_1 和 R_2 各自独立地为羟烷基。

12. 根据权利要求 11 所述的墨, 其中 R_1 和 R_2 各自独立地为羟乙基。

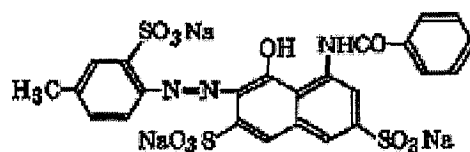
13. 根据权利要求 10 所述的墨, 其中该溶解保护层的物质包含选自由以下化合物 (1)

和 (2)、以下通式 (2) 和 (3) 表示的化合物和多元羧酸及其盐组成的组中的至少之一：

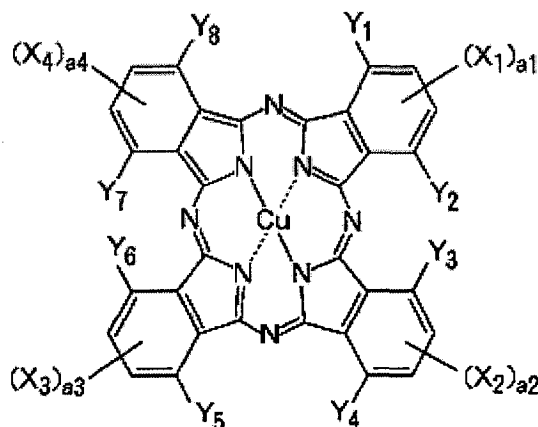
化合物 (1)



化合物 (2)

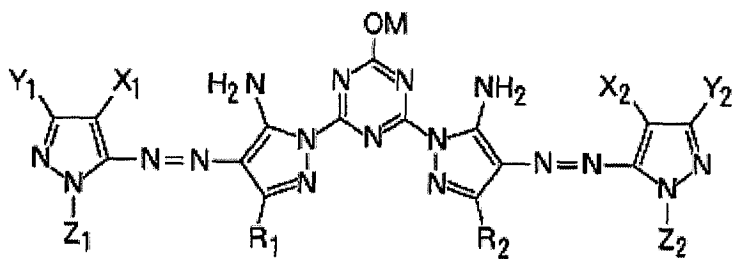


通式 (2)



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、 $-CONR_2R_2$ 或 $-CO_2R_1$ ，其中 Z 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基，且 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基； Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地为氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、氰基、取代或未取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的氨磺酰基、取代或未取代的烷氧羰基、羧基或磺酸基；且 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 的数量，且各自独立地为 1 或 2；

通式 (3)



其中 R_1 、 R_2 、 Y_1 和 Y_2 各自独立地为单价基团, X_1 和 X_2 各自独立地为具有 Hammett σ_p 值 0.20 以上的吸电子基团, Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 且 M 为氢原子、碱金属、铵或有机铵。

14. 根据权利要求 13 所述的墨, 其中该溶解保护层的物质为多元羧酸或其盐, 且在墨中该多元羧酸或其盐的含量 Y (mmol/l) 满足与由通式 (1) 表示的化合物的含量 $X\%$ (质量%) 的关系 $0.001 \leq Y \leq 0.02X + 0.09$ 。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的墨, 其中该多元羧酸或其盐为柠檬酸或其盐。

热喷墨墨和使用该墨的墨盒

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优异贮存稳定性的热喷墨墨和容纳该墨的墨盒。

背景技术

[0002] 喷墨记录方法为包括使小墨滴飞到普通纸或专用光泽介质而形成图像的记录方法。该方法随着记录设备价格降低的发展和这种设备的记录速度提高而迅速普及。尤其是由于数码相机的普及,对照相图片的质量要求不断增加,因此,要求进一步提高图像质量和打印速度。因此,已要求比常规技术更复杂的技术,这些技术的实例包括:降低墨滴尺寸;增加喷嘴配置的密度;随着喷嘴数量的增加而增加头的长度和控制墨滴的喷出。

[0003] 另一方面,热喷墨记录模式是包括以下步骤的模式:通过使用热能使墨发泡;将墨喷出至记录介质。该模式能够高速、高密度、高分辨率、高质量记录,并且适于着色和降低记录设备尺寸。用于该记录模式的普通头包括:用于喷墨记录头的基板和用于在该基板上喷出墨的通路,在该基板上形成用于使墨发泡的发热电阻器和电连接于该发热电阻器的配线。

[0004] 另外,用各种方法对用于喷墨记录头的基板进行改进,以可节约输入的电能并防止由于与墨发泡相关的发热部的毁坏而引起基板的寿命降低。特别是用许多方式对用于保护处于一对配线图案之间的发热电阻器免受墨侵袭的保护层进行了改进。

[0005] 从热效率的角度出发,保护层具有高热导率或小的厚度是有利的。然而,从保护与发热电阻器相连的配线免受墨侵袭的角度出发,保护层具有大的厚度是有利的。因此,从能量效率和可靠性的角度出发,必须将保护层的厚度设置为最佳厚度。特别是与墨接触的层受由于墨的发泡造成的气穴破坏即机械破坏和由于在高温下与墨组分的化学反应造成的破坏即化学破坏两者的影响,因此机械破坏和化学破坏的影响需要充分考虑。

[0006] 因此,喷墨基板的保护层通常包括对机械破坏和化学破坏具有高稳定性的上层(即,与墨接触的层),以及用于保护配线的下绝缘层。具体而言,通常形成机械上和化学上都极其稳定的 Ta 层作为上层,形成可通过现有的半导体制造设备容易形成并稳定的 SiN 层、SiO 层或 SiC 层作为下层。

[0007] 更具体地,形成具有厚度在 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 范围内的 SiN 层作为在配线上的保护层,然后形成上保护层。形成具有厚度在 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 范围内的 Ta 层作为上层,该 Ta 层因为该层用作耐气穴破坏的层而称作耐气穴层。在这种构造的情况下,同时满足对喷墨基板发热电阻器的寿命和可靠性的要求。

[0008] 日本专利申请特开 No. 05-330048 公开了将包含特定比例 Si、N 或 Ir 的材料用于发热电阻器以提高耐久性和热转化效率的喷墨头,作为使用热头的喷墨技术。从改进热头的喷出耐久性和改进抑制由于喷出造成的发热部的结垢的角度出发,还公开了包含特定浓度螯合剂的墨(参见日本专利申请特开 No. 06-093218)。还公开了包含具有甲基或亚甲基和羧基的酸的铵盐的墨(参见日本专利申请特开 No. 2002-012803)。这些常规技术涉及当 Ta 层设置为发热部的保护层的表面层时,抑制与喷出持续时间有关的 Ta 层的侵蚀或者抑

制 Ta 层上的结垢。另外,墨包含特定浓度的特定化合物,从而优化结垢的沉积与由于喷出持续时间造成的 Ta 层侵蚀之间的平衡以延长墨的寿命。

[0009] 在其中喷墨头直接安装在储墨器上以使该头和该储墨器彼此一体化的墨盒中,考虑到成本和生产,该头需要直接安装在 构成墨盒的塑料外壳上。因此,使用如上所述的这种热模式喷墨头易于引起由于与喷嘴数量和喷嘴配置的密度增加相关的发泡造成的热累积,从而在某些情况下降低热效率。另外,从节约输入的电能的角度出发,要求具有高热效率的构造。

[0010] 因此,本发明的发明人已研究仅使用主要由氮化硅、氧化硅或碳化硅如 SiN、SiO 或 SiC 组成的下绝缘层而不使用上述包括上层和下层的保护层中的上层来构成保护层。这种构造提供了热效率方面的优点,并且其也是有利的,这是由于简化了层构造,所以可以最小化或避免成本的增加以及最小化或避免由于层缺陷造成的产量降低。另外,由于热效率提高以及因此能够减少输入的电能,所以该构造提供对气穴破坏的耐久性方面的优点。即,仅使用如上所述的常规作为下层的绝缘层的保护层的构造对于包括热模式喷墨头的一体化墨盒是合适的。

[0011] 然而,作为进一步详细研究的结果,本发明的发明人已发现具有上述构造的热模式喷墨头涉及以下新问题。即,本发明人新近发现由氮化硅、氧化硅或碳化硅作为主要组分组成的绝缘保护层在墨中溶解,并由此在不涉及发泡的长期贮存,例如假定物流期间降低厚度。另外,保护层厚度的降低增加了将施加到墨上的发泡能量,因此在将驱动脉冲施加到头上时,易于引起与由于异常发泡造成的喷出故障有关的图像劣化,以及由于发热部的温度异常升高造成的打印耐久性的降低。这是本发明的发明人解决的第一个问题。

[0012] 不打算受理论的束缚,本发明人认为上述现象通过不同于下列的机理而出现:由于常规已知的发泡现象造成的在高温高压下的热冲击以及由于气穴或类似现象造成的发热部的腐蚀。本发明的发明人进行的研究表明,用于发泡的发热部的耐久性和由于上述不涉及发泡的物流贮存造成的绝缘保护层的溶解之间不相关。即使将各自具有足够的用于发泡的喷出耐久性的墨和头组合,在某些情况下,由于上述溶解现象,墨的贮存稳定性也劣化。

[0013] 另一方面,墨可能含有墨的构成材料的杂质和洗脱自与墨接触的构件的多价金属。本发明的发明人已经确认,多价金属沉淀在喷墨头的喷嘴部,造成了墨的喷出故障。特别是,目前图像质量改进已得到发展,因此也在进一步增加在喷墨头中喷嘴数量和喷嘴配置的密度。特别是在这种头中,墨的喷出故障大大影响图像的形成,因此必须尽可能防止墨的喷出故障。本发明的发明人已将防止墨的喷出故障定义为本发明的第二方面。

[0014] 另外,本发明的发明人已发现包含特定着色材料的墨溶解上述绝缘保护层。在强调其耐候性和彩色显影性的情况下,选择墨中的着色材料,这是因为着色材料是对打印机的图像特性具有显著影响的重要因素。因而,在某些情况下,具有改进喷墨记录图像质量的能力的着色材料能够引起绝缘保护层溶解而降低保护层厚度。此外,保护层厚度的降低提高将施加于墨的发泡能量,所以对头施加驱动脉冲时,与由于异常发泡造成的喷出故障有关的图像劣化和由于发热部的温度异常升高造成的打印耐久性的降低易于出现。这是本发明的发明人解决的第三个问题。

发明内容

[0015] 本发明提供用于贮存墨的墨盒,其包括设置有产生用于将墨从喷射口喷出的热能的热部的热喷墨头,其中该发热部在其与墨接触的表面具有含选自由氧化硅、氮化硅和碳化硅组成的组中的至少之一的保护层,该墨含有溶解该保护层的物质和以下面的通式(1)表示的化合物,该墨中以通式(1)表示的化合物的含量X%(质量%)满足关系 $1 \leq X \leq 30$:

[0016] 通式(1)

[0017] R_1-A-R_2

[0018] 其中A表示选自由-S-、-S(=O)-和-S(=O)₂-组成的组中的基团,R₁和R₂各自独立地表示选自由氢原子、羟基、烷基、羟烷基、链烯基、酰基、氨基甲酰基、羧基和磺酰基组成的组中的基团。

[0019] 本发明进一步提供用于热喷墨头的墨,该热喷墨头设置有产生用于将墨从喷射口喷出的热能的热部,该发热部在其与墨接触表面上具有含选自由氧化硅、氮化硅和碳化硅组成的组中的至少之一的保护层,该墨包括溶解该保护层的物质和以下面的通式(1)表示的化合物,其中该墨中以通式(1)表示的化合物的含量X%(质量%)满足关系 $1 \leq X \leq 30$:

[0020] 通式(1):

[0021] R_1-A-R_2

[0022] 其中A表示选自由-S-、-S(=O)-和-S(=O)₂-组成的组的基团,R₁和R₂各自独立地表示选自由氢原子、羟基、烷基、羟烷基、链烯基、酰基、氨基甲酰基、羧基和磺酰基组成的组中的基团。

[0023] 根据本发明,提供喷墨墨和墨盒,该喷墨墨具有以下特征:在将墨施加于其中与墨接触表面上设置的保护层仅包括含氧化硅、氮化硅和碳化硅的任一种的绝缘保护层的热模式喷墨头时,该喷墨墨表现小的驱动脉冲变化和小的输出图像变化,表现充分的喷出特性和充分的打印耐久性,表现小的与打印有关的温度升高,以及即使在物流或在例如墨安装于记录设备的状态下长期贮存之后仍能够稳定形成良好的图像。

[0024] 本发明的进一步特征参照附图,从以下的示例性实施方案的描述中变得显而易见。

附图说明

[0025] 图1是记录头(即,墨盒)的透视图。

[0026] 图2是记录头(即,墨盒)的分解图。

[0027] 图3是记录元件基板的部分剖视图。

[0028] 图4A和4B是各自示意性地示出热喷墨头的喷嘴结构的图。

[0029] 图5是示意性地示出Si基板的图。

[0030] 图6是记录头(即,墨盒)的部分截面图。

[0031] 图7是示出喷墨记录设备的图。

[0032] 图8是示出以通式(1)表示的化合物的浓度和合适使用的多元羧酸浓度的图。

具体实施方式

[0033] 本发明的发明人已发现非常好地抑制保护层溶解的特定化合物。此外,已发现特定化合物和溶解保护层的物质在墨中的共存可防止由于保护层厚度降低引起的图像劣化和打印耐久性降低,且还可保持喷出可靠性,从而完成本发明。

[0034] 在下文中,将参考优选实施方案进一步详细地描述本发明。(墨)

[0035] 即使当墨与保护层长时间接触时,本发明的墨可有效抑制由包含氮化硅、氧化硅或碳化硅的材料制成的保护层的溶解。另外,因为该墨甚至可抑制由多价金属洗脱引起的不利作用,同时墨保持高水平的喷出可靠性,所以该墨是优异的。在下文中,将详细描述根据本发明的墨的组分。

[0036] (溶解保护层的物质)

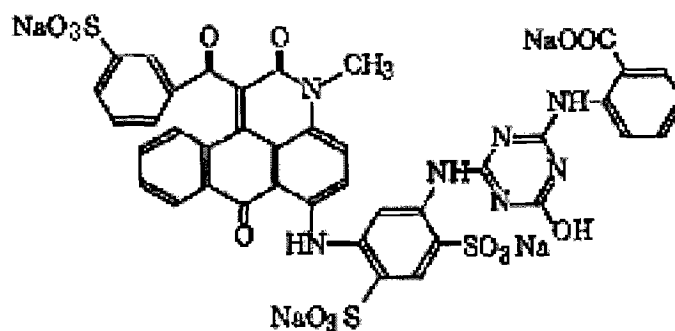
[0037] 如下所述对某一物质是否符合本发明的“溶解保护层的物质”进行判定。首先,在 $11\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的硅晶片的表面上形成具有厚度 400nm 的 SiN 层。接着,在 60°C 下将具有 SiN 层的硅晶片浸没在封闭容器内待判断的物质的 50mmol/l 溶液中。一周以后,将具有 SiN 层的硅晶片取出,用纯水洗涤并干燥,然后测量 SiN 层的厚度。作为测量结果,将发现浸没后使 SiN 层的厚度降低 5% 以上的物质定义为本发明的“溶解保护层的物质”。应注意, SiN 层的厚度可通过常规方法测量。例如,该厚度可通过使用非接触型厚度测量设备(商品名: NANOSPEC/AFT Model 210,由 Nanometorics Japan, Ltd. 制造)测量。

[0038] 本发明的发明人已用实验方法证实上述试验条件基本符合将保持墨的墨盒静置保存约 2 年的状态。此外,本发明人已证实上述试验条件基本与在 60°C 下 30 天的条件相同,该条件为以下每一实施例中墨盒贮存的条件。因此,在上述试验条件下硅晶片的浸没期间为 1 周,其与任一实施例中进行的墨盒贮存试验中的 30 天相比较短。本发明的发明人认为所述期间之间不同的原因如下所述。在上述试验条件下,上述包含溶解保护层的物质的溶液的体积不进行规定,这是因为该体积以 SiN 层的溶解不通过由溶解引起的在溶液中化学物质浓度增加而影响的方式增加。同时,与试验条件下溶液的体积相比,在实际墨盒中与保护层接触的墨体积是有限的并且极小,所以溶解的化学物质的浓度增加。结果,保护层的溶解速度低,所以推定必须将贮存试验的期间设定为长于在上述试验条件下硅晶片的浸没期间。

[0039] 溶解保护层的物质不特别限定,只要该物质满足上述条件即可。本发明的发明人发现的物质的具体实例包括下列化合物 (1) 和 (2) 以及以通式 (2) 和 (3) 表示的化合物,其可作为着色材料包含于墨中。关于那些着色材料各自溶解保护层的具体机理不明。然而,不受理论的束缚,本发明的发明人推定,在上述每一着色材料特定位置整合充当保护层组分的硅而引起层厚度的降低。

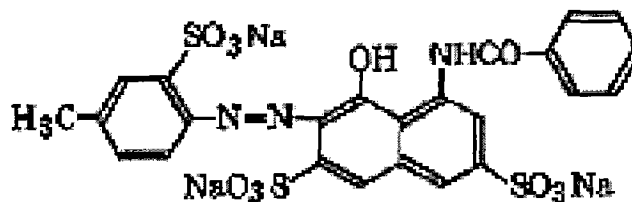
[0040] 化合物 (1)

[0041]



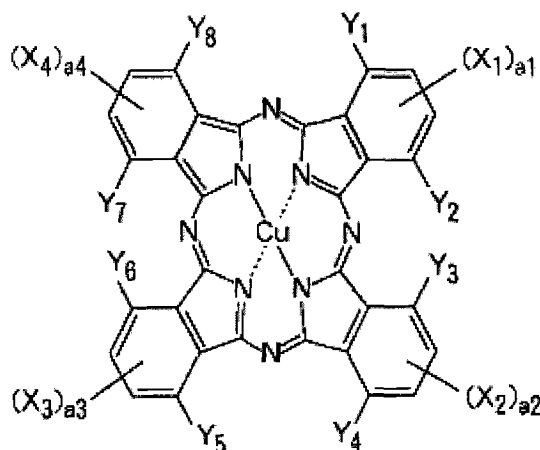
[0042] 化合物 (2)

[0043]



[0044] 通式 (2)

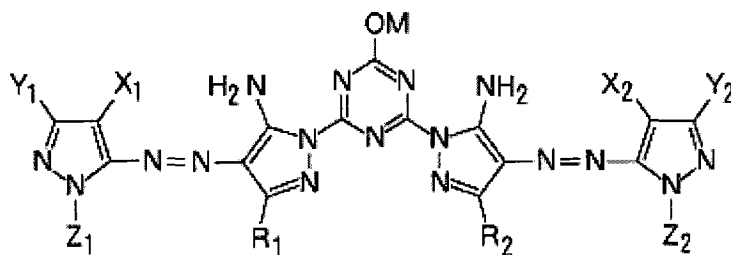
[0045]



[0046] 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、 $-CONR_2R_2$ 或 $-CO_2R_1$ ，其中 Z 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基，且 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基； Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地为氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、氰基、取代或未取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的氨磺酰基、取代或未取代的烷氧羰基、羧基或磺酸基；且 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 的数量，且各自独立地为 1 或 2。

[0047] 通式 (3)

[0048]



[0049] 其中 R_1 、 R_2 、 Y_1 和 Y_2 各自独立地为单价基团, X_1 和 X_2 各自独立地为具有 Hammett σ_p 值 0.2 0 以上的吸电子基团, Z_1 和 Z_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 且 M 为氢原子、碱金属、铵或有机铵。

[0050] 另外,本发明的发明人已对包含在墨中的组分中对于除着色材料之外的物质溶解保护层的机理进行广泛的研究。结果,发明人发现与硅形成螯合物的物质使包含在保护层中的硅离子化,从而使硅溶解于墨中,因此使保护层腐蚀,从而使层厚度降低。

[0051] 因此,本发 明的发明人已针对与保护层组分硅容易形成螯合物的化合物,对保护层的溶解机理进行了研究。结果,本发 明人已发现当墨包含多价羧酸或其盐时,在物流贮存期间保护层显著溶解。该多价羧酸或其盐的具体实例包括柠檬酸、草酸、丙二酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、均苯四酸、1,2,4- 苯甲酸、葡萄糖酸和EDTA 及其盐。盐的具体实例包括碱金属或碱土金属盐;铵盐;以及伯、仲和叔胺盐。在这些化合物中,尤其优选柠檬酸和其盐。

[0052] 应该注意,在本发明中,尽管着色材料、部分羧酸或盐在墨中以离子状态存在,但是为了方便,使用短语“含有着色材料”、“含有酸”或“含有盐”来表示这种状态。

[0053] (抑制保护层溶解的化合物)

[0054] 本发明的发明人已对抑制设置于发热部接触墨的表面的保护层溶解的化合物进行了广泛研究。结果,已发现以上述通式(1)表示的化合物可有效地抑制保护层的溶解。该化合物抑制保护层溶解的机理不明。然而,不受理论的束缚,本发明的发明人推定机理如下:以通式(1)表示的化合物具有的极性具有适当值,以致使该化合物与保护层中的硅相互作用,而不与保护层中的硅螯合,所以将该化合物向保护层表面附近吸引而保护保护层的表面。结果,可有效防止溶解保护层的物质与硅螯合。

[0055] 通式(1)表示的化合物的优选实例包括铈化物、亚磺酸、二甲基铈化物、二甲基亚砷、二甲基砷、(2-羟乙基)甲基砷、硫二甘醇、双(2-羟乙基)亚砷、1-(2-羟乙基硫代)-2-丙醇和双(2-羟乙基)砷。

[0056] 作为进一步研究的结果,本发明的发明人已发现,当 R_1 和 R_2 各自独立地为羟基时,可进一步抑制保护层的溶解。该化合物抑制保护层溶解的机理不明。然而,不受任何理论束缚,本发明的发明人推定机理如下:当如以通式(1)表示的其中 R_1 和 R_2 各自为羟基的化合物中,化合物在其碳链端具有羟基时,该化合物易于被吸引到保护层表面附近,从而更严密地保护保护层表面。结果,能够有效地防止溶解保护层的物质与硅螯合。

[0057] 在本发明中, R_1 和 R_2 优选各自为羟烷基中的羟乙基。该化合物抑制保护层溶解的机理不明。然而, 不受任何理论的束缚, 本发明的发明人推定机理如下: 当 R_1 和 R_2 各自为羟乙基时, 不仅单个分子吸附在保护层上, 而且分子相互聚集而容易地形成平面网络, 从而更严密地保护保护层的表面。结果, 能够有效地防止溶解保护层的物质与硅螯合。因此, 在优

选的化合物中,尤其优选硫二甘醇、双(2-羟乙基)亚砷、1-(2-羟乙基硫代)-2-丙醇和双(2-羟乙基)砷,更优选双(2-羟乙基)砷。

[0058] 当以极小量加入以上示例的用于本发明的抑制保护层溶解的每一物质时,难以抑制保护层的溶解。相反,当以极大量加入每一该物质时,难以通过与着色材料或类似物质组合而保持高水平的喷出可靠性。因此,必须将包含于墨中并抑制保护层溶解的物质的浓度控制在一定范围内以保持墨的喷出可靠性和有效抑制保护层的溶解。具体地,当墨包含溶解保护层的物质时,在墨中以通式(1)表示的化合物的含量X%(质量%)满足关系 $1 \leq X \leq 30$ 。当以通式(1)表示的化合物的含量相对于墨的总量小于1质量%时,变得难以有效抑制保护层的溶解。当该含量相对于墨的总量大于30质量%时,变得难以保持墨的喷出可靠性。

[0059] 另一方面,本发明人已发现作为溶解保护层的物质的多元羧酸或其盐在物流贮存期间显著溶解保护层。然而,当将墨装入或贮存在储墨器中时,多元羧酸和其盐各自起作用以俘获从与墨接触的构件洗脱出的痕量金属离子或类似物质并将该金属离子或类似物质稳定地溶解于墨中。当将头安装于打印机主体上并长时间放置以致喷嘴处于干燥状态时,或者当在连续打印时重复未使用的喷嘴干燥的状态时,这种作用具有抑制不溶的金属氢氧化物或氧化物沉淀在喷嘴喷射口的效果。

[0060] 本发明的发明人已发现,当充当溶解保护层的物质的多元羧酸或其盐包含于墨中时,必须获得抑制由于长期贮存引起的保护层的溶解和降低由于从储墨器中洗脱的杂质导致的喷出稳定性劣化。为了达到这两者,本发明的发明人已发现,在墨中溶解保护层的物质的浓度和在墨中抑制保护层的溶解的化合物的浓度之间存在优选的关系。具体地,充当抑制保护层在墨中的溶解的化合物的由通式(1)表示的化合物的含量X%(质量%)和多元羧酸及其盐的含量Y(mmol/l)之间优选满足关系 $0.001 \leq Y \leq 0.02X + 0.09$ 。该范围对应于图8中外侧梯形的范围。

[0061] 另外,从热转化效率和耐久性的观点,包含氧化硅、氮化硅或碳化硅并与下面将描述的头发热部的墨直接接触的保护层的厚度优选50nm至500nm。在该厚度范围中,热转化效率敏感地易受由保护层在墨中的溶解引起的厚度降低的影响。结果,容易出现不利效果如异常发泡和喷出墨的量或喷出速度的大的变化。由此观点,上述由通式(1)表示的化合物的含量X%(质量%)特别优选满足关系 $3 \leq X \leq 25$ 。此外,多元羧酸及其盐的含量Y(mmol/l)特别优选满足关系 $0.01 \leq Y \leq 0.01X + 0.1$ 。该范围对应于图8中内侧梯形的范围。

[0062] 在下文中,将详细描述包含在本发明的墨中的其它组分。

[0063] (着色材料)

[0064] 以下给出包含在根据本发明的墨中的着色材料的优选实例,但着色材料不限于这些实例。

[0065] C. I. 直接黄:8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110、132、173等

[0066] C. I. 酸性黄:1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99等

[0067] C. I. 食用黄:3等

[0068] C. I. 颜料黄:1、2、3、12、13、14、15、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、128、

138、180 等

[0069] C. I. 直接红 :2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230 等

[0070] C. I. 酸性红 :6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289 等

[0071] C. I. 食用红 :87、92、94 等

[0072] C. I. 直接紫 :107 等

[0073] C. I. 颜料红 :2、5、7、12、48:2、48:4、57:1、112、122、123、168、184、202 等

[0074] C. I. 直接蓝 :1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226、307 等

[0075] C. I. 酸性蓝 :1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、112、117、127、138、158、161、203、204、221、244 等

[0076] C. I. 颜料蓝 :1、2、3、15、15:2、15:3、15:4、16、22、60 等

[0077] C. I. 酸性橙 :7、8、10、12、24、33、56、67、74、88、94、116、142 等

[0078] C. I. 酸性红 :111、114、266、374 等

[0079] C. I. 直接橙 :26、29、34、39、57、102、118 等

[0080] C. I. 食用橙 :3 等

[0081] C. I. 活性橙 :1、4、5、7、12、13、14、15、16、20、29、30、84、107 等

[0082] C. I. 分散橙 :1、3、11、13、20、25、29、30、31、32、47、55、56 等

[0083] C. I. 颜料橙 :43 等

[0084] C. I. 颜料红 :122、170、177、194、209、224 等

[0085] C. I. 酸性绿 :1、3、5、6、9、12、15、16、19、21、25、28、81、84 等

[0086] C. I. 直接绿 :26、59、67 等

[0087] C. I. 食用绿 :3 等

[0088] C. I. 活性绿 :5、6、12、19、21 等

[0089] C. I. 分散绿 :6、9 等

[0090] C. I. 颜料绿 :7、36 等

[0091] C. I. 酸性蓝 :62、80、83、90、104、112、113、142、203、204、221、244 等

[0092] C. I. 活性蓝 :49 等

[0093] C. I. 酸性紫 :17、19、48、49、54、129 等

[0094] C. I. 直接紫 :9、35、47、51、66、93、95、99 等

[0095] C. I. 活性紫 :1、2、4、5、6、8、9、22、34、36 等

[0096] C. I. 分散紫 :1、4、8、23、26、28、31、33、35、38、48、56 等

[0097] C. I. 颜料蓝 :15:6 等

[0098] C. I. 颜料紫 :19、23、37 等

[0099] C. I. 直接黑 :17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、195 等

[0100] C. I. 酸性黑 :2、48、51、52、110、115、156 等

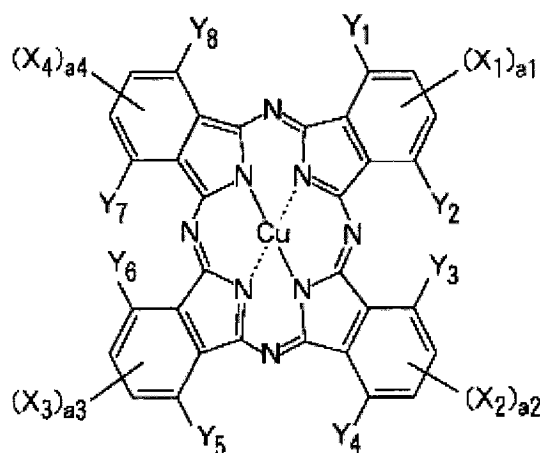
[0101] C. I. 食用黑 :1、2 等

[0102] 炭黑

[0103] 此外,可优选用于本发明的其它着色材料的实例包括由下列通式(2)至(10)表示的着色材料:

[0104] 通式(2)

[0105]



[0106] 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、 $-CONR_2R_2$ 或 $-CO_2R_1$, 其中 Z 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 且 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基; Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地为氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、氰基、取代或未取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的氨磺酰基、取代或未取代的烷氧羰基、羧基或磺酸基; 且 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 的数量, 且各自独立地为 1 或 2。

[0107] 在通式(2)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、 $-CONR_2R_2$ 或 $-CO_2R_1$ 。这些基团中, 优选 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 和 $-CONR_2R_2$, 更优选 $-SO_2-Z$ 和 $-SO_2NR_1R_2$, 尤其优选 $-SO-Z$ 。当分别表示取代基 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 数量的 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 的任一者分别为 2 时, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的任一个的多个基团可相同或不同, 且各自独立地为上述基团的任一个。 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 可相同或不同。在所有 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 都为 $-SO_2-Z$ 且 Z 互不相同的情况下, 取代基可为相同类型但部分不同。作为选择, 在所有 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 都为 $-SO_2-Z$ 和 $-SO_2NR_1R_2$ 的情况下, 取代基可互不相同。

[0108] Z 为取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基。在这些基团中, 优选取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 更优选取代的烷基、取代的芳基或取代的杂环基。

[0109] R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基。在这些基团中, 优选氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基, 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, 不期望 R_1 和 R_2 均为氢原子。

[0110] 以下进一步详细描述通式(2)中的 R_1 、 R_2 和 Z 。应该注意, 在以下描述的每一基团

中碳原子的数量不包括取代基中原子的数量。

[0111] 烷基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基。特别是从着色材料的溶解性和墨的稳定性的角度出发,优选支链的烷基,更优选各自具有不对称碳的烷基(用作外消旋改性)。该烷基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,这是因为改进了着色材料的缔合性和坚牢性。该烷基可进一步包含卤素原子或离子亲水基。

[0112] 环烷基的实例包括具有 5 至 30 个碳原子的取代或未取代的环烷基。特别是从着色材料的溶解性和墨的稳定性的角度出发,优选各自具有不对称碳的环烷基(用作外消旋改性)。该环烷基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,这是因为改进了着色材料的缔合性和坚牢性。该环烷基可包含卤素原子或离子亲水基。

[0113] 链烯基的实例包括具有 2 至 30 个碳原子的取代或未取代的链烯基。特别是从着色材料的溶解性和墨的稳定性的角度出发,优选支链的链烯基,更优选各自具有不对称碳的链烯基(用作外消旋改性)。该链烯基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,这是因为改进了着色材料的缔合性和坚牢性。该链烯基可包含卤素原子或离子亲水基。

[0114] 芳烷基的实例包括具有 7 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳烷基。特别是从着色材料的溶解性和墨的稳定性的角度出发,优选支链的芳烷基,更优选各自具有不对称碳的芳烷基(用作外消旋改性)。该芳烷基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选羟基、醚基、酯基、氰基、酰胺基或磺酰胺基,这是因为改进了着色材料的缔合性和坚牢性。该芳烷基可包含卤素原子或离子亲水基。

[0115] 芳基的实例包括具有 6 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳基。该芳基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选吸电子基团,这是因为电正性氧化电位可以提高着色材料的坚牢性。吸电子基团的实例包括具有正 Hammett 取代基常数 σ_p 值的基团。尤其是优选卤素原子、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。在这些基团中,更优选氰基、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。

[0116] 杂环基为五或六员取代或未取代的芳香或非芳香杂环,且可进一步缩合。以下给出作为各 R_1 、 R_2 和 Z 的杂环基的具体实例,但忽略取代位置。应该注意,取代位置不特别限定,例如,吡啶可在 2、3 和 4 位的任一个位置取代。其实例包括吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉(cinnoline)、2,3-二氮杂萘、喹喔啉、吡咯、吡咯、呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、噻二唑、异噻唑、苯并异噻唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑啉和噻唑啉。在这些基团中,优选芳香杂环,更优选吡啶、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、苯并异噻唑和噻二唑。

[0117] 这些杂环基可进一步包含取代基。取代基的具体实例包括与在其中 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基的情况下相同的取代基。特别是优选吸电子基团,这是因为电正性氧化电位可以提高着色材料的坚牢性。吸电子基团的实例包括具有正 Hammett 取代基常数 σ_p 值的基团。尤其是优选卤素原子、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。在这些基团中,更优选氰基、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。

[0118] 在通式 (2) 中, Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自独立地为氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、氰基、取代或未取代的烷氧基、酰胺基、脲基、磺酰胺基、取代或未取代的氨基甲酰基、取代或未取代的氨磺酰基、取代或未取代的烷氧羰基、羧基或磺酸基。在这些基团中,优选氢原子、卤素原子、羧基或磺酸基,尤其优选氢原子。

[0119] 在下文中,进一步详细地描述通式 (2) 中的 Y_1 至 Y_8 。应该注意,在以下描述的每一基团的碳的数量不包括取代基中碳的数量。

[0120] 卤素原子的实例包括氯原子、溴原子和碘原子。其中,优选氯原子和溴原子,尤其优选氯原子。

[0121] 烷基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基,如甲基、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。

[0122] 芳基的实例包括具有 6 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳基,如苯基、对甲苯基、萘基、间氯苯基和邻十六酰氨基苯基。

[0123] 烷氧基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基,如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正辛氧基、甲氧基乙氧基、羟乙氧基和 3- 羧丙氧基。

[0124] 氨基甲酰基的实例包括具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的氨基甲酰基,如氨基甲酰基、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。

[0125] 氨磺酰基的实例包括具有 0 至 30 个碳原子的取代或未取代的氨磺酰基,如 N- 乙基氨磺酰基、N-(3- 十二烷氧基丙基) 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。

[0126] 烷氧羰基的实例包括具有 2 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧羰基,如甲氧羰基、乙氧羰基、叔丁氧羰基和正十八烷氧羰基。

[0127] 当 Z 、 R_1 、 R_2 和 Y_1 至 Y_8 可进一步包含取代基时,它们可进一步包含以下描述的任一取代基。取代基的实例包括具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链的烷基、具有 7 至 18 个碳原子的直链或支链的芳烷基、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的角度出发,优选支链取代基,尤其优选具有不对称碳的取代基。

[0128] 取代基的具体实例包括取代或未取代的烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、2- 乙基己基、2- 甲基磺酰乙基、3- 苯氧丙基、三氟甲基和环戊基;卤素原子,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-甲氧基乙氧基和 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-羟苯氧基)丁烷酰胺；烷氨基，如甲氨基、丁氨基、二乙基氨基和甲基丁氨基；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；氨磺酰氨基，如 N,N-二丙基氨磺酰氨基；烷硫基，如甲硫基、辛硫基和 2-苯氧乙硫基；芳硫基，如苯硫基、2-丁氧-5-叔辛基苯硫基和 2-羧基苯硫基；烷氧基羰基氨基，如甲氧基羰基氨基；磺酰胺基，如甲烷磺酰胺基、苯磺酰胺基和对甲苯磺酰胺基；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；烷氧羰基，如甲氧羰基和丁氧羰基；杂环氧基，如 1-苯基四唑基-5-氧基和 2-四氢吡喃氧基；偶氮基，如苯基偶氮、4-甲氧基苯基偶氮、4-新戊酰氨基苯基偶氮和 2-羟基-4-丙酰基苯基偶氮；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；甲硅氧基，如三甲基甲硅氧基和二丁基甲基甲硅氧基；芳氧基羰基氨基，如苯氧基羰基氨基；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-苯并噻唑硫基、2,4-二苯氧-1,3,5-三唑-6-硫基和 2-吡啶硫基；亚磺酰基，如 3-苯氧基丙基亚磺酰基；膦酰基，如苯氧膦酰基、辛氧膦酰基和苯基膦酰基；芳氧羰基，如苯氧羰基；酰基，如乙酰基、3-苯基丙酰基和苯甲酰基；以及离子亲水基团，如羧基、磺基、膦酰基和季铵基。在通式 (2) 中，离子亲水基的数量优选每分子至少 2 个，磺酸基和 / 或羧基的数量更优选每分子至少 2 个。

[0129] 在通式 (2) 中， 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 的数量，且各自独立地为 1 或 2。当 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 的至少之一为 2 时，有 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的至少之一的多个基团。在此情况下，多个基团可相同或不同。在本发明中， a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 尤其优选 1。

[0130] 在通式 (2) 的化合物中，酞菁环 (Pc) 可通过二价连接基团 (L) 形成二聚体 (Pc-Cu-L-Cu-Pc) 或三聚体 (Pc-Cu-L-Cu-L-Cu-Pc)。二价连接基团 L 优选氧基 (-O-)、硫基 (-S-)、羰基 (-CO-)、磺酰基 (-SO₂-)、亚胺基 (-NH-) 或亚甲基 (-CH₂-)，或者其组合。

[0131] 在本发明中，优选上述通式 (2) 中的取代基的至少之一为任一上述取代基，更优选大量的取代基为上述取代基。尤其是优选所有的取代基为上述取代基。另外，通式 (2) 的化合物优选具有水溶性。在这种情况下，通式 (2) 中的取代基优选包括离子亲水基。离子亲水基的实例包括磺酸基、羧基、膦酰基和季铵基。在这些基团中，优选羧基、膦酰基或磺酸基，尤其优选羧基和磺酸基。羧基、膦酰基和磺酸基可为盐的形式。形成盐的反离子的实例包括碱金属离子、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。其中，从着色材料的溶解性和墨的稳定性的角度出发，优选碱金属盐，尤其优选锂盐。

[0132] 在本发明中，通式 (2) 的化合物可与通式 (1) 的化合物组合使用。因此，当与通式 (1) 的化合物混合时，通式 (2) 的化合物优选具有与通式 (1) 的化合物能够形成氢键的位点，如羟基。

[0133] 另外，在通式 (2) 的化合物中，优选将至少一种吸电子基团如亚磺酰基、磺酰基或氨磺酰基引入酞菁骨架的四个苯环的每一个中。此外，引入到通式 (2) 中的酞菁骨架中的所有吸电子基团的总 Hammett 取代基常数 σ_p 值尤其优选 1.60 以上。

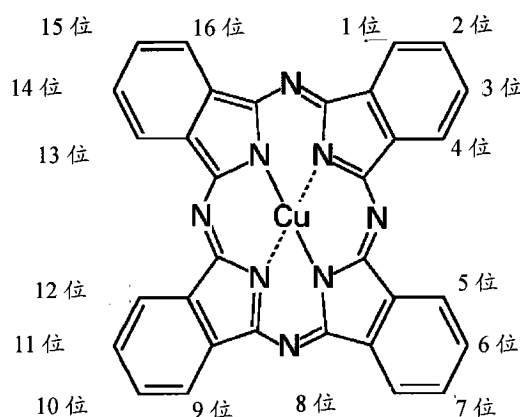
[0134] 在此,描述 Hammett 规则和 Hammett 取代基常数 σ_p 值(在下文中称作“Hammett σ_p 值”)。其有效性已被广泛接受的 Hammett 规则是由 L. P. Hammett 于 1935 年提出的经验规则,目的在于定量讨论取代基对苯衍生物的反应和平衡的影响。根据 Hammett 规则的取代基常数包括 σ_p 值和 σ_m 值,这些值在许多通用书中进行描述。例如,这些值详细描述于 J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 12th 版, 1979, McGraw-Hill 和 Kagaku-no Ryoiki Zokan, No. 122, pp. 96-103, 1979, Nankodo 中。

[0135] 在本发明中,每一取代基以 σ_p 值定义。然而,在本发明中,取代基不限于具有描述于上述文献中的 σ_p 值的那些。当然,本发明包括不具有描述于上述文献中的但当基于 Hammett 规则计算 σ_p 值时可在本发明的范围内的 σ_p 值的取代基。在下文中,连同 Hammett σ_p 值一起描述可用作在通式 (2) 的化合物中的具有正 Hammett σ_p 值的吸电子基团的取代基的具体实例。

[0136] 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。具有 Hammett σ_p 值 0.45 以上的吸电子基团的实例包括这些基团和酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、氨基磺酰基和卤化烷基。具有 Hammett σ_p 值 0.30 以上的吸电子基团的实例包括这些基团和酰氧基、氨基甲酰基、卤化烷氧基、卤化芳氧基、磺酰氧基、卤化烷硫基和杂环基。此外,还示例出以两个或多个具有 σ_p 值 0.15 以上的吸电子基团取代的芳基。具有 Hammett σ_p 值 0.20 以上的吸电子基团的实例包括上述基团和卤素原子。

[0137] 在此,参照以下结构式描述酞菁化合物中的 α 位和 β 位。 α 位为 1 和 / 或 4 位、5 和 / 或 8 位、9 和 / 或 12 位或 13 和 / 或 16 位。 α 取代的酞菁化合物在这些位置的至少之一具有特定的取代基。 β 位为 2 和 / 或 3 位、6 和 / 或 7 位、10 和 / 或 11 位或 14 和 / 或 15 位。 β 取代的酞菁化合物在这些位置的至少之一具有特定的取代基。即,通式 (2) 的化合物为其中 Y_1 至 Y_8 是 α 位取代基,且 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 是 β 位取代基的酞菁化合物。

[0138]

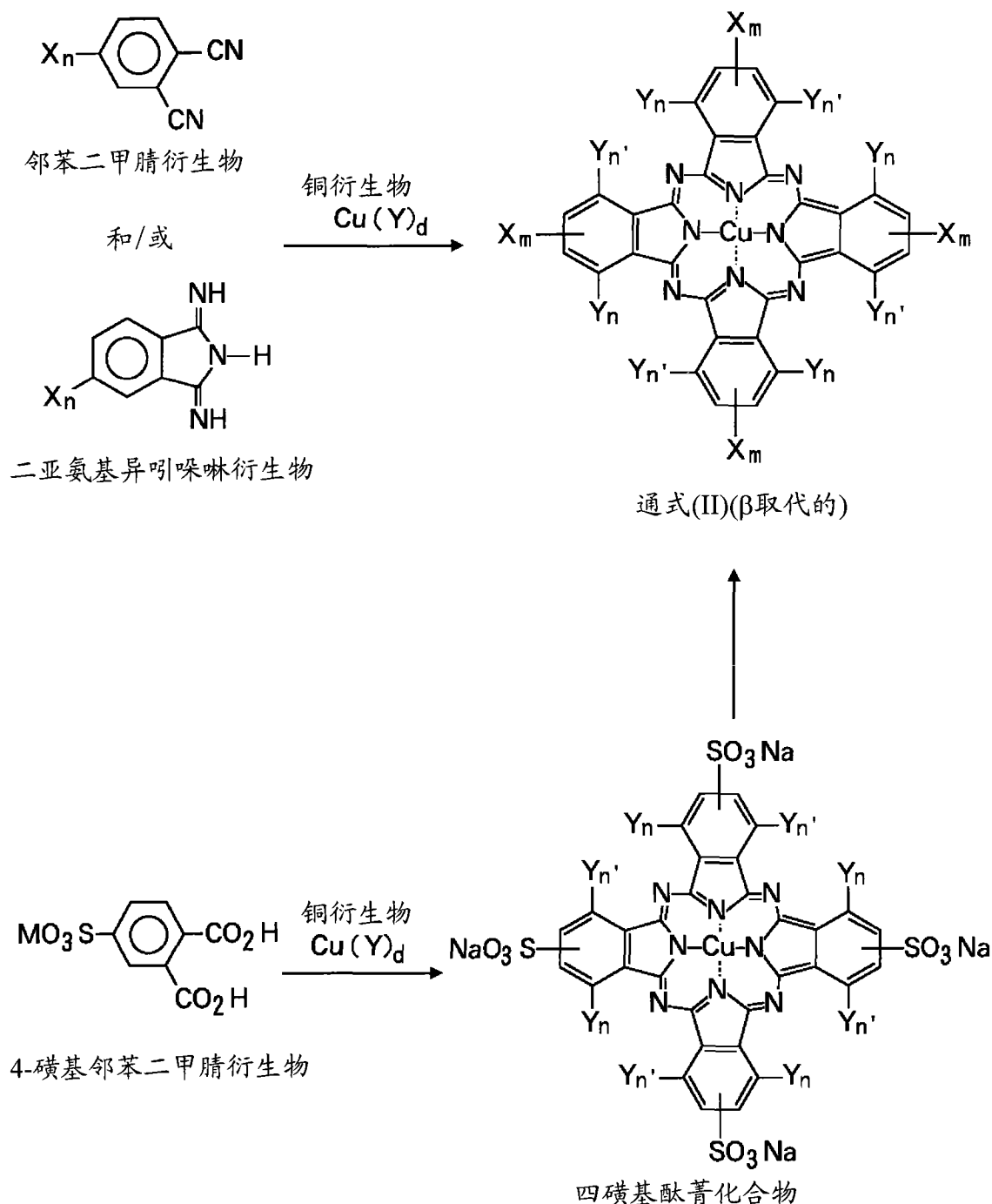


[0139] 如上所述,当将大量的吸电子基团如氨基磺酰基引入酞菁骨架中时,使氧化电位电正性更强,因而可以改进耐臭氧性。然而,上述合成方法不可避免地引起具有少量吸电子基团,即更强的电负性氧化电位的酞菁化合物的混合。因此,为了改进耐臭氧性,尤其优选使用抑制具有更强电负性的氧化电位的酞菁化合物产生的合成方法。

[0140] 通式 (2) 的化合物可以例如根据下述两种合成路线来合成。即,使邻苯二甲腈衍生物和 / 或二氨基异吲哚啉衍生物与铜衍生物反应而合成通式 (2) 的化合物 (β 取代

的)。此外,通式(2)的化合物(β 取代的)可由通过使4-磺基邻苯二甲腈衍生物和铜衍生物反应制备的四磺基酞菁化合物来合成。

[0141]



[0142] 在上述合成路线中, X_m 对应通式(2)中的 X_1 、 X_2 、 X_3 或 X_4 , Y_n 对应 Y_1 、 Y_3 或 Y_5 , $Y_{n'}$ 对应 Y_2 、 Y_4 、 Y_6 或 Y_8 。在4-磺基邻苯二甲腈衍生物中, M 表示阳离子。阳离子的实例包括碱金属离子如 Li 、 Na 和 K , 有机阳离子如三乙基铵离子和吡啶鎓离子。在铜衍生物 ($\text{Cu}(\text{Y})_d$) 中, Y 表示单价或二价配体。配体的实例包括卤素原子、乙酸阴离子、乙酰丙酮化物和氧, d 为整数 1 至 4。

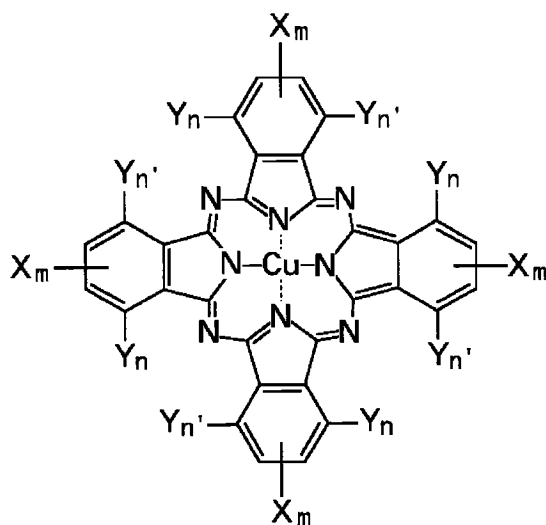
[0143] 根据上述合成路线, 可以向铜酞菁骨架引入所需数量的所需取代基。特别是如同在本发明中, 当需要将大量吸电子基团引入铜酞菁骨架以获得电正氧化电位时, 该合成路

线极其有效。

[0144] 除了上述专利文献中描述的方法外,通式(2)的化合物可通过描述于日本未审专利申请 No. 2001-226275、2001-96610、2001-47013 和 2001-193638 中的方法合成。在合成中,起始材料、中间物和合成路线不限于上述那些。

[0145] 通式(2)的化合物的优选实例包括以下描述的示例性化合物 II-1 至 II-102。当然,该化合物不限于这些示例性化合物,只要它们具有通式(2)的结构和定义即可。在本发明中,在示例性化合物中,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。示例性化合物 II-13 至 II-57 在下表中给出,其中 X_m 的组和 $(Y_n, Y_{n'})$ 的组各自表示包含在作为通式(2)的实例的以下所示的通式中的取代基。每一基团中的取代基在以下通式中不按顺序。

[0146]



[0147]

示例性 化合物	X _m 的组		Y _n , Y _{n'} 的组
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	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{K}$	-H	-H, -H
II - 23	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-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

[0148]

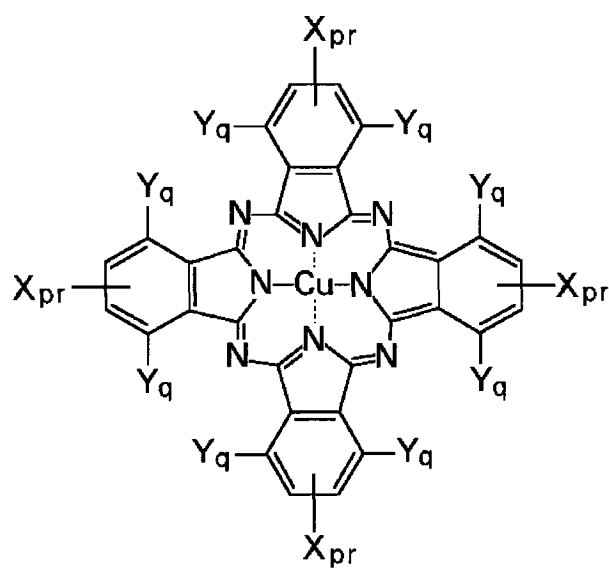
示例性 化合物	X _m 的组		Y _n , Y _{n'} 的组
II - 31	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H
II - 32	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOLi}$	-H	-H, -H
II - 33	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-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	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{t})$	-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	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	-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	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{t})$	-H	-H, -H
II - 43	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Li})_2$	-H	-H, -H
II - 44	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_2$	-H	-H, -H
II - 45	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{SO}_2\text{NHCH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}})_2$	-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	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{n}))_2$	-H	-H, -H

[0149]

示例性化合物	X_m 的组		$Y_n, Y_{n'}$ 的组
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

[0150] 通式 (2) 的示例性化合物 II-58 至 II-102 示于下表中, 其中 X_{pr} 各自独立地为 P_1 或 P_2 , 在铜酞菁骨架中的取代基 P_1 和 P_2 的数量分别为 m 和 n , Y_q 为氢原子。每一取代基 P_1 和 P_2 处于铜酞菁骨架中的 β 位, 在 β 位的取代基不按顺序。

[0151]



[0152]

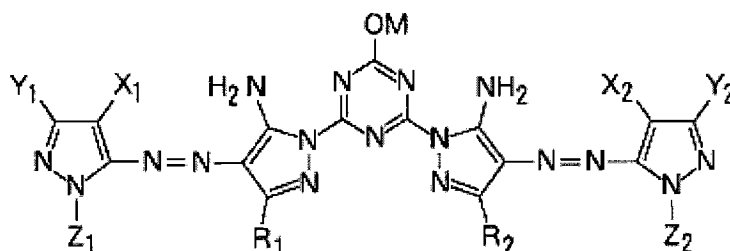
示例性 化合物	P ₁	m	P ₂	n
II-58	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_2\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
II-59	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_2\text{Li}$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

[0153]

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

[0154] 通式 (3)

[0155]



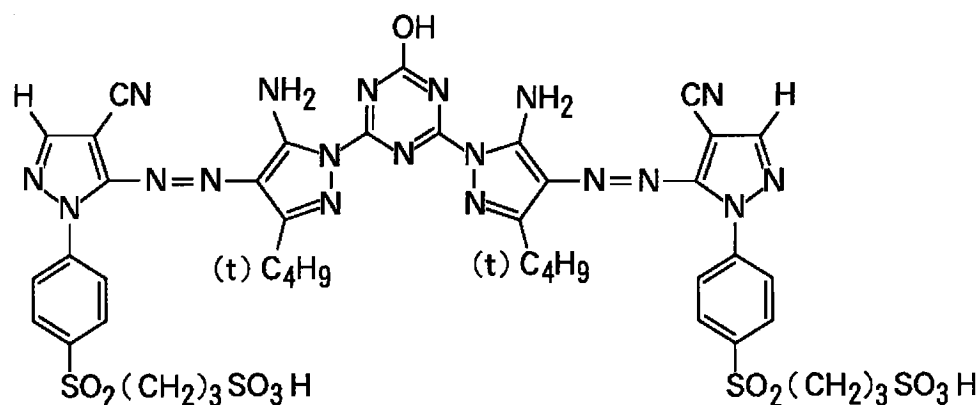
[0156] 其中 R₁、R₂、Y₁ 和 Y₂ 各自独立地为单价基团，X₁ 和 X₂ 各自独立地为具有 Hammett σ_p 值 0.20 以上的吸电子基团，Z₁ 和 Z₂ 各自独立地为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基，M 为氢原子、碱金属、铵或有机铵。

[0157] 通式 (3) 的化合物的优选实例包括以下示例性化合物 3-1 至 3-14。该示例性化合物以游离酸的形式描述。当然，在本发明中，通式 (3) 的化合物不限于该示例性化合物，只

要它们具有通式 (3) 的结构和定义即可。在以下示例性化合物中, 优选使用示例性化合物 3-5、3-6、3-7、3-8 和 3-10。

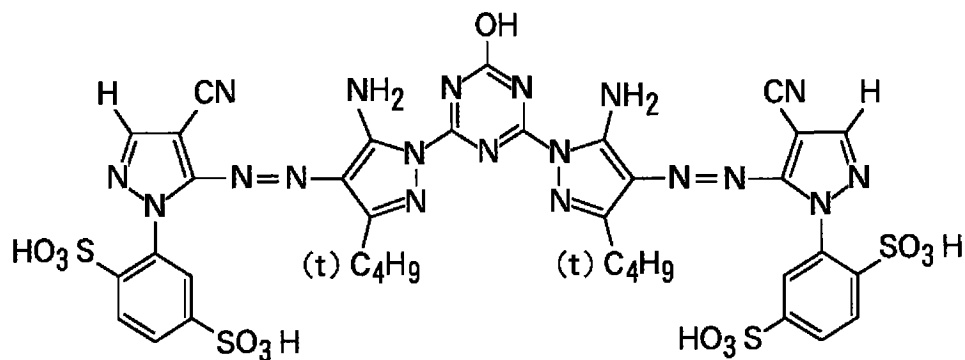
[0158] 示例性化合物 3-1

[0159]



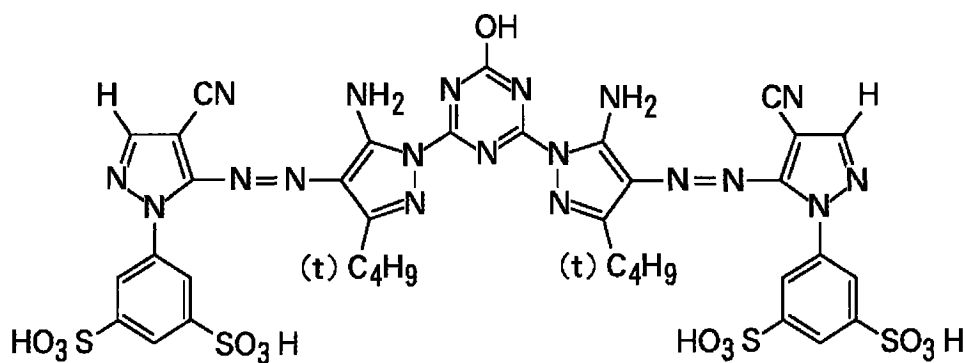
[0160] 示例性化合物 3-2

[0161]



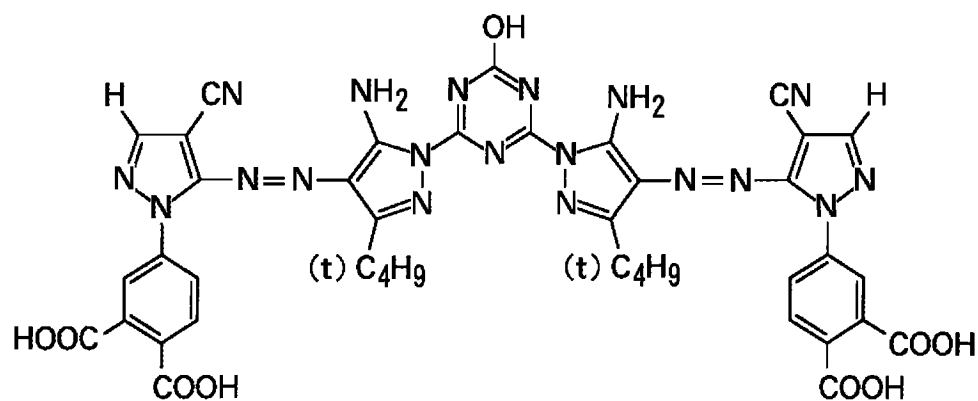
[0162] 示例性化合物 3-3

[0163]



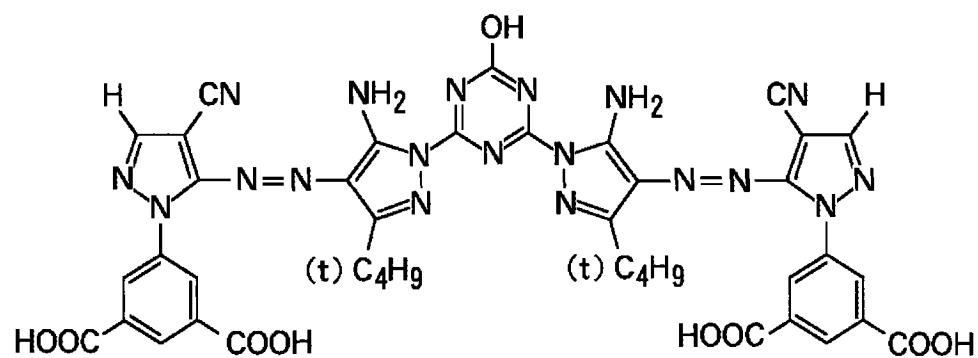
[0164] 示例性化合物 3-4

[0165]



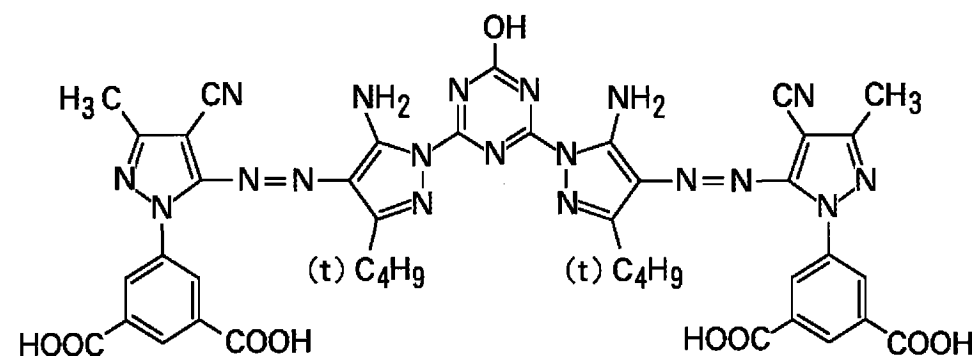
[0166] 示例性化合物 3-5

[0167]



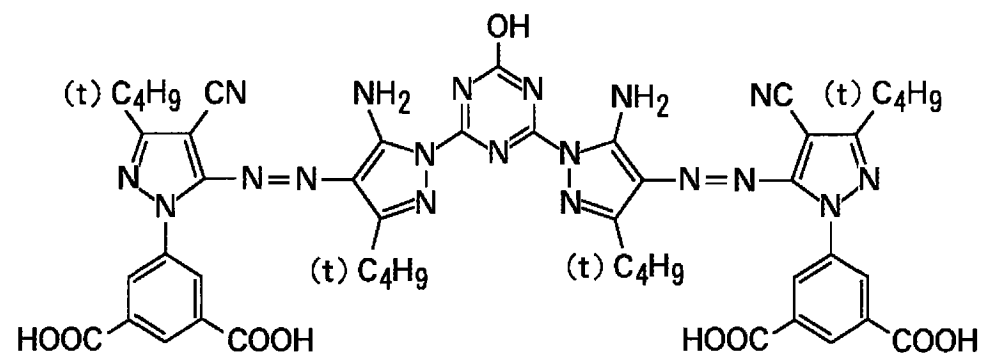
[0168] 示例性化合物 3-6

[0169]



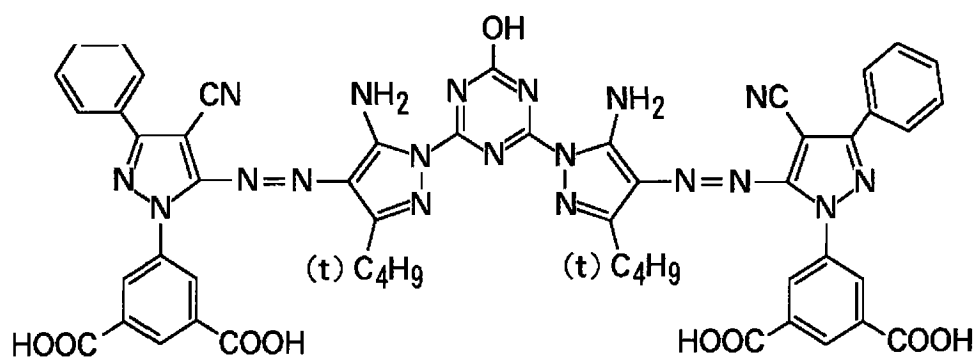
[0170] 示例性化合物 3-7

[0171]



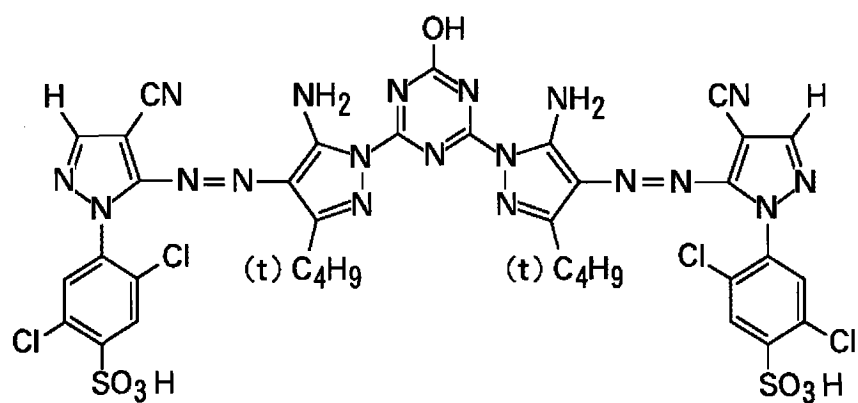
[0172] 示例性化合物 3-8

[0173]



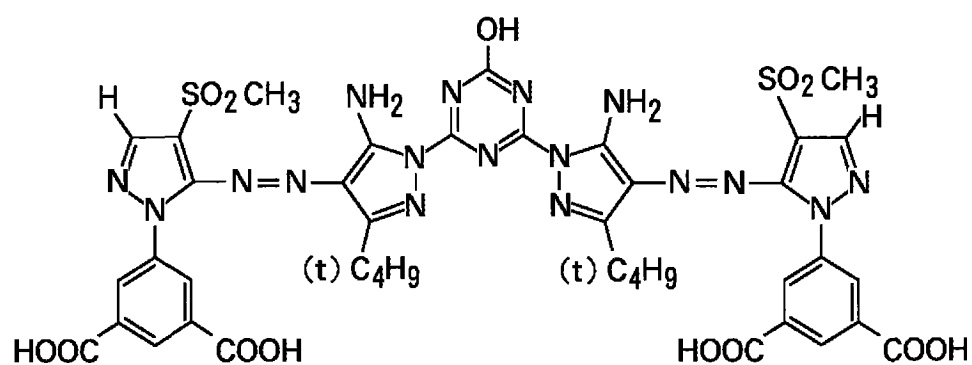
[0174] 示例性化合物 3-9

[0175]



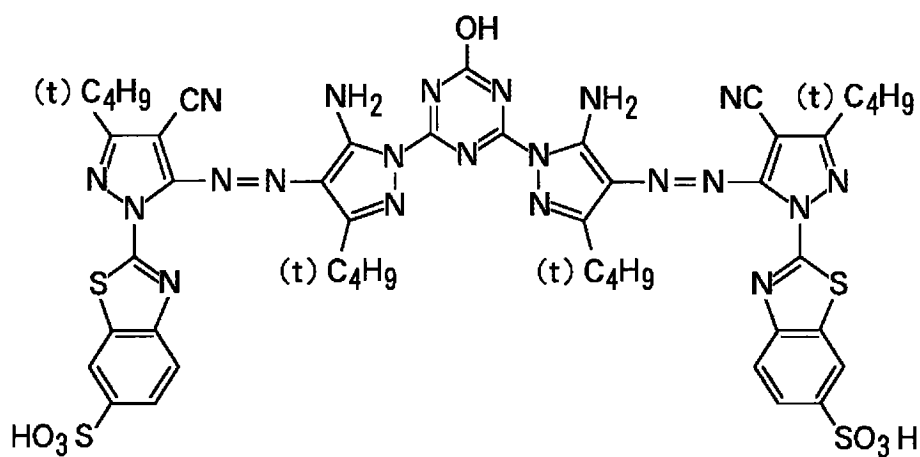
[0176] 示例性化合物 3-10

[0177]



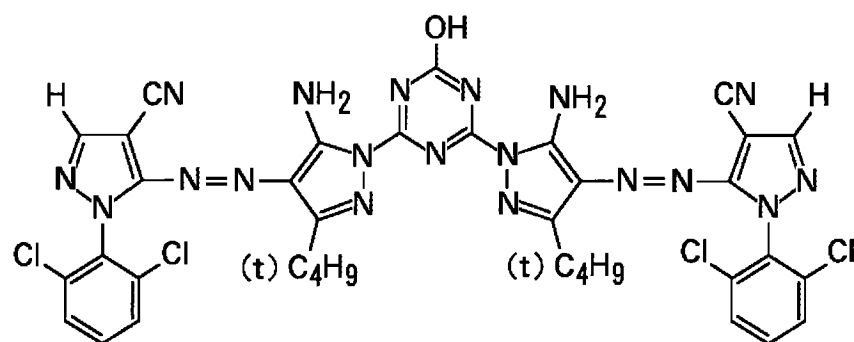
[0178] 示例性化合物 3-11

[0179]



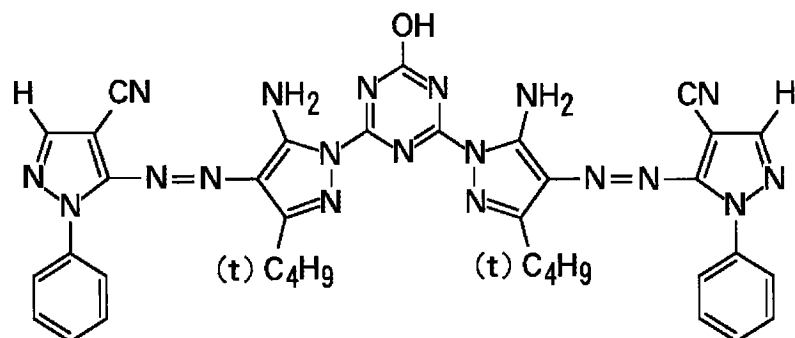
[0180] 示例性化合物 3-12

[0181]



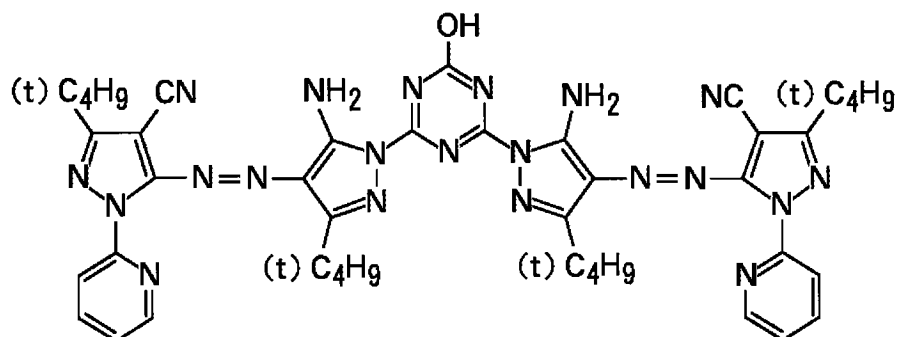
[0182] 示例性化合物 3-13

[0183]



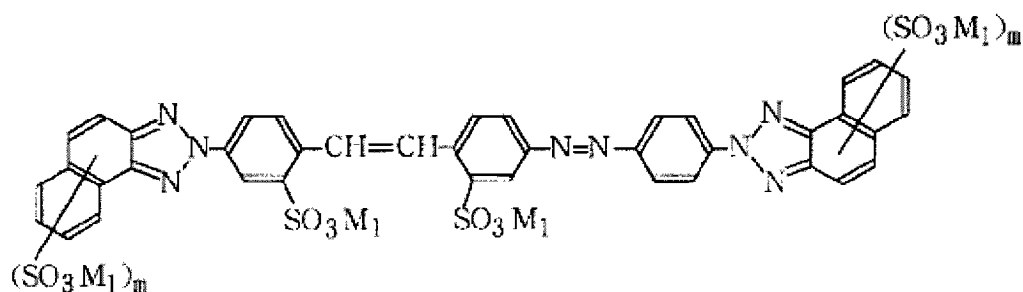
[0184] 示例性化合物 3-14

[0185]



[0186] 通式 (4)

[0187]



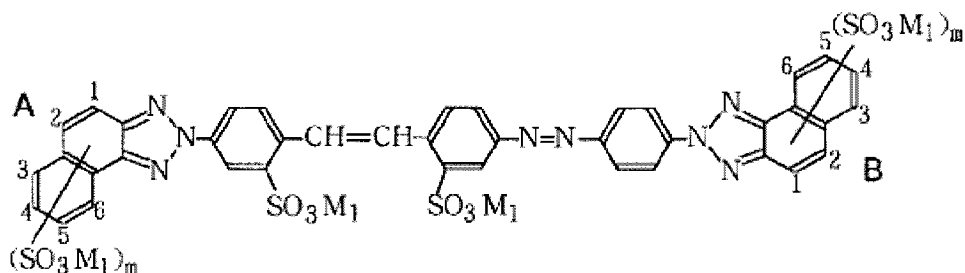
[0188] 其中每一 m 独立地表示 1 或 2, 每一 M_1 独立地表示氢原子、碱金属、碱土金属或有机胺的阳离子或铵离子。

[0189] 以通式 (4) 表示的着色材料结构的优选的实例包括但不限于如下表 1 中所示的结构。为了方便, 将在通式 (4) 两端的环结构称为 A 环和 B 环, 在 A 环和 B 环每一者中的取代

位置 1、2、3、4、5 和 6 与在以下通式 (5) 中的相同。下表 1 中所示的数各自表示在示例性化合物 Y1 至 Y4 的每一者中磺酸基的取代位置。

[0190] 通式 (5)

[0191]



[0192] 其中每一 m 独立地表示 1 或 2, 每一 M_1 独立地表示氢原子、碱金属、碱土金属或有机胺的阳离子或铵离子。

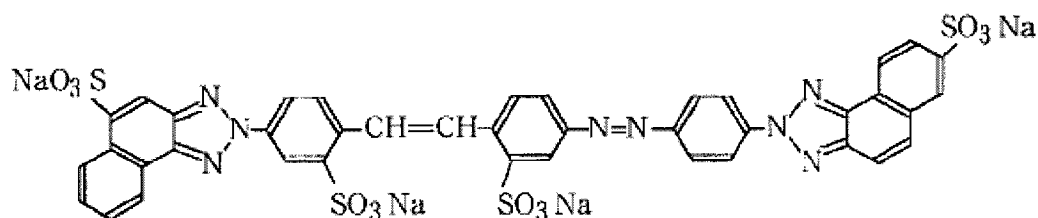
[0193] 表 1: 示例性化合物 Y1 至 Y4

No.	A 环的取代基的位置	B 环的取代基的位置
Y1	2	4
Y2	4	4
Y3	2	4、6
Y4	4、6	4

[0195] 以通式 (5) 表示的着色材料的具体优选实例包括但不限于 由下式所示的示例性化合物 Y1:

[0196] 示例性化合物 Y1

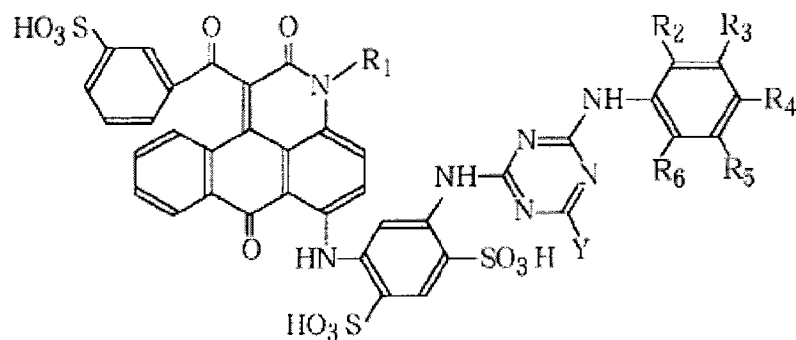
[0197]



[0198] 黄色着色材料的其它实例包括具有描述于国际公布 W099/43754 和 W002/081580 中的结构的化合物:

[0199] 通式 (6)

[0200]



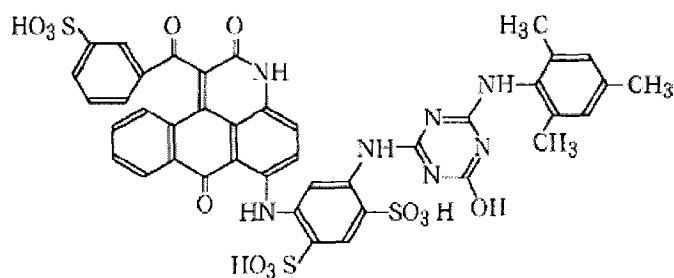
[0201] 其中 R_1 表示氢原子、烷基、羟基低级烷基、环己基、单或二烷基氨基烷基和氰基低

级烷基的任一种, Y 表示氯原子、羟基、氨基和单或二烷基氨基(其中烷基可具有选自自由磺酸基、羧基和羟基组成的组中的取代基)的任一种, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地表示氢原子、具有 1 至 8 个碳原子的烷基和羧基的任一种, 条件是 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时表示氢原子。

[0202] 以通式 (6) 表示的着色材料的优选实例包括游离酸形式的具有以下结构的示例性化合物 M1 至 M7。在本发明中, 尤其优选使用这些化合物中的示例性化合物 M7。

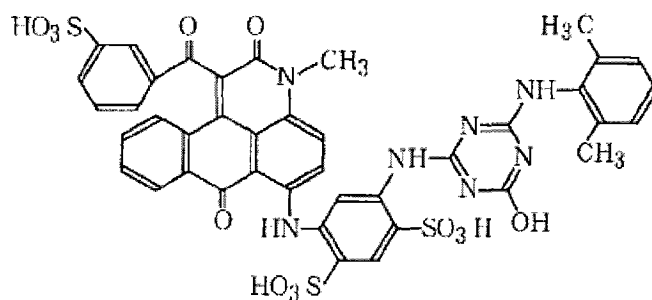
[0203] 示例性化合物 M1

[0204]



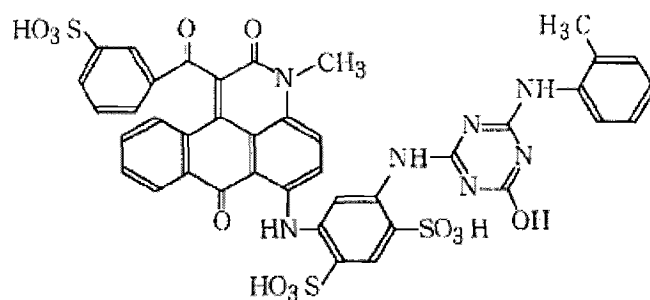
[0205] 示例性化合物 M2

[0206]



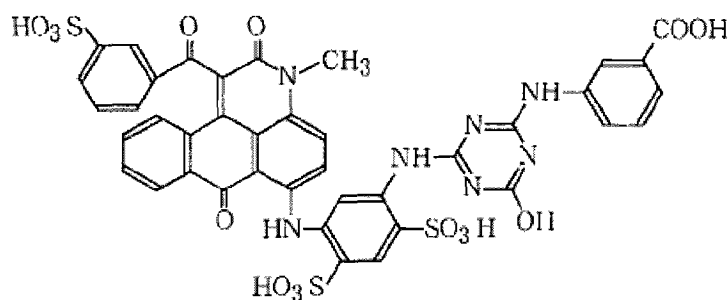
[0207] 示例性化合物 M3

[0208]



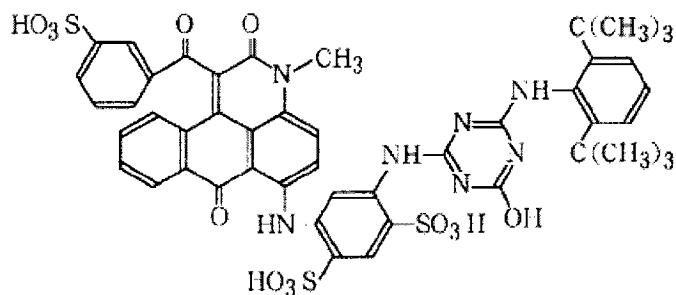
[0209] 示例性化合物 M4

[0210]



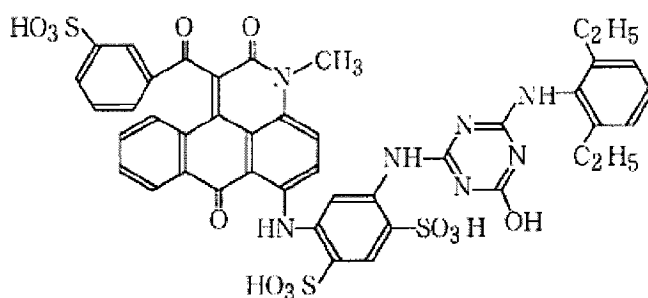
[0211] 示例性化合物 M5

[0212]



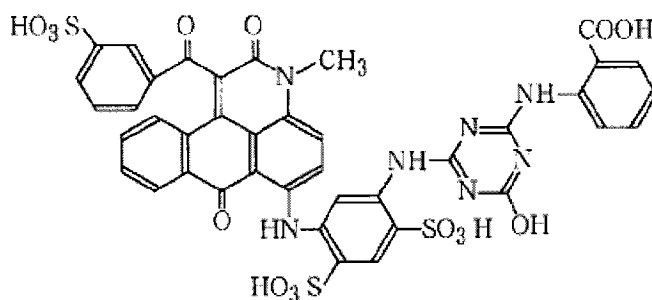
[0213] 示例性化合物 M6

[0214]



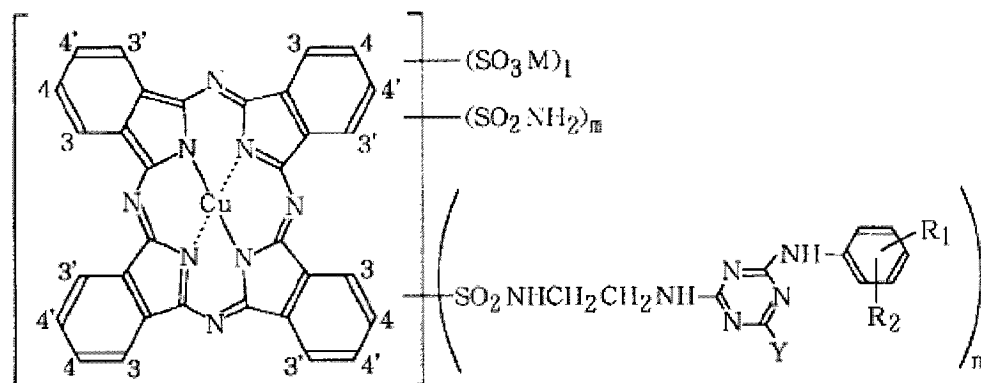
[0215] 示例性化合物 M7

[0216]



[0217] 通式 (7)

[0218]



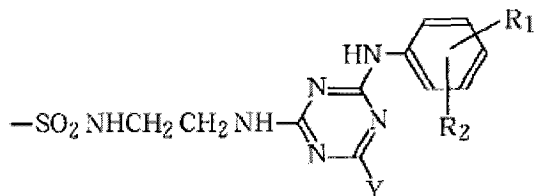
[0219] 其中 $l = 0$ 至 2 、 $m = 1$ 至 3 且 $n = 1$ 至 3 ，条件是 $l+m+n = 3$ 或 4 ，取代基的取代位置在 4 或 $4'$ 位， M 表示碱金属或铵， R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、磺酸基和羧基的任一种，条件是 R_1 和 R_2 不同时表示氢原子， Y 表示氯原子、羟基、氨基和单或二烷基氨基的任一种。

[0220] 在各自以通式 (7) 表示的着色材料中，优选使用酞菁化合物，该酞菁化合物如下

获得：使用 4-磺基邻苯二甲酸衍生物或通过使 4-磺基邻苯二甲酸衍生物和邻苯二甲酸衍生物（或邻苯二甲酸酐衍生物）在金属化合物存在下相互反应得到的酞菁化合物作为原料；使磺酸基转化为氯磺基；然后使原料在有机胺存在下与胺化剂反应。即，已经发现使用通过将未取代的氨磺酰基（ $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ）和取代的氨磺酰基（以下通式（8））引入到式（7）中的仅 4 和 4' 位获得的酞菁化合物的墨在耐环境气体性方面极其优异：

[0221] 通式（8）

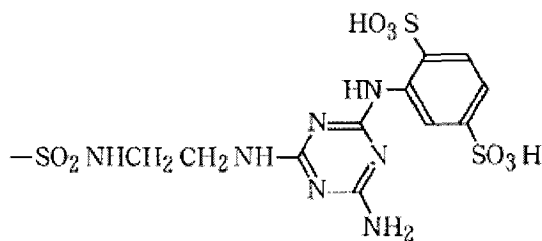
[0222]



[0223] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、磺酸基和羧基的任一种，条件是 R_1 和 R_2 不同时表示氢原子，Y 表示氯原子、羟基、氨基和单烷基氨基或二烷基氨基的任一种。

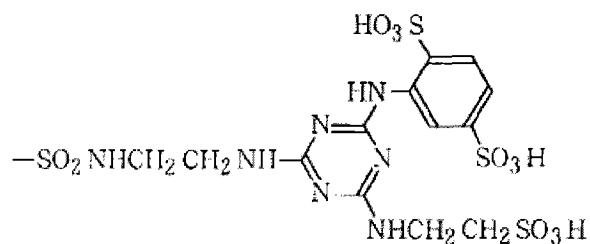
[0224] 以通式（8）表示的基团的优选具体实例包括游离酸形式的具有以下结构的基团。其中，尤其优选使用示例性化合物 C1。示例性化合物 C1

[0225]



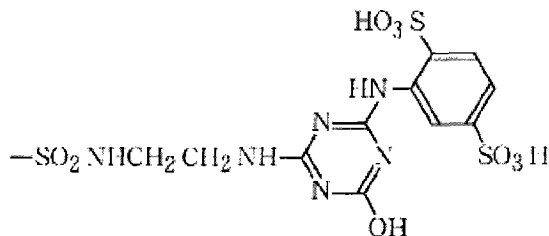
[0226] 示例性化合物 C2

[0227]



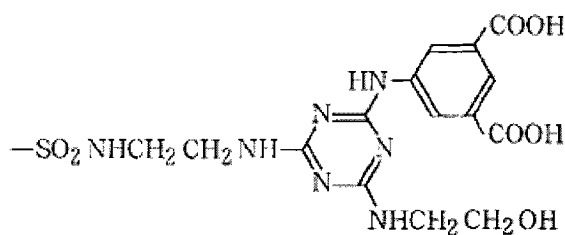
[0228] 示例性化合物 C3

[0229]



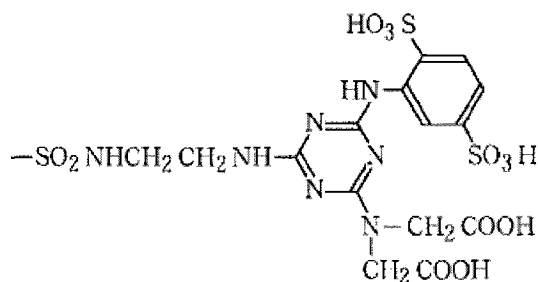
[0230] 示例性化合物 C4

[0231]



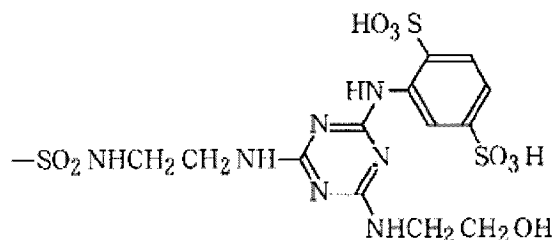
[0232] 示例性化合物 C5

[0233]



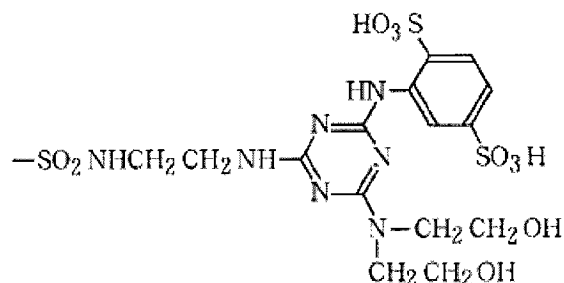
[0234] 示例性化合物 C6

[0235]



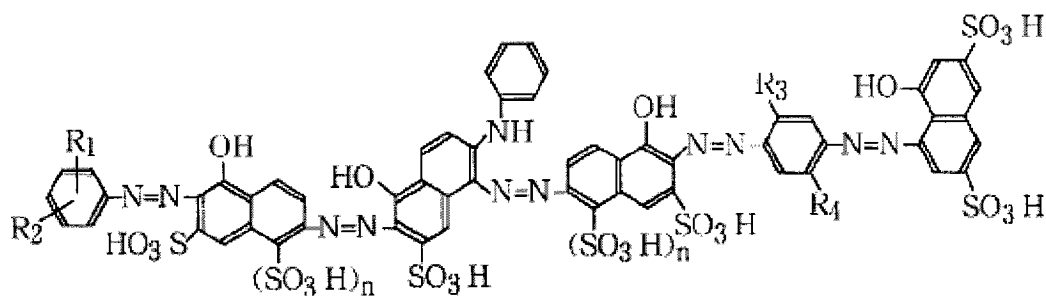
[0236] 示例性化合物 C7

[0237]



[0238] 通式 (9)

[0239]

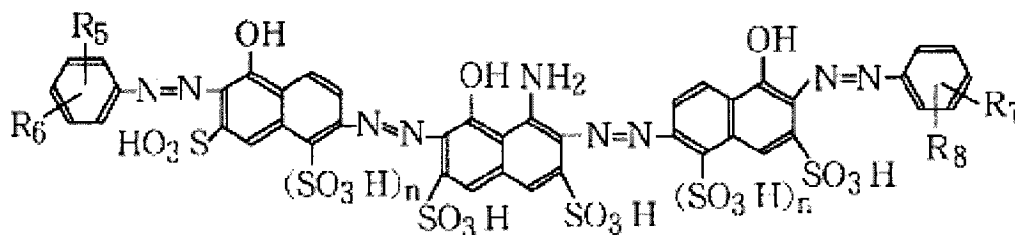


[0240] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、羟基、氨基、羧基、磺酸基、具有 1 至 4 个碳原子的烷基或具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基； R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子，具有 1 至 4 个碳原子的烷基，具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基，羟基，具有 1 至 4 个碳原子且可被羟基或具有

1 至 4 个碳原子的烷氧基取代的烷基, 具有 1 至 4 个碳原子且可被羟基、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基、磺酸基或羧基取代的烷氧基, 或被烷基或酰基取代的氨基; 且 n 表示 0 或 1。

[0241] 通式 (10)

[0242]

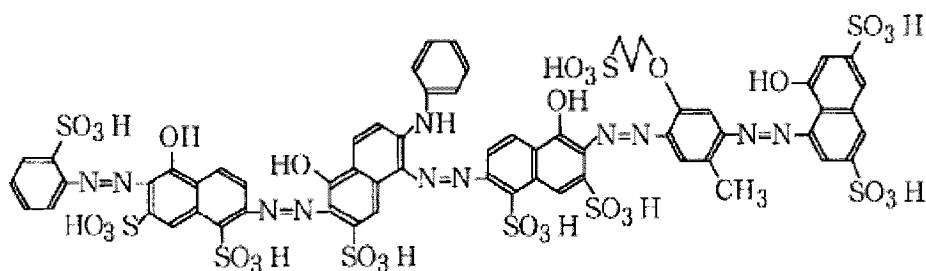


[0243] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子, 羟基, 氨基, 羧基, 磺酸基, 具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基, 被羟基、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基、磺酸基或羧基取代的烷氧基, 具有 1 至 4 个碳原子且可另外被羧基或磺酸基取代的烷氧基, 或者被苯基、烷基或酰基取代的氨基, 且 n 表示 0 或 1。

[0244] 以下示出游离酸形式的示例性化合物 Bk1 至 Bk3, 作为以式 (9) 表示的着色材料的优选具体实例, 以下示出游离酸形式的示例性化合物 Bk4 至 Bk6, 作为以式 (10) 表示的着色材料的优选具体实例。然而, 将用于本发明的着色材料不限于这些化合物。另外, 可同时使用如下所示的这类着色材料的两种或多种。尤其优选同时使用在上述化合物中的示例性化合物 Bk3 和示例性化合物 Bk4。

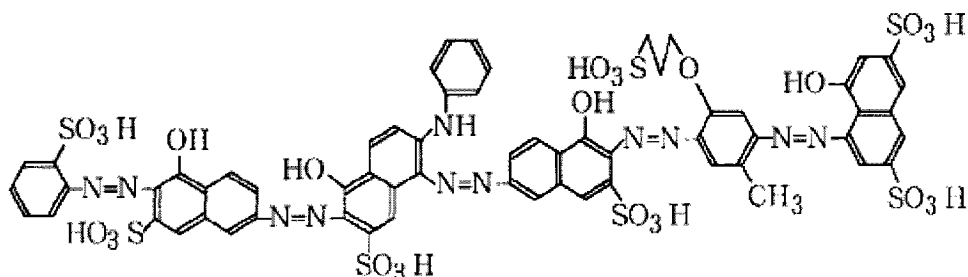
[0245] 示例性化合物 Bk1

[0246]



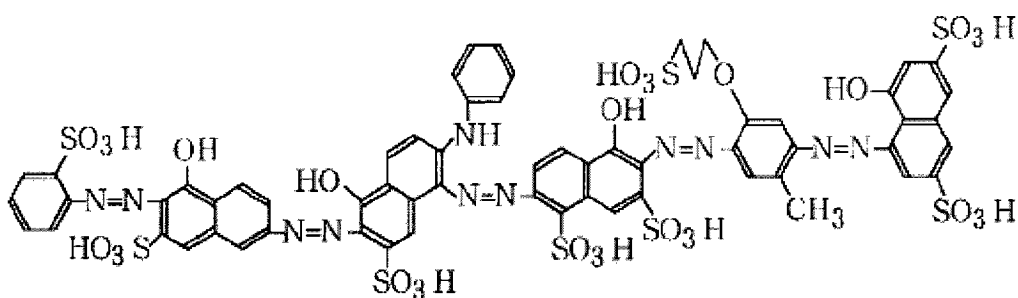
[0247] 示例性化合物 Bk2

[0248]



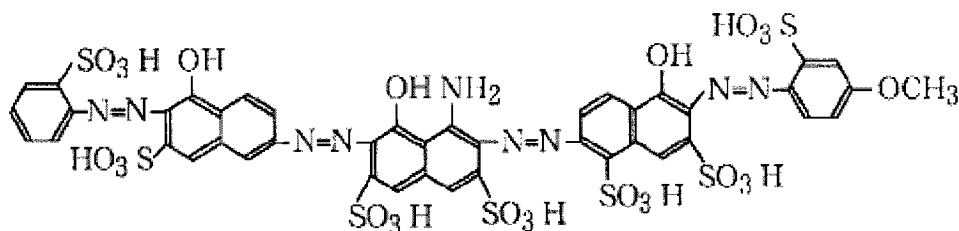
[0249] 示例性化合物 Bk3

[0250]



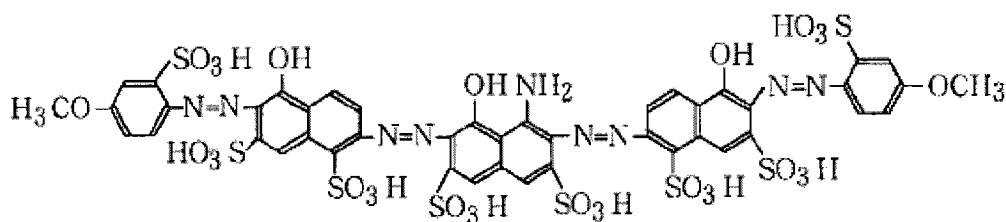
[0251] 示例性化合物 Bk4

[0252]



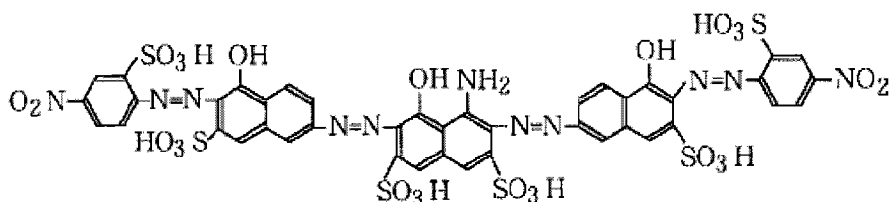
[0253] 示例性化合物 Bk5

[0254]



[0255] 示例性化合物 Bk6

[0256]



[0257] < 水溶性有机溶剂和添加剂 >

[0258] 通过将溶解保护层的物质、以通式 (1) 表示的化合物和上述着色材料的任一种溶解或分散于水性介质而获得根据本发明的墨。水和水溶性有机溶剂的混合介质优选用作水性介质。在这种情况下,所使用的水溶性有机溶剂的类型不特别限定。可使用各种水溶性有机溶剂的任一种。水溶性有机溶剂不特别限定,只要其为水溶性的即可,其实例包括醇、多元醇、聚乙二醇、乙二醇醚、含氮极性溶剂和含硫极性溶剂。可用于本发明的墨的水溶性有机溶剂的实例示于下面,但本发明不限于这些水溶性有机溶剂。

[0259] 水溶性有机溶剂的具体实例包括:各自具有 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;酮或酮醇如丙酮和双丙酮醇;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;其中亚烷基具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基二醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、1,2,6-己三

醇、硫二甘醇、己二醇和二甘醇；低级烷基醚乙酸酯如聚乙二醇单甲基醚乙酸酯；多元醇的低级烷基醚如乙二醇单甲基（或乙基）醚、二甘醇甲基（或乙基）醚和三甘醇单甲基（或乙基）醚；多元醇如三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷；甘油；N-甲基-2-吡咯烷酮；2-吡咯烷酮；以及1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。如上所述的水溶性有机溶剂可单独使用，或者它们的两种或更多种作为混合物使用。

[0260] 另外，如果需要，墨可包含各种添加剂如表面活性剂、pH调节剂、防锈剂、防腐剂、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。

[0261] （成套墨）

[0262] 本发明的成套墨优选多种墨在同一储墨器中的组合。墨颜色的组合不特别限定，可组合具有相同颜色的墨，或可组合色相彼此不同的墨。成套墨的具体实例包括具有三基色，即青色、品红色和黄色的成套墨；包括黑色墨、浅青色墨和浅品红色墨（所谓的淡青色墨和淡品红色墨）并适于输出照相图像的成套墨；包括专色（spot color），即红色、绿色和蓝色的成套墨；以及包括黑色墨、浅黑色墨和更浅的黑色墨（所谓的灰色墨和浅灰色墨）的成套墨。然而，本发明特别不限于这些成套墨。

[0263] 作为对上述问题广泛研究的结果，本发明人发现，当将在多种墨的每一种中与硅形成螯合物的化合物的浓度设定在特定范围内时，能够抑制构成头的发热部的保护层的氮化硅、氧化硅或碳化硅的溶解，即使在长期贮存后也能够保证良好的喷出特性，并且能够稳定地形成图像。特别是当保护层的溶解速率依赖于组合在同一储墨器中的墨的种类而大量变化时，喷出每种墨的喷嘴的发热部的电阻会波动，因此难以控制施加在发热部的电脉冲信号。另外，即使当为了应对由保护层的溶解造成的电阻波动而使电脉冲信号得以控制时，也产生控制用于每种颜色的电脉冲信号的需要。因此，电脉冲的驱动变得复杂，因而不期望地造成头和打印机主体成本的增加。另一方面，即使当不根据保护层溶解速度而控制脉冲时，施加于墨的发泡能量也发生变化，因此在初始状态设定的墨滴喷出的量和喷出速度发生变化。结果，与仅使用一种墨时相比，施加于记录介质的每一墨滴的量或者到达位置的偏差趋于变得明显，从而导致图像劣化易于出现的问题。

[0264] 因此，在本发明中优选将与每种墨接触的保护层的溶解速率控制在一定范围内。具体而言，优选每种墨包含溶解保护层的物质和以通式(1)表示的化合物，且墨中以通式(1)表示的化合物的含量X%（质量%）满足关系 $1 \leq X \leq 30$ 。另外，更优选每一种墨包含多元羧酸或其盐，且墨中多元羧酸及其盐的含量Y(mmol/l)满足关系 $0.001 \leq Y \leq 0.02X + 0.09$ 。特别是墨中以通式(1)表示的化合物的含量之间的最大差值优选8质量%以下。

[0265] （墨盒）

[0266] 接下来，将参照附图描述本发明的实施方案。应当注意，在此引入并形成此部分的附图示出了本发明的多个方面，与说明书组合进行本发明的规则和原理的说明。图1至6是各自说明适于实施或应用本发明的记录头的图。在下文中，将参照这些附图描述每一组件。

[0267] 如图1和2每一者所示，本发明的记录头（墨盒）与储墨器一体化构成。示于图1和2中的记录头（墨盒）H1001设置有三种颜色的墨，即青色墨、品红色墨和黄色墨。通过使安装在喷墨记录设备主体上的支座（carriage）定位的装置和通过电接触将记录头H1001

固定和支承,且该记录头可从该支座上拆卸。安装的每种墨在用完后可替换。

[0268] 接下来,更详细地顺次描述构成记录头(墨盒)的各组件。

[0269] (记录头(墨盒))

[0270] 本实施方案中的记录头(即墨盒)H1001是鼓泡喷墨(注册商标)型的记录头,该类型使用产生热能的热电换能器使得根据电信号而使墨中膜沸腾(film boiling)。该记录头是其中热电换能器和喷墨口彼此相对配置的所谓侧喷枪(side-shooter)型记录头。在本发明中,从将高质量图像输出到普通纸和高速打印的角度出发,该头优选具有其中150个以上的喷嘴以300dpi以上的间距配置并且从每一喷嘴喷出的墨量为30p1以下的喷嘴列。另外,从照相质量和高速打印之间相容性的角度出发,该头优选具有其中100个以上的喷嘴以600dpi以上的间距配置的喷嘴列,从该每一喷嘴喷出的墨量为6p1以下。

[0271] (1-1)记录头(墨盒)

[0272] 记录头(墨盒)H1001用于喷出三种颜色的墨,即,青色、品红色和黄色墨。如图2的分解透视图所示,该头H1001包括记录元件基板H1101、电配线带H1301和墨供给/保持构件H1501。该头H1001进一步包括过滤器H1701、H1702和H1703,墨吸收体H1601、H1602和H1603,盖构件H1901和密封构件H1801。

[0273] (1-1-1)记录元件基板

[0274] 图3是用于说明该记录元件基板H1101构造的部分剖切视图。用于三种墨,即,青色、品红色和黄色墨的三个墨供给口H1102彼此平行地形成。成排放置的热电换能器H1103和成排放置的喷射口H1107在每一墨供给口H1102的两侧形成,以交错形式配置。另外,电配线、保险丝、电极部H1104等形成在硅基板H1110上。此外,墨通路壁H1106和喷射口H1107使用树脂材料通过光刻技术形成于硅基板H1110上。由Au或类似材料组成的凸块H1105在电极部H1104中形成以给电配线供应电力。

[0275] (1-1-2)喷嘴结构

[0276] 图4A和4B是示意性地示出设置在施加根据本发明的墨的喷墨头上的喷嘴部分的图。图4A是示出从喷嘴的喷射口侧观察时喷嘴H2112形状的图。图4B是示出沿图4A的虚线IVB-IVB剖切的横截面图。在图4B中,附图标记H2101表示硅基板,附图标记H2102表示由热氧化物层构成的蓄热层。另外,附图标记H2103表示也起蓄热作用并由氧化硅层或氮化硅层构成的层间层,附图标记H2104表示抗发热层,附图标记H2105表示由金属材料如Al、Al-Si或Al-Cu构成配线的金属配线层。另外,附图标记H2106表示由氧化硅层、氮化硅层或碳化硅层构成并还用作绝缘层的保护层。特别是由于保护层H2106与墨直接接触,因此要求该保护层对碱化学稳定并具有对物理冲击的充分的耐受力,而且存在为该层提供电绝缘性的很大的必要性。因此,氮化硅层或碳化硅层能够尤其适合用作形成该层的材料。另外,附图标记H2107表示发热部,在该发热部中,在发热电阻器层H2104的发热电阻器中产生的热作用于墨。

[0277] 喷墨头中的发热部H2107暴露于由于发热电阻器中产生的热造成的高温,并主要接受与墨的发泡和发泡后的气泡收缩有关的气穴冲击或墨的化学作用。因此,发热部H2107设置有保护层H2106,以保护热电换能器免受气穴冲击和墨的化学作用。从在施加于发热电阻器的电脉冲的有效转化中重要的热转化效率的角度出发,以及从保护其免受与发泡现象有关的由墨引起的物理冲击和化学腐蚀的角度出发,保护层H2106的厚度优选在50nm至

500nm 的范围内。

[0278] 即,当该厚度小于 50nm 时,发热部喷出耐久性可能不充分,或者输入的能量波动可能易受由于贮存引起的保护层的溶解而带来的厚度变化的影响。另一方面,当厚度大于 500nm 时,发泡需要大的能量,且在喷嘴以高密度配置以增大喷出墨的频率的情况下,喷嘴温度趋于增加。另外,在本发明中,保护层的厚度尤其优选 100nm 至 450nm 以增加喷嘴的数量、密度和喷出耐久性。用于喷出墨的设置喷射口 H2109 的喷出元件通过在保护层 H2106 上使用通路形成构件 H2108 形成。

[0279] 示于图 4A 和 4B 中的斜线部 H2110 为填充墨的喷嘴部的液体室部分。墨由设置在喷嘴部右侧的共通液体室 H2111 供给。在于发热部 H2107 中发泡之后,墨从喷射口 H2109 挤出并作为墨滴喷出。

[0280] 另外,在本发明中以附图标记 H2110 表示的喷嘴液体室的体积与接触墨的保护层 H2106 的面积之间的关系是重要的。当其中喷墨头和储墨器彼此一体化的墨盒在物流时长时间贮存时,为了抑制墨的干燥,喷射口 H2109 通常以密封单元如密封带或热熔融粘合剂覆盖。因此,使喷嘴液体室 H2110 的墨长时间滞留在喷嘴液体室中。结果,液体室内的墨和保护层 H2106 持续接触,从而使保护层可能在墨中逐渐溶解。

[0281] 本发明的发明人进行的研究已揭示,在以这种状态贮存期间,存在于喷嘴液体室 H2110 中的墨很少流动,当溶解的硅的浓度达到饱和时,保护层的溶解达到平衡,此后几乎不再进行。因此,已发现,通过将喷嘴液体室 H2110 的体积与作为喷嘴液体室 H2110 中与墨接触的最外表面的保护层 H2106 的表面积之比控制在一定范围内,能够在一定程度上抑制保护层 H2106 的溶解。具体而言,每一喷嘴的喷嘴液体室 H2110 的体积与在每一喷嘴部中保护层 H2106 同墨接触的部分的表面积之比优选控制到 $50 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 以下,这是因为当保护层在物流贮存时与墨长期持续接触时,保护层的溶解得以抑制。

[0282] 另外,为了在 10kHz 以上的高频率下驱动头,喷嘴的结构受到限制,因此,从喷出性能的角度出发,该比率更优选在 $5 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 至 $40 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 的范围内。应该注意,此处定义的每一喷嘴的墨液体室的体积(喷嘴液体室的体积)是指对应图 4A 和 4B 中的附图标记 H2110 的部分,且为从共通液体室 H2111 分支出并到达喷射口 H2109 的墨通路部分的体积。另外,在本发明中,术语“每一喷嘴部分的保护层同墨接触的部分的表面积”对应于作为喷嘴部分的最外表面的保护层 H2106 同墨接触的部分的表面积,更具体就是与液体室 H2110 中的墨接触的保护层表面积。

[0283] 另外,在如附图所示的电热换能器和喷墨口彼此相对配置的所谓的侧喷枪型记录头中,喷嘴配置在共通液体室的两端以彼此相对,因此,墨通路具有弯曲结构,而非笔直的结构。因此,在长期贮存时,在每一喷嘴和共同墨液体室之间几乎不发生墨的对流,作为构成保护层的组分的硅化合物的溶解在喷嘴处容易达到饱和水平,从而抑制了保护层厚度的降低。

[0284] (1-1-3) 电配线带

[0285] 电配线带 H1301 形成电信号通路以向记录元件基板 H1101 施加用于喷出墨的电信号,将用于在其中引入记录元件基板的开口形成于该带中。将要连接到记录元件基板的电极部 H1104 的电极端子 H1304 形成于该开口边缘附近。另外,将用于从设备的主体接收电信号的外部信号输入端子 H1302 形成在电配线带 H1301 中。电极端子 H1304 和外部信号输

入端子 H1302 通过连续铜箔配线图案连接。

[0286] 电配线带 H1301 与第二记录元件基板 H1101 通过电连接凸块 H1105 和电极端子 H1304 通过热超声接触接合法而电连接。凸块 H1105 形成于第二记录元件基板 H1101 的电极部 H1104 上,电极端子 H1304 相应于第二记录元件基板 H1101 的电极部 H1104 形成于电配线带 H1301 上。

[0287] (1-1-4) 墨供给 / 保持构件

[0288] 墨供给 / 保持构件 H1501 通过成型树脂形成,可通过例如注塑成型、压塑成型或加热成型来成型的热塑性树脂材料可合适地用作形成该构件的材料。合适的热塑性树脂的优选的实例包括但不限于聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯和聚苯醚,以及它们的混合物和改性产物。这些树脂中,优选聚苯醚,尤其优选聚苯醚与苯乙烯类材料的合金。从改进形状刚性和抑制气体透过性的角度出发,与 5 至 40 质量%填料混合的热塑性树脂材料优选用作树脂材料。填料的优选实例包括但不限于无机物质如玻璃、二氧化硅和石墨(即,黑铅)。要求高水平的耐墨性和焊接性,当像在本实施方案中将记录头直接安装在墨供给 / 保持构件上时,还要求高水平的与粘合剂的粘合性和热线 性膨胀性。从这些所需性质平衡的角度出发,尤其优选通过将聚苯醚与苯乙烯类材料的合金和填料混合制备的树脂材料。

[0289] 如图 2 所示,墨供给 / 保持构件 H1501 具有用于独立保持各个吸收体 H1601、H1602 和 H1603 的空间,以产生用于保持其中的青色、品红色和黄色墨的负压。墨供给 / 保持构件 H1501 进一步提供形成用于引导墨至记录元件基板 H1101 的各个墨供给口 H1102 的墨通路的独立的墨供给功能。每一墨吸收体 H1601、H1602 和 H1603 优选通过压缩聚丙烯纤维 (PP) 形成,但也可通过压缩聚氨酯纤维形成。另外,过滤器 H1701、H1702 和 H1703 通过焊接到各个墨通路的上游部分与墨吸收体 H1601、H1602 和 H1603 之间的边界部分而连接,以防止灰尘进入记录元件基板 H1101。每一过滤器 H1701、H1702 和 H1703 可为 SUS 金属筛网型,但优选 SUS 金属纤维烧结型。

[0290] 用于将各种墨,即,青色、品红色和黄色墨供给至记录元件基板 H1101 的墨供给口 H1201 形成于墨通路的下游部分。将记录元件基板 H1101 以高的位置精度接合和固定到墨供给 / 保持构件 H1501,以使记录元件基板 H1101 的每一墨供给口 H1102 与墨供给 / 维持构件 H1501 的各个墨供给口 H1201 连通。用于接合的第一粘合剂优选具有低粘度和低固化温度,在短时间内固化,固化后具有相对高的硬度和具有耐墨性。例如,由环氧树脂作为主要组分组成的热固性粘合剂用作第一粘合剂,粘合剂层的厚度优选约 50 μm 。

[0291] 通过使用第二粘合剂将电配线带 H1301 的部分后表面接合并固定到墨供给口 H1201 周围的平坦表面。第二记录元件基板 H1101 和电配线带 H1301 之间电连接的部分用第一密封剂 H1307 和第二密封剂 H1308 密封(参见图 6),以使电连接的部分免受墨的腐蚀和外部冲击。第一密封剂 H1307 主要密封电配线带 H1301 的外部信号输入端子 H1302 和记录元件基板的凸块 H1105 之间的连接部分的后表面侧,以及记录元件基板的外周。第二密封剂 H1308 密封上述连接部分的前表面侧。另外,电配线带 H1301 的未接合部分弯曲,并且该电配线带 H1301 通过热填隙或接合而固定于基本垂直于具有墨供给口 H1201 的墨供给 / 维持构件 H1501 表面的侧面。

[0292] (1-1-5) 盖构件

[0293] 将盖构件 H1901 焊接到墨供给 / 维持构件 H1501 的上开口,从而封闭墨供给 / 维

持构件 H1501 内的独立空间。应该注意,盖构件 H1901 具有用于使墨供给 / 维持构件 H1501 内的各个室的压力波动消除的细开口 H1911、H1912 和 H1913 以及与各个开口连通的细凹槽 H1921、H1922 和 H1923。细凹槽 H1921 和 H1922 的其它端与细凹槽 H1923 在中间点连接。另外,密封构件 H1801 覆盖细开口 H1911、H1912 和 H1913,细凹槽 H1921 和 H1922 以及细凹槽 H1923 的大部分,细凹槽 H1923 的其它端部敞开放置,从而形成大气连通孔。优选这种具有迷宫结构的大气连通孔,这是因为可有效抑制墨挥发性组分从大气连通孔蒸发。另外,盖构件 H1901 具有用于将记录头固定于喷墨记录设备的嵌合部 H1930。

[0294] 类似于墨供给 / 保持构件的与填料混合的树脂材料可合适地用于盖构件。即使当上述树脂材料用于每一墨供给 / 保持构件和盖构件时,也不能避免湿气透过树脂材料自身。因此,即使当设置具有迷宫结构的上述大气连通孔时,也在某种程度上蒸发墨。

[0295] (1-2) 在喷墨记录设备上安装记录头 (墨盒)

[0296] 如图 1 所示,记录头 H1001 包括:用于将该头引导至该头安装在喷墨记录设备主体的支座的位置的安装导轨 H1560;以及 用于使用头放置杠杆将该头安装并固定到支座的嵌合部 H1930。该头进一步包括在 X 方向 (支座扫描方向) 的对接部 H1570、在 Y 方向 (记录介质传送方向) 的对接部 H1580 和在 Z 方向 (喷墨方向) 的对接部 H1590,以将该头定位于支座上的预定安装位置。该头通过上述对接部定位,从而在电配线带 H1301 上的外部信号输入端子 H1302 与设置于支座中的电连接部触脚 (contact pin) 高度精确地电接触。

[0297] (1-3) 驱动记录头的方法

[0298] 当脉冲状电信号施加于图 4A 和 4B 中所示的头的金属配线层 H2105 时,加热元件基板 H2104 的发热部 H2107 急速发热,使在与发热部的表面接触的墨中产生气泡。气泡的压力使弯月面突出。然后,墨通过头的喷射口 H2109 喷出而成为墨滴,墨滴飞到记录介质。

[0299] 接下来,将描述 γ 值。 γ 值是表示实际输入的能量与仅够鼓泡喷墨头喷出墨的临界能量之比的因数。即,输入的能量以以下等式 (A) 表示,其中 P 表示施加到鼓泡喷墨头的脉冲的宽度 (当分开施加多个脉冲时,P 表示脉冲的总宽度),V 表示施加的电压,R 表示加热器的电阻。

$$[0300] \quad E = P \times V^2 / R \quad (A)$$

[0301] 在这种情况下, γ 值由下面的等式 (B) 给出,其中 E_{th} 表示仅够鼓泡喷墨头喷出墨的加热器所需的最小能量, E_{op} 表示用于实际驱动头的输入能量。

$$[0302] \quad \gamma = E_{op} / E_{th} \quad (B)$$

[0303] 另外,以下方法为从鼓泡喷墨头的驱动条件测定 γ 值的实用方法。

[0304] 首先,在驱动头之前,得到在给定电压下鼓泡喷墨头喷出墨的合适脉冲宽度。接下来,逐渐缩短脉冲宽度,得到头停止 喷出的脉冲宽度。紧邻该得到的脉冲宽度之前立即喷出的最小脉冲宽度用 P_{th} 表示。 γ 值由以下等式 (C) 确定,其中 P_{op} 表示实际用于驱动头的脉冲宽度。

$$[0305] \quad \gamma = P_{op} / P_{th} \quad (C)$$

[0306] 为了稳定喷出墨,优选在如上所述定义的 γ 值在 1.10 至 1.50 的范围内的条件下驱动头。这种驱动条件能够进一步防止结垢于加热器,从而可进一步延长记录头的寿命。另外,可通过以下方法检查长期贮存前后发热部的加热电阻的变化:测量储墨器刚生产之后的最小脉冲宽度 P_{th0} 和长期贮存之后的最小脉冲宽度 P_{th1} ,根据以下等式 (D) 确定最小脉

冲的变化率。

[0307] $\alpha (\%) = 100 \times (P_{th1} - P_{th0}) / P_{th0}$ (D)

[0308] 为了可以满足各种喷出性能,如关系到稳定喷出墨的喷墨量的波动,尤其是发泡状态的稳定性、墨供给至喷嘴的再填充性(refill property)、关系到施加于发热部的能量波动的由于连续喷出造成的热累积性和喷出耐久性,Pth的变化率 α 优选小于30%。特别是即使当想要输出照相图像时, α 也优选小于20%,这是因为,为了使从每一喷嘴的喷墨量在优选范围6p1以下,需要高度精确地控制墨的稳定喷出。

[0309] [喷墨记录设备]

[0310] 接下来,将描述其上能够安装上述盒型记录头的液体喷出记录设备。图7是说明其上能够安装本发明的液体喷出记录头的记录设备实例的图。在图7所示的记录设备中,将图1中所示的记录头H1001定位并可拆卸地安装于支座102上。支座102设置有电连接部,以通过记录头H1001上的外部信号输入端子将驱动信号等传递到各个喷射口。

[0311] 引导和支承支座102,使其可沿安装在设备主体上的导轨轴103往复运动而在主扫描方向延伸。另外,支座102由主扫描电动机104通过驱动机构如电动机滑轮105、从动滑轮106和控时皮带107来驱动,同时,支座102的位置和移动是受控的。此外,支座102设置有起始位置传感器130。因此,当在支座102上的起始位置传感器130通过遮蔽板136的位置时,就可以知道支座的位置。

[0312] 通过使拾取辊131由进片电动机135经由齿轮而旋转,将记录介质108如打印纸和塑料薄片分别一张接一张地从自动进片器(ASF)132进给。此外,通过输送辊109的旋转,将每一介质传送(副扫描)通过与记录头H1001的喷射口表面相对的位置(打印位置)。输送辊109通过LF电动机134经由齿轮的旋转而旋转。在这种情况下,当每一记录介质108通过纸端传感器133时,决定是否进给介质,以及确定进片时的出头位置(heading position)。另外,纸端传感器133用于发现每一记录介质108后端的实际放置位置并最终识别距离实际后端的目前记录位置。

[0313] 应该注意,每一记录介质108的后表面以压板(platen)(未示出)支承以在打印部形成平坦的打印表面。在这种情况下,以如下方式保持安装在支座102上的记录头H1001:使其喷射口表面从支座102向下突出并与两对输送辊之间的每一记录介质108平行。以如下方式在支座102上安装记录头H1001:使在每一喷出口中的喷射口配置方向与上述支座102的扫描方向相交,以致通过从这些喷射口列喷出液体进行记录。

[0314] 实施例

[0315] 在下文中,参照实施例和比较例更具体地描述本发明。然而,在本发明主旨的范围内,本发明不限于这些实施例。应该注意,在以下说明中,除非另有说明,术语“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0316] <制备着色材料>

[0317] (青色染料1)

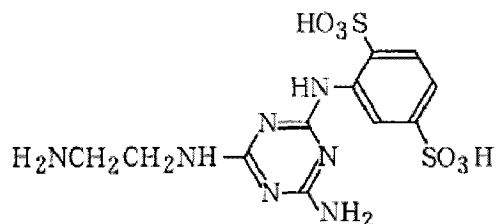
[0318] 将四氢噻吩砒、4-磺基邻苯二甲酸单钠盐、氯化铵、脲、钼酸铵和氯化铜(II)搅拌并用甲醇洗涤。此后,将水加入所得混合物中,并使用氢氧化钠水溶液将所得溶液的pH调节到11。接下来,在搅拌下将盐酸水溶液加到该溶液中,然后逐渐将氯化钠加入所得混合物中。然后将析出的晶体滤出,并用20%的氯化钠水溶液洗涤。接下来,加入甲醇,通过过滤

分离析出的晶体。此外,用70%的甲醇水溶液洗涤该晶体,接着干燥而获得作为蓝色晶体的铜酞菁四磺酸四钠盐。

[0319] 接下来,将所得的铜酞菁四磺酸四钠盐逐渐加入氯磺酸中,并向该所得混合物中滴加亚硫酸氯。冷却反应液,滤出析出的晶体,从而获得所需的氯化四磺酸酞菁铜的湿滤饼。将该湿滤饼通过搅拌而悬浮,将氨水和下式(α)的化合物加入该所得悬浮液中。此外,将水和氯化钠加入该混合物中,从而析出晶体。滤出析出的晶体并用氯化钠水溶液洗涤。滤出晶体并再次洗涤,然后干燥而获得青色染料1作为用于实施例的着色材料。

[0320] 式(α)

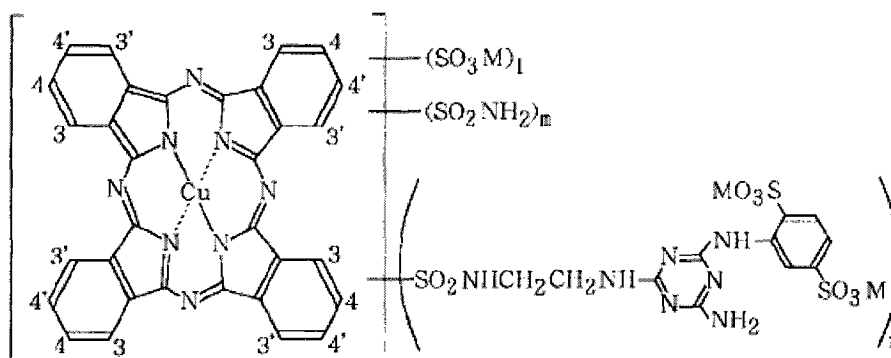
[0321]



[0322] 以式(α)表示的化合物如下所述合成。Lipal OH、氰尿酰氯和苯胺-2,5-二磺酸单钠盐放入冰水中,然后将氢氧化钠水溶液加入所得的混合物中。接下来,向反应液中加入氢氧化钠水溶液以调节pH到10.0。此外,将28%氨水和乙二胺加入反应液中。然后,将氯化钠和浓盐酸滴加到所得混合物中以析出晶体。通过过滤分离析出的晶体,并用20%氯化钠水溶液洗涤而获得湿滤饼。然后,将甲醇和水加入到所得湿滤饼中,接着过滤、用甲醇洗涤,并干燥而获得以式(α)表示的化合物:

[0323] 青色染料1

[0324]



[0325] 其中 $1 = 0$ 至 2 , $m = 1$ 至 3 , 且 $n = 1$ 至 3 , 条件是 $1+m+n = 3$ 或 4 且 $m \geq 1$, 取代基的取代位置为 4 或 $4'$ 位, M 表示 Na 。

[0326] (青色染料2)

[0327] 将上述示例性化合物 II-66 用作青色染料2。

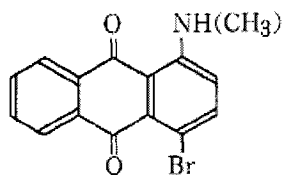
[0328] (品红色染料1)

[0329] 使下式(γ)表示的化合物、碳酸钠和苯甲酰乙酸乙酯在二甲苯中反应,滤出反应产物并洗涤。然后将间氨基 N-乙酰苯胺 (meta-amino acetanilide)、乙酸酐和碳酸钠依次装入 N,N-二甲基甲酰胺中以与反应产物反应,接着过滤并洗涤。此外,用发烟硫酸使反应产物磺化、过滤,并洗涤。在氢氧化钠存在下使所得产物与氰尿酰氯进行缩合反应。然后,将邻氨基苯甲酸加入反应液中,接着在氢氧化钠存在下发生缩合反应。过滤并洗涤所得产

物而获得以下式表示并用作实施例中的着色材料的品红色染料 1。

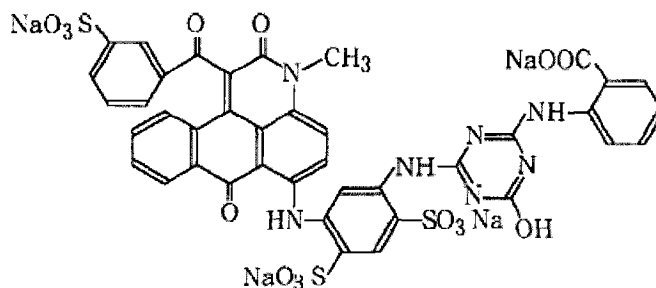
[0330] 式 (γ)

[0331]



[0332] 品红色染料 1

[0333]

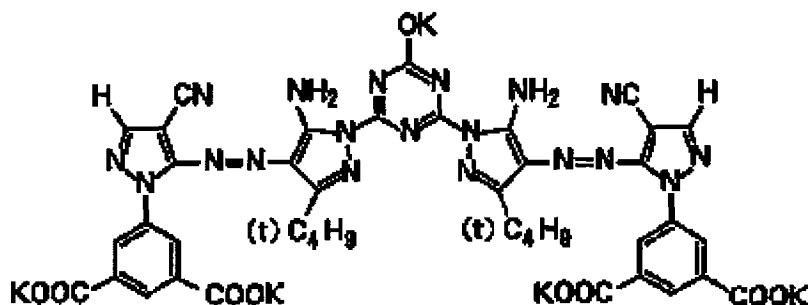


[0334] (黄色染料 1)

[0335] 将下述示例性化合物 3-5 (钾盐) 用作黄色染料。

[0336] 示例性化合物 3-5 (钾盐)

[0337]



[0338] < 实施例 1 和比较例 1 >

[0339] 首先, 将 54 份 10% 的品红色染料 1 的水溶液 (以染料净含量计为 50mmol/l) 和 46 份水混合以制备混合溶液。然后, 将 30g 如上所述制备的含品红色染料 1 的溶液和包括厚度 400nm 的 SiN 层并在硅晶片上形成的样品 (长 11mm × 宽 5mm) 放置到密闭容器中。将样品浸入该液体中并在温度 60°C 下贮存 1 周。贮存之后, 将样品取出, 用纯水洗涤并干燥, 然后使用非接触型厚度测量设备 (商品名: NANOSPEC/AFT Model 210, 由 Nanometrics Japan, Ltd. 制造) 对 SiN 层的厚度进行测量。作为测量的结果, 证实品红色染料 1 为溶解充当保护层的 SiN 层的物质, 这是因为该 SiN 层的厚度在贮存之后减少 5% 以上。

[0340] 然后, 将示于下表 2 中的各种组分以表中所示的预定量加入, 用水控制总量至 100 份。将这些组分混合并充分搅拌以形成溶液。然后, 在压力下将所得溶液过滤通过具有孔径 0.2 μm 的微滤器 (由 Fuji Photo Film Co., Ltd. 制造) 以制备品红色墨 M1 和品红色墨 M2 的每一种。

[0341] 表 2: 品红色墨的组成 (单位: 份)

[0342]

	M1	M2
甘油	4	4
乙二醇	8	8
双(2-羟乙基)砒	10	-
1,5-戊二醇	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8
品红色染料1	6	6
水	余量	余量

[0343] 表3示出对应于实施例1和比较例1的品红色墨以及包含在每种墨中作为抑制保护层溶解的物质的双(2-羟乙基)砒的量。在下文中,双(2-羟乙基)砒简写为“BHES”。

[0344] 表3:在实施例1和比较例1的墨中BHES的量

[0345]

	实施例1	比较例1
墨	M1	M2
BHES的量(质量%)	10	0

[0346] 一个接一个地将分别对应于实施例1和比较例1的品红色墨M1和品红色墨M2贮存在示于图1的墨盒中,测量使用示于图7中的记录设备使墨喷出的驱动脉冲。将在初始打印中测得的驱动脉冲定义为驱动脉冲Pth0。然后,将其中配置喷射口的墨盒的表面以密封带密封。然后,将墨盒密封贮存在泡罩包装的物流容器中,并在温度60℃的恒温浴中保存30天。用于每一实施例和比较例中的墨盒的头包括其中用于一种颜色的各自喷出每点5p1墨的192个喷嘴H2112以600dpi的间隔直线配置的喷嘴列。该头进一步包括各自喷出每点2p1墨的192个喷嘴H2112以600dpi的间隔直线配置的喷嘴列。在使用的头中,用于三种颜色的每一种的这些喷嘴列互相平行配置,喷嘴列配置在共通液体室H2111的两端以彼此相对。在这种情况下,对于5p1和2p1的任一种喷嘴类型,每个喷嘴的墨液体室的体积与每个喷嘴的保护层同墨接触的部分的表面积之比为 $14\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。头的上述保护层由主要由氮化硅组成的材料制成,并具有厚度300nm。此外,用于墨供给/保持构件H1501的材料为苯乙烯类材料和聚苯醚的合金,用于墨吸收体H1601、H1602和H1603的材料为聚丙烯。将头贮存(即保存)之后,测量使墨喷出的驱动脉冲,测得的驱动脉冲由Pth1表示。计算上述贮存前后驱动脉冲的变化率 α 并基于下述标准进行判断。结果概列于表4中。

[0347] 根据下列等式(D)确定驱动脉冲的变化率 α ,对所得的变化率 α 的值基于下列标准进行判断。

$$[0348] \quad \alpha(\%) = 100 \times (\text{Pth1} - \text{Pth0}) / \text{Pth0} \quad (\text{D})$$

[0349] AA:贮存前后的变化率 α 低于10%。

[0350] A:贮存前后的变化率 α 为10%至低于20%。

[0351] B:贮存前后的变化率 α 为20%至低于30%。

[0352] C:贮存前后的变化率 α 为30%以上。

[0353] 表4:驱动脉冲的变化的评价结果

[0354]

	实施例1	比较例1
驱动脉冲变化	A	B

[0355] 实施例1的品红色墨M1和比较例1的品红色墨M2包含相同浓度的品红色染料1。作为上述试验的结果,已证实品红色染料1为溶解SiN层的物质。SiN层用作用于上述打印试验中的头的保护层。此外,实施例1和比较例1的品红色墨M1在是否其组成包含对应于通式(1)表示的化合物BHES方面彼此不同。因此,如表4所示的结果证实,当墨包含溶解保护层的物质时,通过将由通式(1)表示的化合物引入墨中来降低驱动脉冲的变化。

[0356] (实施例2至20和比较例2至7)

[0357] 首先,将0.013份(50mmol/l)多元羧酸钠盐柠檬酸三钠和99.987份水混合而制备混合溶液。然后,将30g因此制备的包含柠檬酸三钠的溶液和包括厚度400nm的SiN层并形成在硅晶片上的样品(11mm长×5mm宽)装入封闭容器中。将样品浸入该液体中并在温度60℃下贮存1周。贮存之后,将样品取出,用纯水洗涤并干燥,然后使用非接触型厚度测量设备(商品名:NANOSPEC/AFT Model 210,由Nanometorics Japan,Ltd.制造)对SiN层的厚度进行测量。测量结果证实柠檬酸三钠为溶解充当保护层的SiN层的物质,这是因为该SiN层的厚度在贮存之后减少5%以上。

[0358] 接下来,将表5-1至5-5中所示的各种组分以表中所示的预定量加入,并混合水以使总量为100份。然后,将每一所得混合物充分搅拌以溶解。然后,在压力下将所得物过滤通过具有孔径0.2μm的微滤器(由Fuji Photo Film Co.,Ltd.制造)以制备青色墨C1至C25的每一种。

[0359] 表5-1:青色墨C1至C5的组成(单位:份)

[0360]

	C1	C2	C3	C4	C5
甘油	4	4	4	4	4
乙二醇	8	8	8	8	8
BHES	9	3	3	15	25
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	6	6
柠檬酸三钠	0.0008	0.00026	0.0034	0.0065	0.009
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0361] 表5-2:青色墨C6至C10的组成(单位:份)

[0362]

	C6	C7	C8	C9	C10
甘油	4	4	4	4	4
乙二醇	8	8	8	8	8
BHES	25	15	2	15	25
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	6	6
柠檬酸三钠	0.00039	0.00039	0.00003	0.0067	0.0093
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0363] 表 5-3 :青色墨 C11 至 C15 的组成 (单位 :份)

[0364]

	C11	C12	C13	C14	C15
甘油	4	4	4	4	4
乙二醇	8	8	8	8	8
BHES	26	25	15	3	20.5
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	6	6
柠檬酸三钠	0.00026	0.00023	0.00003	0.00003	0.013
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0365] [0365] 表 5-4 :青色墨 C16 至 C20 的组成 (单位 :份)

[0366]

	C16	C17	C18	C19	C20
甘油	4	4	4	4	4
乙二醇	8	8	8	8	8
BHES	30	30	20.5	30	0
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	6	6
柠檬酸三钠	0.0178	0.00003	0.0132	0.018	0
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0367] 表 5-5 :青色墨 C21 至 C25 的组成 (单位:份)

[0368]

	C21	C22	C23	C24	C25
甘油	4	4	4	4	4
乙二醇	7	7	7	7	7
BHES	31	31	25	15	3
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	6	6
柠檬酸三钠	0.0178	0	0	0	0
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0369] 表 6-1 至 6-5 示出对应于实施例 2 至 20 和比较例 2 至 7 的青色墨,包含在每种墨中并抑制保护层溶解的化合物(即,BHES)的量以及作为多元羧酸的柠檬酸三钠的量。应注意,在各比较例 4 至 7 中,墨不含溶解保护层的物质。

[0370] 表 6-1 :实施例 2 至 6 的墨中 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0371]

	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
墨	C1	C2	C3	C4	C5
BHES的量(质量%)	9	3	3	15	25
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.031	0.010	0.13	0.25	0.35

[0372] 表 6-2 : 实施例 7 至 11 的墨中 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0373]

	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
墨	C6	C7	C8	C9	C10
BHES的量(质量%)	25	15	2	15	25
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.015	0.015	0.0012	0.26	0.36

[0374] 表 6-3 : 实施例 12 至 16 的墨中 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0375]

	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
墨	C11	C12	C13	C14	C15
BHES的量(质量%)	26	25	15	3	20.5
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.010	0.0089	0.0012	0.0012	0.50

[0376] 表 6-4 : 实施例 17 至 20 和比较例 2 的墨中的 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0377]

	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	比较例2
墨	C16	C17	C18	C19	C20
BHES的量(质量%)	30	30	20.5	30	0
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.69	0.0012	0.51	0.70	0

[0378] [0378] 表 6-5 : 比较例 3 至 7 的墨中 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0379]

	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
墨	C21	C22	C23	C24	C25
BHES的量(质量%)	31	31	25	15	3
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.69	0	0	0	0

[0380] 一个接一个地将实施例 2 至 20 和比较例 2 至 7 的墨贮存在示于图 1 的墨盒中,测量使用示于图 7 中的记录设备使墨喷出的驱动脉冲。将测得的驱动脉冲定义为驱动脉冲 Pth0。设置脉冲以使具有 1.2 倍于驱动脉冲 Pth0 的脉冲宽度的驱动脉冲 Pop 施加于每一喷嘴,然后打印初始喷嘴检查图案。然后,将其中配置喷射口的表面以密封带密封。然后,将墨盒密封贮存在泡罩包装的物流容器中,并在温度 60℃ 的恒温浴中保存 30 天。用于实施例 2 至 20 和比较例 2 至 7 中的每一墨盒的头包括其中用于一种颜色的各自喷出每点 5pl 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔直线配置的喷嘴列。该头进一步包括各自喷出每点 2pl 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔直线配置的喷嘴列。在使用的头中,用于三种颜色的每一种的喷嘴列互相平行配置,该喷嘴列各自配置在共通液体室 H2111 的两端以彼此相对。在这种情况下,对于 5pl 和 2pl 的任一种喷嘴类型,每个喷嘴的墨液体室的体积与每个喷嘴的保护层同墨接触的部分的表面积之比为 $14 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

[0381] 如上所述所用的头的保护层由主要由氮化硅组成的材料制成,并具有厚度 300nm。此外,用于墨供给/保持构件 H1501 的材料为苯乙烯类材料和聚苯醚的合金,用于墨吸收体 H1601、H1602 和 H1603 的材料为聚丙烯。

[0382] 保存(贮存)之后,类似地测量使墨喷出的驱动脉冲,测得的驱动脉冲由 Pth1 表示。然后,以使驱动脉冲 Pop 施加于每一喷嘴的方式设置脉冲,然后打印贮存后的喷嘴检查图案并检查与初始打印相比的打印错位。另外,在相同的驱动条件下,连续打印各自具有 7.5% duty 的图像直至储墨器中的墨用尽。在此情况下,每打印 100 幅图像,打印所有喷嘴的检查图案,并对直至储墨器中的墨用尽时是否发生打印模糊或打印错位进行判断。

[0383] 此外,使用在相同条件下贮存的储墨器,对定影恢复性和间断打印性进行研究。如以下所述对定影恢复性进行研究。将贮存在上述条件下的储墨器安装在设备主体之后,打印所有喷嘴的检查图案。另外,在 35℃ 的恒温浴中以打开的状态保存 14 天。保存(贮存)之后,安装储墨器,打印所有喷嘴的检查图案。当存在不喷出墨的喷嘴时,进行设备主体的喷嘴吸力恢复操作,然后再次打印所有喷嘴的检查图案。重复该操作直至没有喷嘴不能喷出墨。如以下所述对间断打印性进行研究。在将打印机放置在温度 15℃ 和相对湿度 10% 的条件下 5 小时以上之后,在该环境下喷出墨滴,然后不使用喷嘴 5 秒钟。接下来,从喷嘴喷出墨滴以在记录介质(商品名:HR-101;由 Canon Kabushiki Kaisha 制造)上进行打印,目视评价所得记录产品的质量水平。基于下列标准判断上述贮存之后的打印错位、打印耐久性和喷出稳定性。结果概列在表 7-1 至 7-3 中。

[0384] (贮存后的打印错位)

[0385] 基于下列标准进行判断。

[0386] A:与初始打印相比基本未观察到打印错位。

- [0387] B:与初始打印相比观察到轻微的打印错位。
- [0388] C:与初始打印相比发生打印错位。
- [0389] (打印耐久性[打印模糊])
- [0390] 基于下列标准进行判断。
- [0391] A:直至储墨器中的墨用尽,未发生打印模糊。
- [0392] C:储墨器中的墨用尽之前发生打印模糊。
- [0393] (打印耐久性[打印错位])
- [0394] 基于下列标准进行判断。
- [0395] A:直至储墨器中的墨用尽,未发生打印错位。
- [0396] B:直至储墨器中的墨用尽,发生轻微打印错位。
- [0397] C:储墨器中的墨用尽之前发生打印错位。
- [0398] (可靠性[定影恢复性])
- [0399] 基于下列标准进行判断。
- [0400] A:将储墨器安装后,通过三次以下设备主体的恢复操作,无喷嘴不能喷出墨。
- [0401] C:将储墨器安装后,通过三次以下设备主体的恢复操作,不是所有的喷出喷嘴都得到恢复。
- [0402] (可靠性[间断打印性])
- [0403] 基于下列标准进行判断。
- [0404] A:可以进行正常打印。
- [0405] B:观察到字母的轻微紊乱。
- [0406] C:存在不喷出墨的喷嘴,或观察到打印紊乱。
- [0407] 表 7-1:实施例 2 至 11 的评价结果
- [0408]

		实施例									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
驱动脉冲变化		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A
贮存后的打印错位		A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
打印耐 久性	打印模糊	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	打印错位	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
喷出可 靠性	定影性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	间断喷出性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

- [0409] [0409] 表 7-2:实施例 12 至 20 的评价结果
- [0410]

		实施例								
		12	13	14	15	16	17	18	19	20
驱动脉冲变化		AA	AA	AA	AA	A	A	AA	B	B
贮存后的打印错位		A	B	B	B	A	A	B	A	A
打印耐久性	打印模糊	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	打印错位	A	B	B	B	A	A	B	A	A
喷出可靠性	定影性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	间断喷出性	B	A	A	A	A	B	B	A	B

[0411] 表 7-3 :比较例 2 至 7 的评价结果

		比较例					
		2	3	4	5	6	7
驱动脉冲变化		AA	A	AA	AA	AA	AA
贮存后的打印错位		C	A	C	C	C	C
打印耐久性	打印模糊	A	A	A	A	A	A
	打印错位	C	A	C	C	C	C
喷出可靠性	定影性	C	A	A	A	A	A
	间断喷出性	C	C	C	A	A	A

[0413] 表 7-1 至 7-3 的结果证实,当墨包含作为溶解保护层的物质的多元羧酸(即,柠檬酸三钠)时,通过使墨包含预定量的化合物(即, BHES) 和该多元羧酸,可能获得具有优选性能的墨。

[0414] (实施例 21 至 23)

[0415] 将示于下表 8 中的各种组分以表中所示的预定量加入,混合水以调节总量至 100 份。将每一所得混合物充分搅拌以溶解。然后,在压力下将所得溶液过滤通过具有孔径 0.2 μm 的微滤器(由 Fuji Photo Film Co., Ltd. 制造)以制备青色墨 C26 至 C28、品红色墨 M3 和黄色墨 Y1 的每一种。

[0416] 表 8 :青色墨 C26 至 C28、品红色墨 M3 和黄色墨 Y1 的组成(单位:份)

[0417]

	C26	C27	C28	M3	Y1
甘油	5	5	5	4	8
乙二醇	7	7	7	88	
BHES	21	22	24	25	30
1,5-戊二醇	5	5	5	5	-
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料1	6	6	6	-	-
品红色染料1	-	-	-	6	-
C.I.直接黄132	-	-	-	-	3
柠檬酸三钠	0.0132	0.0132	0.0132	0.0132	0.0132
水	余量	余量	余量	余量	余量

[0418] 将如上所述制备的青色墨 C26 至 C28、品红色墨 M3 和黄色墨 Y1 如表 9 所示组合以制备成套墨。表 9 示出对应于实施例 21 至 23 的成套墨,抑制保护层溶解并包含于构成这些墨盒的每种墨中的化合物(即,BHES)的量,作为多元羧酸的柠檬酸三钠的量以及在每一成套墨中抑制保护层溶解的化合物(即,BHES)的量的最大差值。

[0419] 表 9:实施例 21 至 23 的成套墨中 BHES 和柠檬酸三钠的量

[0420]

	实施例21			实施例22			实施例23		
墨	C26	M3	Y1	C27	M3	Y1	C28	M3	Y1
BHES的量(质量%)	21	25	30	22	25	30	24	25	30
柠檬酸三钠的量 (mmol/l)	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
BHES的量的最大差值 (%)	9			8			6		

[0421] 一个接一个地将构成实施例 21 至 23 的成套墨的墨容纳在示于图 1 的墨盒中,测量使用示于图 7 中的记录设备使墨喷出的驱动脉冲。将测得的驱动脉冲定义为初始打印的驱动脉冲 Pth0。然后,设置脉冲以使具有 1.2 倍于驱动脉冲 Pth0 的脉冲宽度的驱动脉冲 Pop 施加于每一喷嘴,然后打印根据过程 Bk 的 CMY 灰度并定义为初始打印。然后,将其中配置喷射口的表面以密封带密封。然后,将墨盒密封贮存在泡罩包装的物流容器中,并在温度 60℃ 的恒温浴中保存 30 天。用于实施例中的每一墨盒的头包括其中用于一种颜色的各自喷出每点 5p1 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔直线配置的喷嘴列。该头进一步包括各自喷出每点 2p1 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔直线配置的喷嘴列。在使用的头中,用于三种颜色的每一种的喷嘴列互相平行配置,该喷嘴列各自彼此相对地配置在共通液体室 H2111 的两端。在这种情况下,对于 5p1 和 2p1 的任一种喷嘴类型,每个喷嘴的墨液体室的体积与在每个喷嘴部保护层同墨接触的部分的表面积之比为 $14 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

[0422] 上述头的保护层由主要由氮化硅组成的材料制成,并具有厚度 300nm。此外,用于墨供给 / 保持构件 H1501 的材料为苯乙烯类材料和聚苯醚的合金,用于墨吸收体 H1601、H1602 和 H1603 的材料为聚丙烯。

[0423] 保存(贮存)之后,用与初始阶段相同的驱动脉冲 Pop 打印喷嘴检查图案,研究图案关于与初始打印相比的打印错位。此外,根据,在相同驱动条件下打印根据过程 Bk 的 CMY 灰度并将其定义为贮存后的打印。然后,类似地测量使墨喷出的驱动脉冲,测得的驱动脉冲由 Pth1 表示。用该驱动脉冲 Pop 连续打印对于每种颜色各自具有 7.5% duty 的图像直至储墨器的墨用尽。在此情况下,每打印 100 幅图像,打印所有喷嘴的检查图案,并对直至储墨器中的墨用尽是否发生打印模糊或打印错位进行判断。

[0424] 此外,使用在相同条件下贮存的储墨器,对定影恢复性和间断打印性进行研究。如以下所述对定影恢复性进行研究。将上述贮存的储墨器安装在设备主体之后,打印所有喷嘴的检查图案,并在 35℃ 的恒温浴中以打开的状态保存 14 天。保存(贮存)之后,安装储墨器,打印所有喷嘴的检查图案。当存在不喷出墨的喷嘴时,进行设备主体的喷嘴吸力恢复操作,然后再次打印所有喷嘴的检查图案。重复该操作直至没有喷嘴不能喷出墨。如以下所述对间断打印性进行研究。在将打印机放置在温度 15℃ 和相对湿度 10% 的条件下 5 小时以上之后,在该环境下喷出墨滴,然后不使用喷嘴 5 秒钟。接下来,从喷嘴喷出墨滴以在记录介质(商品名:HR-101;由 Canon Kabushiki Kaisha 制造)上进行打印,目视评价所得记录产品的质量水平。基于上述标准判断贮存后驱动脉冲的变化、上述贮存之后的打印错位、打印耐久性和喷出稳定性。基于下列标准对彩色显影性的改变进行判断。结果概列在表 10 中。

[0425] (彩色显影性变化)

[0426] 基于以下标准进行判断:

[0427] A:贮存前后基本无灰度变化出现。

[0428] B:贮存前后出现轻微的灰度变化。

[0429] C:贮存前后出现灰度变化。

[0430] 表 10:实施例 21 至 23 的评价结果

[0431]

		实施例21			实施例22			实施例23		
墨		C26	M3	Y1	C27	M3	Y1	C28	M3	Y1
彩色显影性变化		B			A			A		
驱动脉冲变化		A	A	A	A	A	A	A	A	A
贮存后的打印错位		A	A	A	A	A	A	A	A	A
打印耐 久性	打印模糊	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	打印错位	A	A	A	A	A	A	A	A	A
喷出可 靠性	定影性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	间断喷出性	B	B	B	B	B	B	B	B	B

[0432] 表 10 证实,当在每种成套墨的墨中的以通式 (1) 表示的化合物的量之间的最大差值为 8 以下时,可获得不显示彩色显影性的变化并具有优选性能的成套墨。

[0433] < 实施例 24 至 26 和比较例 8 >

[0434] 将示于下表 11 中的各种组分以表中所示的预定量加入,混合水以调节总量至 100 份。将每一所得混合物充分搅拌以溶解。然后,在压力下将所得物过滤通过具有孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的微滤器(由 FujiPhoto Film Co., Ltd. 制造)以制备品红色墨 M4 至 M6 的每一种。

[0435] 表 11:品红色墨的组成(单位:份)

[0436]

	M4	M5	M6
甘油	4	4	4
乙二醇	8	8	8
二甲基亚砷	10	-	-
硫二甘醇	-	10	-
BHES	-	-	10
1,5-戊二醇	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8
品红色染料1	6	6	6
水	余量	余量	余量

[0437] 表 12 示出包含在对应于实施例 24 至 26 和比较例 8 的每一品红色墨中的二甲基亚砷、硫二甘醇和 BHES 的量。上述特性试验的结果表明品红色染料 1 是溶解 SiN 层的物质。

[0438] 表 12:实施例 24 至 26 的成套墨中二甲基亚砷、硫二甘醇和 BHES 的量

[0439]

	实施例24	实施例25	实施例25	比较例8
墨	M4	M5	M6	M3
二甲基亚砷的量(质量%)	0	0	10	0
硫二甘醇的量(质量%)	0	10	0	0
BHES的量(质量%)	10	0	0	0

[0440] 将包括厚度 400nm 的 SiN 层并形成于硅晶片上的样品(长 11mm×宽 5mm)和 30g 分别对应实施例 24 至 26 和比较例 8 的每种品红色墨放置在密闭容器中。将样品浸没在溶液中并在温度 60℃下贮存一周。贮存后,将样品取出,用纯水洗涤并干燥,然后使用非接触型厚度测量设备(商品名:NANOSPEC/AFTModel 210,由 Nanometorics Japan, Ltd. 制造)测量 SiN 层的厚度。根据以下标准判断贮存后的厚度残存率。结果概列于表 13 中。

[0441] (厚度残存率)

[0442] 由以下等式计算并基于以下标准判断残存率:

[0443] 厚度残存率=(贮存后的厚度/贮存前的厚度)×100

[0444] AA:厚度残存率为 90%以上。

[0445] A:厚度残存率为 85%至小于 90%。

[0446] B:厚度残存率为 80%至小于 85%。

[0447] C:厚度残存率小于 80%。

[0448] 表 13 :SiN 膜厚度残存率的评价结果

	实施例24	实施例25	实施例25	比较例8
厚度残存率	AA	A	B	C

[0450] 从如表 13 中所示的结果证实,以通式 (1) 表示的化合物具有溶解抑制能力,且当 R_1 和 R_2 各自为羟烷基时,溶解抑制能力增加,当 R_1 和 R_2 各自为羟乙基时,溶解抑制能力尤其增加。

[0451] (实施例 27 和 28 及比较例 9 和 10)

[0452] 首先,将 40 份 12% 的青色染料 2 的水溶液 (以染料净含量计为 50mmol/l) 和 60 份水混合以制备溶液。此外,将 40 份 12% 的黄色染料 1 的水溶液 (以染料净含量计为 50mmol/l) 和 60 份水混合以制备溶液。然后,将 30g 因此制备的每种溶液和包括厚度 400nm 的 SiN 层并在硅晶片上形成的样品 (长 11mm×宽 5mm) 放置在密闭容器中。将样品浸入该液体中并在温度 60℃ 下贮存 1 周。贮存之后,将样品取出,用纯水洗涤并干燥,然后使用非接触型厚度测量设备 (商品名: NANOSPEC/AFT Model 210, 由 Nanometorics Japan, Ltd. 制造) 对 SiN 层的厚度进行测量。测量结果证实青色染料 2 和黄色染料 1 的每一种为溶解充当保护层的 SiN 层的物质,这是因为该厚度在贮存之后减少 5% 以上。

[0453] 然后,将示于下表 14 中的各种组分以表中所示的预定量加入,混合水以使总量为 100 份。将每一所得混合物充分搅拌以溶解。然后,在压力下将所得溶液过滤通过具有孔径 0.2 μ m 的微滤器 (由 Fuji Photo Film Co., Ltd. 制造) 以制备青色墨 C29 和 C30 以及黄色墨 Y2 和 Y3 的每一种。

[0454] 表 14 :青色墨和黄色墨的组成 (单位:份)

	C29	C30	Y2	Y3
甘油	4	4	4	4
乙二醇	8	8	8	8
BHES	10	0	10	0
1,5-戊二醇	5	5	5	5
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8
青色染料2	5	5		
示例性化合3-5			5	5
水	余量	余量	余量	余量

[0456] 表 15 示出对应于实施例 27 和 28 与比较例 9 和 10 的青色墨和黄色墨,以及包含在每种墨中并抑制保护层溶解的 BHES 的量。

[0457] 表 15 :实施例 27 和 28 与比较例 9 和 10 的墨中 BHES 的量

[0458]

	实施例27	实施例28	比较例9	比较例10
墨	C29	Y2	C30	Y3
BHES的量 (质量%)	10	10	0	0

[0459] 一个接一个地将对应于实施例 27 和 28 与比较例 9 和 10 的青色墨 C29 和 C30 以及黄色墨 Y2 和 Y3 贮存在示于图 1 的墨盒中,测量使用示于图 7 中的记录设备使墨喷出的驱动脉冲。将在初始打印中测得的驱动脉冲定义为驱动脉冲 Pth0。然后,将其中配置喷射口的墨盒表面以密封带密封。然后,将墨盒密封贮存在泡罩包装的物流容器中,并在温度 60℃ 的恒温浴中保存 30 天。用于每一实施例和比较例中的墨盒的头包括其中用于一种颜色的各自喷出每点 5pl 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔线性配置的喷嘴列。该头进一步包括各自喷出每点 2pl 墨的 192 个喷嘴 H2112 以 600dpi 的间隔线性配置的喷嘴列。在使用的头中,用于三种颜色的每一种的喷嘴列互相平行配置,喷嘴列配置在共通液体室 H2111 的两端以彼此相对。在这种情况下,对于 5pl 和 2pl 的任一种喷嘴类型,每个喷嘴的墨液体室的体积与每个喷嘴的保护层同墨接触的部分的表面积之比为 $14 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。头的上述保护层由主要由氮化硅组成的材料制成,并具有厚度 300nm。此外,用于墨供给/保持构件 H1501 的材料为苯乙烯类材料和聚苯醚的合金,用于墨吸收体 H1601、H1602 和 H1603 的材料为聚丙烯。将头贮存(即保存)之后,测量使墨喷出的驱动脉冲,测得的驱动脉冲由 Pth1 表示。计算上述贮存前后驱动脉冲的变化率 α 并基于下述标准进行判断。结果概列于表 16 中。

[0460] 根据下列等式 (D) 确定驱动脉冲的变化率 α ,对所得的变化率 α 的值基于下列标准进行判断。

$$[0461] \quad \alpha (\%) = 100 \times (\text{Pth } 1 - \text{Pth } 0) / \text{Pth } 0 \quad (\text{D})$$

[0462] AA:贮存前后的变化率 α 低于 10%。

[0463] A:贮存前后的变化率 α 为 10%至低于 20%。

[0464] B:贮存前后的变化率 α 为 20%至低于 30%。

[0465] C:贮存前后的变化率 α 为 30%以上。

[0466] 表 16:驱动脉冲变化的评价结果

[0467]

	实施例27	实施例28	比较例9	比较例10
驱动脉冲变化	A	A	C	C

[0468] [0468] 实施例 27 的青色墨 C29 和比较例 9 的青色墨 C30 均包含相同浓度的青色染料 2。作为上述试验的结果,已证实青色染料 2 为溶解 SiN 层的物质。实施例 28 的黄色墨 Y2 和比较例 10 的黄色墨 Y3 均包含相同浓度的黄色染料 1。作为上述试验的结果,已证实黄色染料 1 为溶解 SiN 层的物质。SiN 层用作用于上述打印试验中的头的保护层。此外,实施例 27 和比较例 9 的青色墨 C29 和 C30 在是否其组成包含对应于通式 (1) 表示的化合物 BHES 方面彼此不同。类似地,实施例 28 和比较例 10 的黄色墨 Y2 和 Y3 在是否其组成包

含对应于通式 (1) 表示的化合物 BHES 方面彼此不同。因此,从如表 16 所示的结果已证实,当墨包含溶解保护层的物质时,通过将由通式 (1) 表示的化合物引入墨中来降低驱动脉冲变化。

[0469] 尽管已参照示例性实施方案描述本发明,但应该理解本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围符合最宽的解释,从而包括所有改进、等同结构和功能。

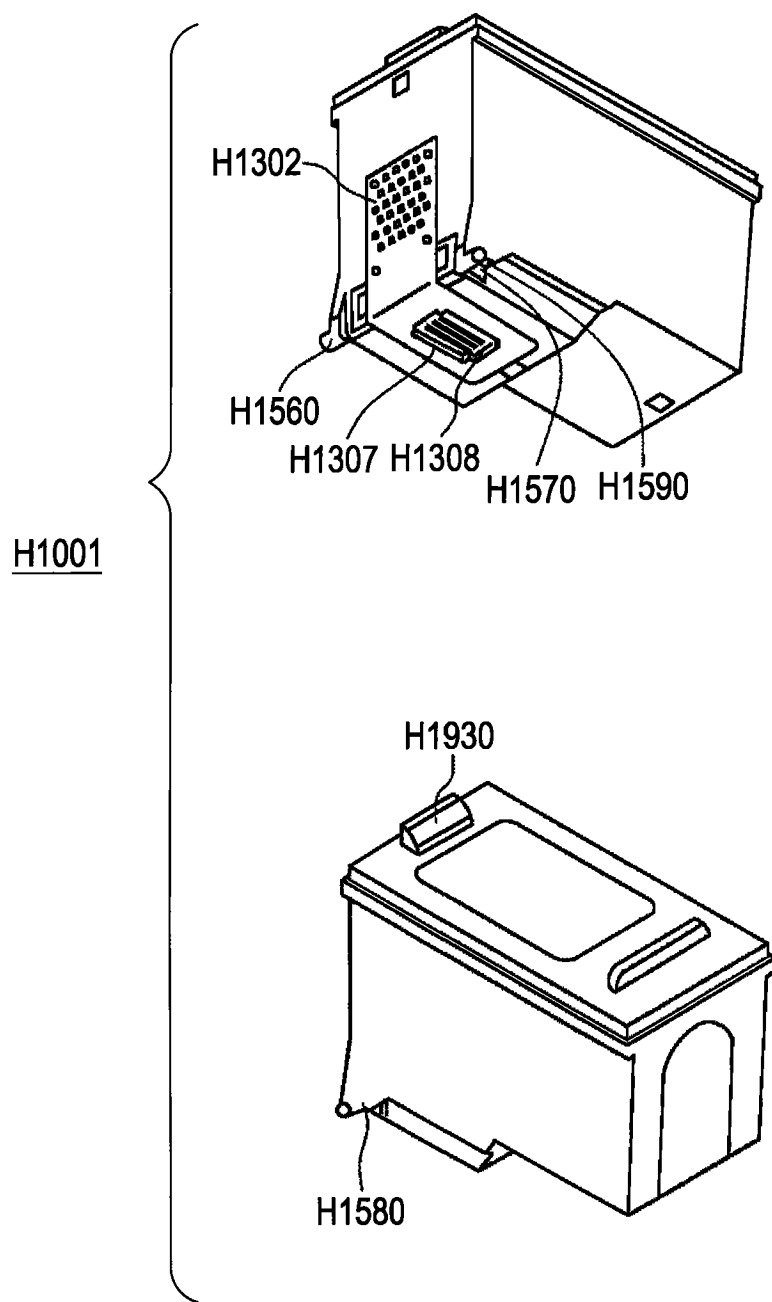


图 1

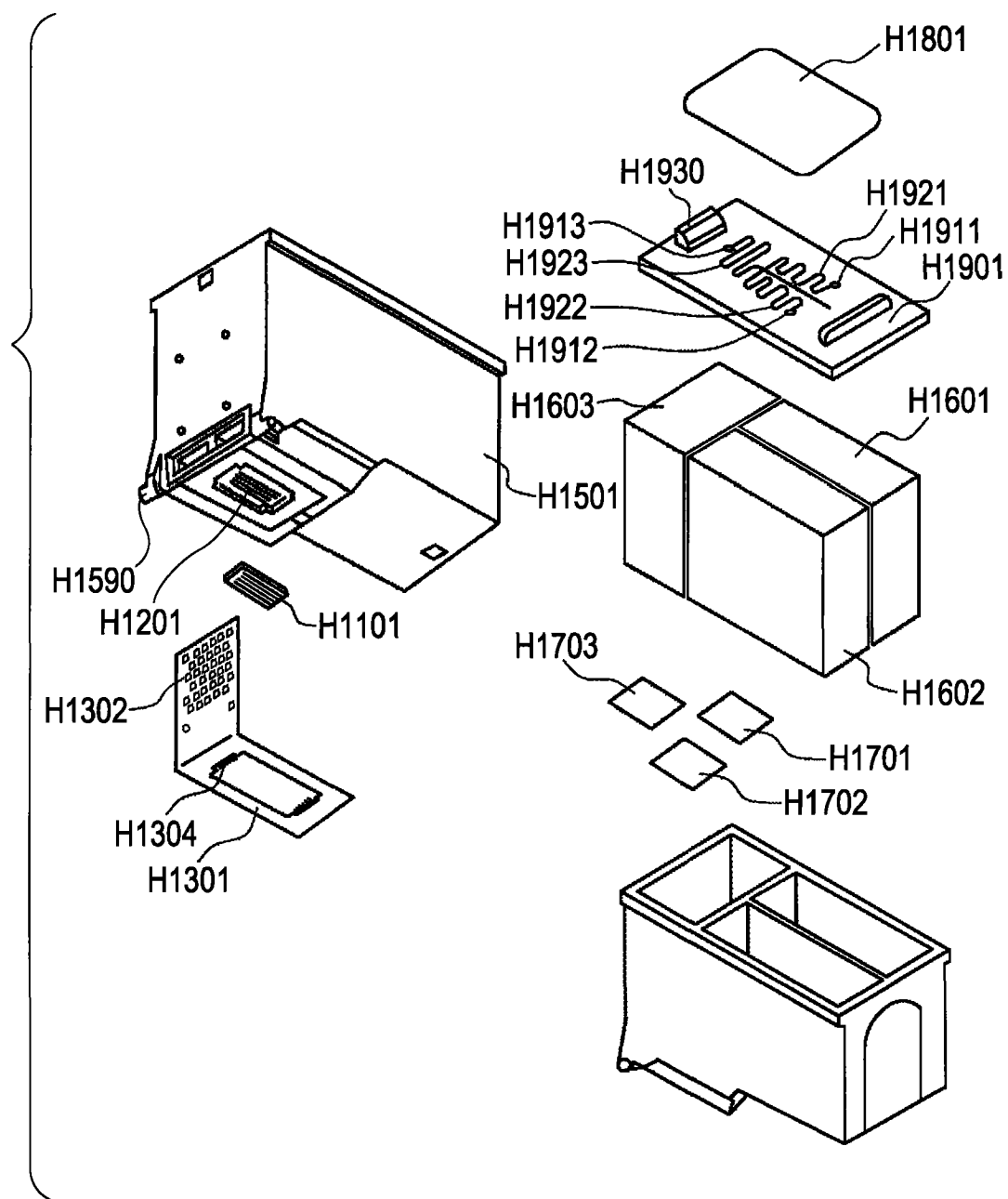


图 2

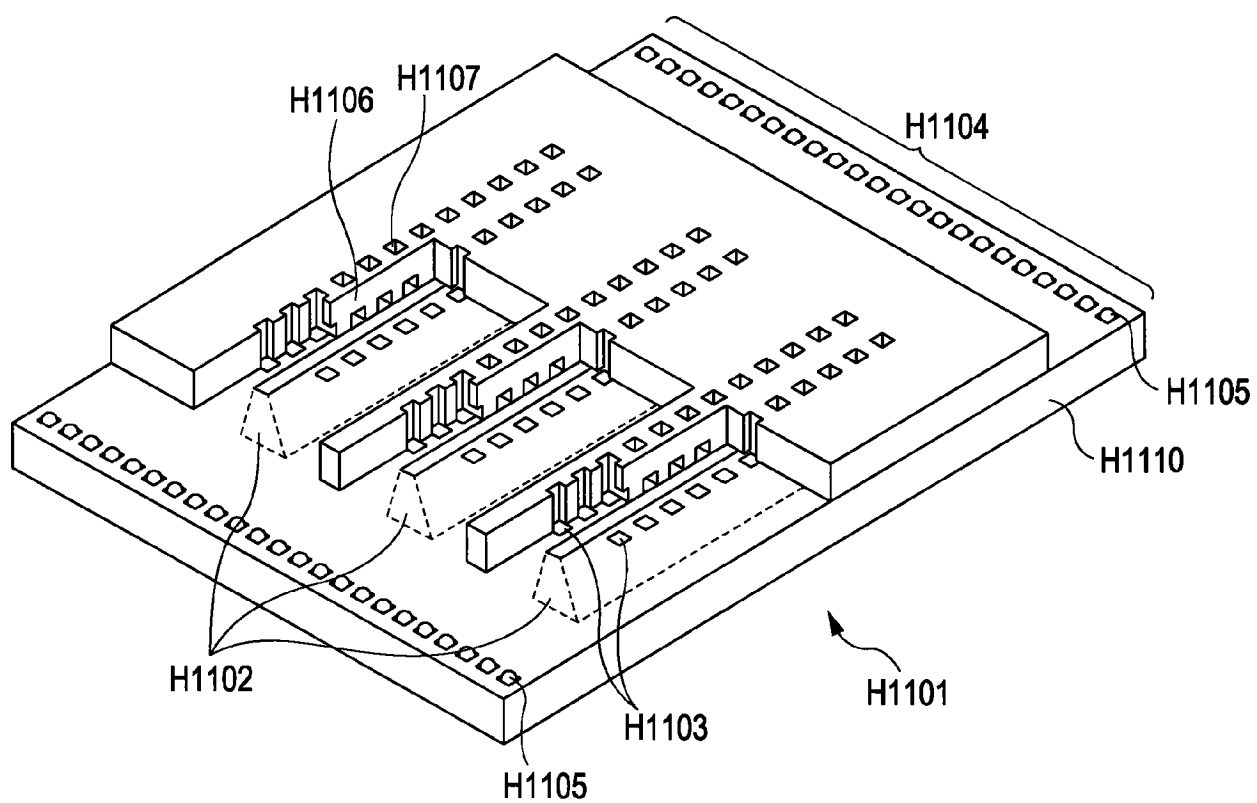


图 3

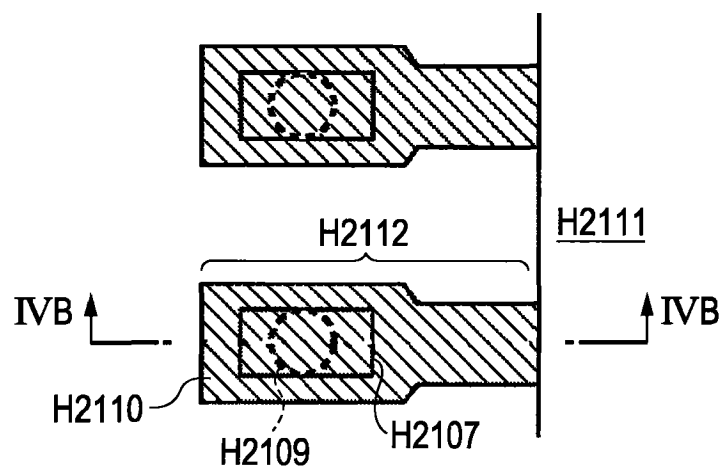


图 4A

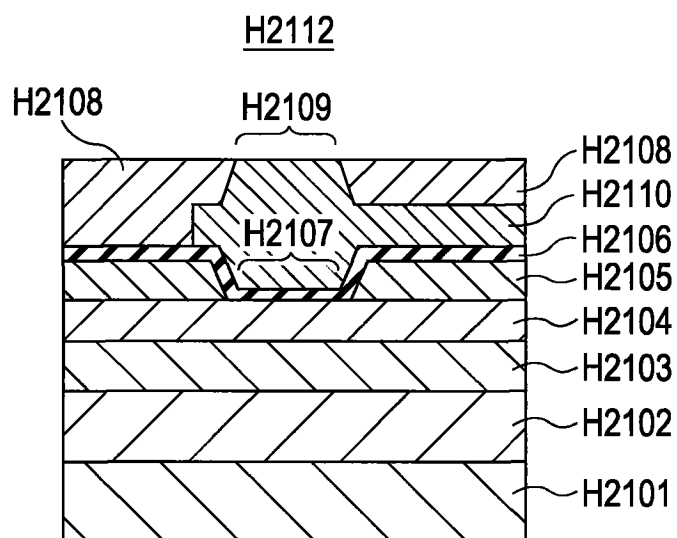


图 4B

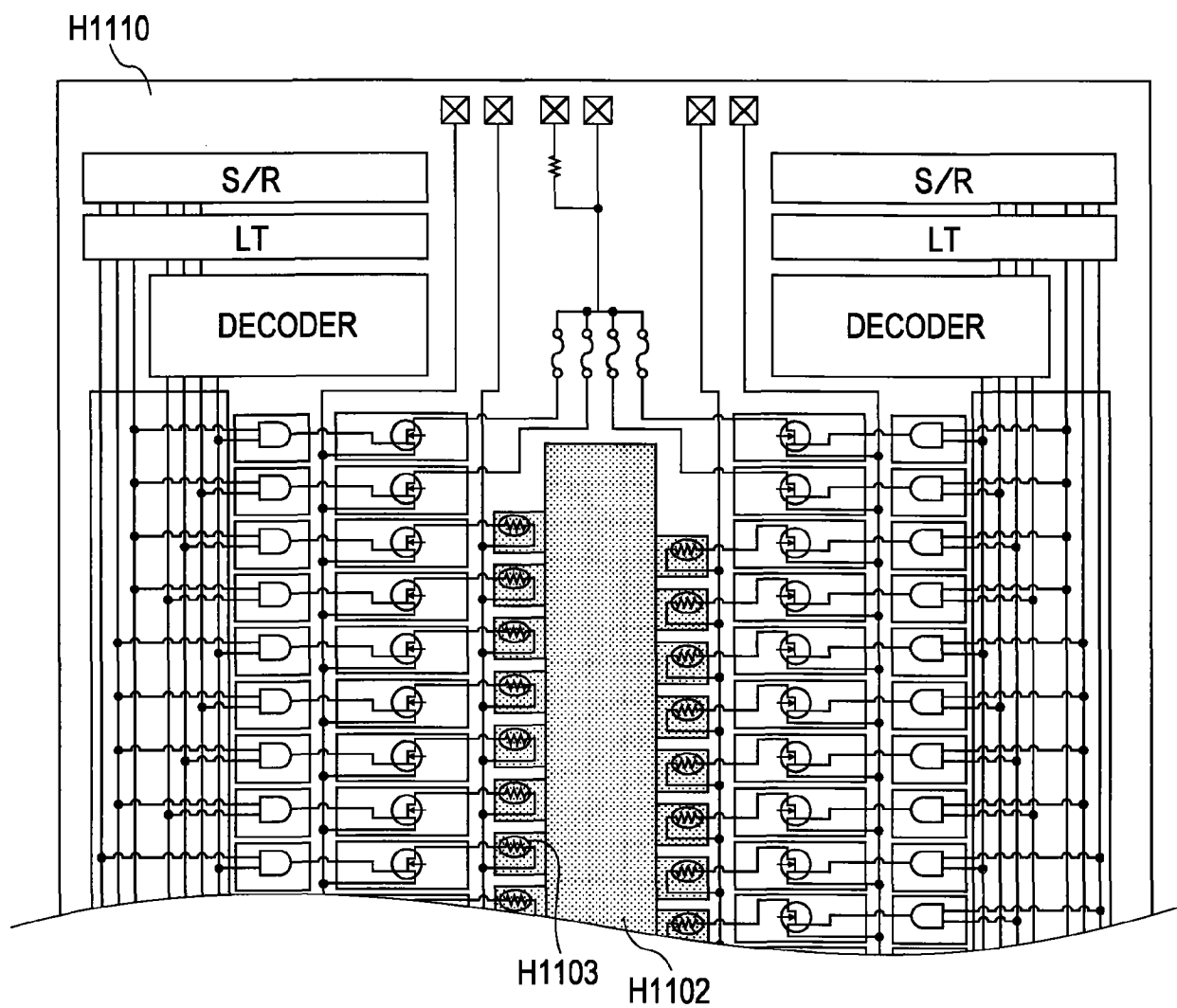


图 5

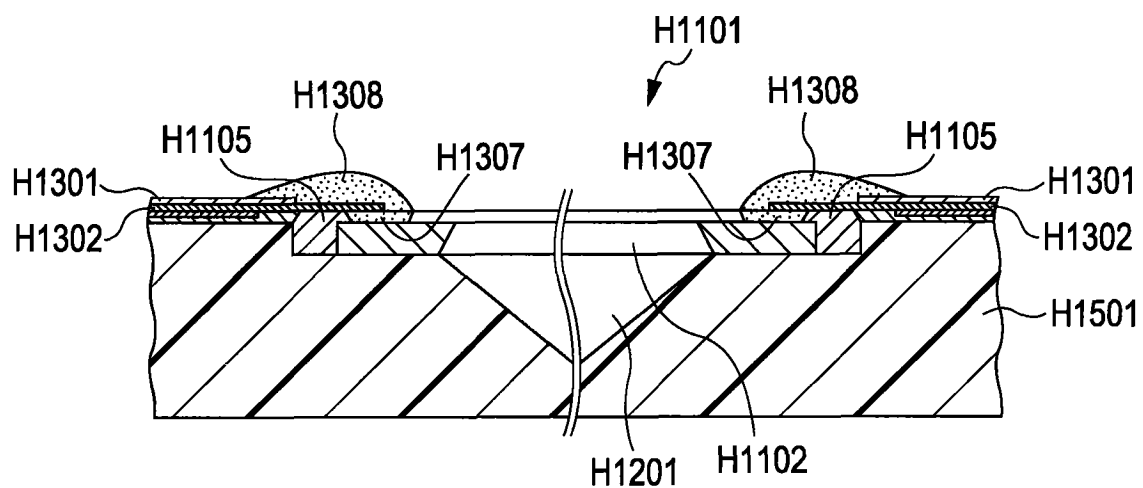


图 6

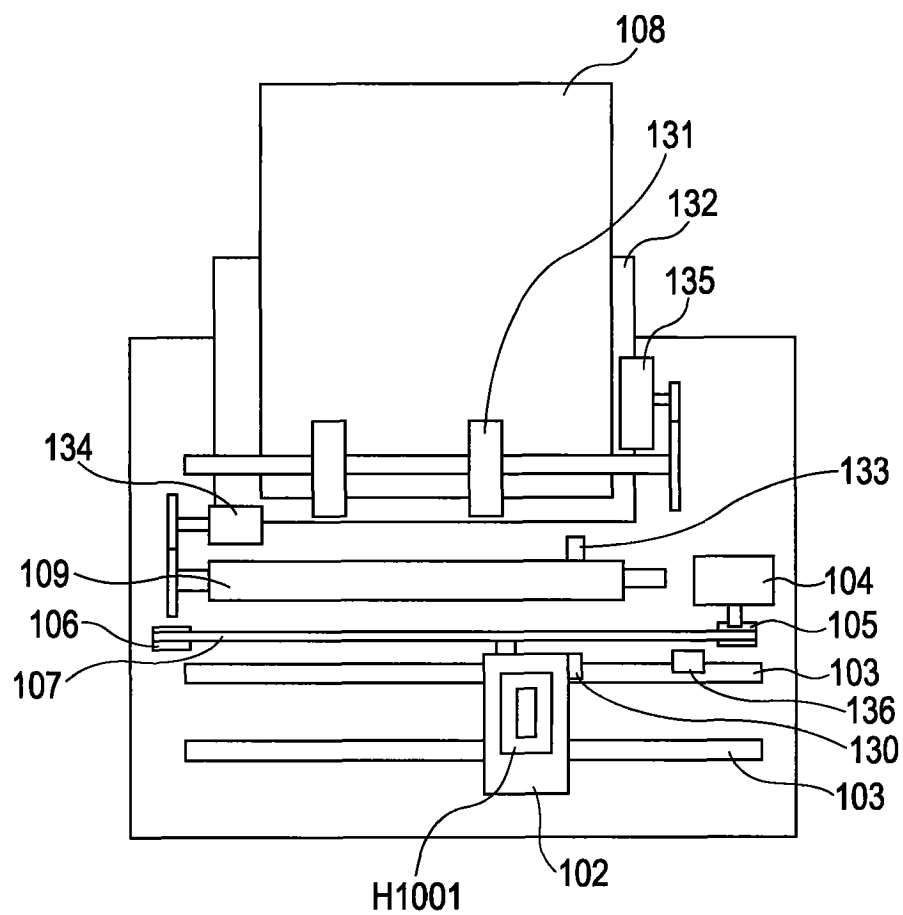


图 7

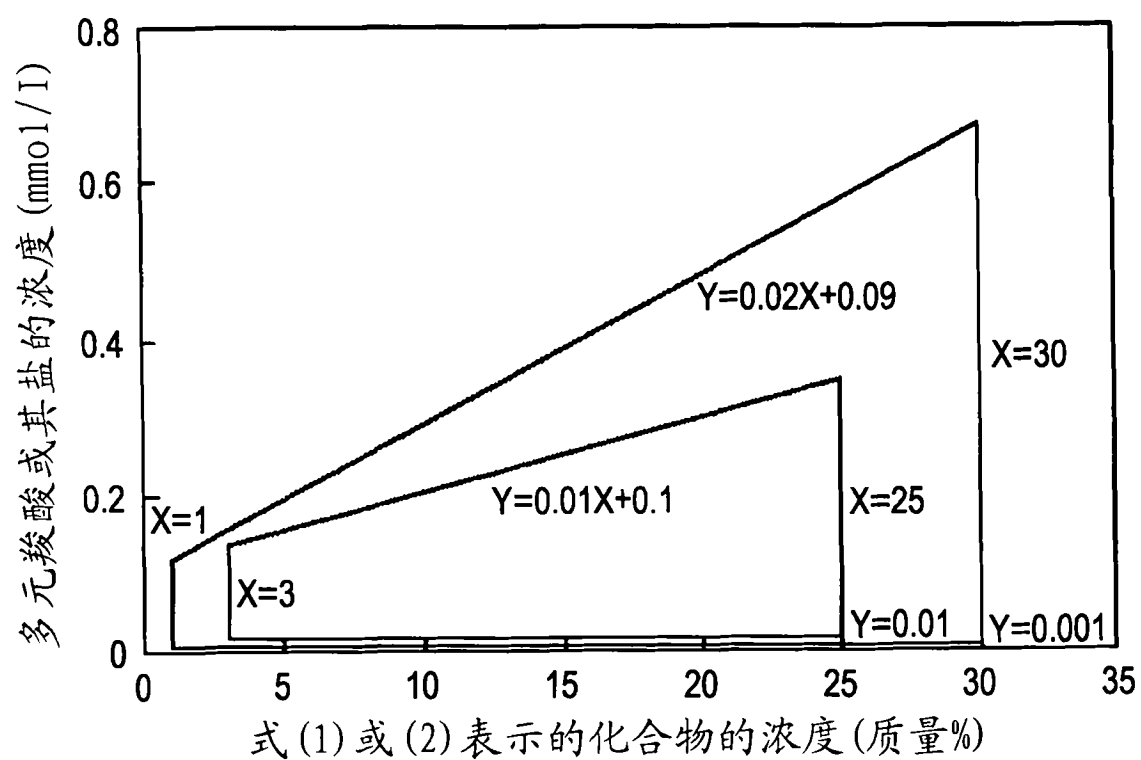


图 8