



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02147082.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1194053C

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02147082.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.26 [33] JP [31] 329837/2001

[32] 2002. 8.30 [33] JP [31] 254386/2002

[32] 2002.10.24 [33] JP [31] 309471/2002

[71] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 东方化学工业公司

[72] 发明人 青山哲也 北村和彦 福本浩

猿渡祥博 菅原修治 松井真树子

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

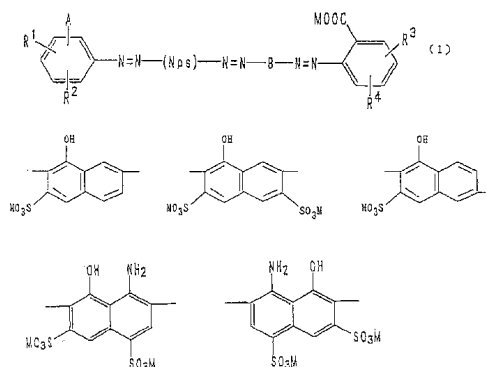
代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 4 页 说明书 24 页

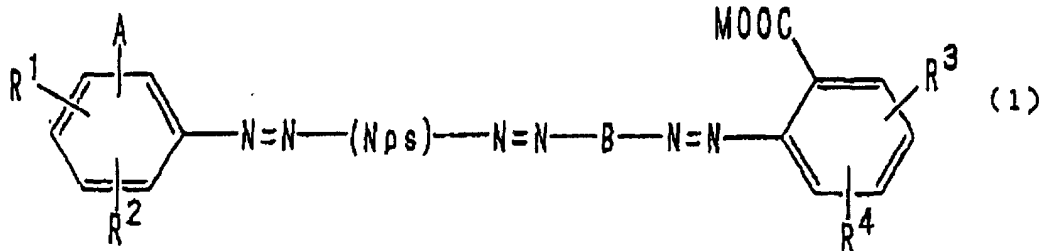
[54] 发明名称 黑色水性油墨组合物、使用其的喷墨记录方法及记录物

[57] 摘要

提供一种能够制作耐光性、耐气体性优良,可保持高品质图像的印刷物的黑色水性油墨组合物,具有该油墨组合物的油墨装置以及使用其的喷墨记录方法。黑色水性油墨组合物的特征在于至少含有下述式 1 表示的三偶氮染料,另外,还提供具有该油墨组合物的油墨装置以及使用其的喷墨记录方法。式中,A 表示氢原子或羧基(-COOM),R¹、R²、R³和 R⁴各自独立,表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子,Nps 表示选自下列的基团(M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵),B 表示选自右下式列的基团(M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵)。

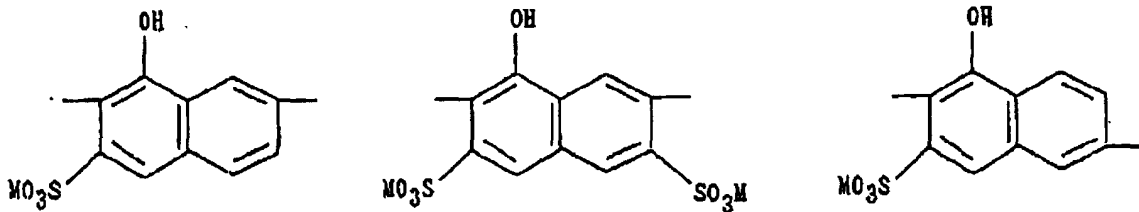


1、一种黑色水性油墨组合物，其特征在于，至少含有下述式1表示的三偶氮染料，

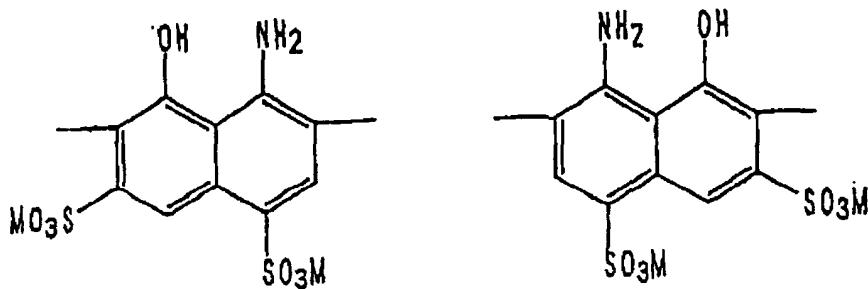


式中，A 表示氢原子或 $-COOM$ ，其中 M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，Nps 表示选自下列的基团，其中，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，

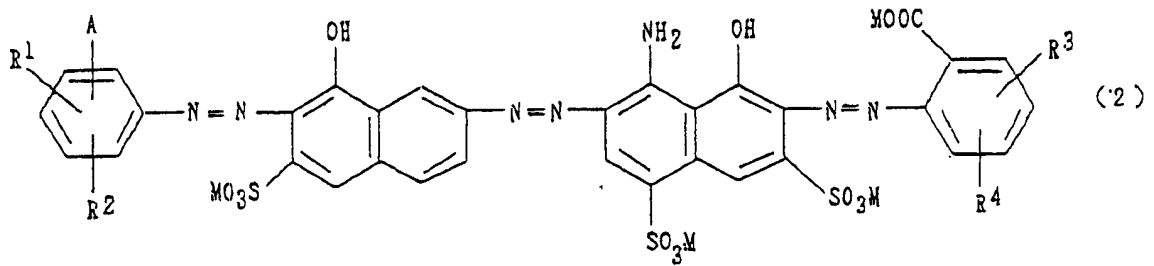


B 表示选自下列的基团，其中，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，



其中，相对于油墨组合物总量而言，含有上述三偶氮染料 0.1~12 重量%，且 20℃ 时油墨组合物的 pH 为 7.5~10.5。

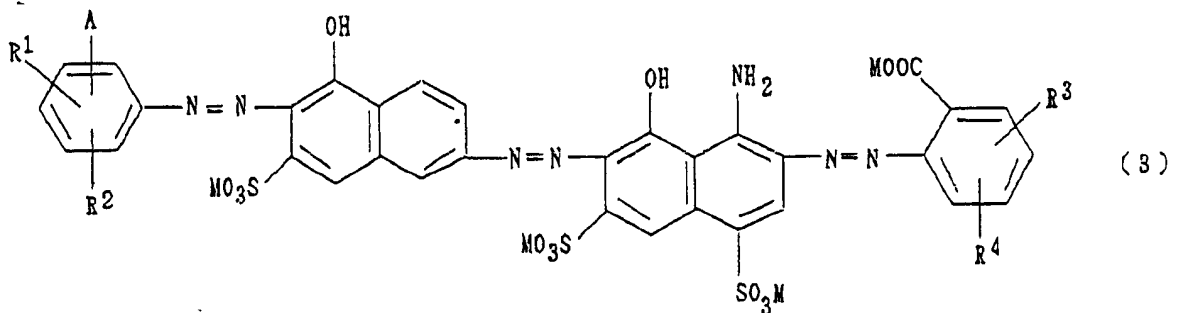
2、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述三偶氮染料为下述式 2 表示的三偶氮染料，



式中，A 表示氢原子或 -COOM，其中 M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。

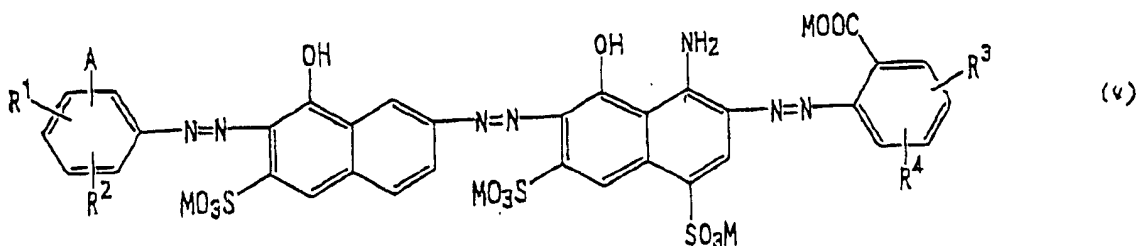
3、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述三偶氮染料为下述式 3 表示的三偶氮染料，



式中，A 表示氢原子或 -COOM，其中 M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。

4、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述三偶氮染料为下述式 4 表示的三偶氮染料，



式中，A 表示氢原子或 -COOM，其中 M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵，

R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。

5、如权利要求 1~4 中任意一项所述的黑色水性油墨组合物，其中，M 为有机铵。

6、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述有机铵为由叔胺产生的有机铵。

7、如权利要求 6 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述叔胺为 N，N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺。

8、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，还含有含氮类有机溶剂。

9、如权利要求 8 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述含氮类有机溶剂为 2-吡咯烷酮。

10、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，还含有非离子表面活性剂。

11、如权利要求 10 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述非离子表面活性剂为炔烃邻二醇类表面活性剂。

12、如权利要求 10 所述的黑色水性油墨组合物，其中，相对于油墨组合物总量而言，含有上述非离子表面活性剂 0.1~5 重量%。

13、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，还含有浸透促进剂。

14、如权利要求 13 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述浸透促进剂为乙二醇醚。

15、如权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物，其中，还含有黄染料作为互补色。

16、如权利要求 15 所述的黑色水性油墨组合物，其中，上述黄染料为 C. I. 直接黄 86、132、173。

17、一种喷墨记录方法，其使用权利要求 1~16 中任意一项所述的黑色水性油墨组合物。

18、如权利要求 17 所述的喷墨记录方法，其中，上述喷墨记录方法

是使用通过电致伸缩元件的机械变形形成油墨滴的喷墨头的记录方法。

19、一种喷墨记录方法，将油墨组合物的液滴喷出，使该液滴附着在记录介质上从而进行记录，其特征在于，作为油墨组合物使用权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物。

20、一种记录物，其特征在于，使用权利要求 1 所述的黑色水性油墨组合物进行记录。

黑色水性油墨组合物、使用其的喷墨记录方法及记录物

技术领域

5 本发明涉及适于喷墨记录的黑色水性油墨组合物，使用它们的喷墨记录方法以及通过该记录方法进行记录的记录物。

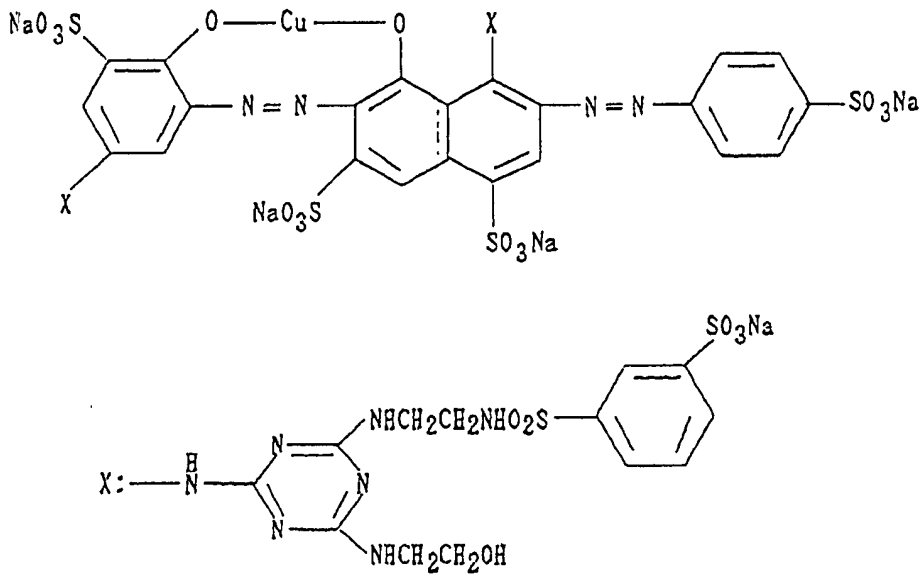
背景技术

10 喷墨记录是由微细的喷嘴将油墨作为小滴喷出，在记录介质表面上记录文字或图像的方法。作为喷墨记录方式，使用电致伸缩元件将电信号变换为机械信号，将储藏于喷头部分的油墨断续地喷出，从而在记录介质表面记录文字或图像的方法，以及将储藏于喷头部分的油墨非常接近喷出部分的一部分迅速加热使之产生气泡，通过该气泡引起的体积膨胀断续地喷出，从而在记录介质表面记录文字或图像的方法等已得以实用。

15 另外，作为喷墨记录用的油墨，从安全性或打印特性的角度出发，一般是将各种染料溶解于水、有机溶剂或者它们的混合液中而成的，对于各种特性，与钢笔或圆珠笔类笔用油墨相比，要求更严格的条件。

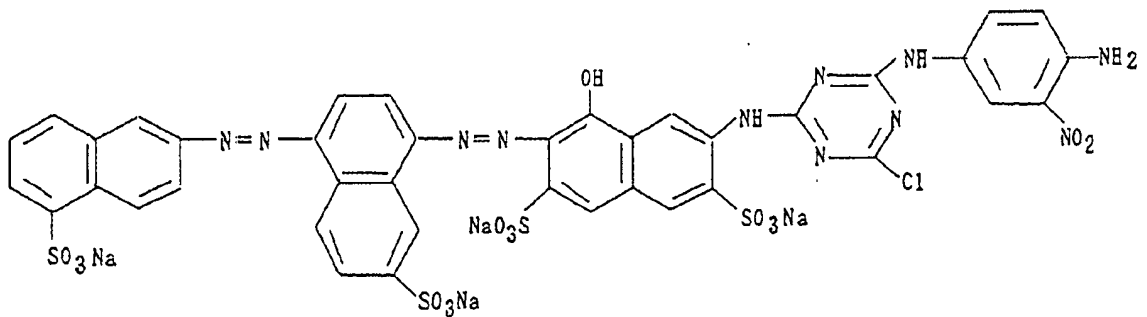
20 特别是近年来，在制作广告用印刷物时开始采用喷墨打印机，但由于使用上述水性油墨组合物制作的印刷物不仅设置在室内，而且也设置在室外，因而暴露于以太阳光为主的各种光或外部气体（臭氧、氮氧化物、硫氧化物等）中，因此，产生图像质量劣化的现象。特别是黑色部分的劣化显著。

25 另外，为了改善使用染料作为着色剂的油墨组合物的耐气体性（特别是耐臭氧性），提出例如下述结构的重氮类染料的方案（例如参照专利文献1）。



【化 7】

另外，也提出了下述结构的重氮类染料方案（例如参照专利文献 2）。



【化 8】

但是，这些油墨组合物均具有耐光性、耐气体性不充分的缺点。

10 【专利文献 1】 特开平 3-229770 号公报

【专利文献 2】 特开平 3-91576 号公报

发明所要解决的课题

因此，本发明是考虑上述情况而提出的，其目的在于提供一种耐光性、耐气体性优良并且能够制作保持高品质图像的印刷物的黑色水性油墨组合物，优选提供一种耐光性、耐气体性、保存稳定性优良并且能够制作保持高品质图像的印刷物的黑色水性油墨组合物，使用它

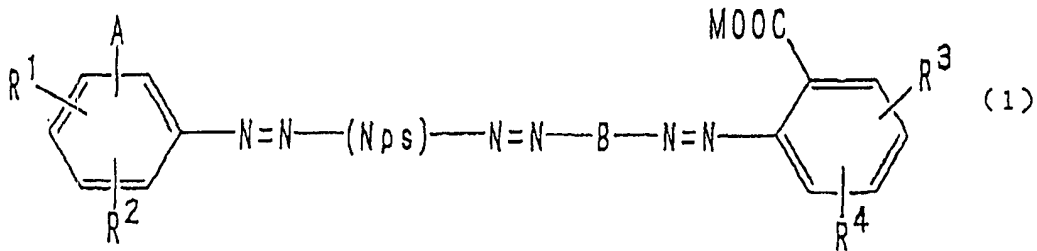
15

们的喷墨记录方法以及通过该记录方法进行记录的记录物。

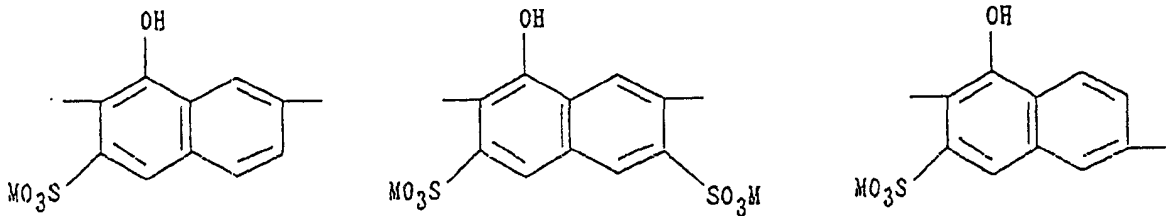
解决课题的方法

5 本发明者调查、研究了各种公知的三偶氮染料、新型三偶氮染料的耐光性、耐气体性，发现具有后述结构的黑色染料耐光性、耐气体性优良，其中反荷离子(M)为有机铵的物质保存稳定性更优良，从而完成了本发明。

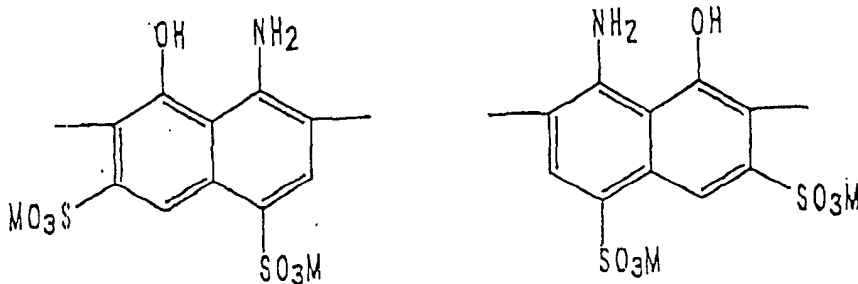
1、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，至少含有下述式1表示的三偶氮染料。



10 [式中，A表示氢原子或羧基(-COOM)，R¹、R²、R³和R⁴各自独立，表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，Nps表示选自下列的基团(M选自氢原子、碱金属、铵、有机铵)，

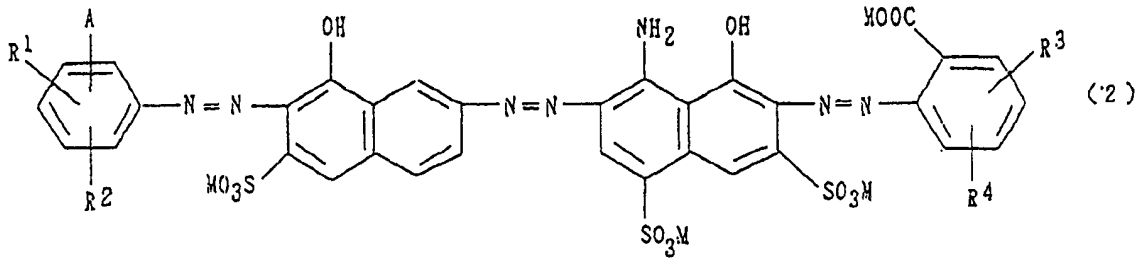


15 B表示选自下列的基团(M选自氢原子、碱金属、铵、有机铵)。



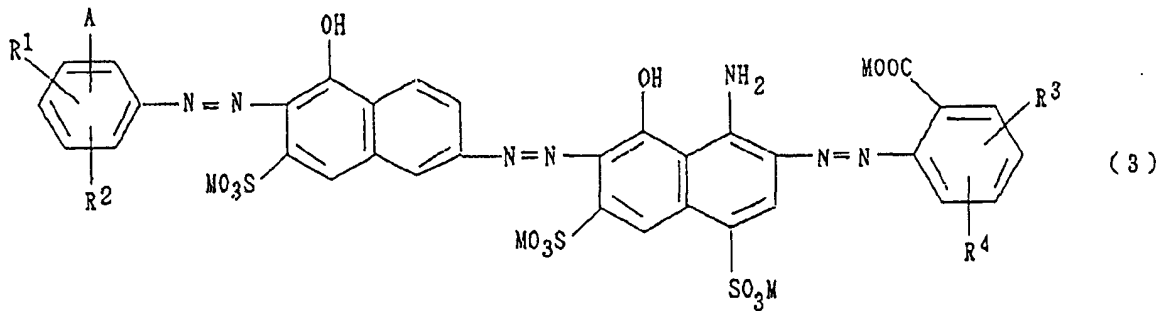
]

2、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述三偶氮染料为下述式2表示的三偶氮染料。



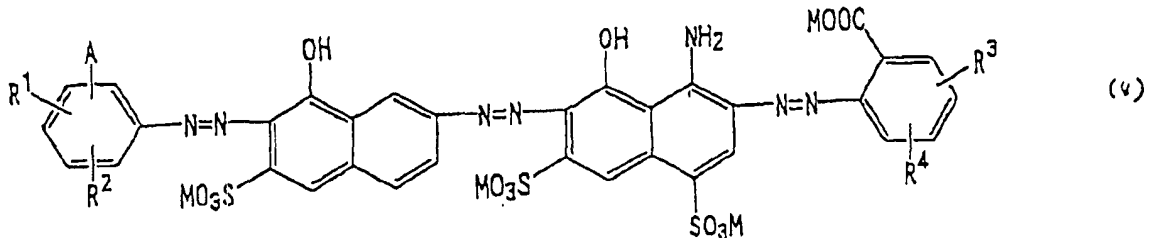
[式中，A 表示氢原子或羧基（-COOM）， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。]

3、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述三偶氮染料为下述式 3 表示的三偶氮染料。



[式中，A 表示氢原子或羧基（-COOM）， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。]

4、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述三偶氮染料为下述式 4 表示的三偶氮染料。



[式中，A 表示氢原子或羧基（-COOM）， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立，表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、羟基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、乙酰基、羧基、磺基或卤素原子，M 选自氢原

子、碱金属、铵、有机铵。]

5、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述式 1~4 中任意一个表示的三偶氮染料中的反荷离子 (M) 为有机铵。

6、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述式 1~4 中任意一个表示的三偶氮染料中的反荷离子 (M) 为由叔胺产生的有机铵。

7、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述叔胺为 N, N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺。

8、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，相对于油墨组合物总量而言，含有上述三偶氮染料 0.1~12 重量%。

9、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，还含有含氮类有机溶剂。

10、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述含氮类有机溶剂为 2-吡咯烷酮。

11、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，还含有非离子表面活性剂。

12、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述非离子表面活性剂为炔烃邻二醇 (acetylene glycol) 类表面活性剂。

13、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，相对于油墨组合物总量而言，含有上述非离子表面活性剂 0.1~5 重量%。

14、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，还含有浸透促进剂。

15、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述浸透促进剂为乙二醇醚。

16、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，20℃时油墨组合物的 pH 为 7.5~10.5。

17、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，还含有黄染料作为互补色。

18、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述黄染料为 C. I. 直接黄 86、132、173。

19、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，在喷墨记录方法中使用。

20、本发明的黑色水性油墨组合物的特征在于，上述喷墨记录方

法是使用通过电致伸缩元件的机械变形形成油墨滴的喷墨头的记录方法。

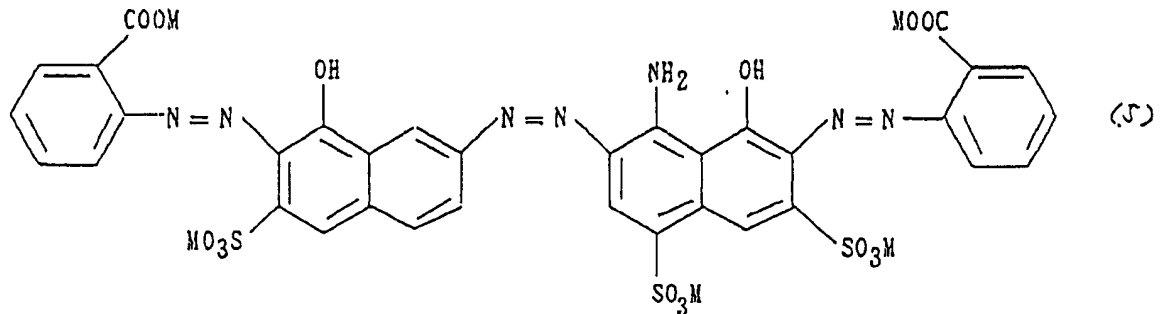
21、本发明的喷墨记录方法是将油墨组合物的液滴喷出，使该液滴附着在记录介质上从而进行记录的喷墨记录方法，其特征在于，作为油墨组合物使用上述任意一项所述的黑色水性油墨组合物。

22、本发明的记录物的特征在于，使用上述任意一项所述的黑色水性油墨组合物进行记录。

发明的实施方式

本发明的油墨组合物在水或水和水溶性有机溶剂构成的水性介质中至少含有上述式 1 表示的染料，根据需要，可以含有保湿剂、粘度调节剂、pH 调整剂或其他添加剂。

本发明的油墨组合物中含有的上述式 1 表示的染料中，优选上述式 2、式 3 或式 4 表示的染料，另外，上述式 2 表示的染料中，优选下述式 5 表示的染料。另外，上述式 1、式 2、式 3 或式 4 表示的染料中，在油墨的保存稳定性方面优选式中的 M 为有机铵的物质。



(式中，M 选自氢原子、碱金属、铵、有机铵。)

上述有机铵用 $(NR^5R^6R^7R^8)^+$ 表示， R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 可以相同，为氢（全部为氢的物质是铵，因此除去）、具有取代基的碳原子数 1~5 的烷基、具有取代基的苯基、具有取代基的芳烷基，可以例举如 3-氨基丙基、2-羟基乙基、正丁基、叔丁基、2-氰基乙基、苯甲基、异丙基、羧甲基、苯基、间甲苯基、对甲苯基、1-羟基异丙基等。

上述有机铵优选可以由叔胺，例如 N-(3-氨基丙基)二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺、N-(2-氰基乙基)二乙醇胺、N,N-二苯甲基-2-氨基乙醇、2-二-正丁基氨基乙醇、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二异丙基乙醇胺、N

5 - 乙基二乙醇胺、N, N-二(羧甲基)乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三乙醇胺、间甲苯基二乙醇胺、对甲苯基二乙醇胺、N, N-二(2-羟基乙基)异丙醇胺、N, N-二甲基异丙醇胺、3-二甲基氨基-1-丙醇、三异丙醇胺、N-苯基二异丙醇胺等得到的有机铵。

其中, 由 N, N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺得到的有机铵除油墨的保存稳定性以外, 在油墨组合物的粘度调节容易、不会使与油墨组合物接触的各种部件的耐材料性恶化方面更优选。

10 作为上述式 1 表示的染料, 具体地可以例举下述表 1-1~表 1-5 中以游离酸的形式示例的物质(其中, 表 1-1~表 1-3、表 1-5 中以游离酸的形式进行表示, 表 1-4 中表示 M 分别为钠离子或有机铵的混合状态的例子), 但勿庸置疑, 并不限于这些物质。

另外, 上述式 1 表示的染料可以单独使用, 另外, 也可以 2 种以上合并使用。

表 1-1

名称	结构	HPLC纯度	λ_{\max} (abs.)
化合物例 1		96.3%	603.2nm (0.708) 512.4nm (0.384)
化合物例 2		97.6%	608.0nm (0.558)
化合物例 3		95.2%	601.0nm (0.558)
化合物例 4		65.2%	605.2nm (0.532)

15

表 1-2

名称	结构	HPLC纯度	λ_{\max} (abs.)
化合物例 5		96.4%	608.0nm (0.596)
化合物例 6		83.5%	604.6nm (0.464)
化合物例 7		86.1%	597.6nm (0.529)

表 1-3

名称	结构	HPLC纯度	λ_{\max} (abs.)
化合物例 8		84.5%	608.4nm (0.394)
化合物例 9		92.9%	604.2nm (0.529)
化合物例 10		84.4%	597.6nm (0.530)

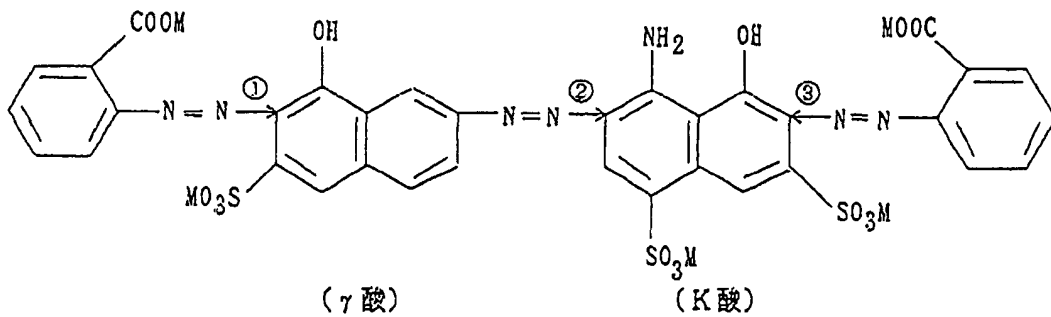
表 1-4

名称	结构	HPLC纯度	λ_{max} (abs)
化合物例11	 $M = Na^+, NH_4^+(C_2H_4OH)_2$		
化合物例12	 $M = Na^+, NH_4^+(C_2H_4OH)_3$		601.6nm (0.577) 513.2nm (0.320)
化合物例13	 $M = Na^+, NH_4^+[CH_2CH(CH_3)OH]_3$		

表 1-5

名称	结构	HPLC纯度	λ_{max} (abs.)
化合物例14		94.4%	624.4nm(0.623)
化合物例15		95.3%	626.0nm(0.615)
化合物例16		92.7%	621.2nm(0.618)

上述式 5 表示的染料例如可以如下所示，按照①、②、③的顺序
5 通过偶合反应(→)得到。

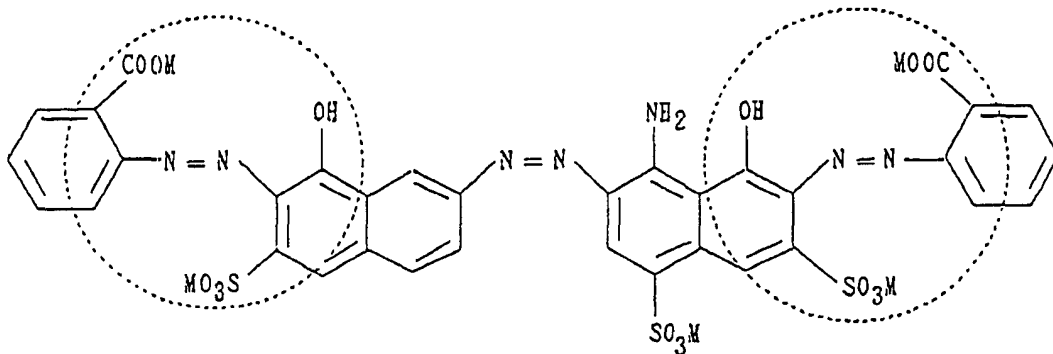


也就是说，通过①使邻氨基苯甲酸的重氮化物与γ酸偶合的步骤、②将得到的单偶氮化合物重氮化，与K酸偶合的步骤、③使邻氨基苯甲酸的重氮化物与该重氮化合物偶合得到。

- 5 上述式1表示的三偶氮染料，在夹持偶氮键的2个苯核的结构中，具有1或2个下述结构，即在一个苯核的邻位（相对于偶氮键而言）具有羧基，在另一个苯核的邻位具有羟基或氨基，同时在邻位具有磺基的结构。认为通过这样具有耐光性、耐气体性牢固的性质。

具体地以式5结构的【化17】为例子进行说明。

- 10 推测与在染料结构中具有1个下述用虚线围绕的结构物质（例如后述【化25】、【化26】）相比，具有2个的物质（例如后述【化21】～【化24】）优良，因而在上述式1表示的染料中，优选具有2个该结构的染料（例如后述【化21】～【化24】表示的染料）。



- 15 **【化17】**

- 也就是说，将该染料用于喷墨记录用油墨时，显示高打印浓度和高牢固性（耐光性、耐气体性、耐水性和稳定性方面的牢固性）的原因尚未充分明确，认为这是由于是在一个芳香环（邻氨基苯甲酸）-偶氮键基的邻位具有羧基，另一个芳香环含有基于K酸或γ酸的组合的偶氮键的结构，因而在依次进行的耦合合成中，成为难以生成杂
- 20

质的官能团的配置，因此纯度非常高，不会产生成为降低牢固性原因的氧化物等。

上述式 1 表示的染料由于在染料结构中具有羧酸基，因此耐水性良好。另外，由于同时具有磺酸基那样的水溶性酸基，因此以碱金属盐或铵盐的形式溶解于水性液体介质中。如果水性液体介质为酸性，则染料的溶解性降低，因此为了稳定给定的染料量并使之溶解，优选使油墨组合物的 pH (20℃) 为 7.5 以上。另外，如果考虑与油墨组合物接触的各种部件的耐材料性，则优选使油墨组合物的 pH 为 10.5 以下。为了进一步使这些事项能够两全，更优选将油墨组合物的 pH 调节至 8.0~10.0。

本发明的油墨组合物中含有的上述式 1 表示的染料的量为 0.1~12 重量%，更优选为 0.5~10 重量%，进一步优选为 1~8 重量%。上述式 1 表示的染料的含量少于 0.1 重量%时，存在不能确保记录介质上的显色性或图像浓度的问题，多于 12 重量%时，存在油墨组合物的粘度调节困难，或者不能确保喷出可靠性或堵塞性等特性的问题。

本发明的油墨组合物中可以含有黄染料作为用于调整色调的互补色染料。

作为黄染料，只要是显示黄色 (yellow, 黄色) 的染料，可以是任何物质，具体例如 C. I. 酸性黄 1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165 等；C. I. 直接黄 1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、85、86、87、88、89、110、132、142、144、173 等；C. I. 活性黄 1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42 等；C. I. 食用黄 3、4；C. I. 溶剂黄 15、19、21、30、109 等，其中，由于 C. I. 酸性黄 23；C. I. 直接黄 50、55、86、132、173 易于确保显色性和耐堵塞性等油墨的可靠性，因此优选。另外，除上述效果以外，为了进一步良好地保持耐光性，特别优选 C. I. 直接黄 86、132、173。

本发明的油墨组合物还可以含有选自蒸气压小于纯水的水溶性有机溶剂和/或糖类的保湿剂。

通过含有保湿剂，在喷墨记录方式中，可以抑制水分的蒸发对油

墨进行保湿。另外，如果是水溶性有机溶剂，则可以使喷出稳定性提高，或者可以容易地改变粘度而不会使油墨特性改变。

水溶性有机溶剂是指具有溶解溶质能力的介质，在有机性方面从蒸气压小于水的水溶性溶剂中选择。具体希望是乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、甘油、1,2,6-己三醇、二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇等多元醇类，丙酮基丙酮等酮类， γ -丁内酯、磷酸三乙酯等酯类，糠醇、四氢糠醇、硫二甘醇等。

另外，糖类优选麦芽糖醇、山梨糖醇、葡糖酸内酯、麦芽糖等。

10 保湿剂相对于油墨组合物总量而言在5~50重量%的范围内添加，更优选在5~30重量%的范围内添加，进一步优选在5~20重量%的范围内添加。如果在5重量%以上，则能够得到保湿性，另外，如果在50重量%以下，则易于对喷墨记录中采用的粘度进行调节。

15 另外，本发明的油墨组合物中优选含有含氮类有机溶剂作为溶剂。作为含氮类有机溶剂，例如1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺、脲等，可以单独使用，也可以2种以上合并使用。

20 其含量优选0.5~10重量%，更优选1~5重量%。其含量少于0.5重量%时，存在添加引起的本发明着色剂的溶解性提高得少的问题，多于10重量%时，存在使与油墨接触的各种部件的耐材料性恶化的问题。

另外，作为在得到油墨迅速固定（浸透性）的同时，对保持1点的圆度有效的添加剂，在本发明的油墨组合物中优选含有非离子表面活性剂。

25 作为本发明中使用的非离子表面活性剂，例如炔烃邻二醇类表面活性剂。作为炔烃邻二醇类表面活性剂，具体例如サ-フイノ-ル465、サ-フイノ-ル104、オルフィンSTG（以上日信化学社制，商品名）。其添加量为0.05~3重量%，优选0.5~2重量%。添加量低于0.05重量%时，不能得到充分的浸透性，另外，如果超过3重量%，30 则图像产生洇渗，导致图像品质的降低，因此不优选。

而且，除非离子表面活性剂以外，通过添加二醇醚类作为浸透促进剂，能够在进一步增加浸透性的同时，减少进行彩色印刷时相邻彩

色油墨边界的渗色，得到非常鲜明的图像。

作为本发明的二醇醚类，例如乙二醇单丁基醚、二甘醇单丁基醚、三甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚、三甘醇单丁基醚等。其添加量为 3~30 重量%，优选 5~15 重量%。添加量低于 3 重量%时，不能得到防止渗色的效果。另外，如果超过 30 重量%，不仅图像产生洇渗，而且引起油状分离，因此这些二醇醚类溶解助剂成为必需的成分，与此相伴，油墨的粘度上升，难以用喷墨头喷出。

而且，根据需要，在本发明的油墨组合物中可以添加三乙醇胺或碱金属的氢氧化物等 pH 调节剂、海藻酸钠等水溶性聚合物、水溶性树脂、氟类表面活性剂、防霉剂、防锈剂等。

作为本发明油墨组合物的配制方法，例如将各种成分充分混合溶解，用孔径 0.8 μ m 的膜滤器加压过滤后，使用真空泵进行脱气处理进行配制的方法等。

下面对使用上述油墨组合物的本发明的记录方法进行说明。本发明的记录方法非常适合使用下述方式，即将组合物由微细孔作为液滴喷出，使该液滴附着在记录介质上进行记录的喷墨记录方式，当然不用说也可以在一般的笔用、记录器、绘图仪等用途中使用。

作为喷墨记录方式，也可以使用以往公知的任意一种方式，特别是在利用电致伸缩元件振动使液滴喷出的方法（使用通过电致元件的机械变形形成油墨滴的喷墨头的记录方法）或利用热能的方法中，可以进行优良的图像记录。

实施例

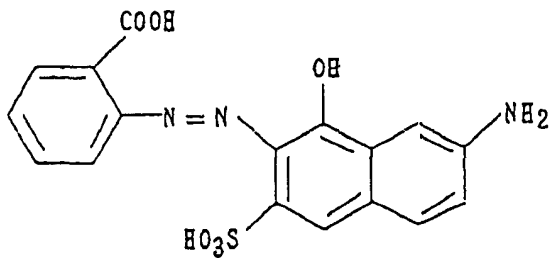
下面例举本发明的实施例和比较例具体说明本发明，首先叙述本发明的实施例中使用的三偶氮染料的制备例。

另外，本发明并不受下述实施例限定。

<三偶氮染料 A 的制备>

1) 单偶氮中间体的合成

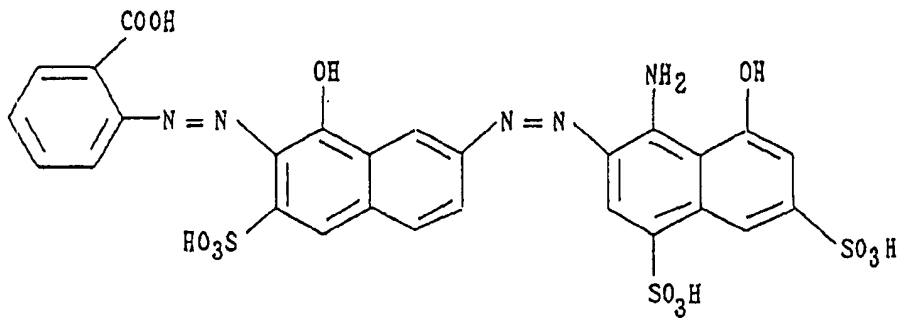
采用常规方法将邻氨基苯甲酸 (0.2mol) 制成重氮化物，使之与 γ 酸 (2-氨基-8-萘酚-6-磺酸, 0.2mol) 偶合。此时，加入氢氧化钠水溶液调整反应液的 pH，使之成为 10~11.5，同时进行反应。过滤收集析出物，得到下述单偶氮中间体。



【化 18】

2) 重氮中间体的合成

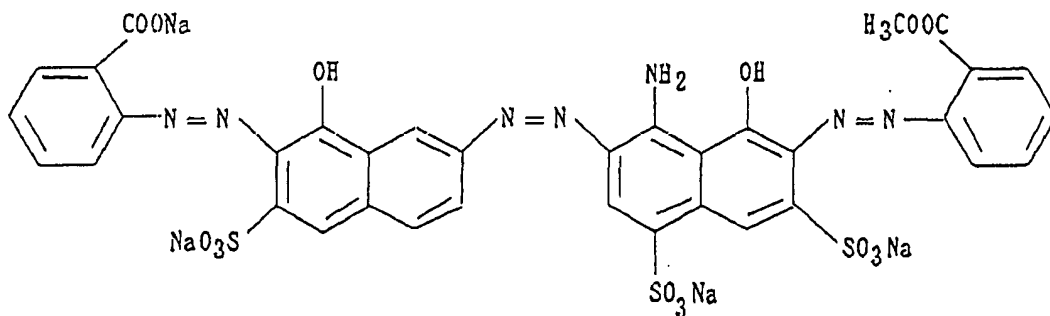
5 将上述 1) 中得到的单偶氮中间体 (约 0.2mol) 重氮化, 使之与 K 酸 (8-氨基-1-萘酚-3,5-二磺酸, 0.19mol) 偶合。此时, 加入碳酸钠水溶液调整反应液的 pH, 使之成为 3.5 以下, 同时进行反应。过滤收集析出物, 得到下述重氮中间体。



【化 19】

10 3) 三偶氮化合物的合成

接着, 采用常规方法将邻氨基苯甲酸甲酯 (0.18mol) 重氮化, 使之与上述 2) 中得到的重氮中间体 (约 0.19mol) 偶合。此时, 加入氢氧化钠水溶液调整反应液的 pH, 使之成为 8~11, 同时进行反应。过滤收集通过盐析得到的析出物, 得到下述三偶氮化合物。

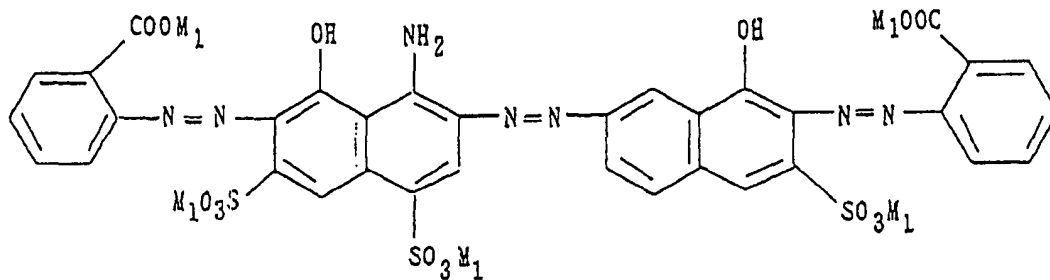


15

【化 20】

4) 三偶氮染料 A (化合物例 1 的 M_1 盐) 的合成

将上述 3) 中得到的三偶氮化合物溶解于水中, 加入氢氧化钠, 在 $55 \sim 65^\circ\text{C}$ 下水解, 从而将甲氧基羰基 ($-\text{COOCH}_3$) 变换为羧基, 再进行脱盐精制后, 加入氨水使 pH 为 $9 \sim 9.5$, 从而得到下式表示的三偶氮染料 A (化合物例 1 的 M_1 盐)。



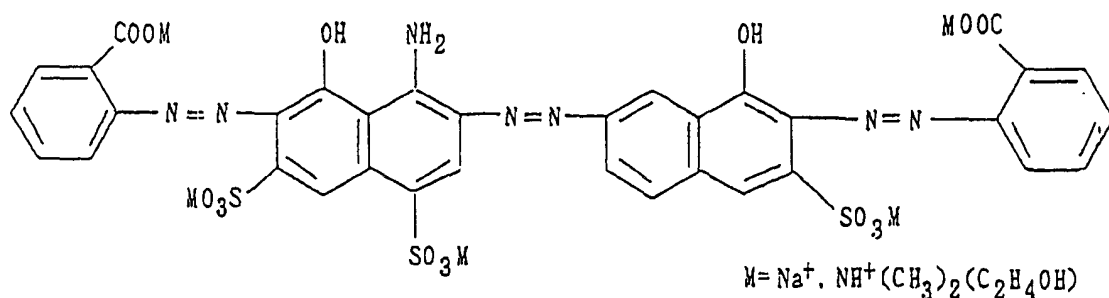
【化 21】

(式中, M_1 相互独立, 为 Na 或 NH_4 , 其比例约为 3: 2。)

<三偶氮染料 B、C、D 的制备>

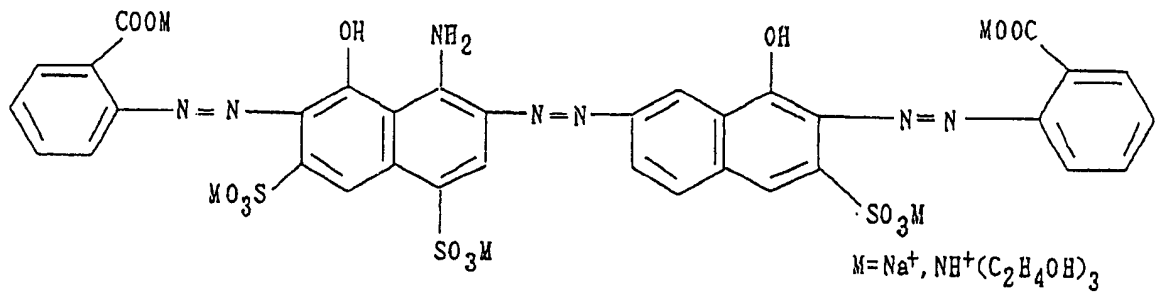
10 在上述三偶氮染料 A 制备的上述 4) 中, 将甲氧基羰基 ($-\text{COOCH}_3$) 变换为羧基后, 向其中加入浓盐酸, 调整 pH 至 $1 \sim 2$, 过滤、分离染料。使用 N, N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺将得到的染料的压滤饼溶解于水中, 进行采用逆浸透膜的脱盐精制, 得到下述各式表示的三偶氮染料 B、C、D (有机铵盐)。

15 三偶氮染料 B (化合物例 11)



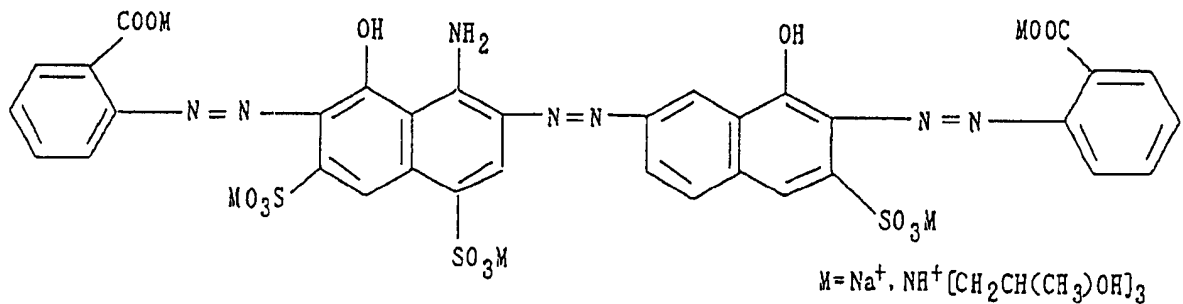
【化 22】

三偶氮染料 C (化合物例 12)



【化 23】

三偶氮染料 D (化合物例 13)



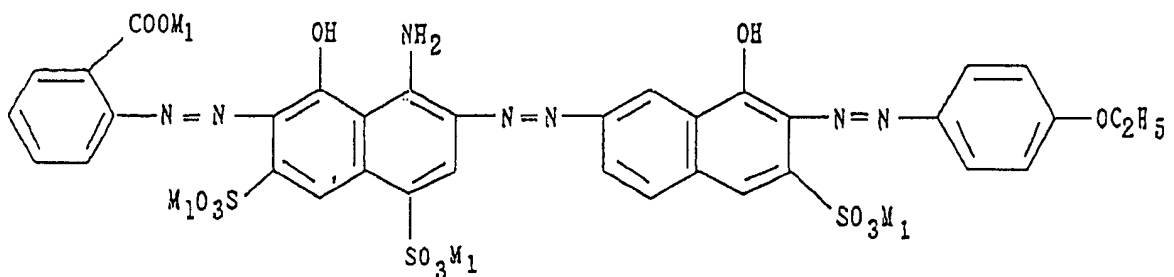
5

【化 24】

<三偶氮染料 E 的制备>

除使用对氨基苯乙醚 (p-フェネジン) 代替上述三偶氮染料 A 的制备中使用的邻氨基苯甲酸以外, 与三偶氮染料 A 的制备相同, 得到三偶氮染料 E (化合物例 5 的 M_1 盐)。

10



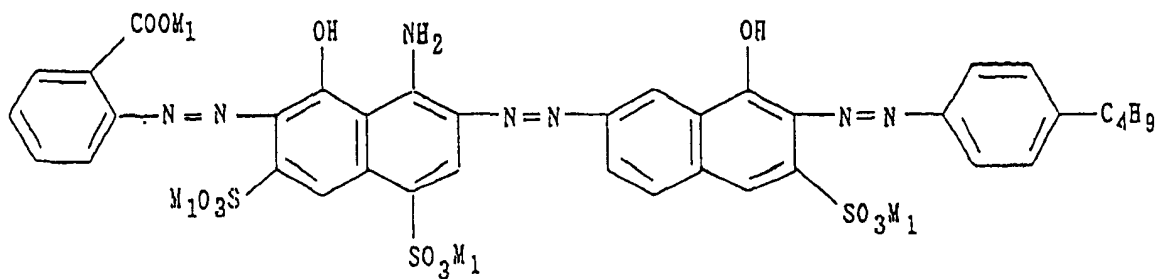
【化 25】

(式中, M_1 相互独立, 为 Na 或 NH_4 , 其比例约为 3: 1。)

<三偶氮染料 F 的制备>

15

除使用对正丁基苯胺代替上述三偶氮染料 A 的制备中使用的邻氨基苯甲酸以外, 与三偶氮染料 A 的制备相同, 得到三偶氮染料 F (化合物例 9 的 M_1 盐)。



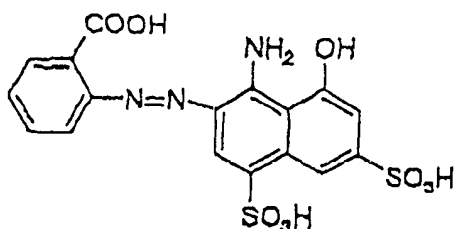
【化 26】

(式中, M_1 相互独立, 为 Na 或 NH_4 , 其比例约为 3: 1。)

<三偶氮染料 G 的制备>

5 1) 单偶氮中间体的合成 (1)

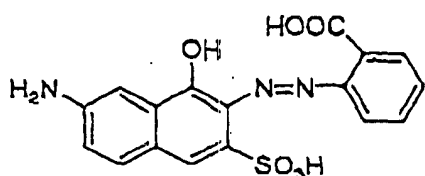
采用常规方法将邻氨基苯甲酸甲酯 (0.3mol) 重氮化, 使之与 K 酸 (8-氨基-1-萘酚-3, 5-二磺酸) 偶合。此时, 加入碳酸钠水溶液调整反应液的 pH, 使之成为 1.5 以下, 同时进行反应。搅拌一夜后, 过滤收集析出物, 将得到的压滤饼溶解于水中, 加入氢氧化钠, 在 55~
10 60℃ 下水解, 从而将甲氧基羰基 (-COOCH₃) 变换为羧基, 然后过滤收集通过盐析得到的析出物, 得到下述单体偶氮中间体。



【化 27】

2) 单偶氮中间体的合成 (2)

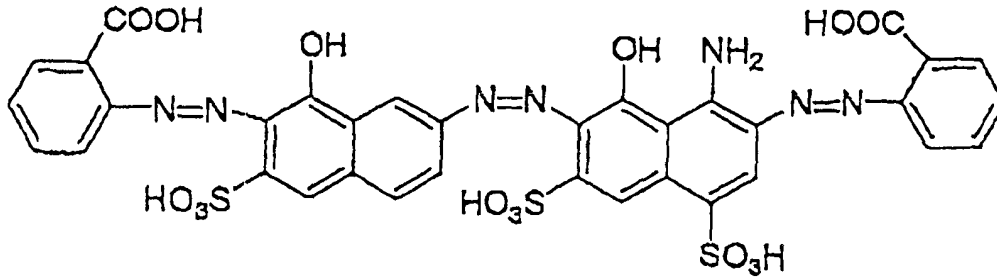
15 采用常规方法将邻氨基苯甲酸 (0.3mol) 重氮化, 使之与 γ 酸 (2-氨基-8-萘酚-6-磺酸, 0.3mol) 偶合。此时, 加入氢氧化钠水溶液调整反应液的 pH, 使之成为 10~11.5, 同时进行反应。过滤收集析出物, 得到下述单偶氮中间体。



【化 28】

3) 三偶氮化合物的合成

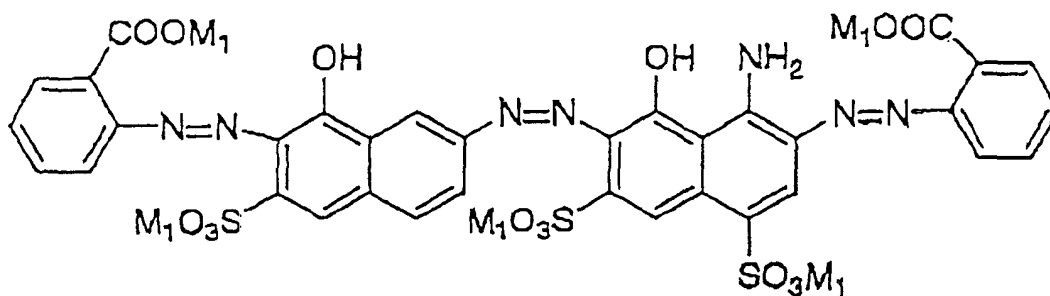
将上述 2) 中得到的单偶氮中间体 (0.1mol) 重氮化, 使之与上述 1) 中得到的单偶氮中间体 (0.1mol) 偶合。此时, 加入氢氧化钠水溶液调整反应液的 pH, 使之成为 8~11, 同时进行反应。过滤收集通过盐析得到的析出物, 得到下述三偶氮染料。



【化 29】

4) 三偶氮染料 G (化合物例 14 的 M_1 盐) 的制备

将上述 3) 中得到的三偶氮染料溶解于水中后, 向其中加入浓盐酸, 调整 pH 至 1~2, 过滤、分离染料。使用氨水将得到的染料的压滤饼溶解于水中, 进行脱盐精制, 得到下述表示的三偶氮染料 G (化合物例 14 的 M_1 盐)。



【化 30】

(式中, M_1 相互独立, 为 Na 或 NH_4 , 其比例约为 3: 1。)

[实施例 1~7 和比较例 1~2]

按照表 3 所示的配合比例采用上述配制方法配制实施例 1~7 和比较例 1~2 的油墨组合物。

另外, 表中所示的油墨组合物的各种成分表示各种成分相对于油

墨组合物总量的重量%，余量为水。

比较例中使用的染料如表 2 所示。

表 2

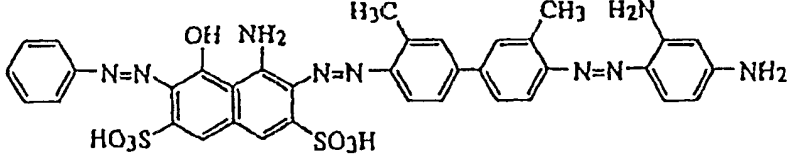
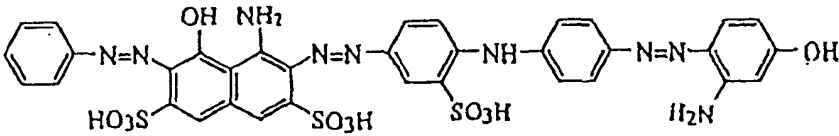
名称	结构
C. I. 直接黑 154 (C. I. D. B. 154)	
C. I. 直接黑 168 (C. I. D. B. 168)	

表 3

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2
着色剂	化21の染料	6	-	-	-	-	-	-	-
	化22の染料	-	-	6	-	-	-	-	-
	化23の染料	-	-	-	-	6	-	-	-
	化24の染料	-	-	-	-	-	6	-	-
	化25の染料	-	6	-	-	-	-	-	-
	化26の染料	-	-	6	-	-	-	-	-
	化30の染料	-	-	-	-	-	-	-	-
	C. I. 直接 Bk154	-	-	-	-	-	-	6	-
	C. I. 直接 Bk168	-	-	-	-	-	-	-	6
	甘油	10	10	10	10	10	10	10	10
其它油 墨构成 要素	二甘醇单丁基醚	10	-	10	10	10	-	-	10
	三甘醇单丁基醚	-	10	-	-	-	10	10	-
	三甘醇 脲	2	1	-	1	1	4	-	-
	2-吡咯烷酮	6	3	4	-	-	2	-	-
	三乙醇胺	0.6	0.6	0.6	-	0.6	-	0.6	0.6
	オルフィンSTG(日信化学社製)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	プロキセルXL-2 (NVECIA製)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	超纯水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	调整水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

(表中的数值表示重量%)

使用上述实施例 1~7 和比较例 1~2 中记载的油墨组合物进行下述评价试验，其结果如表 4 所示。在评价试验中，使用喷墨打印机 PM-800C（精工爱普生株式会社制），对 PM 照片用纸（商品名，精工爱普生株式会社制，型号：KA420PSK）、PM 无光（マット）纸（商品名，精工爱普生株式会社制，型号：KA450PM）进行字母打印和图片印刷。

《耐光性试验 1》

使用喷墨打印机 PM-800C（精工爱普生株式会社制），将上述实施例 1~7 和比较例 1~2 中记载的油墨组合物填充至其黑色用专用墨盒中，在 PM 照片用纸和 PM 无光纸上调制 Duty，使 OD（Optical Density）在 0.9~1.1 的范围内进行印刷。将其在没有直射光的常温常湿环境中放置 1 天后，在下述条件下评价得到的记录物的耐光性。

首先，光照射使用氙耐光性试验机 XL-75S（商品名，スガ试验机制）进行，在黑板 40℃、相对湿度 60%、300~400nm 的放射照度 36W/m² 下暴露印刷物（在上述条件下光照射 168 小时、336 小时）。照射后，使用分光光度计 GRETAG SPM（GRETAG 社制）测定记录物的光照射前后的变褪色（ ΔE ）。此时的条件是没有光源 D50、光源滤光器，白色标准为绝对白，视野角为 2°。评价按照 JIS Z 8729 中规定的 L*a*b* 的表色系统计算。

$$\Delta E = \{ (L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 \}^{0.5}$$

（L*、a*、b*：暴露试验后的色相，L₀*、a₀*、b₀*：暴露试验前的色相）

另外，根据求出的 ΔE 以下述判断基准进行评价。

评价 A： ΔE 不到 10。

评价 B： ΔE 在 10 以上 20 以下。

评价 C： ΔE 在 20 以上 30 以下。

评价 D： ΔE 在 30 以上。

《耐气体性试验》

使用喷墨打印机 PM-800C（精工爱普生株式会社制），将上述实施例 1~7 和比较例 1~2 中记载的油墨组合物填充至其黑色用专用墨盒中，在 PM 照片用纸上调制 Duty，使 OD（Optical Density）在 0.9~1.1 的范围内进行印刷。将其在没有直射光的常温常湿环境中放置 1 天后，在下述条件下评价得到的记录物的耐气体性。

首先，使用臭氧耐气候性测试器 OMS-H 型（商品名，（株）スガ试验机制），在 24℃、相对湿度 60%、臭氧浓度 10ppm 的条件下将记录物暴露给定时间（4、12 小时）。照射后，使用分光光度计 GRETAG SPM（GRETAG 社制）测定记录物的光照射前后的变褪色（ ΔE ）。此时的
5 条件是没有光源 D50、光源滤光器，白色标准为绝对白，视野角为 2°。评价按照 JIS Z 8729 中规定的 L*a*b' 的表色系统计算。

$$\Delta E = \{ (L' - L_0')^2 + (a' - a_0')^2 + (b' - b_0')^2 \}^{0.5}$$

（L'、a'、b'：暴露试验后的色相，L₀'、a₀'、b₀'：暴露试验前的色相）

10 另外，根据求出的 ΔE 以下述判断基准进行评价。

评价 A： ΔE 不到 10。

评价 B： ΔE 在 10 以上 20 以下。

评价 C： ΔE 在 20 以上 30 以下。

评价 D： ΔE 在 30 以上。

15 《保存稳定性试验》

将上述实施例 1~7 和比较例 1~2 中记载的油墨组合物各 100g 装入耐热性的玻璃容器中，密封，在 70℃ 的恒温槽中保存 6 天后，对返回至常温的油墨用孔径 0.8 μ m 的膜滤器进行减压过滤，按照以下判断标准进行评价。

20 评价 A：无异常

评价 B：产生析出物

表 4

	耐光性试验						耐气体性试验					
	PM 照片用纸			PM 无光纸			PM 照片用纸			PM 无光纸		
	168h	336h	168h	336h	168h	336h	4h	12h	4h	12h	4h	12h
实施例1	A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	B
实施例2	A	A	A	B	A	B	B	C	B	B	B	B
实施例3	A	B	B	A	B	C	A	B	A	A	A	B
实施例4	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B
实施例5	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B
实施例6	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B
实施例7	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
比较例1	D	D	D	D	D	D	C	D	C	B	B	C
比较例2	B	D	D	D	B	C	D	D	D	B	B	C

	油墨的保存稳定性	
	70℃6天	
实施例4	A	
实施例5	A	
实施例6	A	
比较例1	A	
比较例2	A	

发明效果

如上所述，本发明通过使用上述式 1 表示的三偶氮染料作为黑色水性油墨组合物的着色剂，从而使用该油墨组合物进行记录得到的物质具有耐光性、耐气体性优良，能够保持高品质的图像的优良效果。

5