

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 11/02 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02120172.2

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267510C

[22] 申请日 2002.3.30 [21] 申请号 02120172.2

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 30 [33] JP [31] 102705/01

[32] 2001. 3. 30 [33] JP [31] 102707/01

[71] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 北村和彦 黄木康弘 青山哲也

冈恭一 鱼谷信夫 高桥浩

伊藤祐司

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 杨丽琴

权利要求书 6 页 说明书 39 页

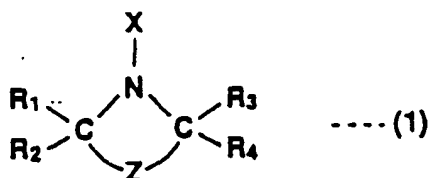
[54] 发明名称

油墨组合物、记录介质、喷墨记录方法及记录物

[57] 摘要

使油墨组合物和/或记录介质中含有通式(1)表示的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物,进而提供可以得到记录物的耐光性优良、不发生网眼堵塞,并且记录物几乎没有黄变的高品质图像的油墨组合物、记录介质、记录物及喷墨记录方法。

1. 一种油墨组合物，它是含有着色剂、水、下述通式(1)表示的化合物的油墨组合物，其中，该通式(1)表示的化合物在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内；



式(1)中，X表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烷基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基或苯甲酰氧基，另外， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为氢或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基或十六烷基，Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组；这里， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环，

油墨组合物中还含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A：

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 MPHO_3 表示的无机盐类，这里，M为碱金属或碱土金属；

并且，上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物；

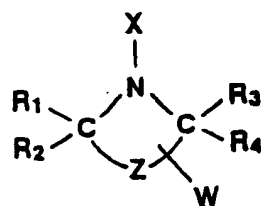
上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺；

上述无机盐类是钾盐或钠盐；

上述油墨组合物中，上述通式(1)表示的化合物的含量为 0.05 重量%以上 10.00 重量%以下。

2. 权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，上述通式(1)表示的化合

物是具有水溶性基团 W 的下述通式表示的化合物；



式中，W 表示 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、 $-\text{NHCOCH}_3$ 基、 $-\text{CONH}_2$ 基、 $-\text{C}=\text{NH}(\text{NH}_2)$ 基、 $-\text{NHC}=\text{NH}(\text{NH}_2)$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、硫酸酯基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OR})$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ 、氨基甲酰基或其盐、羧基的盐、氨基的盐、酚性羟基的盐、聚乙二醇醚基、 $-\text{C}=\text{NH}(\text{NH}_2)$ 的盐、 $-\text{NHC}=\text{NH}(\text{NH}_2)$ 的盐，其中，R 为烷基或芳基；

另外，X 表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烷基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基或苯甲酰氧基，另外， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为氢或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基或十六烷基，Z 为形成 5~7 员环所必须的非金属原子组；这里， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 及 Z 中任意两个基团可以互相结合形成 5~7 员环。

3. 权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，上述通式 (1) 表示的化合物中，Z 为形成六员环所必须的非金属原子组。

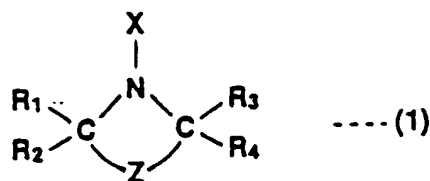
4. 权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，上述通式 (1) 表示的化合物中，X 为氧自由基。

5. 权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，油墨组合物中上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

6. 权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，上述通式 (1) 表示的化合物与上述化合物 A 的重量比，即前者/后者为 1:25 以上 5:1 以下。

7. 权利要求 1 所述的油墨组合物，它还含有渗透剂和/或保湿剂。

8. 一种记录介质，它是在基材上设有油墨容纳层的记录介质，其中，上述油墨容纳层中含有下述通式 (1) 表示的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物；



式(1)中, X表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烯基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基或苯甲酰氧基, 另外, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为氢或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基或十六烷基, Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组; 这里, R^1 ~ R^4 及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环,

上述油墨容纳层中还含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A:

I组: 酰肼类化合物,

II组: 叔胺类化合物,

III组: MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 MPHO_3 表示的无机盐类, 这里, M为碱金属或碱土金属;

并且, 上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物;

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺;

上述无机盐类是钾盐或钠盐;

相对于油墨容纳层总量, 上述通式(1)表示的化合物的含量为 0.01 重量%以上 10.00 重量%以下。

9. 权利要求 8 所述的记录介质, 其中, 相对于油墨容纳层总量, 上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

10. 权利要求 8 所述的记录介质, 其中, 上述通式(1)表示的化合物与上述化合物 A 的重量比, 即前者/后者为 1:25 以上 5:1 以下。

11. 一种喷墨记录方法, 它是喷出油墨组合物液滴, 并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法, 其中, 上述油墨组合物使用

权利要求 1 所述的油墨组合物。

12. 一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述记录介质使用权利要求 8 所述的记录介质。

13. 一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用权利要求 1 所述的油墨组合物，上述记录介质使用权利要求 8 所述的记录介质。

14. 一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用权利要求 1 所述的油墨组合物，上述记录介质使用基材上设有油墨容纳层，该油墨容纳层中含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A 的记录介质：

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ 表示的无机盐类，这里，M 为碱金属或碱土金属；

并且，上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物；

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷和/或六甲撑四胺；

上述无机盐类是钾盐或钠盐；

并且，上述记录介质中上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

15. 一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用含有着色剂、水、一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A 的油墨组合物，并且，上述记录介质使用权利要求 8 所述的记录介质；

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组: MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ 表示的无机盐类, 这里, M 为碱金属或碱土金属;

并且, 上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物;

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷和/或六甲撑四胺;

上述无机盐类是钾盐或钠盐;

并且, 上述油墨组合物中上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

16. 一种喷墨记录方法, 它是喷出油墨组合物液滴, 并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法, 其中, 上述油墨组合物含有着色剂、水、下述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物, 并且, 上述记录介质在基材上设有油墨容纳层, 该油墨容纳层中含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A;

I 组: 酰肼类化合物,

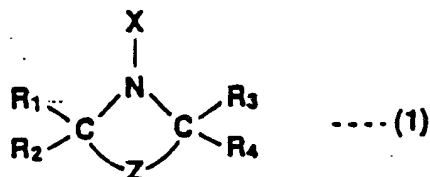
II 组: 叔胺类化合物,

III 组: MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ 表示的无机盐类, 这里, M 为碱金属或碱土金属;

并且, 上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物;

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷和/或六甲撑四胺;

上述无机盐类是钾盐或钠盐;



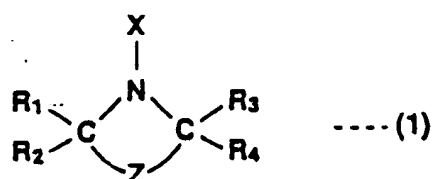
式 (1) 中, X 表示的取代基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烯基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺

酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基、苯甲酰氧基，这些基团都可以带有取代基，该取代基为磺酰基、羧基、羟基；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别为氢或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基，Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组；这里， $R^1 \sim R^4$ 及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环，

并且，上述油墨组合物中通式(1)表示的化合物的含量为0.05重量%以上10重量%以下。

17. 一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用含有着色剂、水、下述通式(1)表示的在60℃放置1小时时重量的减少在1重量%以内的化合物的油墨组合物，并且，上述记录介质使用权利要求8所述的记录介质；



式(1)中，X表示的取代基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烯基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基、苯甲酰氧基，这些基团都可以带有取代基，该取代基为磺酰基、羧基、羟基；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别为氢或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基，Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组；这里， $R^1 \sim R^4$ 及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环，

并且，上述油墨组合物中通式(1)表示的化合物的含量为0.05重量%以上10重量%以下。

18. 一种记录物，它是由权利要求11所述的喷墨记录方法进行记录的记录物。

油墨组合物、记录介质、喷墨记录方法及记录物

技术领域

- 5 本发明涉及油墨组合物、记录介质、喷墨记录方法及记录物，尤其涉及记录物的光稳定性（耐光性）好、不发生油墨堵塞网眼现象、记录物的耐黄变性优良、可得到高品质图像的油墨组合物、记录介质、记录物及喷墨记录方法。

背景技术

- 10 喷墨记录方法是把油墨组合物的小液滴飞散，附着在纸等记录介质上进行记录的印刷方法。这种方法的特征为，可以用较便宜的装置高速印刷高分辨率、高品质的图像。

过去提出过各种各样的用于这种喷墨记录方法记录的油墨组合物。

- 15 近年来，对提高记录图像的耐候性（尤其是耐光性）的要求逐渐严格，于是，人们尝试了把位阻胺类化合物等光稳定剂加入到油墨组合物里。

- 例如，在染料与颜料 19 [Dyes and Pigments 19]（1992）235-247 中报道，通过在含有染料的水溶液中添加位阻胺类光稳定剂 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基，可以防止该染料的光劣化。还有，在上述文献（染料与颜料 19）发行后申请的特开平 11-170686 号公报中公开了在含有水溶性染料的水性喷墨记录用记录液中添加特定化合物（上述 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基或其衍生物）来实现该水溶性染料稳定化的技术。该化合物是通过捕获由羰基化合物等的光激发生成的
- 20 $R\cdot$ （烷基自由基）或 $R\cdot$ 与空气中的氧反应生成的 $ROO\cdot$ （过氧化物自由基）等自由基，阻止色料的光氧化反应的进行，起到防止光劣化的作用，所以用该记录液进行喷墨记录的印刷物的耐光性好。

- 但是，使用含有上述光稳定剂的油墨组合物进行记录，虽然改善了记录图像的耐光性，但从另一方面来讲，当把记录物装入设有薄膜的存放夹中时，或把该薄膜粘贴在记录物时，其中，该薄膜含有由特定的酚类衍生物组成的抗氧化剂，由于光稳定剂的影响，会产生使记录物
- 30

变黄的新问题。

这可能是由于固定在记录介质上的油墨组合物中含有的位阻胺类化合物等光稳定剂的作用，特定的酚类衍生物产生反应导致的结果。特定的酚类衍生物有 BHT (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚) 等。

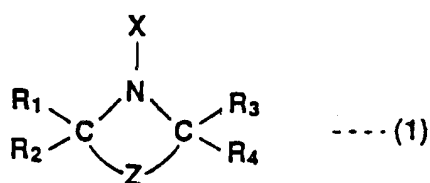
- 5 即，认为薄膜中含有的上述酚类衍生物因具有升华性，所以从薄膜转移至记录物，并通过记录物中的光稳定剂的作用，使上述酚类衍生物的二聚物化及醌化后产生的反应物是使记录物变黄的原因。尤其当光稳定剂具有氧自由基时，更是显著推进反应，所以更容易发生黄变。

- 10 还有，即使是作为光稳定剂的化合物不具有氧自由基，但在空气中保存记录物时，作为光稳定剂的化合物通过氧化反应生成氧自由基，所以虽迟缓但仍进行着黄变反应，仍会发生记录物的黄变现象。

所以，本发明的目的在于，提供记录物的耐光性优良、没有网眼堵塞现象，并且可以得到几乎没有记录物黄变现象的高品质图像的油墨组合物、记录介质、喷墨记录方法及记录物。

15 发明公开

本发明人经过悉心研究，发现通过使油墨组合物具有含着色剂、水、下述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量% 以内的化合物的组成，可以得到耐光性、耐网眼堵塞性、耐黄变性优良的记录物。



- 20 (式 (1) 中，X 为氢、氧自由基、羟基、烷基、链烯基、炔基、芳基、酰基、磺酰基、亚磺酰基、烷氧基、芳氧基或酰氧基，R¹、R²、R³ 及 R⁴ 分别为氢或烷基，Z 为形成 5~7 员环所必须的非金属原子组。其中，R¹~R⁴ 及 Z 中任意两个基团可以互相结合形成 5~7 员环)

- 25 还有，本发明人发现当记录介质中具有容纳层，并在该容纳层中含有上述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时重量减少为 1 重量% 以下的化合物时，可以得到耐光性、耐黄变性优良的记录物。

基于上述认识，本发明提供含有着色剂、水、上述通式 (1) 表示

的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物的油墨组合物，并且提供具有含有上述通式 (1) 表示的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物的容纳层的记录介质。进而，本发明还提供使用这些油墨组合物和/或记录介质得到的记录物及记录方法。

作为记录物黄变的原因之一，如上所述，可举出薄膜中的酚类衍生物升华转移至记录物，与作为光稳定剂添加的通式 (1) 表示的化合物反应。这里，作为记录物黄变的另一原因，本发明着眼于通式 (1) 表示的化合物也具有升华性的这一点，通过把该蒸发的比例 (重量减少) 控制在设定值，发现可阻止记录物的黄变。本发明的特征是将通式 (1) 表示的化合物的重量减少控制在设定值，只要符合该设定值，对通式 (1) 表示的化合物则不做特殊的限定，都是有效的。

上述通式 (1) 表示的化合物优选的是具有水溶性基团 W (W 表示 -SO₂NH₂ 基、-NHCOCH₃ 基、-CONH₂ 基、-C=NH(NH₂) 基、-NHC=NH(NH₂) 基、-SO₃H 基、硫酸酯基、-P(O)(OH)(OR)、-P(O)(OR)₂、氨基甲酰基及其盐、羧基的盐、氨基的盐、酚性羟基的盐、聚乙二醇醚基、-C=NH(NH₂) 的盐、-NHC=NH(NH₂) 的盐；其中，R 为烷基或芳基)。

上述通式 (1) 表示的化合物中，Z 优选的是形成六员环所必须的非金属原子组。

上述通式 (1) 表示的化合物在油墨组合物中的含量优选的是 0.05 重量%以上 10 重量%以下。

上述油墨组合物还可以含有渗透剂和/或保湿剂。

通过上述组成，可以防止酚类衍生物的二聚物化和醌化，得到耐光性及耐黄变性均优良的记录物。

本发明的上述记录介质中，为了充分确保记录介质对油墨的吸收性，并且为了得到耐黄变性，相对于上述油墨容纳层总重量，所含通式 (1) 表示的化合物优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.5 重量%以上 5 重量%以下的范围。

本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴，并把该液滴附着于记录介质来进行记录的方法，其特征在于，油墨组合物使用上述油

墨组合物。

本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴，并把该液滴附着于记录介质来进行记录的方法，其特征在于，记录介质使用上述记录介质。

- 5 通过使用这些记录方法，可以得到耐光性及耐黄变性均优良的记录物。

还有，经本发明人悉心研究，发现通过在油墨组合物中进一步加入一种以上的特定化合物 A，可以得到耐光性、耐网眼堵塞性、以及耐黄变性优良的记录物。

- 10 作为本发明中的酰肼类化合物，例如相应的羧酸酯、酰卤化物、硫代羧酸等酸衍生物，磺酸、氯代磺酸等磺酸衍生物，或异氰酸酯或二异氰酸酯与通式 $\text{NH}_2\text{NR}^8\text{R}^9$ (R^8 及 R^9 为氢、烷基或芳基) 表示的肼化合物类进行缩合反应等得到的具有 $-\text{CXNHN}^8\text{R}^9$ (R^8 及 R^9 为氢、烷基或芳基，X 为 S 或 O) 基或 $-\text{SO}_2\text{NHN}^8\text{R}^9$ (R^8 及 R^9 为氢、烷基或芳基) 基的化合物。

还有，本发明人发现通过上述容纳层中进一步加入一种以上特定化合物 A，可以得到耐光性及耐黄变性优良的记录物。

- 20 基于上述发现，本发明提供含着色剂、水、上述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量% 以内的化合物、一种以上从下述 I~III 表示的三组化合物中任意选出的化合物 A 的油墨组合物；以及提供具有容纳层的记录介质，其中，容纳层含上述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量% 以内的化合物、一种以上从下述 I~III 表示的三组化合物中任意选出的化合物 A。

I 组：酰肼类化合物

- 25 II 组：叔胺类化合物

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 MPO_3 (M 为碱金属或碱土金属) 表示的无机盐类

进而，本发明还提供使用这些油墨组合物和/或记录介质得到的记录物及记录方法。

- 30 作为记录物黄变的原因之一，如上所述，薄膜中的酚类衍生物升华转移至记录物，与作为光稳定剂添加的通式 (1) 表示的化合物反应。

这里，作为记录物黄变的另一原因，本发明着眼于通式(1)表示的化合物也具有升华性的这一点，通过把该蒸发的比例(重量减少)控制在设定值，并且通过添加特定的添加剂，发现可防止记录物的黄变。还有，只要重量减少符合设定值，则不对通式(1)表示的化合物进行特殊限定。

上述通式(1)表示的化合物优选的是具有水溶性基团W(W表示-SO₂NH₂基、-NHCOCH₃基、-CONH₂基、-C=NH(NH₂)基、-NHC=NH(NH₂)基、-SO₃H基、硫酸酯基、-P(O)(OH)(OR)、-P(O)(OR)₂、氨基甲酰基及其盐、羧基的盐、氨基的盐、酚性羟基的盐、聚乙二醇醚基、-C=NH(NH₂)的盐、-NHC=NH(NH₂)的盐；其中，R为烷基或芳基)。

上述通式(1)表示的化合物中，Z优选的是形成六员环所必须的非金属原子组。

上述通式(1)表示的化合物中，X可以是氧自由基。

对于上述油墨组合物，为了得到充分的耐光性、耐网眼堵塞性、耐黄变性，上述化合物A在油墨组合物中的含量优选为0.01重量%以上10重量%以下，更优选为0.5重量%以上5重量%以下的范围。

对于上述油墨组合物，为了得到充分的耐光性、耐网眼堵塞性、耐黄变性，相对于油墨总量，上述通式(1)表示的化合物的含量优选为0.05重量%以上10重量%以下，更优选为0.5重量%以上5重量%以下的范围。

从提高记录物的耐黄变性的角度出发，上述通式(1)表示的化合物与上述化合物A之间的重量比(前者/后者)优选为1:25以上5:1以下，特别优选1:5以上3:1以下。

上述酰肼类化合物优选的是通式R⁵CXNHNR⁶R⁷(R⁵为烷基或芳基，R⁶及R⁷为氢、烷基或芳基，X为S或O)、通式R⁵SO₂NHNR⁶R⁷(R⁵为烷基或芳基，R⁶及R⁷为氢、烷基或芳基)、或通式R⁵NHCXNHNR⁶R⁷(R⁵为烷基或芳基，R⁶及R⁷为氢、烷基或芳基，X为S或O)表示的化合物。

上述酰肼类化合物可以在同一分子中具有两个以上酰肼结构。

上述叔胺类化合物优选的是通式R⁵R⁶R⁷N(R⁵、R⁶及R⁷分别为可

以具有取代基的烷基、芳基或芳烷基)表示的化合物,或可以具有取代基的环状叔胺。

上述无机盐类是选自由 MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 MPHO_3 (M 为碱金属或碱土金属)表示的化合物组成的组的至少一种以上无机盐类。

无机盐类优选的是钾盐或钠盐。

将化合物 A 中选自 I 组的化合物作为添加剂使用时,除了记录物的耐光性、耐网眼堵塞性、耐黄变性优良外,还具有提高记录物的耐气体性的效果。

上述油墨组合物还可以含有渗透剂和/或保湿剂。

通过上述组成,能够防止酚类衍生物的二聚物化及苯醌化,所以可以得到耐光性及耐黄变性均优良的记录物。

对于本发明的上述记录介质,为了充分确保记录介质对油墨的吸收性,并且为了得到耐黄变性,相对于上述油墨容纳层的总重量,所含上述化合物 A 优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下,更优选为 0.5 重量%以上 5 重量%以下的范围。

对于本发明的上述记录介质,为了充分确保记录介质对油墨的吸收性,并且为了得到耐黄变性,相对于上述油墨容纳层总重量,所含通式(1)表示的化合物优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下,更优选为 0.5 重量%以上 5 重量%以下的范围。

对于本发明的上述记录介质,为了充分确保记录介质对油墨的吸收性,并且为了得到耐黄变性,上述通式(1)表示的化合物与上述化合物 A 之间的重量比(前者/后者)优选的是 1:25 以上 5:1 以下的范围,更优选为 1:5 以上 3:1 以下。

还有,本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴,并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的方法,其特征在于,油墨组合物使用上述油墨组合物。

还有,本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴,并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的方法,其特征在于,记录介质使用上述记录介质。

本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴,并把该液滴附着

于记录介质上来进行记录的方法，其特征在于，油墨组合物使用上述油墨组合物，记录介质使用在基材上设置了油墨容纳层，并且在该油墨容纳层中含有上述化合物 A 的记录介质。

5 本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的方法，其特征在于，油墨组合物使用含有着色剂、水、上述化合物 A 的油墨组合物，记录介质使用上述记录介质。

通过使用这些记录方法，可以得到耐光性及耐黄变性均优良的记录物。

10 本发明人以这些发明为基础进行了悉心研究，结果发现，油墨组合物中含有上述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量减少在 1 重量 % 以内的化合物，并且记录介质中含有一种以上特定化合物 A 时，也同样可以得到耐光性及耐网眼堵塞性优良，并且耐黄变性优良的记录物。

15 即，本发明的喷墨记录方法的特征在于，油墨组合物含有着色剂、水、通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量减少在 1 重量 % 以内的化合物，记录介质含有一种以上从上述 I~III 所示的三组化合物中任意选出的化合物 A。

20 本发明的喷墨记录方法是喷出油墨组合物的液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的方法，其特征在于，油墨组合物使用含有着色剂、水、上述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量减少在 1 重量 % 以内的化合物的油墨组合物，记录介质使用上述记录介质。

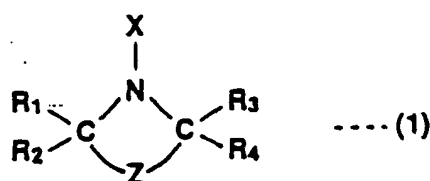
25 本发明的上述记录方法中，为了充分确保记录介质对油墨的吸收性，并且为了得到耐黄变性，相对于上述油墨容纳层的总重量，所含的上述化合物 A 优选为 0.01 重量 % 以上 10 重量 % 以下，更优选为 0.5 重量 % 以上 5 重量 % 以下的范围。

30 本发明的上述记录方法中，为了具有足够的耐光性，且为了得到足够的耐网眼堵塞性，相对于油墨的总量，通式 (1) 表示的化合物的含量优选为 0.05 重量 % 以上 10 重量 % 以下，更优选为 0.5 重量 % 以上 5 重量 % 以下的范围。还有，化合物 A 的含量优选为 0.01 重量 % 以上 10 重量 % 以下。

通过使用这些记录方法，能够得到耐光性及耐黄变性均优良的记录物。

也就是说，本发明涉及：

一种油墨组合物，它是含有着色剂、水、下述通式(1)表示的化合物的油墨组合物，其中，该通式(1)表示的化合物在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内；



式(1)中，X表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烯基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基或苯甲酰氧基，另外，R¹、R²、R³及R⁴分别独立地为氢或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基或十六烷基，Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组；这里，R¹~R⁴及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环，

油墨组合物中还含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A：

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组：MS₂O₄、MSO₃、MS₂O₃、MPH₂O₂、MPHO₃表示的无机盐类，这里，M为碱金属或碱土金属；

并且，上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物；

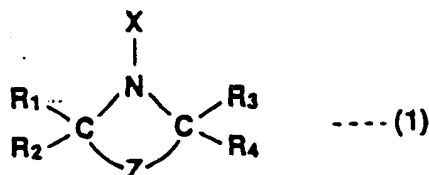
上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺；

上述无机盐类是钾盐或钠盐；

上述油墨组合物中，上述通式(1)表示的化合物的含量为 0.05 重量

%以上 10.00 重量%以下。

一种记录介质，它是在基材上设有油墨容纳层的记录介质，其中，上述油墨容纳层中含有下述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物；



式 (1) 中，X 表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烯基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基或苯甲酰氧基，另外， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为氢或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基或十六烷基，Z 为形成 5~7 员环所必须的非金属原子组；这里， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 及 Z 中任意两个基团可以互相结合形成 5~7 员环，

上述油墨容纳层中还含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A：

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 MPHO_3 表示的无机盐类，这里，M 为碱金属或碱土金属；

并且，上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物；

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷和/或六甲撑四胺；

上述无机盐类是钾盐或钠盐；

相对于油墨容纳层总量，上述通式 (1) 表示的化合物的含量为 0.01 重量%以上 10.00 重量%以下。

一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于

记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用上述油墨组合物。

一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述记录介质使用上述记录介质。

一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用上述油墨组合物，上述记录介质使用上述记录介质。

一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用上述油墨组合物，上述记录介质使用基材上设有油墨容纳层，该油墨容纳层中含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A 的记录介质：

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ 表示的无机盐类，这里，M 为碱金属或碱土金属；

并且，上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物；

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺；

上述无机盐类是钾盐或钠盐；

并且，上述记录介质中上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

一种喷墨记录方法，它是喷出油墨组合物液滴，并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法，其中，上述油墨组合物使用含有着色剂、水、一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A 的油墨组合物，并且，上述记录介质使用上述记录介质；

I 组：酰肼类化合物，

II 组：叔胺类化合物，

III 组： MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ 表示的无机盐类，这里，M 为碱金属或碱土金属；

并且,上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物;

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺;

上述无机盐类是钾盐或钠盐;

并且,上述油墨组合物中上述化合物 A 的含量为 0.01 重量%以上 10 重量%以下。

一种喷墨记录方法,它是喷出油墨组合物液滴,并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法,其中,上述油墨组合物含有着色剂、水、下述通式 (1) 表示的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物,并且,上述记录介质在基材上设有油墨容纳层,该油墨容纳层中含有一种以上从下述 I~III 所示的三组中任意选出的化合物 A;

I 组:酰肼类化合物,

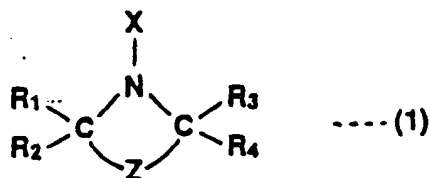
II 组:叔胺类化合物,

III 组: MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPh_2O_2 、 $MPhO_3$ 表示的无机盐类,这里, M 为碱金属或碱土金属;

并且,上述酰肼类化合物是在同一分子内具有两个以上酰肼结构的化合物;

上述叔胺类化合物是可以带有取代基的环状叔胺或者 1,4-二氮杂二环 [2.2.2]辛烷和/或六甲撑四胺;

上述无机盐类是钾盐或钠盐;



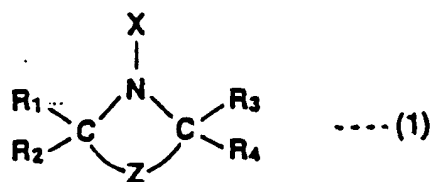
式 (1) 中, X 表示的取代基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烷基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基、苯

甲酰氧基, 这些基团都可以带有取代基, 该取代基为磺酰基、羧基、羟基;

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别为氢或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, Z 为形成 5~7 员环所必须的非金属原子组; 这里, $R^1 \sim R^4$ 及 Z 中任意两个基团可以互相结合形成 5~7 员环,

并且, 上述油墨组合物中通式 (1) 表示的化合物的含量为 0.05 重量%以上 10 重量%以下。

一种喷墨记录方法, 它是喷出油墨组合物液滴, 并把该液滴附着于记录介质上来进行记录的喷墨记录方法, 其中, 上述油墨组合物使用含有着色剂、水、下述通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物的油墨组合物, 并且, 上述记录介质使用上述记录介质;



式 (1) 中, X 表示的取代基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基、烯丙基、油烷基、乙炔基、苯基、萘基、乙酰基、苯甲酰基、戊酰基、甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基、甲亚磺酰基、苯亚磺酰基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基、苯氧基、乙酰氧基、苯甲酰氧基, 这些基团都可以带有取代基, 该取代基为磺酰基、羧基、羟基;

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别为氢或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, Z 为形成 5~7 员环所必须的非金属原子组; 这里, $R^1 \sim R^4$ 及 Z 中任意两个基团可以互相结合形成 5~7 员环,

并且, 上述油墨组合物中通式 (1) 表示的化合物的含量为 0.05 重量%以上 10 重量%以下。

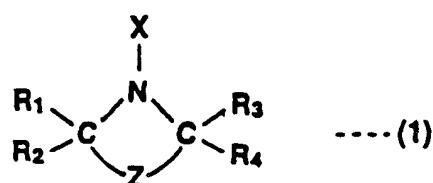
一种记录物, 它是由上述喷墨记录方法进行记录的记录物。

实施发明的优选方案

(油墨组合物)

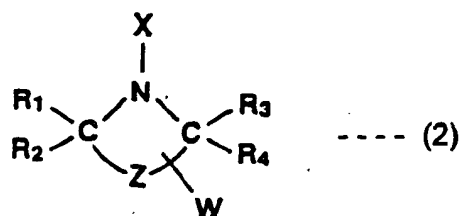
以下,说明本发明油墨组合物的优选实施方案。

本发明的油墨组合物的特征在于,含有着色剂、水、下述通式(1)表示的化合物,该通式(1)表示的化合物在60℃放置1小时时重量的减少在1重量%以内。



(式(1)中,X为氢、氧自由基、羟基、烷基、链烯基、炔基、芳基、酰基、磺酰基、亚磺酰基、烷氧基、芳氧基或酰氧基,R¹、R²、R³及R⁴分别为氢或烷基,Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组。其中,R¹~R⁴及Z中任意两个基团可以互相结合形成5~7员环)

上述通式(1)表示的化合物优选的是具有水溶性基团W的下述通式(2)表示的化合物。



(式中,W表示-SO₂NH₂基、-NHCOCH₃基、-CONH₂基、-C=NH(NH₂)基、-NHC=NH(NH₂)基、-SO₃H基、硫酸酯基、-P(O)(OH)(OR)、-P(O)(OR)₂、氨基甲酰基或其盐、羧基的盐、氨基的盐、酚性羟基的盐、聚乙二醇醚基、-C=NH(NH₂)的盐、-NHC=NH(NH₂)的盐,其中,R为烷基或芳基;X为氢、氧自由基、羟基、烷基、链烯基、炔基、芳基、酰基、磺酰基、亚磺酰基、烷氧基、芳氧基或酰氧基;R¹、R²、R³及R⁴分别为氢或烷基;Z为形成5~7员环所必须的非金属原子组。其中,R¹~R⁴及Z中任意两个基团可以互相结合形成

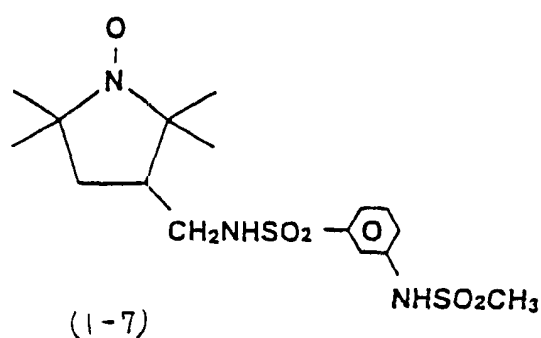
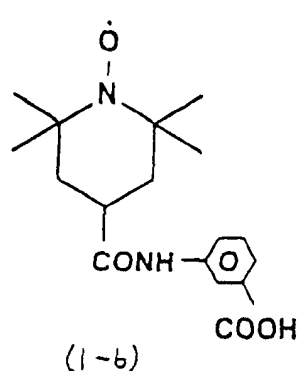
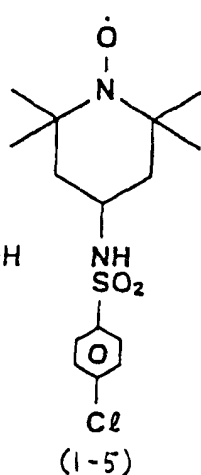
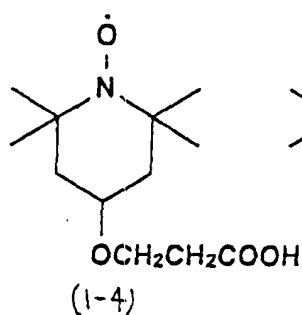
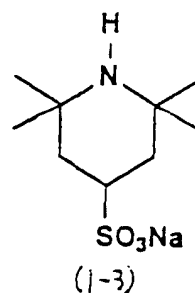
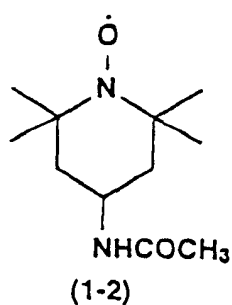
5~7 员环)

- 在通式(1)中,用X表示的烷基有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、苄基、十六烷基等,链烯基有烯丙基、油烯基等,炔基有乙炔基等,芳基有苯基、萘基等,酰基有乙酰基、苯甲酰基、戊酰基等,磺酰基有甲磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基等,亚磺酰基有甲亚磺酰基、苯亚磺酰基等,烷氧基有甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、环己氧基、正辛氧基、1-辛氧基、苄氧基等,芳氧基有苯氧基等,酰氧基有乙酰氧基、苯甲酰氧基等。这些基团都可以带有取代基,该取代基有磺酰基、羧基、羟基等。其中,特别优选X为氧自由基。

上述通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 如前所述,表示氢或烷基。该烷基在与上述X表示的烷基相同的范围内选择。特别优选的是甲基。

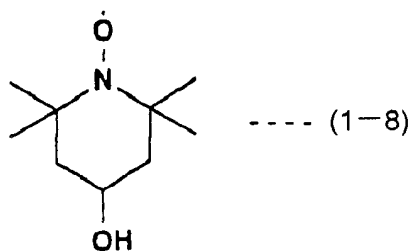
上述通式(1)表示的化合物中,Z优选的是形成6员环所必须的非金属原子组。

- 下面,对通式(1)表示的化合物中,在60℃放置1小时时重量减少在1重量%以内的化合物进行具体举例说明。



上述通式(1)表示的化合物可以按照 Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.25, 1299-1310(1987), Kunihiro Hamada, Toshiro Iijima and Ralph McGregor; Polymer, Vol.29(1), 93-98(1988),
 5 Kunihiro Hamada, Toshiro Iijima and Ralph McGregor 等所述的方法制造。具体来说, 式(1-1)的化合物可以用前篇文献所述的方法, 式(1-2)的化合物可以用后篇文献所述的方法制造。

另一方面，通式(1)表示的化合物中，在60℃放置1小时时重量的减少在1重量%以内的具体例子如下。



本发明中，油墨组合物中通式(1)表示的化合物的含量优选为0.05重量%以上10重量%以下，更优选为0.1重量%以上5重量%以下。

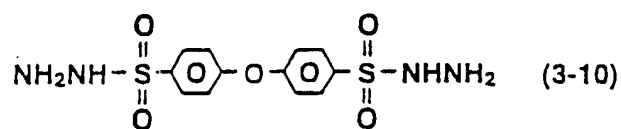
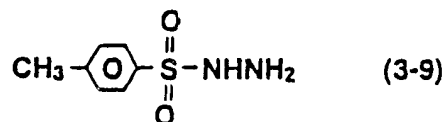
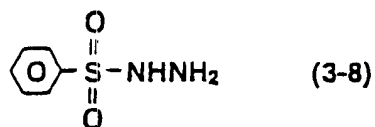
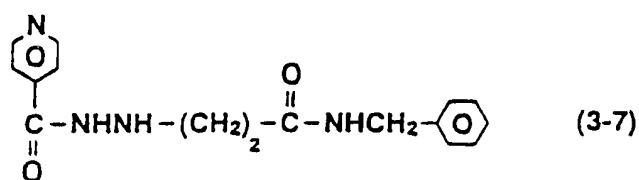
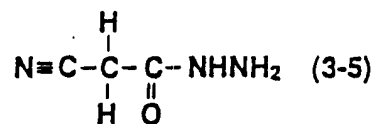
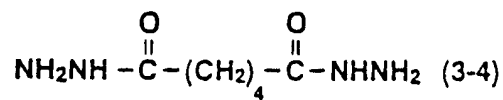
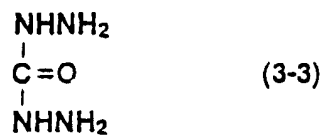
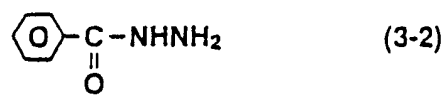
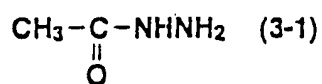
- 5 还有，本发明的油墨组合物的特征在于，含有着色剂、水、上述通式(1)表示的化合物、上述化合物A，该通式(1)表示的化合物在60℃放置1小时时重量的减少在1重量%以内。

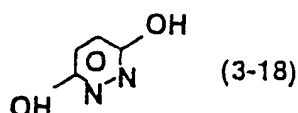
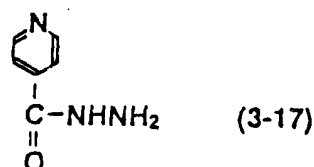
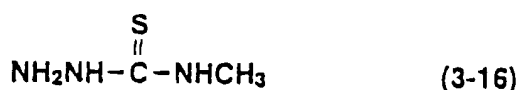
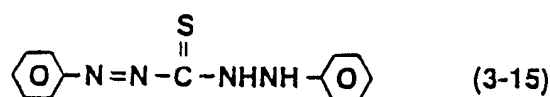
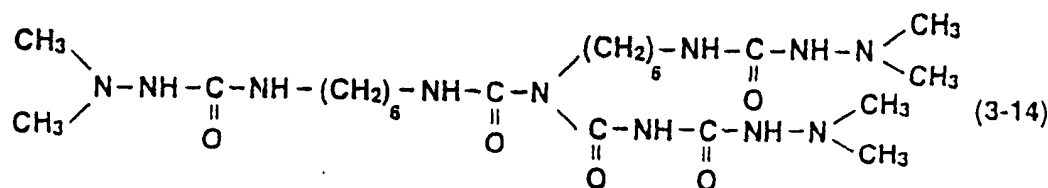
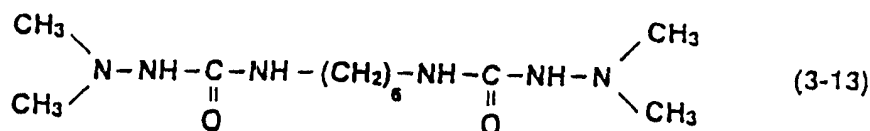
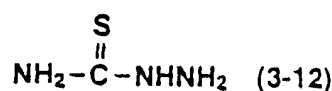
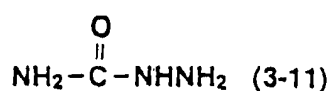
作为酰肼类化合物，例如酰肼(酰基肼)或硫卡巴肼及它们的衍生物。

- 10 具体来说，优选使用通式 $R^5CXNHR^6R^7$ (R^5 为烷基或芳基， R^6 及 R^7 为氢、烷基或芳基，X 为 S 或 O)、或通式 $R^5SO_2NHR^6R^7$ (R^5 为烷基或芳基， R^6 及 R^7 为氢、烷基或芳基)、或通式 $R^5NHCXNHR^6R^7$ (R^5 为烷基或芳基， R^6 及 R^7 为氢、烷基或芳基，X 为 S 或 O) 表示的化合物。

- 15 此外，当酰肼类化合物在同一分子内具有两个以上酰肼结构时，记录物的耐黄变性尤其优良。

下面，示出通式 $R^5CXNHR^6R^7$ 、或通式 $R^5SO_2NHR^6R^7$ 、或通式 $R^5NHCXNHR^6R^7$ 表示的化合物的具体例子。





油墨组合物中酰肼类化合物的含量优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下。合适的含量可显著改善记录物的耐黄变性。

- 5 本发明中，上述通式 (1) 表示的化合物与酰肼类化合物的重量比（前者/后者）优选为 1:25 以上 5:1 以下，更优选为 1:5 以上 3:1 以下。合适的重量比可显著改善记录物的耐黄变性。

叔胺类化合物优选的是通式 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{N}$ (R^5 、 R^6 及 R^7 分别为可以带有取代基的烷基、芳基或芳烷基) 表示的化合物，或可以带有取代基

10 的环状叔胺。

作为通式 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{N}$ 表示的化合物，例如 R^5 、 R^6 和 R^7 为可以分别独立地进行取代的烷基、芳基、芳烷基的化合物。具体来讲，例如三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、丁基二乙醇胺、甲基二乙醇

胺、三异丙醇胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三烯丙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、三苄胺、三苯胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯乙胺、N,N-二乙基苄胺、以及它们的衍生物。当 R^5 、 R^6 及 R^7 均为羟烷基时（尤其是三乙醇胺），记录物的耐黄变性尤其优良。

- 5 作为可以带有取代基的环状叔胺，例如 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷（DABCO）、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一烯（DBU）、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯（DBN）、六甲撑四胺（HMTA）、N-甲基哌啶、N-甲基吗啉、N-甲基吡咯烷、N-甲基吡咯、2-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-甲基吡啶、3-甲基喹啉、以及它们的衍生物。使用 DABCO 或 HMTA
- 10 时，记录物的耐黄变性尤其优良。

这些叔胺类化合物可以单独使用，也可以并用。

油墨组合物中叔胺类化合物的含量优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下。合适的含量可显著改善记录物的耐黄变性。

- 15 本发明中，上述通式（1）表示的化合物与叔胺类化合物的重量比（前者/后者）优选为 1:25 以上 5:1 以下，更优选为 1:5 以上 3:1 以下。合适的重量比可显著改善记录物的耐黄变性。

- 作为无机盐类，例如至少一种以上选自 MS_2O_4 、 MSO_3 、 MS_2O_3 、 MPH_2O_2 、 $MPHO_3$ （M 为碱金属或碱土金属）表示的化合物组成的组的化合物。作为碱金属，优选 K、Na、Li。作为碱土金属，优选 Mg、Ca、Ba。本发明的无机盐类特别优选的是钾盐或钠盐。
- 20

- 作为无机盐的具体例子，例如 $K_2S_2O_4$ 、 $Na_2S_2O_4$ 、 $Li_2S_2O_4$ 、 MgS_2O_4 、 CaS_2O_4 、 BaS_2O_4 、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 Li_2SO_3 、 $MgSO_3$ 、 $CaSO_3$ 、 $BaSO_3$ 、 $K_2S_2O_3$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $Li_2S_2O_3$ 、 MgS_2O_3 、 CaS_2O_3 、 BaS_2O_3 、 KPH_2O_2 、 $NaPH_2O_2$ 、 $LiPH_2O_2$ 、 $Mg(PH_2O_2)_2$ 、 $Ca(PH_2O_2)_2$ 、 $Ba(PH_2O_2)_2$ 、 K_2PHO_3 、 Na_2PHO_3 、 Li_2PHO_3 、 $MgPHO_3$ 、 $CaPHO_3$ 、 $BaPHO_3$ 。尤其是钾盐或钠盐时，可显著改善记录物的耐黄变性。
- 25

这些无机盐可以单独使用，也可以并用。

- 油墨组合物中无机盐类的含量优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下。合适的含量可显著改善记录物的耐黄变性。
- 30

本发明中，上述通式(1)表示的化合物与无机盐类的重量比(前者/后者)优选为1:25以上5:1以下，更优选为1:5以上3:1以下。合适的重量比可显著改善记录物的耐黄变性。

上述通式(1)表示的化合物优选的是具有上所水溶性基团W的化合物。

上述通式(1)表示的化合物的优选形式、具体例子、制造方法如上所述。

本发明中，油墨组合物中通式(1)表示的化合物的含量优选为0.05重量%以上10重量%以下，更优选为0.1重量%以上5重量%以下。

着色剂可以使用染料或颜料。

染料优选使用水溶性染料，具体来说，例如在《染料索引》(Color Index, C.I.)中归属于酸性染料、直接染料、催化染料、活性染料、可溶性还原染料、硫化染料、食用染料的染料。还有，即使是《染料索引》中没有记载的，也有很多染料可适用。

作为具体例子，例如C.I.直接黑17、19、32、38、51、62、71、74、75、112、117、154、163、168，C.I.酸性黑7、24、26、48、52、58、60、107、109、118、119、131、140、155、156、187，C.I.食用黑1、2，C.I.活性黑5，C.I.直接黄11、28、33、39、44、58、86、100、132、142、330，C.I.酸性黄3、19、23、25、29、38、49、59、62、72，C.I.碱性黄11、51，C.I.分散黄3、5，C.I.活性黄2，C.I.直接红23、79、80、83、99、220、224、227，C.I.酸性红1、8、17、18、32、35、37、42、52、57、92、115、119、131、133、134、154、186、249、254、256，C.I.碱性红14、39，C.I.分散红60，C.I.直接蓝6、8、15、25、71、76、80、86、90、106、108、123、163、165、168、199、226，C.I.酸性蓝9、29、40、62、74、102、104、113、117、120、175、183，C.I.碱性蓝41，C.I.活性蓝15，C.I.直接紫47、51、90、94，C.I.酸性紫11、34、75等。

对颜料没有特殊限定，可以用无机颜料及有机颜料。无机颜料除了氧化钛及氧化铁外，还可以使用由接触法、炉法、热裂法等已知方法制造的碳黑。还有，作为机颜料，可以使用偶氮染料(包括偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料等)、多环类颜料(如

酞菁颜料、苝颜料、苝酮颜料、蒽醌颜料、喹吖酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚满酮颜料、喹酞酮颜料等）、染料螯合物（如碱性染料型螯合物、酸性染料型螯合物等）、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑等。

- 5 尤其作为黑油墨使用的碳黑，例如可使用三菱化学公司制的 No.2300、No.900、MCF88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No2200B 等，哥伦比亚公司制的 Raven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700 等，キヤボット公司制的 Regal 400R、Regal 330 R、Regal 1660 R、Mogul L、Monarch 700、
10 Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400 等，デグッサ公司制的 Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special
15 Black 5、Special Black 4A、Special Black 4 等。

- 作为用于黄油墨的颜料，例如 C. I. 颜料黄 1、C. I. 颜料黄 2、C. I. 颜料黄 3、C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14C、C. I. 颜料黄 16、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 73、C. I. 颜料黄 74、C. I. 颜料黄 75、C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 93、C. I. 颜料黄 95、C. I. 颜料黄 97、C. I. 颜料黄 98、C. I. 颜料黄 119、C. I. 颜料黄 110、C. I. 颜料黄 114、C. I. 颜料黄 128、C. I. 颜料黄 129、C. I. 颜料黄 138、C. I. 颜料黄 150、C. I. 颜料黄 151、C. I. 颜料黄 154、C. I. 颜料黄 155、C. I. 颜料黄 180、C. I. 颜料黄 185 等。

- 作为用于品红油墨的颜料，例如 C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 7、C. I. 颜料红 12、C. I. 颜料红 48 (Ca)、C. I. 颜料红 48 (Mn)、C. I. 颜料红 57 (Ca)、C. I. 颜料红 57:1、C. I. 颜料红 112、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 123、C. I. 颜料红 168、C. I. 颜料红 184、C. I. 颜料红 202 等。

- 作为用于氰基油墨的颜料，例如 C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 2、C. I. 颜料蓝 3、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:34、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 16、C. I. 颜料蓝 22、C. I. 颜料蓝 60、C. I. 瓮蓝 4、C. I. 瓮蓝 60 等。

油墨组合物中着色剂的添加量优选为 0.1 重量%以上 20 重量%以下，更优选为 0.5 重量%以上 10 重量%以下。还有，如果使用颜料，其粒径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

5 本发明的油墨组合物中，用水作为溶剂。水可以使用去离子水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水、或超纯水中任意一种。

本发明的油墨组合物中还可以含有渗透剂和/或保湿剂。

作为渗透剂，普遍使用能够降低油墨的表面张力，促进油墨向记录介质的渗透并缩短油墨干燥时间的化合物。例如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇等低级醇类，乙二醇一乙醚 乙二醇一丁基醚等溶纤剂类，
10 二甘醇一丁基醚、三甘醇一丁基醚乙二醇醚等卡必醇类，非离子表面活性剂等。

作为保湿剂，普遍使用能够抑制水分蒸发，使油墨保湿并提高喷射稳定性的化合物。例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇 聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、二甘油、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇等多元醇，麦芽醇、
15 麦芽糖、山梨糖醇等糖类，三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等甘油衍生物，碳酸乙烯酯等碳酸酯类，咪唑、2-甲基咪唑等咪唑衍生物，2-吡啶醇、3-吡啶醇等吡啶醇衍生物，尿素等。

本发明的油墨组合物中，根据需要可以加入喷墨记录用油墨中通常惯用的助剂。这种助剂有 pH 调节剂、螯合剂、防腐剂、防锈剂等。

20 通过上述组成，可以防止酚类衍生物的二聚物化和醌化，得到耐光性及耐网眼堵塞性优良的同时，耐黄变性也优良的记录物。

本发明中，将通式(1)表示的在 60°C 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物与油墨组合物分开或追加加入，即，作为附加液印加在记录介质上时，也可以起到有效作用。

25 本发明中，将通式(1)表示的在 60°C 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物、酰肼类化合物、叔胺类化合物或特定的无机盐类与油墨组合物分开或追加加入，即，作为附加液印加在记录介质上时，也可以起到有效作用。

30 此时，作为附加液，优选的是在与除去色料后的上述油墨组合物的组成相同的范围内制成。

(记录介质)

以下，对本发明的记录介质的优选实施方案进行说明。

油墨容纳层作为可高画质再现彩色图像和照片图像等的容纳层，已知至少由油墨吸收颜料、油墨固色剂及粘合剂组成，但本发明实施方案的记录介质的油墨容纳层还含有通式(1)表示的在60℃放置1小时时重量的减少在1重量%以内的化合物。

作为通式(1)表示的化合物，优选使用与用于上述油墨组合物的化合物相同的化合物。

油墨容纳层总干燥重量中，通式(1)表示的化合物的含量优选为0.01重量%以上10重量%以下，更优选为0.1重量%以上5重量%以下。

油墨吸收颜料可以使用一种以上已知的白色颜料，如合成非晶态二氧化硅、胶体二氧化硅等二氧化硅，胶体氧化铝。

作为白色颜料，除了二氧化硅、氧化铝之外，还有轻质碳酸钙、重质碳酸钙、碳酸镁、白陶土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸锌、钛白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、假勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、锌钡白、沸石、水化埃洛石等白色无机颜料，苯乙烯类塑料颜料、丙烯酸类塑料颜料、聚乙烯、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂等有机颜料等。

油墨容纳层总干燥重量中，这些油墨吸收颜料的含量优选为30重量%以上90重量%以下，更优选为40重量%以上80重量%以下。

作为油墨固色剂，特别优选阳离子化合物，例如具有伯胺、仲胺、叔胺或季铵盐基团的低分子化合物，具有这些基团的低聚物，或具有这些基团的聚合物。作为具体例子，例如氯化二烯丙基二甲基铵聚合物、氯化二烯丙基二甲基铵-二氧化硫共聚物、氯化二烯丙基二甲基铵-丙烯酰胺共聚物等二烯丙基二甲基铵盐聚合物，二烯丙基胺盐酸盐-二氧化硫共聚物、二烯丙基甲基胺盐酸盐共聚物、聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺季铵盐化合物、(甲基)丙烯酸烷基铵盐聚合物、(甲基)丙烯酰胺烷基铵盐聚合物、含有季铵盐的紫罗烯、聚亚烷基胺二氰基二酰胺基胺盐缩合物等。

在油墨容纳层的总干燥重量中，这些油墨固色剂的含量优选为1重量%以上30重量%以下，更优选为5重量%以上10重量%以下。

作为粘合剂,例如氧化淀粉、醚化淀粉、磷酸酯化淀粉等淀粉衍生物,羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等纤维素衍生物,酪蛋白、明胶、大豆蛋白、聚乙烯醇或其衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、马来酸酐树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物,甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物等共轭二烯类共聚物乳胶、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的共聚物或共聚物的丙烯酸类聚合物等丙烯酸类乳胶、乙烯醋酸乙烯共聚物等乙烯类聚合乳胶、或者将这些各种聚合物的含有羧基等官能团的单体进行改性得到的官能团改性聚合物乳胶,三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂等热固性树脂等水性胶粘剂,聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、氯化乙烯醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛树脂、醇酸树脂等合成树脂类胶粘剂等。

在油墨容纳层的总干燥重量中,这些粘合剂的含量优选为 10 重量%以上 60 重量%以下,更优选为 20 重量%以上 50 重量%以下。

油墨容纳层根据需要还可以加入已知的染料固色剂(耐水化剂)、荧光增白剂、表面活性剂、消泡剂、pH 调节剂、防霉剂、紫外线吸收剂及抗氧剂等各种添加剂。

以上,对油墨容纳层的组成进行了说明,油墨容纳层以二氧化硅或氧化铝作为主要组成成分,通过调整这些二氧化硅或氧化铝的粒径及其他组成成分的含量等,特别优选把油墨容纳层的空隙率控制在 30%以上 80%以下。通过把空隙率控制在 30%以上,尤其可以确保记录介质对油墨的吸收性,通过把空隙率控制在 80%以下,可以赋予油墨容纳层以足够的强度。

基材使用纸或塑料制的薄板状材料,可以使用光透过性或非光透过性的任何一种。

作为基材,可以使用已知材料。具体来说,纸有由天然纤维素纤维为主体的木材纸浆或非木材纸浆的纸浆原料制作的纸,塑料材料有聚酯类树脂、二醋酸酯类树脂、三醋酸酯类树脂、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚氯乙烯类树脂、聚酰亚胺类树脂、赛璐玢、赛璐珞等。

将上述各组成成分溶解或分散于水等适当溶剂中而得到的涂覆液,用辊涂法、喷涂法、棒涂法、气动刮涂法等已知涂层法对上述基材进行涂层,然后干燥,可以得到合适的本发明的记录介质。涂层后

的干燥可以用一般的干燥器进行，一般在 100℃ ~ 150℃ 的范围内进行。

根据上述组成，可以得到图像的保存性与耐光性优良，并且耐黄变性优良的记录物。

- 5 本发明的另一实施方案的记录介质的油墨容纳层含有通式(1)表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物、酰肼类化合物、叔胺类化合物或特定的无机盐类。

10 作为通式(1)表示的化合物、酰肼类化合物、叔胺类化合物、无机盐类，分别优选使用与上述油墨组合物所使用的化合物相同的化合物。

在油墨容纳层的总干燥重量中，通式(1)表示的化合物的含量优选为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下。

15 在油墨容纳层的总干燥重量中，酰肼类化合物、叔胺类化合物、无机盐类的含量优选分别为 0.01 重量%以上 10 重量%以下，更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下。通过控制在适宜的范围内，可以显著改善记录物的耐黄变性。

20 本发明中，上述通式(1)表示的化合物与酰肼类化合物、叔胺类化合物或无机盐类的重量比(前者/后者)分别优选为 1:25 以上 5:1 以下，更优选为 1:5 以上 3:1 以下。通过控制在适宜的重量范围内，可以显著改善记录物的耐黄变性。

油墨吸收颜料、油墨吸收颜料的含量、油墨固色剂、油墨固色剂的含量、粘合剂、粘合剂的含量、添加剂等油墨容纳层的组成、基材、记录介质的制造方法与上面所述的相同。

25 (记录方法)

以下，对本发明喷墨记录方法进行说明。

本发明的喷墨记录方法中，通过使用上述油墨组合物和/或记录介质进行喷墨记录，可以得到耐光性优良且耐黄变性优良的记录物。

30 此外，本发明的喷墨记录方法中，在油墨组合物中含有着色剂、水、通式(1)表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物，在记录介质中含有酰肼类化合物、叔胺类化合物或特定的无机

盐类时，也能得到具有充分的耐光性、且耐黄变性优良的记录物。

实施例

以下，根据实施例进一步具体说明本发明，但本发明不受这些例子的任何限定。

5 (实施例 1~6)

(油墨组合物的调制)

具有表 1 所示组成的各成分在常温搅拌 30 分钟后，用 1 μ m 的膜过滤器过滤，得到各种油墨组合物。

(重量减少的测定)

10 对于表 1 所示的各油墨组合物，用以下方法测定通式 (1) 表示的化合物的重量减少。

重量减少的测定方法：作为重量减少的测定方法，使用热天平的方法比较常见且简便。作为使用热天平时的气氛气，通常使用氮气或干燥空气。从室温升温，在 60℃ 保持 1 小时。升温速度通常是 1~10℃/分钟。在本实施例中，在干燥空气环境下，以升温速度为 5℃/分钟进行测定。

15

[表 1]

单位: 重量%

油墨组合物 No.		1	2	3	4	5	6
着色剂	C. I. 直接红 249	3			2		
	C. I. 直接黄 132		4			4	
	C. I. 直接黄 86			2.5			2.5
通式 (1) 表示 的化合物	式 (1-1) 的化合物 [重量减少值: - 0.2%]	0.5			7		
	式 (1-2) 的化合物 [重量减少值: - 0.2%]		0.1	5			
	式 (1-8) 的化合物 [重量减少值: - 1.2%]					0.1	
渗透剂等	甘油	10			3		
	三甘醇	5	25			25	
	1,5-戊二醇		3	5		3	5
	乙二醇			15	20		15
	オルフィン E1010 (日信化学社制)	1	2			2	
	オルフィン STG (日信化学社制)			1	1		1
	二甘醇一丁基醚	10					
	三甘醇一丁基醚		8		10	8	
	丙二醇一甲基醚			5			5
防腐剂	Proxel XL-2 (AVECIA 社制)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		余量	余量	余量	余量	余量	余量

(耐光性试验)

- 5 分别将上述油墨组合物填充在喷墨打印机 PM800C (精工 EPSON 株式会社制) 的专用墨盒内, 并印刷在喷墨专用记录介质 (精工 EPSON 株式会社制, PM 照片用纸) 上。并把此放置于没有直射光的常温常湿环境中 1 天, 用以下条件评价所得到的记录物的耐光性。

首先, 光照射采用氙气老化试验器 Ci5000 (ATLAS 社制) 进行, 在黑板 35℃、相对湿度 60%、340nm 紫外线放射度 0.18W/m² 条件下暴露印刷物。照射条件为 180 kJ / m² (在上述条件下光照射 278 小时) 或 360 kJ / m² (在上述条件下光照射 556 小时)。

- 5 照射后, 用分光光度计 GRETAG SPM (GRETAG 社制) 测定记录物的各颜色成分的反射浓度。此时的条件为光源 D50、没有滤光膜、白色标准为绝对白、视角为 2°。浓度残留率用以下标准来评价。

评价 A: 超过初始值的 90%。

评价 B: 初始值的 80%以上 90%以下。

- 10 评价 C: 不到初始值的 80%。

(网眼堵塞性放置试验)

- 把填充了油墨组合物的墨盒安装在上述打印机上, 确认开始时是正常喷射油墨组合物的状态后, 切断打印机电源。在安装着墨盒的状态下, 于温度 40℃、湿度 20%RH 的环境放置 1~12 个月。放置所定时间后, 把打印机移至常温环境中, 等到本体温度下降到常温后, 通电源, 再次进行印刷, 观测得到与放置前同等的印刷品质所需的返回动作次数。根据以下标准进行评价。

评价 A: 0~2 次返回动作就能得到与开始时同等的印刷品质。

评价 B: 3~5 次返回动作才能得到与开始时同等的印刷品质。

- 20 评价 C: 6 次以上返回动作才能得到与开始时同等的印刷品质。

(耐黄变性试验)

用与耐光性试验相同的方法, 得到印刷在喷墨专用记录介质 (PM 照片用纸, 精工 EPSON 株式会社制, 商品名) 上的印刷物。

- 25 然后, 把得到的印刷物放在透明存放夹 (Clear File, 三菱铅笔株式会社制, 商品名: CL-A420) 里, 在温度 40℃、湿度 20%RH 的环境放置三天~一个月。放置所定时间后, 把印刷物从透明存放夹中取出, 根据以下标准目测非印刷部位的颜色变化及印刷部位及其周边的颜色变化。

评价 A: 没有一点黄变, 良好。

- 30 评价 B: 可看到稍微有黄变, 但没有对画质产生影响。

评价 C: 印刷部位及其周边产生黄变。

(印刷评价试验结果)

用上述油墨组合物 1~6 进行试验的各试验结果示于表 2。

[表 2]

油墨组合物 No.		1	2	3	4	5	6
实施例・比较例 No.		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
耐光性试验	180 kJ/m ²	A	A	A	A	A	C
	360 kJ/m ²	A	B	A	A	B	C
网眼堵塞性 放置试验 40℃, 20%RH	1 个月	A	A	A	A	A	A
	3 个月	A	B	A	A	B	A
	6 个月	A	B	B	A	B	B
	12 个月	A	B	B	B	B	B
文件黄变试验 40℃, 20%RH	3 天	A	A	A	A	A	A
	7 天	A	A	A	A	B	A
	14 天	A	A	B	B	B	A
	28 天	B	A	B	B	C	A

5 从表 2 可以看出，与比较例 1~2 不能完全满足耐光性、耐网眼堵塞性及耐文件黄变性的情况相比，使用含有通式(1)表示的在 60℃放置 1 小时时重量的减少在 1 重量%以内的化合物的油墨组合物的实施例 1~4 均得到了十分令人满意的结果。

(记录介质的制作)

10 用称量 100g/m² 的优质纸作为基材。在该优质纸上涂覆表 3 所示的混合有油墨容纳层成分与水的涂覆液(油墨容纳层成分的重量:水的重量 = 20:80)，涂覆程度为 15 g/m²。涂层后，用干燥器在 130℃进行 2 分钟的干燥，制作 1~4 的记录介质。

[表 3]

单位：重量%

记录介质		1	2	3	4
通式 (1) 的化合物	式 (1-1) 的化合物 [重量减少值: - 0.2%]	0.5			
	式 (1-2) 的化合物 [重量减少值: - 0.2%]		4		
	式 (1-8) 的化合物 [重量减少值: - 1.2%]			0.5	
油墨吸收 颜料	硅胶 P78D (水泽化学工业株式会社的商品名)	60			
油墨固色 剂	氯化二烯丙基甲基铵 - 二氧 化硫共聚物 PAS-A (日东纺织株式会社的商品名)	9			
粘合剂	聚乙烯醇 CM318 (聚合度 1800) (クラレ株式会社的商品名)	余量			

(印刷评价试验结果)

- 如表 4 所示, 把上述各油墨组合物与各记录介质组合后进行印刷,
- 5 通过与上述同样的方法进行耐光性试验及耐黄变性试验。各试验结果示于表 4。

[表 4]

油墨组合物 No.		6			
记录介质		1	2	3	4
实施例・比较例 No.		实施例 5	实施例 6	比较例 3	比较例 4
耐光性试验	180 kJ/m ²	A	A	A	C
	360 kJ/m ²	B	A	B	C
文件黄变试验 40℃, 20%RH	3 天	A	A	A	A
	7 天	A	A	B	A
	14 天	A	A	B	A
	28 天	A	B	C	A

从表 4 可以看出, 与比较例 3~4 不能完全满足耐光性、耐网眼堵塞性及耐文件黄变性的情况相比, 在油墨组合物和记录介质任意一方中含有通式 (1) 表示的在 60℃ 放置 1 小时时重量的减少在 1 重量% 以内的化合物的实施例 5~6 均得到了十分令人满意的结果。

5 (实施例 7~33)

(油墨组合物的调制)

具有表 5 及表 6 所示组成的各成分, 在常温搅拌 30 分钟后, 用 1 μ m 的膜过滤器过滤, 得到各油墨组合物。

(重量减少的测定)

- 10 对于表 5 及表 6 所示的各油墨组合物, 用以下方法测定通式 (1) 表示的化合物的重量减少。

重量减少的测定方法: 作为重量减少的测定方法, 使用热天平的方法比较普遍且简便。作为使用热天平时的气氛气, 通常使用氮气或干燥空气。从室温升温, 在 60℃ 保持 1 小时, 升温速度通常为 1~10℃/分钟。本实施例中, 在干燥空气环境下, 以升温速度为 5℃/分钟进行测定。

15

[表 5]

单位: 重量%

油墨组合物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
着色剂	C.I. 直接红 249	3			2		3		3		3		
	C.I. 直接黄 132		4			3		4				4	
	C.I. 直接黄 86			2.5						2.5			2.5
通式(1)表示的化合物	(1-1) [重量减少值: -0.2%]	0.5	0.1				0.5	0.1			0.5	0.1	
	(1-2) [重量减少值: -0.2%]			0.4	8	4							0.4
	(1-8) [重量减少值: -1.2%]												
添加剂	酰胺类化合物	式(3-3)的化合物	2			10							
		式(3-4)的化合物		2									
		式(3-11)的化合物			0.1					0.1			
		式(3-13)的化合物				4							
	叔胺类化合物	1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)									2	1	0.1
		六甲撑四胺(HMTA)										1	
	无机盐类	亚硫酸钾(K_2SO_3)											
		硫代硫酸锂($Li_2S_2O_3$)											
		次磷酸钾(KPH_2O_2)											
		亚磷酸钠(Na_2PHO_3)											
	渗透剂等	甘油	13			2	8	13		13		12	
		三甘醇		30		10	2		30			26	
		1,5-戊二醇			4					4			5
		乙二醇			14					14			13
		オルフィン E1010 (日信化学社制)	1	2			1	1	2	1		1	2
		オルフィン STG (日信化学社制)			1	0.5				1		1	
		二甘醇一丁基醚	10				9	10		10			9
		三甘醇一丁基醚		8		10			8			10	
		丙二醇一甲基醚			5					5			5
防腐剂	Proxel XL-2 (AVECIA 社制)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[表 6]

单位: 重量%

油墨组合物 No.			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
着色剂	C.I. 直接红 249		2			3			2					3
	C.I. 直接黄 132			3			4			3		4	4	
	C.I. 直接黄 86				2.5			2.5			2.5			
通式(1)表示的化合物	(1-1) [重量减少值: -0.2%]					0.5	0.1							0.5
	(1-2) [重量减少值: -0.2%]		8	4				0.4	8	4				
	(1-8) [重量减少值: -1.2%]											0.1	0.1	
添加剂	酰胺类化合物	式(3-3)的化合物											2	1
		式(3-4)的化合物												
		式(3-11)的化合物												
		式(3-13)的化合物												
	叔胺类化合物	1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)		10	0.1									
		六甲撑四胺(HMTA)	4											
	无机盐类	亚硫酸钾(K ₂ SO ₃)					2							
		硫代硫酸锂(Li ₂ S ₂ O ₃)				2		0.1			0.1			1
		次磷酸钾(KPH ₂ O ₂)							4					
		亚磷酸钠(Na ₂ PHO ₃)								10				
渗透剂等	甘油	5	2		12		5		2	5				12
	三甘醇		10			26			10		25	30		
	1,5-戊二醇			5				6			3			
	乙二醇	8		13			13	7		13				
	オルフィン E1010 (日信化学社制)	0.5		2	1	0.5	2			2	2	2	1	
	オルフィン STG (日信化学社制)		2					2	1.5					
	二甘醇一丁基醚	10				10		9						10
	三甘醇一丁基醚		10		10				10		8	8		
	丙二醇一甲基醚			5			6			6				
防腐剂	Proxel XL-2 (AVECIA 社制)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

(耐光性试验)

- 将上述油墨组合物分别填充在喷墨打印机 PM800C (精工 EPSON 株式会社制) 的专用墨盒内, 并印刷在喷墨专用记录介质 (精工 EPSON 株式会社制, PM 照片用纸) 上。并把此放置于没有直射光的常温常湿环境中 1 天, 用以下条件评价所得到的记录物的耐光性。

首先, 用氙气老化试验器 Ci5000 (ATLAS 社制) 进行光照射, 在黑板 35℃、相对湿度 60%、340nm 紫外线放射度 $0.18\text{W}/\text{m}^2$ 条件下暴露印刷物。照射条件为 $180\text{kJ}/\text{m}^2$ (在上述条件下光照射 278 小时) 或 $360\text{kJ}/\text{m}^2$ (在上述条件下光照射 556 小时)。

- 照射后, 用分光光度计 GRETAG SPM (GRETAG 社制) 测定记录物的各颜色成分的反射浓度。此时的条件为光源 D50、没有滤光膜、白色标准为绝对白、视角为 2° 。浓度残留率用以下标准来评价。

评价 A: 超过初始值的 90%。

评价 B: 初始值的 80% 以上 90% 以下。

- 评价 C: 不到初始值的 80%。

(网眼堵塞性放置试验)

- 把填充了油墨组合物的墨盒安装在上述打印机上, 确认开始时是正常喷射油墨组合物的状态后, 切断打印机电源, 在安装着墨盒的状态下, 于温度 40℃、湿度 20%RH 的环境放置 1~12 个月。放置所定时间后, 把打印机移至常温环境中, 等到本体温度下降到常温后, 通电源, 再次进行印刷, 观测得到与放置前同等的印刷品质所需的返回动作次数。根据以下标准进行评价。

评价 A: 0~2 次返回动作就能得到与开始时同等的印刷品质。

评价 B: 3~5 次返回动作才能得到与开始时同等的印刷品质。

- 评价 C: 6 次以上返回动作才能得到与开始时同等的印刷品质。

(耐黄变性试验)

用与耐光性试验相同的方法得到印刷在喷墨专用记录介质 (PM 照片用纸, 精工 EPSON 株式会社制, 商品名) 上的印刷物。

- 然后把得到的印刷物放在透明存放夹 (Clear File, 三菱铅笔株式会社制, 商品名: CL-A420) 里, 在温度 60℃、湿度 20%RH 的环境放置三天~一个月。放置所定时间后, 把印刷物从透明存放夹取出, 根

据以下标准目测非印刷部位的颜色变化及印刷部位及其周边的颜色变化。

评价 A: 没有一点黄变, 很好。

评价 B: 可看到稍微有黄变, 但对画质没有影响。

5 评价 C: 印刷部位及其周边产生黄变。

(印刷评价试验结果)

用上述油墨组合物 1~24 进行试验的各试验结果示于表 7 及表 8。

[表 7]

油墨组合物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
实施例·比较例 No.	实	实	实	实	实	实	比	比	比	比	实	实	实
	施	施	施	施	施	施	较	较	较	较	施	施	施
	例	例	例	例	例	例	例	例	例	例	例	例	例
	7	8	9	10	11	5	6	7	8	12	13	14	
通式(1)的化合物与 添加剂的比例		1:4	1:20	4:1	2:1	1:2.5	-	-	-	-	1:4	1:20	4:1
耐光性 试验	180kJ/m ²	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A
	360kJ/m ²	A	B	B	A	A	A	B	C	C	A	B	B
网眼堵 塞性放 置试验 40℃, 20%RH	1个月	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3个月	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A
	6个月	A	B	B	B	A	A	B	A	B	A	B	B
	12个月	A	B	B	B	B	A	B	A	B	A	B	B
文件黄 变试验 60℃, 20%RH	3天	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	7天	A	A	B	B	A	B	B	A	A	B	B	B
	14天	B	A	B	B	B	C	B	A	A	B	B	B
	28天	B	B	B	B	B	C	C	A	A	B	B	B

[表 8]

油墨组合物 No.		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
实施例·比较例 No.		实 施 例 15	实 施 例 16	比 较 例 9	实 施 例 17	实 施 例 18	实 施 例 19	实 施 例 20	实 施 例 21	比 较 例 10	比 较 例 11	比 较 例 12	实 施 例 22
通式(1)的化合物与 添加剂的比例		2:1	1:2.5	-	1:4	1:20	4:1	2:1	1:2.5	-	-	1:20	1:4
耐 光 性 试 验	180kJ/m ²	A	A	C	A	A	A	A	A	C	A	A	A
	360kJ/m ²	A	A	C	A	B	B	A	A	C	B	B	A
网 眼 堵 塞 性 放 置 试 验 40℃, 20%RH	1 个月	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3 个月	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
	6 个月	B	A	B	A	A	B	B	A	B	B	B	A
	12 个月	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	A
文 件 黄 变 试 验 60℃, 20%RH	3 天	B	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
	7 天	B	B	A	A	A	B	B	A	A	C	B	A
	14 天	B	B	A	B	B	B	B	B	A	C	C	B
	28 天	B	B	A	B	B	B	B	B	A	C	C	B

从表 7 及表 8 可以看出, 与比较例 5~12 不能完全满足耐光性、耐网眼堵塞性及耐文件黄变性的情况相比, 实施例 7~22 均得到十分理想的结果。

(记录介质的制作)

用称量 100g/m² 的优质纸作为基材。在该优质纸上涂覆表 9 所示的混合有油墨容纳层成分与水的涂覆液(油墨容纳层成分的重量:水的重量=20:80), 涂覆程度为 15 g/m²。涂层后, 用干燥器在 130℃ 进行 2 分钟的干燥, 制作 1~16 的记录介质。

[表 9]

单位: 重量%

记录介质		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
通式 (1)的 化合物	(1-1) [重量减少 值: -0.2%]	0.5	4				0.5	4							0.5		4
	(1-2) [重量减少 值: -0.2%]										0.5	4					
	(1-8) [重量减少 值: -1.2%]															0.5	
酰肼 类化 合物	式(3-4)的 化合物	0.5	4	1	4												4
叔胺 类化 合物	1,4-二氮杂 二环[2.2.2] 辛烷 (DABCO)						0.5		0.5								
	六甲撑四胺 (HMTA)							4		4							
无机 盐 类	连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)										0.5		0.5				4
	次磷酸钾 (KPH_2O_2)											4		4			
油墨 吸收 颜料	硅胶 P78D (水泽化学工业 株式会社的商 品名)	60															
油墨 固色 剂	氯化二烯丙 基甲基铵- 二氧化硫共 聚物 PAS-A (日东纺织株式 会社的商品名)	9															
粘 合 剂	聚乙烯醇 CM318 (聚合度 1800) (クラレ株式 会社的商品名)	余量															

(印刷评价试验结果)

如表 10 及表 11 所示,把上述各油墨组合物与各记录介质组合后进

行印刷，并用与上述同样的方法进行耐光性试验及耐黄变性试验。各试验结果示于表 10 及表 11。

[表 10]

油墨组合物 No.		1			6			8					
记录介质		1	3	5	6	8	5	2	4	5	14	15	16
实施例・比较例 No.		实 施 例 23	实 施 例 24	实 施 例 25	实 施 例 26	实 施 例 27	比 较 例 13	实 施 例 28	比 较 例 14	比 较 例 15	比 较 例 16	比 较 例 17	实 施 例 29
耐光性试验	180 kJ/m ²	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A
	360 kJ/m ²	B	B	B	B	B	B	A	C	C	B	B	A
文件黄变试 验 60℃， 20%RH	3天	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	B	A
	7天	A	A	A	B	B	B	A	A	A	B	C	B
	14天	A	A	A	B	B	C	B	A	A	C	C	B
	28天	B	A	A	B	B	C	B	A	A	C	C	B

[表 11]

油墨组合物 No.		9			10			21		
记录介质		7	9	5	10	12	5	11	13	5
实施例·比较例 No.		实 施 例 30	比 较 例 18	比 较 例 19	实 施 例 31	实 施 例 32	比 较 例 20	实 施 例 33	比 较 例 21	比 较 例 22
耐光性试验	180 kJ/m ²	A	C	C	A	A	A	A	C	C
	360 kJ/m ²	A	C	C	B	B	B	A	C	C
文件黄变试验 60℃， 20%RH	3天	A	A	A	A	A	B	A	A	A
	7天	B	A	A	B	B	B	B	A	A
	14天	B	A	A	B	B	C	B	A	A
	28天	B	A	A	B	B	C	B	A	A

从表 10 及表 11 可以看出，与比较例 13~22 不能完全满足耐光性、耐网眼堵塞性及耐文件黄变性的情况相比，实施例 23~33 均得到十分令人满意的结果。

工业上的实用性

根据本发明的油墨组合物、记录介质以及本发明的喷墨记录方法，可以得到记录物的耐光性优良且不堵塞网眼，同时记录物的耐黄变性优良的高画质图像。

还有，本发明的记录物是记录图像的耐光性优良，且耐黄变性优良