



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101010392 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200580029081. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 08. 30

C09D 11/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B41M 5/00 (2006. 01)

252201/2004 2004. 08. 31 JP

B41J 2/01 (2006. 01)

247599/2005 2005. 08. 29 JP

C09B 47/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 02. 28

JP 2004323605 A, 2004. 11. 18, 权利要求
1-5.

(86) PCT申请的申请数据

US 6652085 B2, 2003. 11. 25, 全文.

PCT/JP2005/016196 2005. 08. 30

审查员 毕胜

(87) PCT申请的公布数据

W02006/025573 JA 2006. 03. 09

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大角孝一 须釜定之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

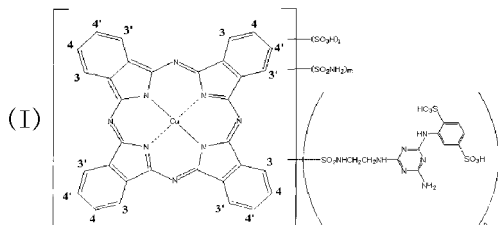
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

(54) 发明名称

喷墨用墨水、喷墨用墨水的制造方法、喷墨记录方法以及墨盒

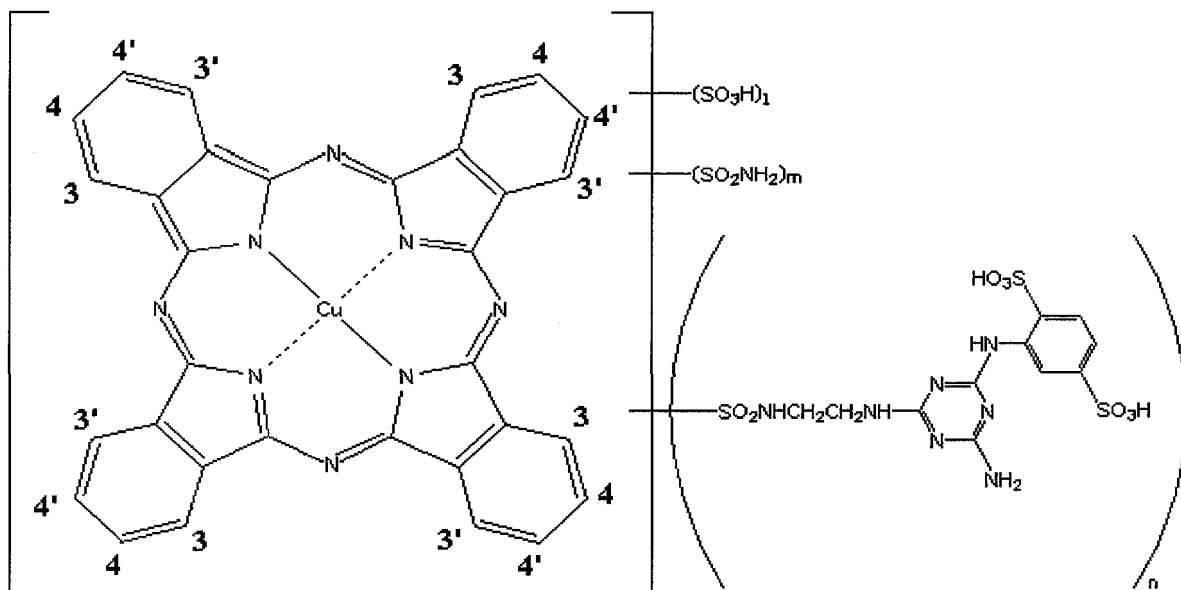
(57) 摘要

一种喷墨用墨水,其至少含有色料,其特征在于,所述色料为选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种、以及下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐。通式



1. 一种墨盒,其具备容纳墨水的墨水容纳部,其特征在于,所述墨水是向容纳含有下述通式(I)所表示的化合物或其盐作为色料的喷墨用墨水的墨水容纳部中填充含有C. I. 酸性蓝9作为色料的喷墨用墨水而获得的喷墨用墨水,

通式(I)

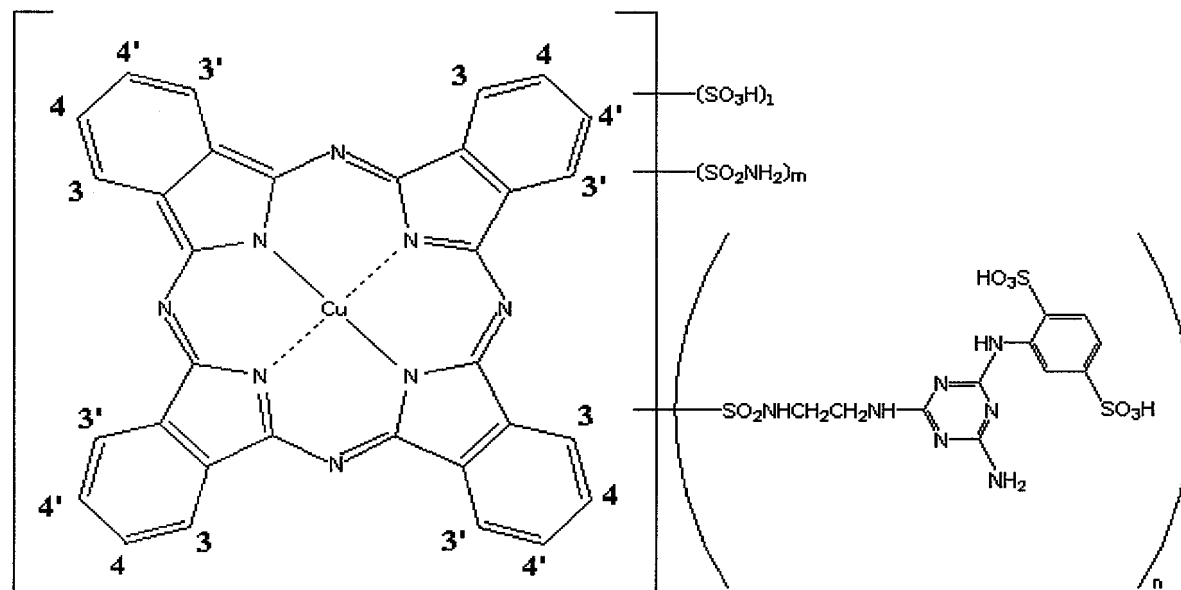


通式(I)中, l, m, n 分别为 $l = 0 \sim 2, m = 1 \sim 3, n = 1 \sim 3$, 其中, $l+m+n = 3 \sim 4$, 取代基的取代位置在4位或4'位。

2. 一种喷墨记录方法,其具有以喷墨方法喷出墨水而在记录介质上进行记录的工序,其特征在于,所述墨水是容纳在权利要求1所述的墨盒的墨水容纳部中的喷墨用墨水。

3. 一种喷墨用墨水的制造方法,其特征在于,该喷墨用墨水的制造方法具有如下工序:向容纳含有下述通式(I)所表示的化合物或其盐作为色料的喷墨用墨水的墨盒的墨水容纳部中,填充含有C. I. 酸性蓝9作为色料的喷墨用墨水,

通式(I)



通式 (I) 中, l 、 m 、 n 分别为 $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$, 其中, $l+m+n = 3 \sim 4$, 取代基的取代位置在 4 位或 4' 位。

喷墨用墨水、喷墨用墨水的制造方法、喷墨记录方法以及墨盒

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨用墨水、喷墨用墨水的制造方法、喷墨记录方法以及墨盒。

背景技术

[0002] 喷墨记录方法是通过在普通纸以及光泽介质等记录介质上施加小墨滴而形成图像的记录方法,随着其价格的低廉化、记录速度的提高,迅速地普及发展。另外,除了其记录图像的不断高画质化之外,随着数码相机的迅速普及,使用者要求输出与银盐照片相匹敌的记录物。

[0003] 作为通过喷墨记录方法得到的记录物与银盐照片相匹敌的必要要件,可以列举在所得到的记录物中兼具高发色性和坚牢性的要件。另外,通过现有的喷墨记录方法得到的记录物与银盐照片相比较,特别是其坚牢性低,记录物长时间暴露于光、湿度、热、存在于空气中的环境气体等中时,存在记录物上的色料劣化,并且容易发生图像的色调变化、褪色这样的问题。在上述环境气体中,尤其成为问题的是由臭氧引起的记录物的劣化。

[0004] 在用于喷墨用记录方法的黄色、品红色、青色的各墨水中,存在青色墨水坚牢性(特别是耐臭氧性)最差的倾向,将青色墨水的耐臭氧性提高到黄色墨水或品红色墨水的水平是重要的课题之一。

[0005] 具有青色色相的喷墨用墨水的色料的基本骨架可以大致分为酞菁骨架和三苯甲烷骨架这两种。前者的代表性色料有 C. I. 直接蓝 86、87、C. I. 直接蓝 199 等,另外,后者的代表性色料有 C. I. 酸性蓝 9 等。

[0006] 另一方面,为了提高以耐臭氧性为代表的耐环境气体性,提出了一种含有显示出非常优异的耐环境气体性的特定结构的染料的墨水方案(例如,参照日本特许 2942319 号公报)。

发明内容

[0007] 如上所述,需要一种能够提供具备高发色性和坚牢性这两种特性的图像的喷墨用墨水。另一方面,关于通过喷墨记录方法得到的记录物的发色性和坚牢性,也有一些使用者满足于由现有的喷墨用墨水得到的发色性和坚牢性的水平。

[0008] 于是,本发明人进行研究的结果发现:虽然现在有各种各样的喷墨用的记录介质,但因其种类或其保存环境不同,即使是这样的使用者,有时也不能满足于现有的喷墨用墨水得到的发色性和坚牢性。

[0009] 因此,认识到与现有的喷墨用墨水相比发色性和坚牢性需要有一定的提高。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种喷墨用墨水,其能够提供发色性和坚牢性优异的图像。

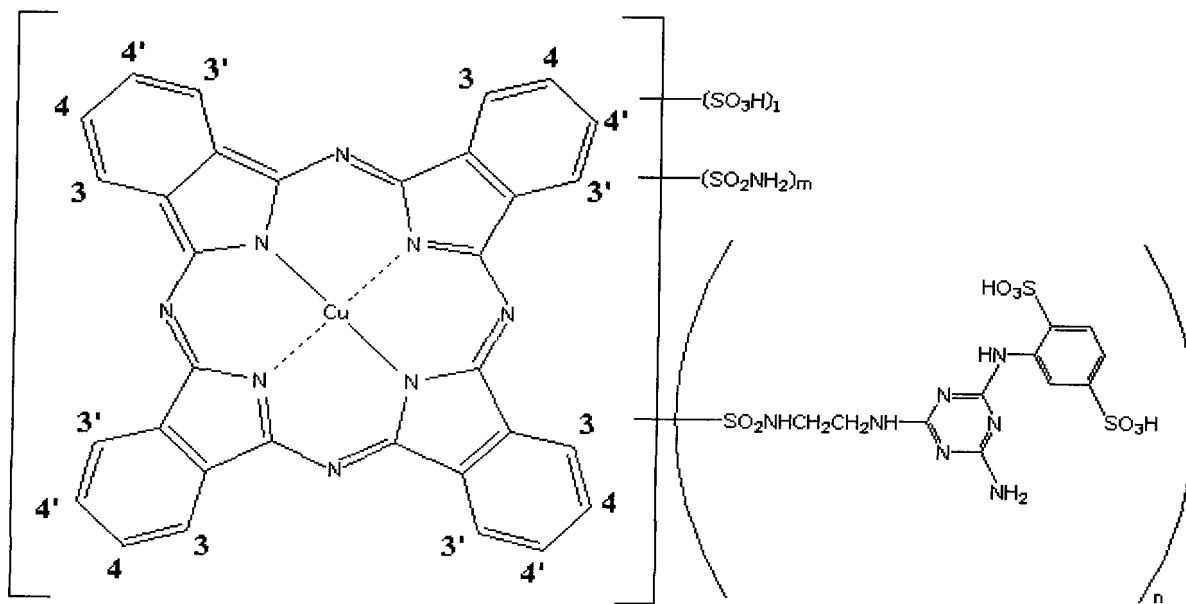
[0011] 另外,本发明的其它目的在于提供一种喷墨用墨水的制造方法,该喷墨用墨水能够提供发色性和坚牢性优异的图像。

[0012] 另外,本发明的其它目的在于提供使用上述喷墨用墨水的喷墨记录方法以及墨盒。

[0013] 上述目的是通过下述本发明达成的。即,本发明的喷墨用墨水,其至少含有色料,其特征在于,所述色料为选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种、以及下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐。

[0014] 通式 (I)

[0015]

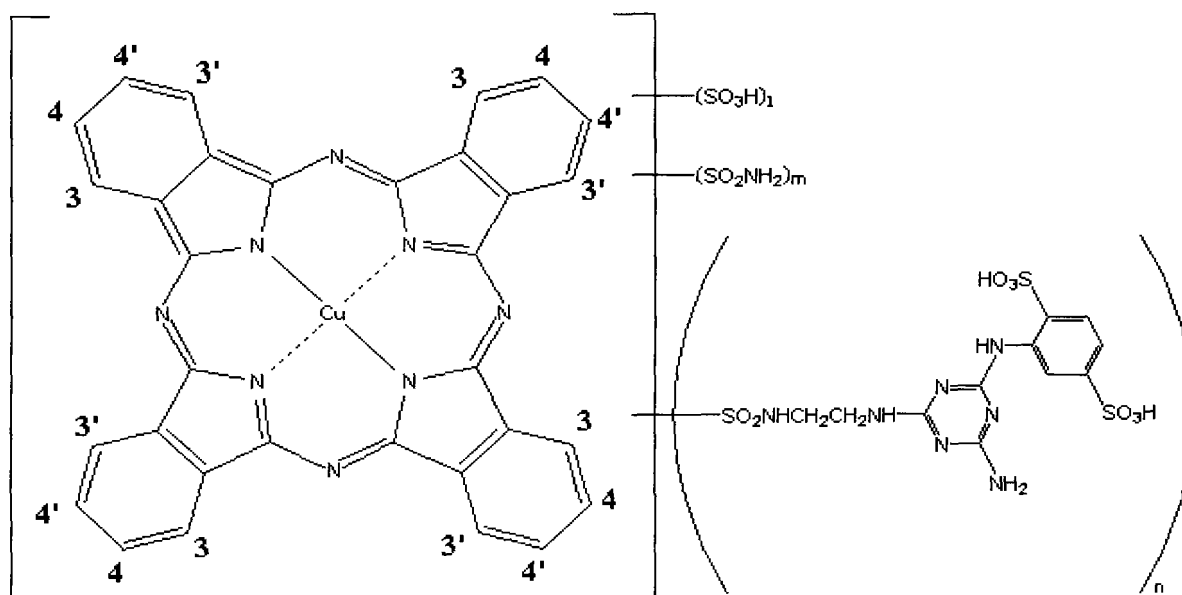


[0016] (通式 (I) 中, 1、m、n 分别为 $1 = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ (其中, $1+m+n = 3 \sim 4$), 取代基的取代位置在 4 位或 4' 位。)

[0017] 另外,本发明的其它实施方式的喷墨用墨水的制造方法,其特征在于,该喷墨用墨水的制造方法具有如下工序:向容纳含有下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐作为色料的喷墨用墨水的喷墨用墨罐中,填充含有选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种作为色料的喷墨用墨水。

[0018] 通式 (I)

[0019]



[0020] (通式(I)中, $1, m, n$ 分别为 $1 = 0 \sim 2, m = 1 \sim 3, n = 1 \sim 3$ (其中, $1+m+n = 3 \sim 4$), 取代基的取代位置在 4 位或 4' 位。)

[0021] 另外, 本发明的其它的实施方式的喷墨用墨水, 其特征在于, 其是通过上述组成的喷墨用墨水的制造方法得到的。

[0022] 另外, 本发明的其它实施方式的喷墨记录方法, 其具有以喷墨方法喷出墨水而在记录介质上进行记录的工序, 其特征在于, 所述墨水为上述组成的喷墨用墨水。

[0023] 另外, 本发明的其它实施方式的墨盒, 其具备容纳墨水的墨水容纳部, 其特征在于, 所述墨水为上述组成的喷墨用墨水。

[0024] 根据本发明, 可以提供一种能够提供发色性和坚牢性优异的图像的喷墨用墨水。另外, 根据本发明的其它实施方式, 可以提供一种喷墨用墨水的制造方法, 该喷墨用墨水可提供发色性和坚牢性优异的图像。另外, 根据本发明的其它实施方式, 可以提供使用上述喷墨用墨水的喷墨记录方法和墨盒。

附图说明

[0025] 图 1 是液体容纳容器 (墨罐) 的说明简图。

[0026] 图 2 是其它液体容纳容器 (墨罐) 的说明简图。

具体实施方式

[0027] 下面, 列举本发明优选的实施方式, 进行详细说明。

[0028] 另外, 在本发明中, 色料为盐的情况下, 盐在墨水中离解成离子而存在, 但为方便起见, 表述为“含有盐”。

[0029] < 墨水 >

[0030] 下面, 对于构成本发明所涉及的喷墨用墨水 (以下, 有时简称为墨水) 的成分等, 进行详细说明。

[0031] (色料)

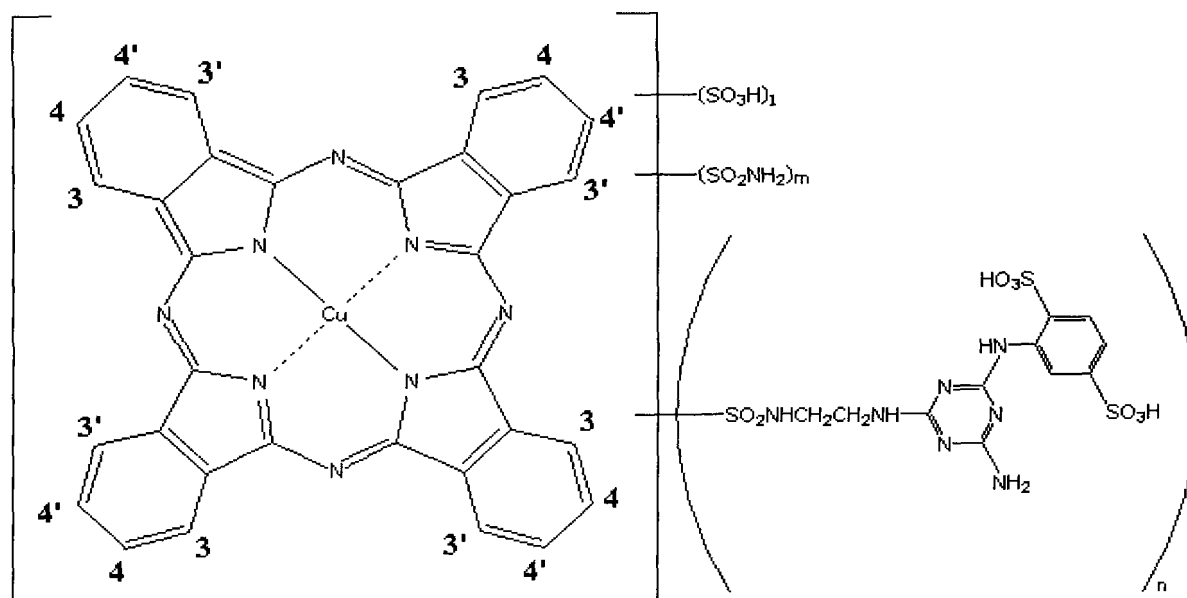
[0032] 本发明的墨水中,作为色料必须含有选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种。这些色料是发色性等特性优异的色料,通过使用含有该色料的墨水,能够形成与银盐照片的发色性相匹敌的图像。在本发明中,为了得到良好的发色性,特别优选使用 C. I. 直接蓝 199 作为具有铜酞菁结构的化合物。

[0033] 本发明的墨水中,除了上述色料之外,还必须含有下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐。下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐由于坚牢性非常优异,因而即使在墨水中的含量是微量的,也能够提高选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种色料的坚牢性。另外,下述通式 (I) 所表示的化合物或其盐不会损害选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种色料原本所具有的特性,即优异的发色性。

[0034] 另外,下述通式 (I) 所表示的化合物的盐中抗衡离子的具体例子可以列举例如,锂、钠、钾等碱金属的离子、或者铵离子。

[0035] 通式 (I)

[0036]



[0037] (通式 (I) 中, l 、 m 、 n 分别为 $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ (其中, $l+m+n = 3 \sim 4$), 取代基的取代位置在 4 位或 4' 位。)

[0038] 本发明的墨水中的色料的总含量 (质量%) 相对于墨水总质量优选为 0.1 质量% ~ 10.0 质量%。总含量小于 0.1 质量% 的情况下, 不能得到充分的坚牢性、图像浓度, 另外, 在超过 10.0 质量% 的情况下, 作为喷墨用墨水的可靠性例如粘着性等会恶化。另外, 通式 (I) 所表示的化合物或其盐的含量 (质量%) 相对于墨水总质量优选为 0.15 质量% ~ 2.0 质量%。当通式 (I) 所表示的化合物或其盐的含量低于 0.15 质量% 时, 存在不能得到坚牢性的情况, 当高于 2.0 质量% 时, 存在不能充分得到发色性的情况。另外, 通式 (I) 所表示的化合物或其盐的含量 (质量%) 的比例, 相对于色料的总含量 (质量%) 优选为 9.0 质量% ~ 20.0 质量%。另外, 当所述比例低于 9.0 质量% 时, 存在不能充分得到坚牢性和图像浓度的情况, 当高于 20.0 质量% 时, 存在不能充分得到发色性的情况。

[0039] 另外,通式(I)所表示的化合物或其盐的含量的上限、以及通式(I)所表示的化合物或其盐的含量的比例的上限没有特别的限定。本发明所涉及的墨水只要是含有选自C. I. 酸性蓝9和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种,则为了补充这些色料的坚牢性,优选以更多的含量和比例含有通式(I)所表示的化合物或其盐。

[0040] [色料的检验方法]

[0041] 在作为本发明中所使用的色料的通式(I)所表示的化合物或其盐的检验中,能够适用使用高效液相色谱(HPLC)的下述(1)~(3)的检验方法。

[0042] (1) 峰的保留时间

[0043] (2) (1) 的峰中最大吸收波长

[0044] (3) (1) 的峰中质谱的M/Z(posi)

[0045] 高效液相色谱的分析条件如下所述。对用纯水稀释到约50倍的墨水溶液,按如下的条件进行高效液相色谱的分析,测定主峰的保留时间(retention time)和峰的最大吸收波长。

[0046] • 柱:Symmetry C18 2.1mm×150mm

[0047] • 柱温度:40℃

[0048] • 流速:0.2ml/min

[0049] • PDA:210nm~700nm

[0050] • 流动相和梯度条件:表1

[0051] 表1

[0052]

	0-15min	15-30min
A 水	87.5%→0%	0%
B 乙腈	10%→97.5%	97.5%
C0.2mol/l 醋酸铵水溶液	2.5%	2.5%

[0053] 另外,质谱的分析条件如下所示。在下述条件下对所得到的峰测定质谱,测定M/Z(posi)。

[0054] • 离子化法

[0055] • ESI 毛细管电压 3.1kV

[0056] 去溶剂气体 300℃

[0057] 离子源温度 120℃

[0058] • 检测器 posi40V 500-2000amu/0.9sec

[0059] 通式(I)所表示的化合物或其盐的保留时间、最大吸收波长、M/Z(posi)的值如表2所示。在与表2所示的值相符的情况下,可以判断为相当于本发明中所使用的化合物。在本发明所使用的色料中,由高效液相色谱(HPLC)的峰得到的质谱的峰的峰比根据色料中的取代基的数目、种类以及取代位置不同的异构体的混合比例而不同,但具有总是检测出下述表2所记载的M/Z的峰的特征。因此,作为验证墨水是否含有本发明中所使用的色料的方法,本色料的验证方法是有效的方法。

[0060] 表2

[0061]

保留时间	最大吸收波长	M/Z
[min]	[nm]	
6.9-7.2	600-620	1670-1672

[0062] (其它色料)

[0063] 在本发明中, C. I. 酸性蓝 9 或具有铜酞菁结构的色料和通式 (I) 所表示的化合物或其盐还可以与其它色料组合使用。

[0064] 另外, 为了形成全彩色图像等, 可以并用具有与本发明的墨水不同的色调的墨水。例如, 青色墨水、品红色墨水、黄色墨水、黑色墨水等。另外, 也可以组合使用具有与这些墨水相同的色调的浅色墨水。这些具有其它色调的墨水或浅色墨水的色料可以使用公知的色料, 也可以使用新合成的色料。

[0065] 下面, 按色调分别给出调色用色料和与本发明的墨水一起使用的其它墨水中所用的色料的具体例子。当然, 本发明并不限于此。

[0066] [品红色色料]

[0067] 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

[0068] 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

[0069] C. I. 食品红 : 87、92、94 等

[0070] C. I. 直接紫 : 107 等

[0071] C. I. 颜料红 : 2、5、7、12、48 : 2、48 : 4、57 : 1、112、122、123、168、184、202 等

[0072] [青色色料]

[0073] C. I. 直接蓝 : 1、15、22、25、41、76、80、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226 等

[0074] C. I. 酸性蓝 : 1、7、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、117、127、138、158、161、203、204、244 等

[0075] C. I. 颜料蓝 : 1、2、3、15、15 : 2、15 : 3、15 : 4、16、22、60 等

[0076] [黄色色料]

[0077] 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

[0078] C. I. 酸性黄 : 1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99 等

[0079] 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

[0080] [橙色色料]

[0081] C. I. 酸性橙 : 7、8、10、12、24、33、56、67、74、88、94、116、142 等

[0082] C. I. 酸性红 : 111、114、266、374 等

[0083] C. I. 直接橙 : 26、29、34、39、57、102、118 等

[0084] C. I. 食品橙 : 3 等

[0085] C. I. 活性橙 : 1、4、5、7、12、13、14、15、16、20、29、30、84、107 等

[0086] C. I. 分散橙 : 1、3、11、13、20、25、29、30、31、32、47、55、56 等

- [0087] C. I. 颜料橙 :43 等
- [0088] C. I. 颜料红 :122、170、177、194、209、224 等
- [0089] [绿色色料]
- [0090] C. I. 酸性绿 :1、3、5、6、9、12、15、16、19、21、25、28、81、84 等
- [0091] C. I. 直接绿 :26、59、67 等
- [0092] C. I. 食品绿 :3 等
- [0093] C. I. 活性绿 :5、6、12、19、21 等
- [0094] C. I. 分散绿 :6、9 等
- [0095] C. I. 颜料绿 :7、36 等
- [0096] [蓝色色料]
- [0097] C. I. 酸性蓝 :62、80、83、90、104、112、113、142、203、204、221、244 等
- [0098] C. I. 活性蓝 :49 等
- [0099] C. I. 酸性紫 :17、19、48、49、54、129 等
- [0100] C. I. 直接紫 :9、35、47、51、66、93、95、99 等
- [0101] C. I. 活性紫 :1、2、4、5、6、8、9、22、34、36 等
- [0102] C. I. 分散紫 :1、4、8、23、26、28、31、33、35、38、48、56 等
- [0103] C. I. 颜料蓝 :15 :6 等
- [0104] C. I. 颜料紫 :19、23、37 等
- [0105] [黑色色料]
- [0106] C. I. 直接黑 :17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、195 等
- [0107] C. I. 酸性黑 :2、48、51、52、110、115、156 等
- [0108] C. I. 食品黑 2 :1、2 等
- [0109] 炭黑等
- [0110] (水性介质)
- [0111] 本发明的墨水组合物可以使用水、或者作为水与各种水溶性有机溶剂的混合溶剂的水性介质。
- [0112] 水溶性有机溶剂只要是水溶性的就没有特别限制,可以使用乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等碳原子数为 1 ~ 4 的烷基醇类 ;N,N- 二甲基甲酰胺或 N,N- 二甲基乙酰胺等羧酸酰胺 ;丙酮、甲乙酮、2- 甲基 -2- 羟基戊烷 -4- 酮等酮或酮醇 ;四氢呋喃、二氧杂环己烷等环状醚 ;甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2 或 1,3- 丙二醇、1,2 或 1,4- 丁二醇、聚乙二醇、1,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,2- 己二醇、1,6- 己二醇、乙二硫醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、1,2,6- 己三醇、乙炔二醇衍生物、三羟甲基丙烷等多元醇类 ;乙二醇单甲基 (或乙基) 醚、二乙二醇单甲基 (或乙基) 醚、三乙二醇单乙基 (或丁基) 醚等多元醇的烷基醚类 ;2- 吡咯烷酮、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮、N- 甲基吗啉等杂环类 ;二甲亚砜等含硫化合物 ;尿素以及尿素衍生物等。上述水溶性有机溶剂可以单独使用,或者也可以作为混合物使用。
- [0113] 这些水溶性有机溶剂的含量,相对于墨水总质量优选为 5.0 质量% ~ 90.0 质量%,更优选为 10.0 质量% ~ 50.0 质量%。这是由于以下原因 :在含量比该范围少的情况下,作为喷墨用墨水使用时,存在喷出性等可靠性恶化的可能性,在含量比该范围大的情况

下,存在墨水粘度升高所引起的墨水供应不良的可能性。

[0114] 另外,水优选使用去离子水(离子交换水)。水的含量相对于墨水总质量优选为10.0质量%~90.0质量%。

[0115] (其它添加剂)

[0116] 另外,在本发明中,可以根据需要含有各种添加剂,如表面活性剂、pH调节剂、螯合剂、防锈剂、防腐剂、防霉剂、紫外线吸收剂、粘度调节剂、消泡剂以及水溶性聚合物等。

[0117] 表面活性剂的具体例子,可以列举出阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂等。

[0118] 阴离子表面活性剂的具体例子可以列举出烷基磺基羧酸盐、 α -烯烴磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚醋酸盐、N-酰基氨基酸及其盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐、聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、松脂酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基烯丙基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸二辛基磺基琥珀酸盐等。

[0119] 阳离子表面活性剂的具体例子,可以列举出2-乙烯基吡啶衍生物、聚4-乙烯基吡啶衍生物等。

[0120] 作为两性表面活性剂的具体例子有月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、椰子油脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱、多辛基多氨基乙基甘氨酸、以及咪唑啉衍生物等。

[0121] 非离子表面活性剂的具体例子可以列举出聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯烷基醚等醚类,聚氧乙烯油酸、聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯、山梨醇酐月桂酸酯、山梨醇酐单硬脂酸酯、山梨醇酐单油酸酯、山梨醇酐倍半油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯等酯类,2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等乙炔二醇类(例如,川研精细化学公司制造的Acetylenol EH、E100、日信化学制造的SURFYNOL 104、82、465,OLFINE STG等)。

[0122] pH调节剂只要是能够将墨水的pH值控制在规定范围的物质,就可以使用任意物质。具体来说,可以列举出例如,二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、三羟甲基氨基甲烷等醇胺化合物,氢氧化锂、氢氧化钾等碱金属氢氧化物,氢氧化铵,或碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐等。

[0123] 防腐剂、防霉剂的具体例子,可以列举出例如,有机硫系、有机氮硫系、有机卤系、卤代烯丙基砷系、碘代炔丙基系、N-卤代烷基硫系、苯噻唑系、脲系、吡啶系、8-羟基喹啉系、苯并噻唑系、异噻唑啉系、二硫醇系、吡啶氧化物系、硝基丙烷系、有机锡系、酚系、季铵盐系、三嗪系、噻二嗪系、酰替苯胺系、金刚烷系、二硫代氨基甲酸酯系、溴茛酮系、苯甲基溴代乙酸酯系、无机盐系等化合物。

[0124] 有机卤系化合物可以列举出例如五氯苯酚钠,吡啶氧化物系化合物可以列举出例如2-吡啶硫醇-1-氧化钠,无机盐系化合物可以列举出例如无水醋酸钠,异噻唑啉化合物可以列举出例如1,2-苯异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化镁、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙等。作为其它的防腐剂、防霉剂的具体例子,可以列举出山梨酸钠、安

息香酸钠等,例如 Avecia 公司制造的 Proxel GXL(S)、Proxel XL-2(S) 等。

[0125] 螯合剂可以列举出例如柠檬酸钠、乙二胺四乙酸钠、二硝基三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二乙三胺五乙酸钠、月桂基二乙酸钠等。

[0126] 防锈剂可以列举出例如酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、硫甘醇酸铵、亚硝酸二异丙胺、季戊四醇四硝酸酯、亚硝酸二环己胺等。

[0127] 紫外线吸收剂可以使用例如二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、肉桂酸系化合物、三嗪系化合物、芪系化合物,或者也可以使用以苯并噁唑系化合物为代表的吸收紫外线而发射荧光的化合物即所谓的荧光增白剂。

[0128] 粘度调节剂除了水溶性有机溶剂之外,还可以列举出水溶性高分子化合物,可列举例如聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

[0129] 消泡剂相应于需要可以使用氟系、硅系化合物。

[0130] < 喷墨记录方法 >

[0131] 本发明的墨水,特别适合用于具有以喷墨方法喷出墨水的工序的喷墨记录方法。喷墨记录方法中,有对墨水施加力能而喷出墨水的记录方法,以及对墨水施加热能而喷出墨水的记录方法等。在本发明中,特别优选使用利用热能的喷墨记录方法。

[0132] < 墨盒 >

[0133] 适合于使用本发明的墨水进行记录的墨盒,可以列举出具备容纳这些墨水的墨水容纳部的墨盒。下面,示出墨盒的具体例子。

[0134] 图 1 是作为墨盒的液体容纳容器的说明简图。在图 1 中,液体容纳容器(墨罐),其上部通过大气连通口 112 连通大气,下部与墨水供给口连通,内部具有如下结构:以间隔壁 138 隔开在其内部容纳负压产生部件的负压产生部件容纳室 134 和容纳液态的墨水并且实质上是密封的液体容纳室 136。负压产生部件容纳室 134 和液体容纳室 136 仅通过连通孔 140 和大气导入槽(大气导入路)150 来连通,该连通孔在液体容纳容器(墨罐)的底部附近并形成于间隔壁 138 上,该大气导入槽用于促进液体供给操作时大气导入液体容纳室。在形成负压产生部件容纳室 134 的液体容纳容器(墨罐)的上壁,以突出到内部的形态一体成形有多个肋,并与以压缩状态被容纳到负压产生部件容纳室 134 中的负压产生部件抵接。通过该肋,在上壁与负压产生部件的上部之间形成气体缓冲室。另外,在具备有液体供给口 114 的墨水供给筒中设有比负压产生部件的毛细力更高、并且物理强度更大的压接体 146,该压接体与负压产生部件压接。

[0135] 在负压产生部件容纳室 134 内,作为负压产生部件,容纳有由聚乙烯等烯烃类树脂的纤维形成的第一负压产生部件 132B 和第二负压产生部件 132A 这两个毛细力产生型负压产生部件。132C 是这两个负压产生部件的边界层,在使用连通部在下方的液体容纳容器时,边界层 132C 与间隔壁 138 的交叉部分较大气导入槽(大气导入路)150 的上端部位于更上方。另外,容纳于负压产生部件内的墨水,如墨水的液面 L 所示,较上述边界层 132C 位于更上方。

[0136] 在此,第一负压产生部件 132B 与第二负压产生部件 132A 的边界层是压接的,负压产生部件的边界层附近相比于其它部位,处于压缩率高、毛细力强的状态。即,如果将第一负压产生部件 132B 的毛细力设为 P_1 、第二负压产生部件 132A 的毛细力设为 P_2 、负压产生部件之间的界面所具备的毛细力设为 P_S ,则 $P_2 < P_1 < P_S$ 。

[0137] 图 2 是作为其它墨盒的液体容纳容器的说明简图。图 2 所示形态的液体容纳容器（墨罐）具有容纳黄色（Y）、品红色（M）、青色（C）这 3 种颜色的墨水的容器 41 和覆盖容器 41 的盖部件 42。为了容纳 3 种颜色的墨水，容器 41 的内部被相互平行设置的两个间隔板 411、412 隔成容量大致相等的 3 个空间。这 3 个空间沿着将墨罐安装到墨罐保持架时的墨罐的插入方向相互并列。另外，在这些各个空间中分别容纳有吸收并保持黄色墨水的墨水吸收体 44Y、吸收并保持品红色墨水的墨水吸收体 44M、吸收并保持青色墨水的墨水吸收体 44C。另外，在作为负压产生部件的墨水吸收体 44Y、44M、44C 内所容纳的墨水，如墨水的液面 L 所示较各自的墨水吸收体位于更上部。

[0138] 另外，图 2 中 43Y、43M、43C 和 45Y、45M、45C 分别表示黄色（Y）、品红色（M）、青色（C）3 种颜色的墨水的墨水供应口和墨水供应部件。另外，46、47、47C、48、49 分别表示防脱爪、锁杆、根部斜面、锁爪、台阶部。

[0139] < 喷墨用墨水的制造方法 >

[0140] 本发明的喷墨用墨水的制造方法，只要满足本发明的墨水中必须的组成要件，即，墨水含有选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种和通式（I）所表示的化合物或其盐作为色料，就没有特别限定。

[0141] 在本发明中，特别优选具有如下工序：在容纳含有通式（I）所表示的化合物或其盐的墨水的墨罐中，填充含有选自 C. I. 酸性蓝 9 和具有铜酞菁结构的化合物所组成的组中的至少一种作为色料的墨水。这是由于通过再利用含有坚牢性等特性优异的通式（I）所表示的化合物或其盐的墨水和容纳该墨水的墨盒，可以减少成本。另外，除了上述效果以外，同时还能够得到容纳过一次墨水的墨盒容易再填充墨水的附加效果。

[0142] 实施例

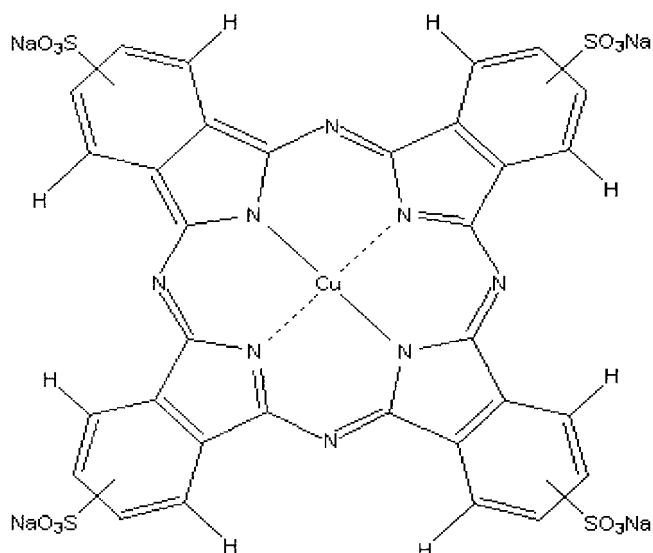
[0143] 下面，使用实施例和比较例对本发明进行更详细的说明，但是，只要在不超出本发明的精神的范围内，本发明并不受到以下实施例的任何限制。另外，如果没有特别指定，实施例、比较例的墨水成分意味着是“质量份”。

[0144] < 色料的合成 >

[0145] （1）铜酞菁四磺酸四钠盐（化合物（2））的合成

[0146] 化合物（2）

[0147]

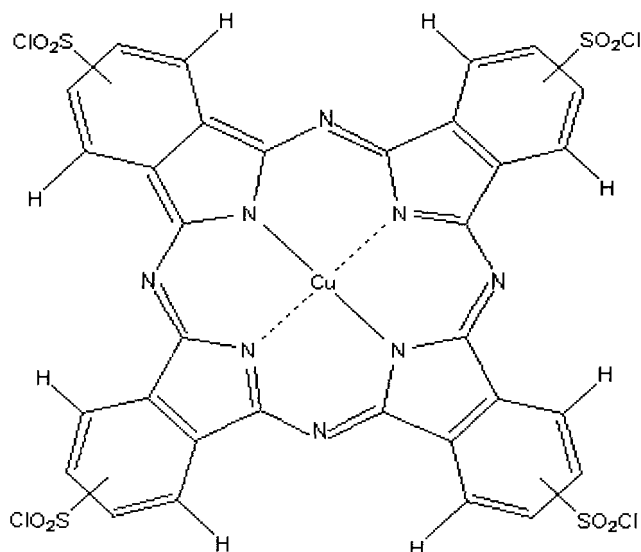


[0148] 将环丁砜、4-磺基邻苯二甲酸单钠盐、氯化铵、尿素、钼酸铵、氯化铜(II)混合,搅拌后,使用甲醇洗涤。然后加水,使用氢氧化钠水溶液,将溶液的pH调整到11。在搅拌下向所得到的溶液中加入盐酸水溶液,进而缓慢加入氯化钠,析出结晶。过滤所得到的结晶,并使用20%的氯化钠水溶液洗涤,继续加入甲醇,过滤所析出的结晶,使用70%的甲醇水溶液洗涤之后,使其干燥,得到青色结晶,为化合物(2)铜酞菁四磺酸四钠盐。

[0149] (2) 铜酞菁四磺酰氯(化合物(3))的合成

[0150] 化合物(3)

[0151]

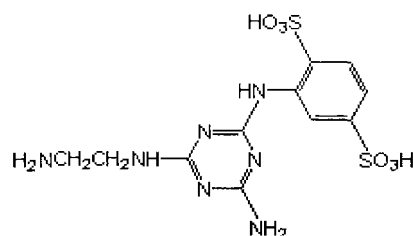


[0152] 在氯磺酸中,缓慢加入上述得到的铜酞菁四磺酸四钠盐(化合物(2)),进而滴加亚硫酸二氯,进行反应。然后冷却反应液,过滤所析出的结晶,得到铜酞菁四磺酰氯的湿滤饼。

[0153] (3) 下述化合物(4)的合成

[0154] 化合物(4)

[0155]



[0156] 在冰水中加入 LIPAL OH、氰尿酸氯、苯胺-2,5-二磺酸单钠盐,边加入氢氧化钠水溶液边进行反应。接着,在反应液中加入氢氧化钠水溶液,将反应液的 pH 调整为 10。在该反应液中加入 28% 的氨水、乙二胺,进行反应。在所得到的反应液中,滴加氯化钠、浓盐酸,析出结晶。过滤分离出所析出的结晶,使用 20% 的氯化钠水溶液洗涤,得到湿滤饼。在所得到的湿滤饼中加入甲醇和水,再次过滤,用甲醇进行洗涤后,使之干燥,得到化合物 (4)。

[0157] (4) 通式 (I) 所表示的化合物的合成

[0158] 在冰水中,加入在 (2) 中得到的铜酞菁四磺酰氯 (化合物 (3)) 的湿滤饼,进行搅拌使之悬浮,进而加入氨水、在 (3) 中得到的化合物 (4),进行反应。向其中加入水、氯化钠,析出结晶。过滤所得到的结晶,用氯化钠水溶液洗涤,再次进行过滤后洗涤,使其干燥,得到青色结晶,为通式 (I) 所表示的化合物。从上述反应可以推测出该化合物为通式 (I) 所表示的化合物 (钠盐),是通式 (I) 中的取代基数的平均值为 $1 = 1.0 \sim 1.5$ 、 $m = 1.5 \sim 2.0$ 、 $n = 2.0 \sim 2.5$ 的范围的色料。

[0159] < 墨水的调制 >

[0160] 混合下述表 3 和表 4 所示的各成分,充分搅拌后,用孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 的膜滤器进行加压过滤,调制出实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 4 的墨水。

[0161] 表 3

[0162]

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
C.I.直接蓝 199	1.50		1.50		4.00	
C.I.酸性蓝 9		1.50		1.50		4.00
通式(I)所表示的化合物	0.14	0.14	0.15	0.15	0.60	0.60
甘油	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Acetylenol EH	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
离子交换水	77.36	77.36	77.35	77.35	74.40	74.40

[0163] 表 4

[0164]

	比较例			
	1	2	3	4
C.I.直接蓝 199	1.50		4.00	

[0165]

C.I.酸性蓝 9		1.50		4.00
通式(I)所表示的化合物				
甘油	20.00	20.00	20.00	20.00
Acetylenol EH	1.00	1.00	1.00	1.00
离子交换水	77.50	77.50	75.00	75.00

[0166] < 墨水的评价 >

[0167] 将上述所得到的墨水分别填充到具有图 1 的结构 of 的墨罐中。然后,将所述墨罐安装到通过对墨水施加热能而喷出墨滴的喷墨记录装置(商品名:PIXUS 950i;佳能制)中,进行打印。此时的打印条件如下所示。在温度 23℃、湿度 55%下,记录密度为 2400dpi×1200dpi、墨水的喷出体积为 2.5pl,在记录介质(商品名:PR-101;佳能制)上以 50% duty 进行记录。此后,将所得到的记录物在温度 23、湿度 55%下自然干燥 24 小时。

[0168] 出于与含有离子交换水来代替通式(I)所示的化合物的墨水(比较例 1 相对于实施例 1 和 3、比较例 2 相对于实施例 2 和 4、比较例 3 相对于实施例 5、比较例 4 相对于实施例 6)进行比较的观点,对使用实施例 1~6 的墨水得到的记录物的发色性进行目视评价。

[0169] 接着,将上述自然干燥后的记录物放置于臭氧试验装置(商品名:OMS-H;SUGA TEST INSTRUMENT 制)中,在温度 40℃、湿度 55%、臭氧气体浓度 2ppm 的环境中进行 20 小时的臭氧曝露。

[0170] 出于与含有离子交换水来代替通式(I)所表示的化合物的墨水(比较例 1 相对于实施例 1 和 3、比较例 2 相对于实施例 2 和 4、比较例 3 相对于实施例 5、比较例 4 相对于实施例 6)进行比较的观点,对使用实施例 1~6 的墨水得到的记录物的耐臭氧性进行目视评价。

[0171] 发色性和耐臭氧性的评价基准如下所示。评价结果如表 5 所示。

[0172] A:与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个明显提高,并且,发色性或耐臭氧性的任一个都没有恶化。

[0173] B:与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个提高,并且,发色性或耐臭氧性的任一个都没有恶化。

[0174] C:与比较例相比,发色性或耐臭氧性都没有差别,或者,与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个提高,但发色性或耐臭氧性的某一个却发生恶化。

[0175] 表 5

[0176]

		评价结果
实施例	1	B
	2	B
	3	A
	4	A
	5	A
	6	A

[0177] < 墨水的调制 >

[0178] 混合下述表 6 所示的各成分,充分搅拌后,用孔径 0.2 μm 的膜滤器进行加压过滤,调制出墨水。

[0179] 表 6

[0180]

通式 (I) 所表示的化合物	6.00
甘油	20.00
Acetylenol EH	1.00
离子交换水	73.00

[0181] 将 14.5g 按照表 6 所示的配方调制出的墨水填充到具有图 1 的结构的墨罐中。然后,从所述墨罐中排出 12.5g 墨水。此后,再将比较例 3 和 4 的墨水分别充填 10.0g 到所述墨罐中,调制实施例 7 和 8 的墨水。从墨罐中抽出实施例 7 和 8 的墨水,分析组成,结果可知为如下述表 7 所示的组成。

[0182] 表 7

[0183]

	实施例	
	7	8
C.I.直接蓝 199	3.33	
C.I.酸性蓝 9		3.33
通式(I)所表示的化合物	1.00	1.00
甘油	20.00	20.00
Acetylenol EH	1.00	1.00
离子交换水	74.67	74.67

[0184] < 墨水的评价 >

[0185] 将填充有上述所得到的实施例 7 和 8 的墨水的墨罐安装到通过对墨水施加热能而喷出墨滴的喷墨记录装置(商品名:PIXUS 950i;佳能制)中,进行打印。此时的打印条件如下所示。在温度 23℃、湿度 55%下,记录密度为 2400dpi $\times$ 1200dpi、墨水的喷出体积为 2.5pl,在记录介质(商品名:PR-101;佳能制)上以 50% duty 进行记录。此后,将所得到的记录物在温度 23℃、湿度 55%下自然干燥 24 小时。

[0186] 出于与含有离子交换水来代替通式 (I) 所示的化合物的墨水(在实施例 7 和 8 中代替通式 (I) 所表示的化合物而含有离子交换水的比较例 5 和 6 的墨水,以下相同,比较例 5 相对于实施例 7、比较例 6 相对于实施例 8) 进行比较的观点,对使用实施例 7 和 8 的墨水得到的记录物的发色性进行目视评价。

[0187] 接着,将上述自然干燥后的记录物放置于臭氧试验装置(商品名:OMS-H;SUGA TEST INSTRUMENT 制)在温度 40℃、湿度 55%、臭氧气体浓度 2ppm 的环境中进行 20 小时的臭氧曝露。

[0188] 出于与含有离子交换水来代替通式 (I) 所示的化合物的墨水(在实施例 7 和 8 中代替通式 (I) 所表示的化合物而含有离子交换水的比较例 5 和 6 的墨水,以下相同,比较例 5 相对于实施例 7、比较例 6 相对于实施例 8) 进行比较的观点,对使用实施例 7 和 8 的墨水

得到的记录物的耐臭氧性进行目视评价。

[0189] 发色性和耐臭氧性的评价基准如下所示。评价结果如表 8 所示。

[0190] A :与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个明显提高,并且,发色性或耐臭氧性的任一个都没有恶化。

[0191] B :与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个提高,并且,发色性或耐臭氧性的任一个都没有恶化。

[0192] C :与比较例相比,发色性或耐臭氧性都没有差别,或者,与比较例相比,发色性或耐臭氧性的某一个提高,但发色性或耐臭氧性的某一个却发生恶化。

[0193] 表 8

[0194]

		评价结果
实施例	7	B
	8	B

[0195] 本申请要求享有于 2004 年 8 月 31 日提出的日本专利申请第 2004-252201 号和于 2005 年 8 月 29 日提出的日本专利申请第 2005-247599 号的优先权,引用其内容作为本申请的一部分。

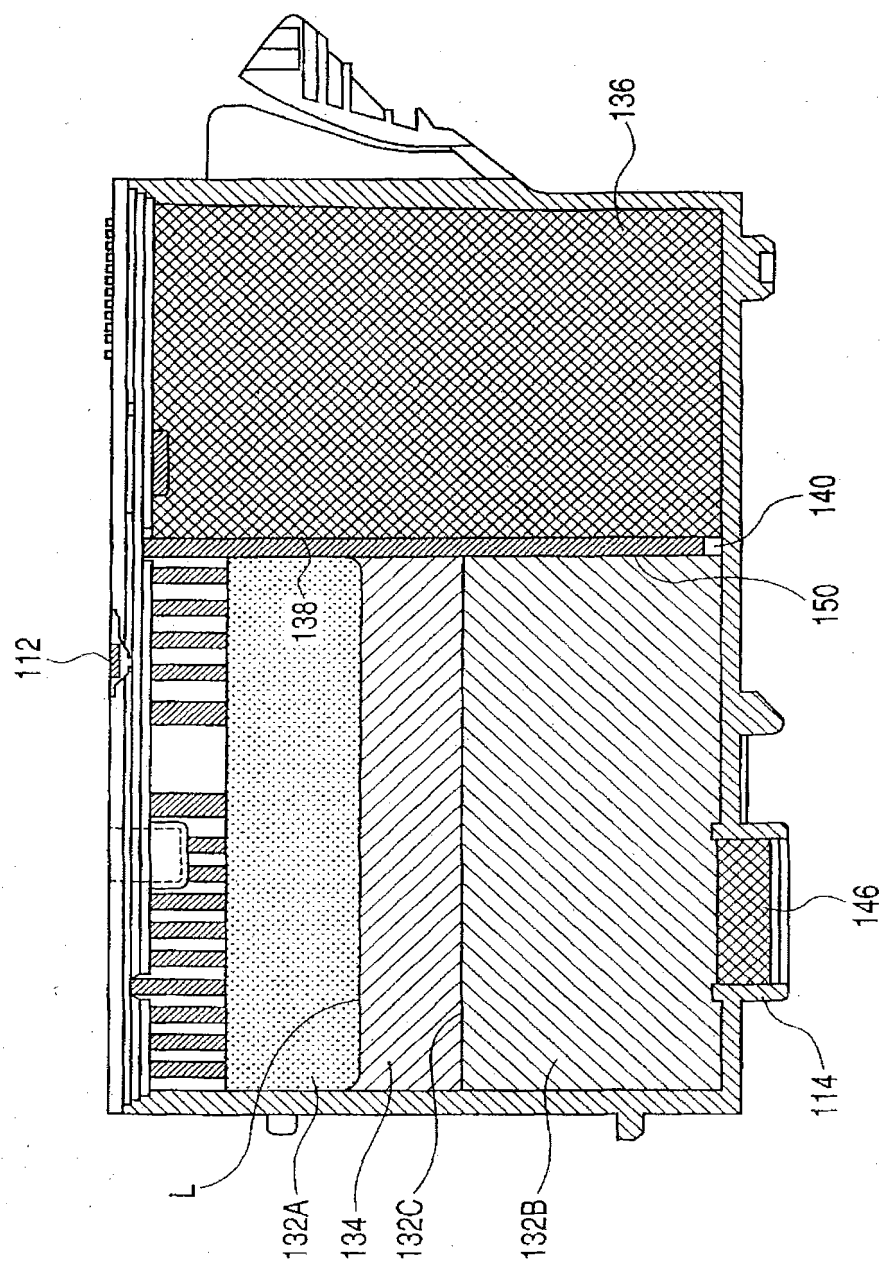


图 1

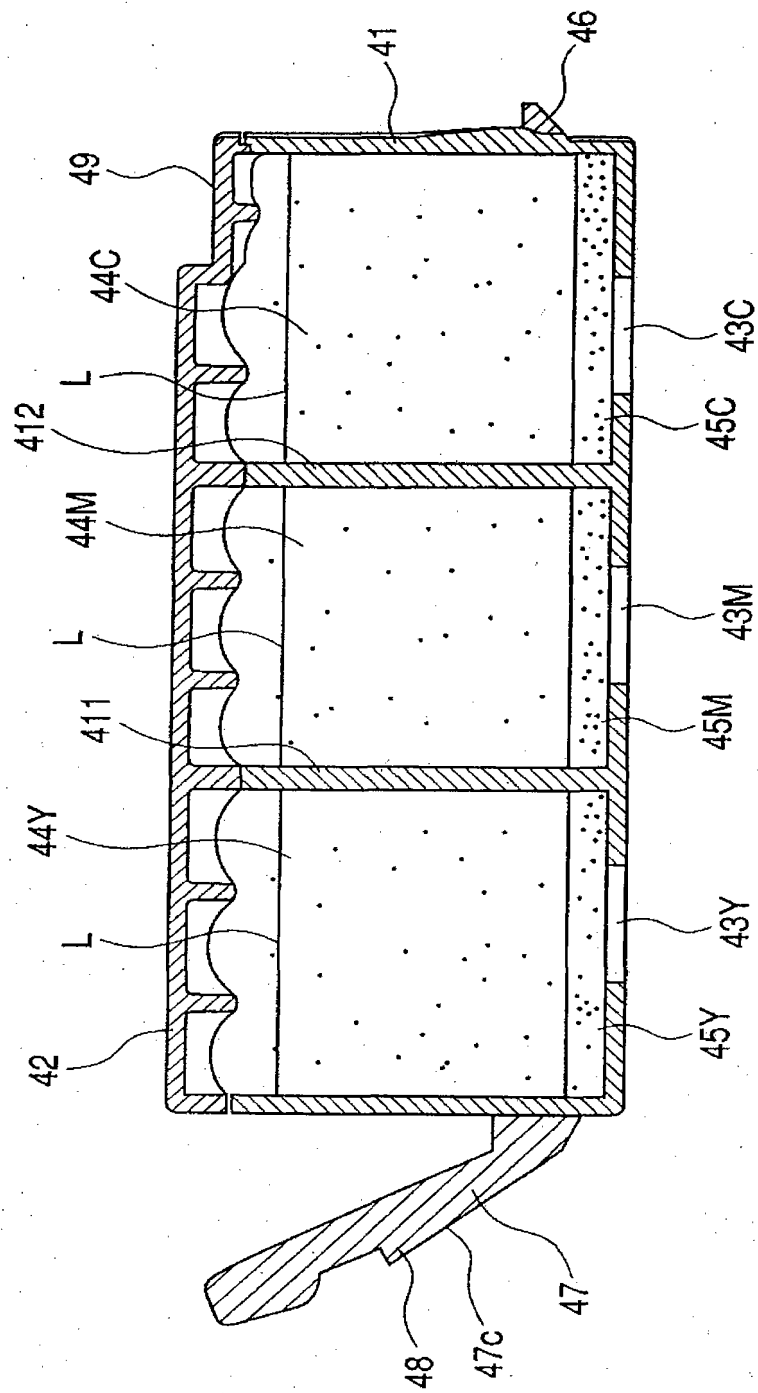


图 2