



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1906255 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200580001788.7

(22) 申请日 2005.06.07

(30) 优先权数据  
168046/2004 2004.06.07 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2006.06.28

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2005/010748 2005.06.07

(87) PCT申请的公布数据  
W02005/121261 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 富士胶片株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 矢吹嘉治 和地直孝 东条薰  
花木直幸

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.  
*C09D 11/00* (2006.01)  
*B41J 2/01* (2006.01)  
*B41M 5/00* (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2004-149558 A, 2004.05.27, 权利要求  
1-8.

EP 1420051 A1, 2004.05.19, 权利要求 1,  
6, 7, 说明书第 6 页 [0017]-第 81 页 Table32.

审查员 许明

权利要求书 1 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

黑色油墨组合物和喷墨记录方法

(57) 摘要

本发明提供包括含有单一化合物的水溶性染料  
的黑色油墨组合物,所述水溶性染料在水中对于  
可见区域的吸收光谱在 440 至 540nm 处显示半  
值宽度为 90 至 200nm 的最大吸收。

1. 黑色油墨组合物,其包括

含有单一化合物的水溶性染料,所述水溶性染料在水中对于可见区域的吸收光谱在 440 至 540nm 处显示半值宽度为 90 至 200nm 的最大吸收,其中所述单一化合物在一个分子中具有 4 至 6 个偶氮基团。

2. 如权利要求 1 所述的黑色油墨组合物,其中,所述单一化合物被用作颜色补偿染料。

3. 如权利要求 1 所述的黑色油墨组合物,其中,所述单一化合物不具有酚式羟基。

4. 如权利要求 1 所述的黑色油墨组合物,其中所述水溶性染料在黑色油墨组合物中的含量为 0.1 至 4 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的黑色油墨组合物,其还包括水溶性黑色染料,所述水溶性黑色染料在一个分子中具有互相共轭的 2 至 4 个偶氮基团。

6. 如权利要求 5 所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料在至少一个所述偶氮基团的共轭位置处具有羟基。

7. 如权利要求 5 所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料在成色基团中具有一个或更少的杂环。

8. 如权利要求 5 所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料具有聚集性质。

9. 喷墨记录方法,其包括

通过使用包括如权利要求 1 所述的黑色油墨组合物的油墨在图像接收材料上形成图像,其中,所述图像接收材料包括:支持体;和在所述支持体上含有白色无机颜料颗粒的油墨接收层。

## 黑色油墨组合物和喷墨记录方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及黑色油墨组合物,优选地,是形成图像用的黑色油墨组合物,更优选是喷墨油墨组合物,其含有具有特定结构和特性的偶氮染料,本发明还涉及使用所述黑色油墨组合物的喷墨记录方法。

### 背景技术

[0002] 由于喷墨记录方法在材料成本方面并不昂贵,能以高速记录,在记录过程中产生很少的噪声,而且能容易地进行颜色记录,因此该方法已迅速地被普及,并且已进一步发展。

[0003] 喷墨记录方法包括连续喷出液滴的连续系统和根据图像形成信号喷出液滴的按需系统,并且排出体系(discharge system)包括通过压电元件施加压力由此排出液滴的体系、通过加热在油墨中产生泡沫由此排出液滴的体系、使用超声波的体系和通过静电力吸引和排出液滴的体系。

[0004] 而且,对于喷墨记录油墨,使用水性油墨、油性油墨或固态(热融型)油墨。

[0005] 需要用于上述喷墨记录油墨的着色剂具有如下性质,对溶剂好具有好的溶解性或分散性,在成色性质方面是优异的,能进行高密度的记录,具有好的色调,对光、热和环境中的活性气体(氧化性气体如 $\text{NO}_x$ 和臭氧以及 $\text{SO}_2$ )具有耐性,对水或化学品具有优异的耐性,对图像接收材料具有好的固定性质且没有污浊,作为油墨具有优异的耐贮性,没有毒性和具有高的纯度,并且,其还能以低成本获得。然而,以高水平获得能满足上述要求的着色剂是极其困难的。特别是,已强烈要求用于具有有利的黑色色调的黑色油墨的着色剂,其能在高浓度下进行印刷并且对光、湿度和热具有耐性。

[0006] 目前为止,尽管已将双偶氮染料或三偶氮染料用于黑色染料,因为仅通过使用上述染料,对蓝色至绿色光的吸收是不足的,由此通常不能获得好的黑色色调,所以通常与用于吸收所述蓝色至绿色光的颜色补偿染料一起使用。作为补偿染料,提出例如描述于 JP-A No. 9-255906 和日本专利 No. 3178200 中的那些染料,并已努力尝试在黑色色调控制性、成色性质、耐性、油墨储存稳定性、防水性和堵塞喷嘴方面进行改进。

[0007] 然而,对于目前提出的颜色补偿染料,其问题是因为吸收波长过短或过长,从而缺乏黑色色调控制性,导致需要大量的加入量,或者进一步需要其它的颜色补偿染料。

[0008] 而且,尽管能吸收蓝色至绿色光的染料已普遍已知,但大多数当暴露于光、热和环境中的活性气体时由于差的耐性会经受色调的显著变化,或者由于不足的固定性质会导致在高湿度条件下在外观部分出现诸如黄色污浊的现象,因此需要进一步的改进。

[0009] 鉴于上述的缺陷, JP-A No. 2002-332426 描述了其中作为颜色补偿染料与黑色染料混合的三嗪染料的黑色油墨组合物,所述三嗪染料在水中在可见区域吸收光谱中具有的最大吸收在 435nm 处。

[0010] 然而,一般的黑色染料在 570 至 620nm 处具有最大吸收,很明显即使考虑到对于黑色色调控制是重要的互补色关系(complementary color relation)而使用颜色补偿染料,

也不能获得优选的黑色色调 (“Color Science Handbook(second edition)” from Tokyo University Publication Society, 1998, p560-562)。

### 发明内容

[0011] 本发明旨在解决上述问题,并实现以下目的。

[0012] 本发明旨在提供能使印刷具有优异的黑色色调和高密度的颜色补偿染料,而不需要大的加入量或其它的颜色补偿染料,并且在成色性质、固定性质和耐性方面是优异的。另外,本发明提供通过使用所述颜色补偿染料用于印刷油墨组合物用途或手写用途的水性油墨组合物。

[0013] 进一步,本发明旨在提供用于喷墨记录的具有有利的黑色色调的油墨组合物,其能以高密度印刷,对光和臭氧能以高耐性形成图像,即使当在高湿度条件下被储存时也具有足够的耐湿性而不产生污浊,本发明还提供在喷墨记录中使用所述油墨组合物的喷墨记录方法。

[0014] 本发明人已对用于颜色补偿染料的各种染料进行了仔细的研究,所述颜色补偿染料具有有利的黑色色调可控性、有利的成色性质、对光和臭氧高的耐性以及耐湿性方面也是优异的,本发明人发现具有特定结构和吸收特性的染料可以解决上述问题,描述如下:

[0015] (1) 黑色油墨组合物,其包括含有单一化合物的水溶性染料,所述水溶性染料在水中对于可见区域的吸收光谱在 440 至 540nm 处显示半值宽度为 90 至 200nm 的最大吸收。

[0016] (2) 如 (1) 所述的黑色油墨组合物,其中,所述单一化合物被用作唯一的颜色补偿染料。

[0017] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的黑色油墨组合物,其中,所述单一化合物在一个分子中具有 2 至 6 个偶氮基团,并且不具有酚式羟基。

[0018] (4) 如 (1) 至 (3) 任一项所述的黑色油墨组合物,其中所述水溶性染料在黑色油墨组合物中的含量为 0.1 至 4 重量%。

[0019] (5) 如 (1) 至 (4) 任一项所述的黑色油墨组合物,其还包括水溶性黑色染料,所述水溶性黑色染料在一个分子中具有互相共轭的 2 至 4 个偶氮基团。

[0020] (6) 如 (5) 所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料在至少一个所述偶氮基团的共轭位置处具有羟基。

[0021] (7) 如 (5) 或 (6) 所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料在成色基团中具有一个或更少的杂环。

[0022] (8) 如 (5) 至 (7) 任一项所述的黑色油墨组合物,其中,所述水溶性黑色染料具有聚集性质。

[0023] (9) 使用 (1) 至 (8) 任一项所述的组合物而用于喷墨中的油墨。

[0024] (10) 喷墨记录方法,其包括通过使用含有如上述 (1) 至 (8) 任一项所述的黑色油墨组合物的油墨在图像接收材料上形成图像,其中,所述图像接收材料包括:支持体;和在所述支持体上含有白色无机颜料颗粒的油墨接收层。

### 具体实施方式

[0025] 以下将更详细地描述本发明。

[0026] [染料]

[0027] 根据本发明的含有单一化合物的水溶性染料是在水中在可见区域的吸收光谱中在 440 至 540nm 处具有半值宽度为 90 至 200nm 的最大吸收的染料,其具有宽的吸收(为了避免混淆,在此及后该染料被称为“短波长染料 S”)。

[0028] 本申请说明书中的术语“单一化合物”意指具有不同特性的化合物,且该化合物不是多种化合物。也即,在水中测量可见区域吸收光谱的情形中,这意味着理想的性质如最大吸收和半值宽度并不是由多个化合物的组合而显示的,而仅由一种化合物显示这些性质。

[0029] 由于短波长染料 S 具有所述吸收性质,它可以在从蓝色至绿色的宽范围吸收光,而在双偶氮染料或三偶氮染料的吸收光谱中,上述对光的吸收是不够的,从而作为颜色补偿染料,短波长染料 S 具有有利的吸收性质。

[0030] 短波长染料 S 的最大吸收优选在 450 至 520nm 处,特别优选在 460 至 500nm 处。

[0031] 短波长染料 S 的半值宽度优选是 100nm 至 180nm,特别优选是 110nm 至 160nm。

[0032] 而且,根据本发明的短波长染料 S 优选不具有存在于一般的染料中的离解的酚式羟基,所述结构能提供有利的性能,如色调不改变,该色调取决于待使用的图像形成材料,优异的气体耐性,对氧化性气体如空气中的臭氧具有低的反应性。

[0033] 而且,根据本发明的短波长染料 S 优选地在一个分子中具有 2 至 6 个偶氮基团,由于染料平面大大地扩大了,所述结构能增强成色性质,并能提供好的固定性质的图像。

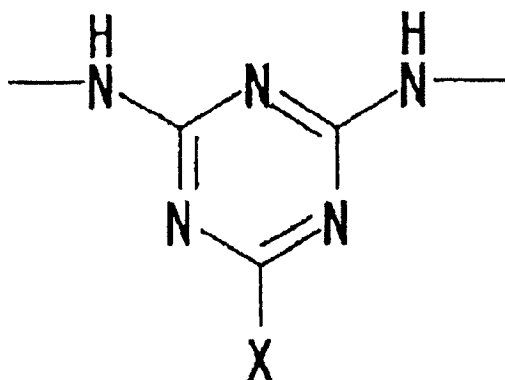
[0034] 而且,考虑到成色性质和固定性质,一个分子中偶氮基团的数量优选是 4 至 6。

[0035] 对短波长染料 S 并没有特别的限制,只要它具有本说明书中定义的性质并能解决上述的问题,其能包括由以下通式代表的多偶氮染料:

[0036]  $(D)_n-Y$

[0037] 在该通式中,D 代表染料残基,其包括 3 至 4 个具有总共为 20 或更多个  $\pi$  电子的芳环和通过这些芳环彼此共轭的 2 至 3 个偶氮基团,n 是 1 或 2,其中,当 n 为 1 时,Y 代表氢原子,当 n 为 2 时,Y 代表二价连接基团。构成成色基团的芳环或者是杂环或者是烃环,优选是烃环。在构成成色基团的芳环是稠环的情形中,在芳环上的  $\pi$  电子数量是指整个稠环的  $\pi$  电子数量,例如萘环具有 10 个  $\pi$  电子数量。由 Y 代表的二价连接基团包括亚烷基、亚芳基、杂环残基、 $-CO-$ 、 $-SO_n-$ (n 是 0、1 或 2)、 $-NR-$ (R 代表氢原子、烷基、芳基)、 $-O-$ 、和通过连接基团的组合形成的二价基团,所述的连接基团还可以具有取代基,如烷基、芳基、烷氧基、氨基、酰基、酰氨基、卤原子、羟基、羧基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、磺酰胺基等。其中,优选的连接基团包括  $-NH-CO-NH-$ 、 $-NH-CS-NH-$  和具有以下通式的基团。

[0038]



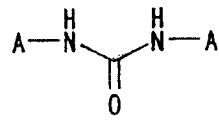
[0039] 在通式中, X 代表羟基、磺基、烷氧基、芳氧基、氨基(包括烷氨基和芳氨基)、或烷基或芳基亚磺酰基,每一基团还可以具有取代基。

[0040] 例如,作为短波长染料 S,可商购获得的 C. I. 直接红 84,棕 106 和棕 202 是有用的,其中,特别有用的是 C. I. 直接红 84,其可以用于对各种黑色染料进行色调控制,并且在成色性质、耐性和固定性质方面也是优异的。

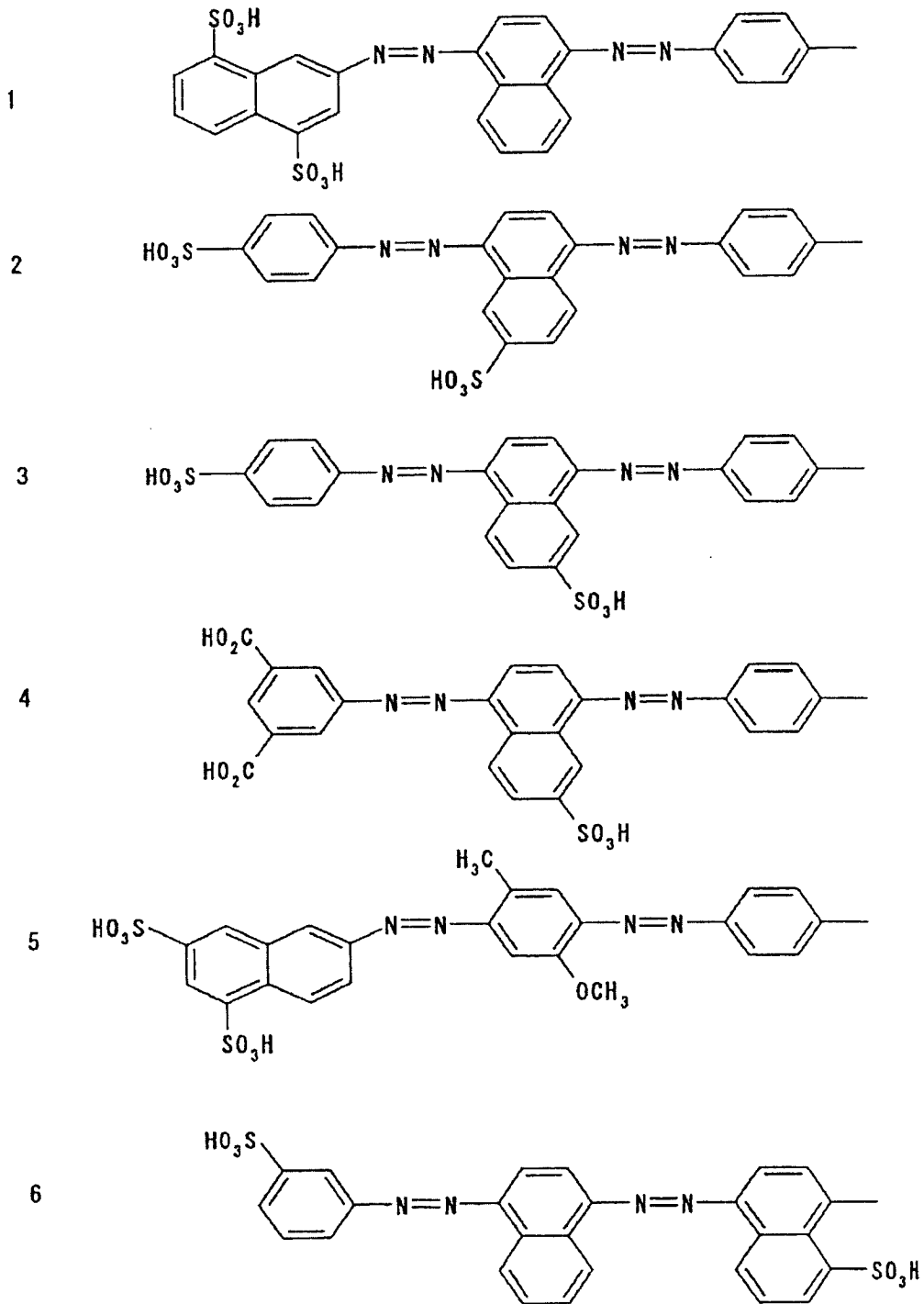
[0041] 而且,尽管优选用于本发明中的短波长染料 S 的实例是以下显示的游离酸的结构,它们还可以以其盐的形式使用。

[0042] 优选的平衡阳离子包括碱金属(例如,锂、钠、钾)、铵和有机阳离子(例如,吡啶鎓、四甲基铵、和胍)。

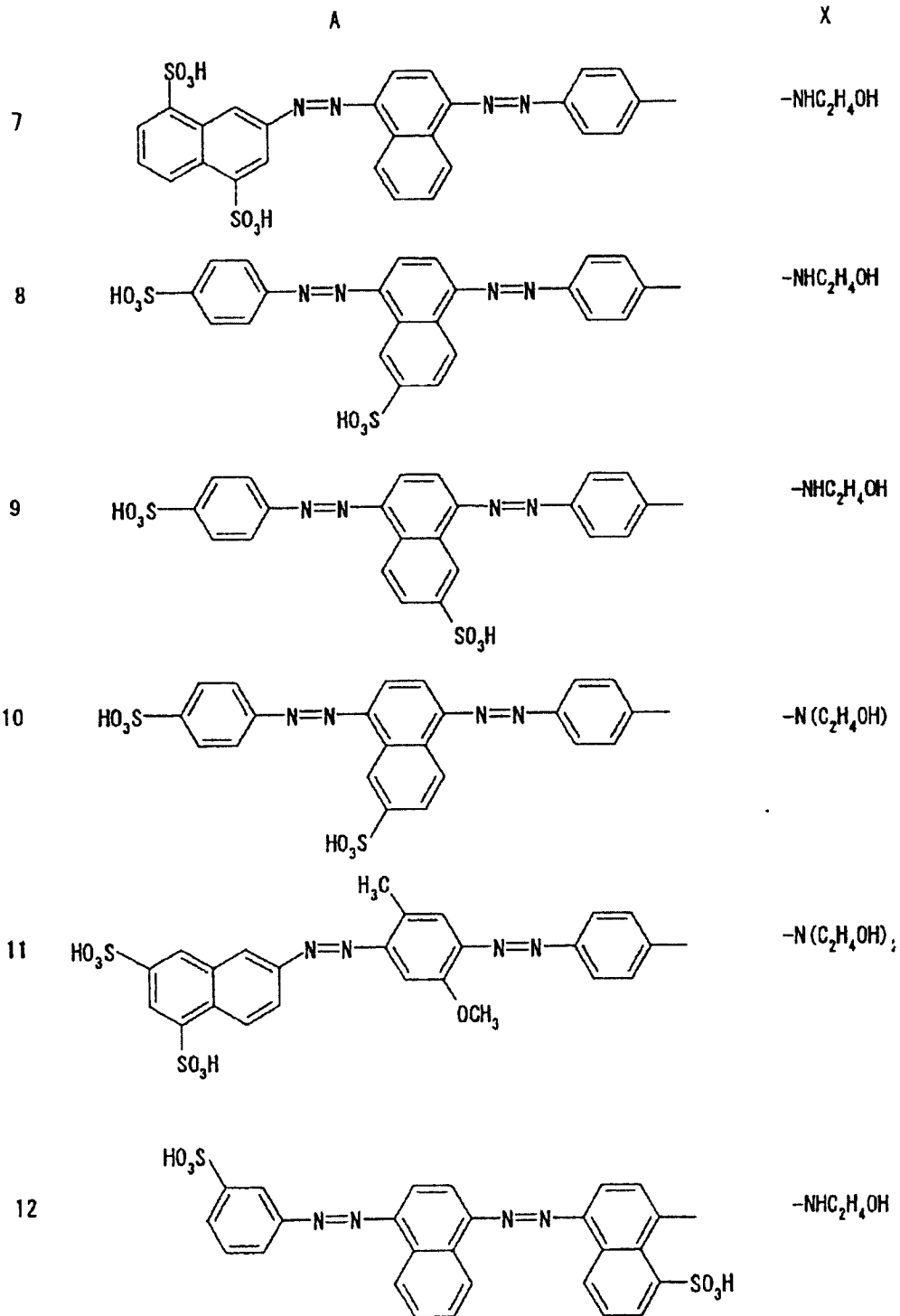
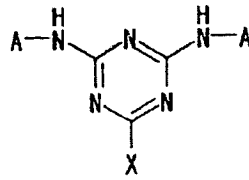
[0043]



A

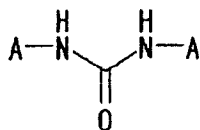


[0044]

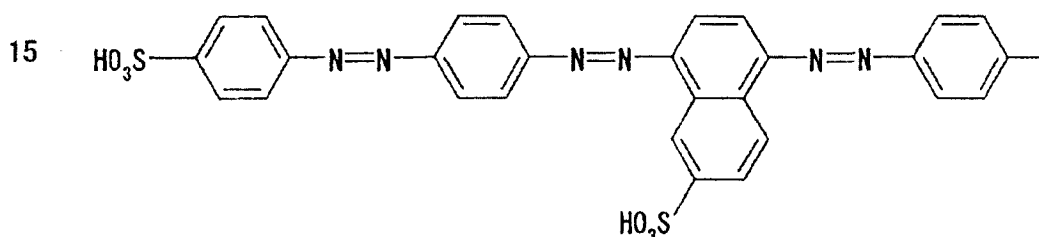
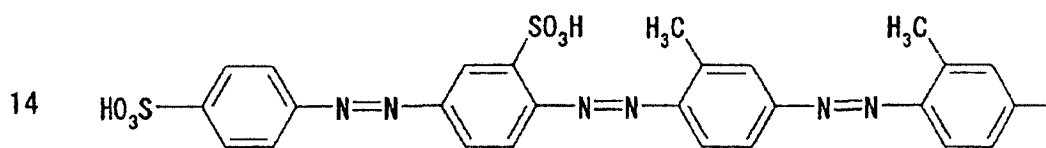
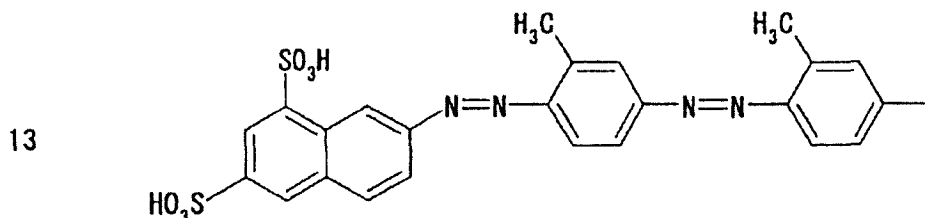


[0045]





A



[0046] 其中, C. I. 直接红 84(上述化合物实例 2 的 Na 盐) 和棕 106(上述化合物实例 14 的 Na 盐) 是可商购获得的染料, 并相应被优选。特别有用的是 C. I. 直接红 84, 它可以用于对各种黑色染料进行色调控制, 并且在成色性质、耐性和固定性质方面也是优异的。

[0047] 除了可商购获得的染料之外, 短波长染料 S 可以根据描述于 thecolor index vol. 4(The Society of Dyers and Colorists 出版) 中的 C. I. 直接红 84 或棕 106 的合成路线, 由可商购获得的原料简易地合成。

[0048] 本发明的黑色油墨组合物在油墨中以 0.1-4 重量%, 优选 0.5-3.0 重量%, 特别优选 1.0-2.5 重量% 包含短波长染料 S, 所述含量可以根据需要进行合适地改变。

[0049] 本发明的黑色油墨组合物优选含有水溶性黑色染料, 所述水溶性黑色染料具有在一个分子中彼此共轭的 2 至 4 个偶氮基团, 优选在大于 550nm 侧具有最大吸收波长的水溶性黑色染料(在此及后, 称为“长波长染料 L”)。另外, 通过长波长染料 L 与上述的短波长染料 S 的结合使用可以获得优选的黑色色调。

[0050] 另外, 优选的是长波长染料 L 在偶氮基团的共轭位置处具有羟基或者在成色基团中的杂环数量是一个或更少, 以保证高的成色性质、适合于黑色色调的具有宽的半值宽度的吸收特性、和油墨稳定性, 尽管其原因并不明显。

[0051] 一般, 由于在偶氮基团的共轭位置处具有羟基的染料取决于图像接收材料的种类

和印刷的母体 (printed mater) 的储存条件有时在对光或空气中的活性气体的耐性方面是差的, 因此具有聚集性质的和具有能物理地抑制反应的那些染料是进一步被优选为长波长染料 L 的。

[0052] 通过测量可见吸收光谱同时改变溶剂种类或染料浓度可以容易地判断染料是否处于聚集状态, 通过检测最大吸收波长、摩尔吸光系数和波形的改变, 以及通过比较溶液性质和在图像接收材料上的染料的吸收光谱可以判断染料是否具有聚集性质。

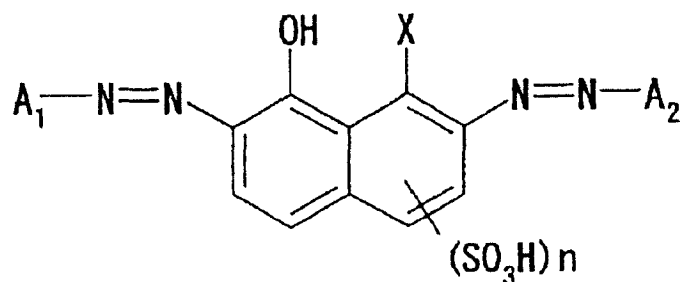
[0053] 特别的, 在使用 1cm 光学通道长度 (optical channel length) 的吸收池测量 0.1mmol/L 的染料水溶液在可见区域的最大吸收波长处的摩尔吸光系数 ( $\epsilon_1$ ) 和使用 5  $\mu$ m 通道长度的液晶池测量 0.2mmol/L 的染料水溶液在可见区域的最大吸收波长处的摩尔吸光系数 ( $\epsilon_2$ ) 之间, 满足关系:  $\epsilon_1 / \epsilon_2 > 1.2$  的染料是优选的, 所述关系如日本专利申请 No. 2004-65569 中所定义。

[0054] 在本发明中优选使用的在大于 550nm 侧具有最大吸收波长的长波长染料 L 中, 具有以下通式的染料特别被优选。

[0055] 尽管这些染料以以下通式的游离酸的结构显示, 但在实际应用中它们还可以以其盐的形式使用。

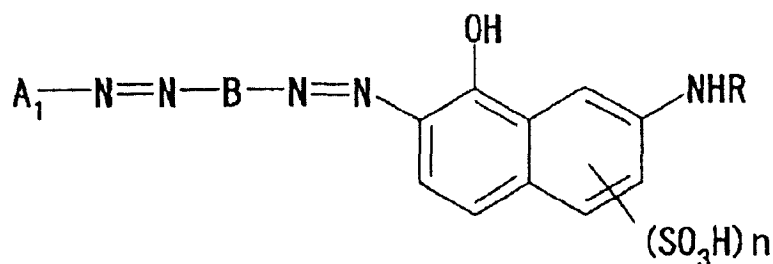
[0056] 通式 1

[0057]



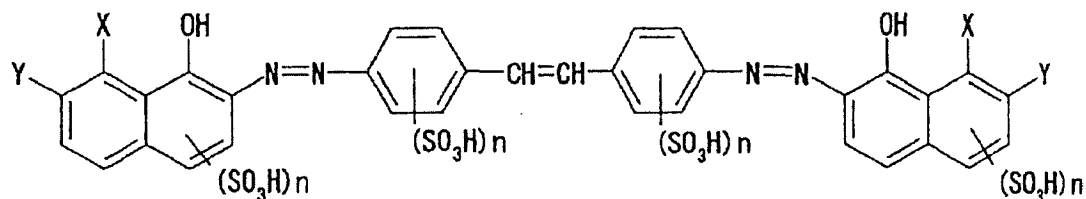
[0058] 通式 2

[0059]



[0060] 通式 3

[0061]



[0062] 在通式 1 至 3 中, 在各自由相同标记代表的取代基以多数个存在于同一个分子中时, 它们可以彼此相同或不同。X 代表氨基、羟基或氢原子。Y 代表氢原子或氨基。R 代表氢

原子、烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、芳基、杂环基、酰基、或磺酰基、它们可以具有取代基。可以存在的取代基一般包括卤原子、离子型亲水基（磺基、氨基甲酰基等）、烷氧基、羟基、酰氨基、酰基、氨基甲酰基、氨基磺酰基等。n 代表 0 至 3 的整数，磺基可以取代于苯环或萘环的任一位置。A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 各自代表杂环基的一价芳基。B 代表二价芳基或杂环基。A<sub>1</sub> 或 A<sub>2</sub> 可以进一步由偶氮基团取代。A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 或 B 还可以具有取代基。包含于染料的成色基团中的杂环的数量优选是 1 或更少。另外，由通式代表的一部分染料可以被解离以形成其中配位有过渡金属的螯合染料。

[0063] 在上述通式中，由通式 1 或通式 2 代表的那些染料是优选的，由通式 1 代表的染料特别被优选。在通式 1 的染料中，其中 X 是氨基或羟基的染料是优选的，具有羟基的染料是特别被优选的。另外，从耐性的角度，其中在染料中取代有吸电子基团的那些，或 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B 中的任一是杂环的那些是优选的。

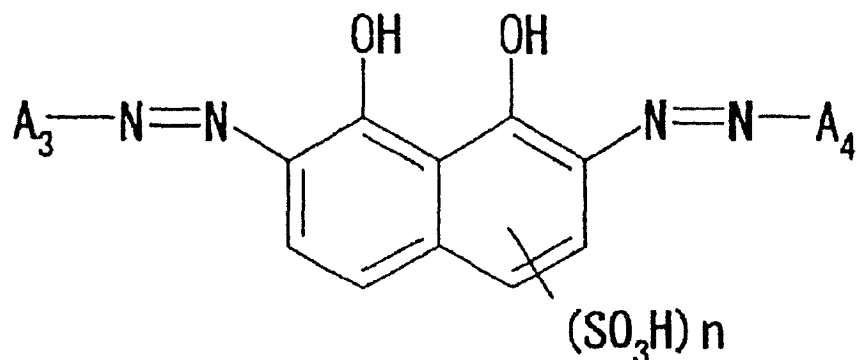
[0064] 优选的吸电子基团包括例如硝基、氰基、卤原子、氨基磺酰基、氨基甲酰基和酯基。

[0065] 优选的杂环的实例包括吡唑、噻唑、异噻唑、噁唑、异噁唑和吡啶，它们可以具有稠环。

[0066] 在通式 1 中特别优选的化合物是由以下通式 (4) 代表的化合物。

[0067] 通式 4

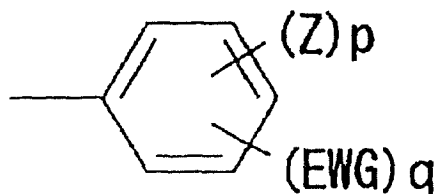
[0068]



[0069] 在通式 4 中，A<sub>3</sub> 和 A<sub>4</sub> 各自独立地代表由通式 5 代表的杂环基或芳基。n 代表 0 至 3 的整数。

[0070] 通式 5

[0071]

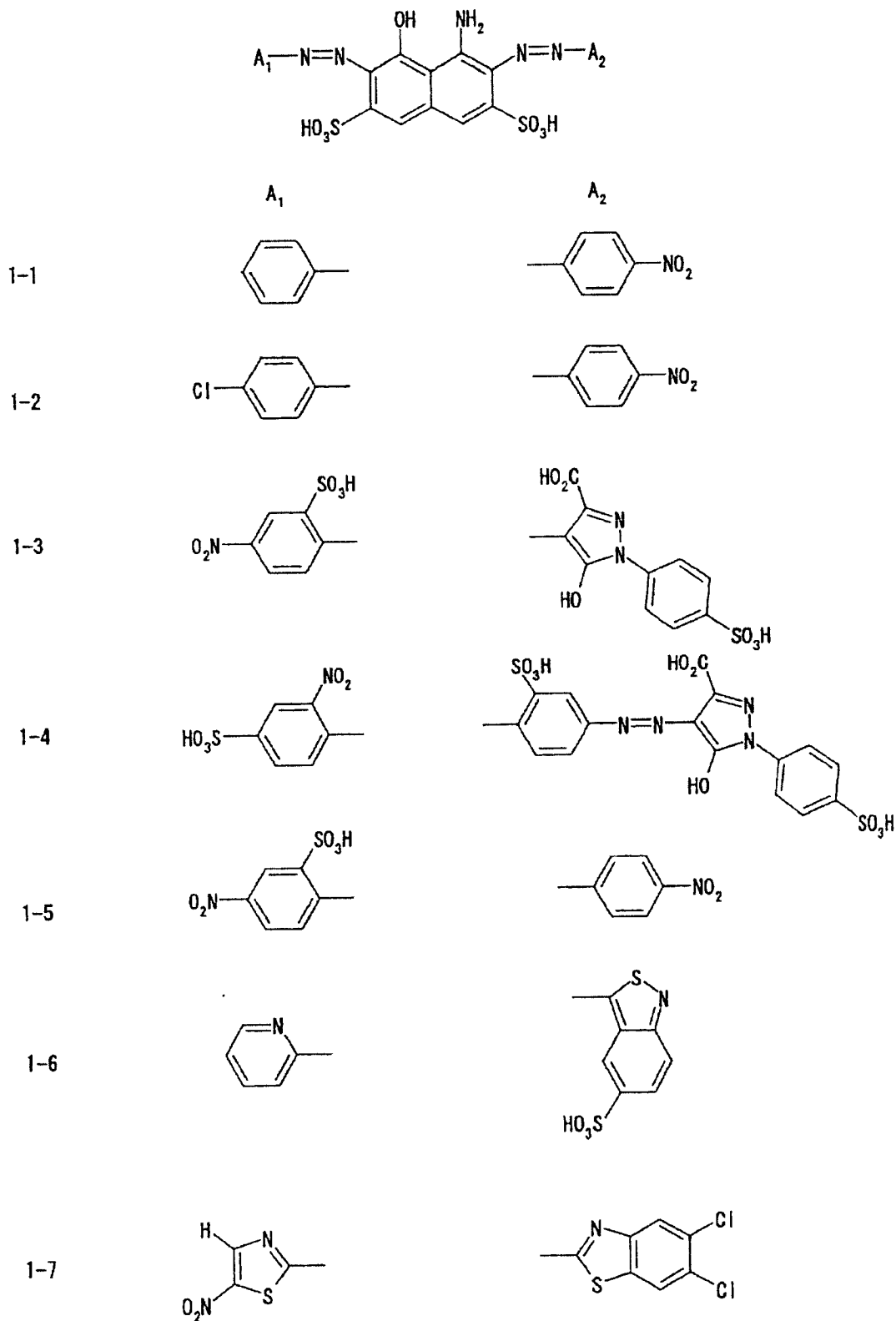


[0072] 在通式 5 中，EWG (Electron Withdrawing Group) 是选自如下的吸电子基团：硝基、氰基、偶氮基团、氨基磺酰基、氨基甲酰基和酯基，优选硝基或偶氮基团。Z 代表选自烷基、烷氧基、磺基、羧基、氨基和酰氨基的取代基。由 EWG 或 Z 代表的取代基还可以具有取代基。p 代表 0 至 4 的整数，q 代表 0 至 3 的整数，优选 1 或 2。

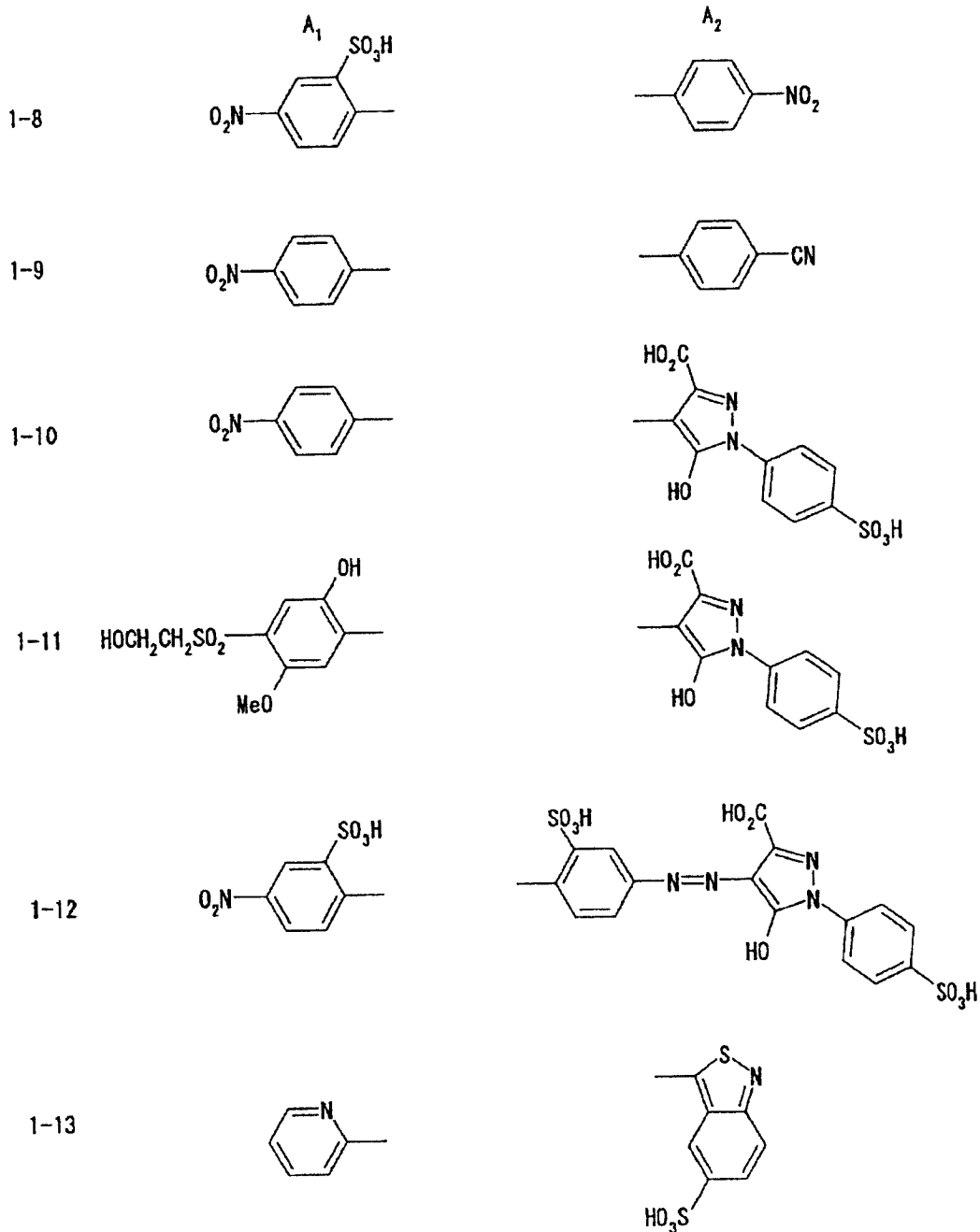
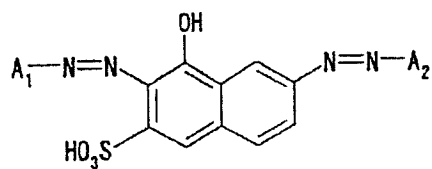
[0073] 另外，尽管长波长染料 L 的优选实例是以以下游离酸的结构显示，但它们还可以以其盐的形式使用。

[0074] 优选的平衡阳离子包括碱金属（例如，锂、钠、钾）、铵和有机阳离子（例如，吡啶鎓、四甲基铵、和胍）。

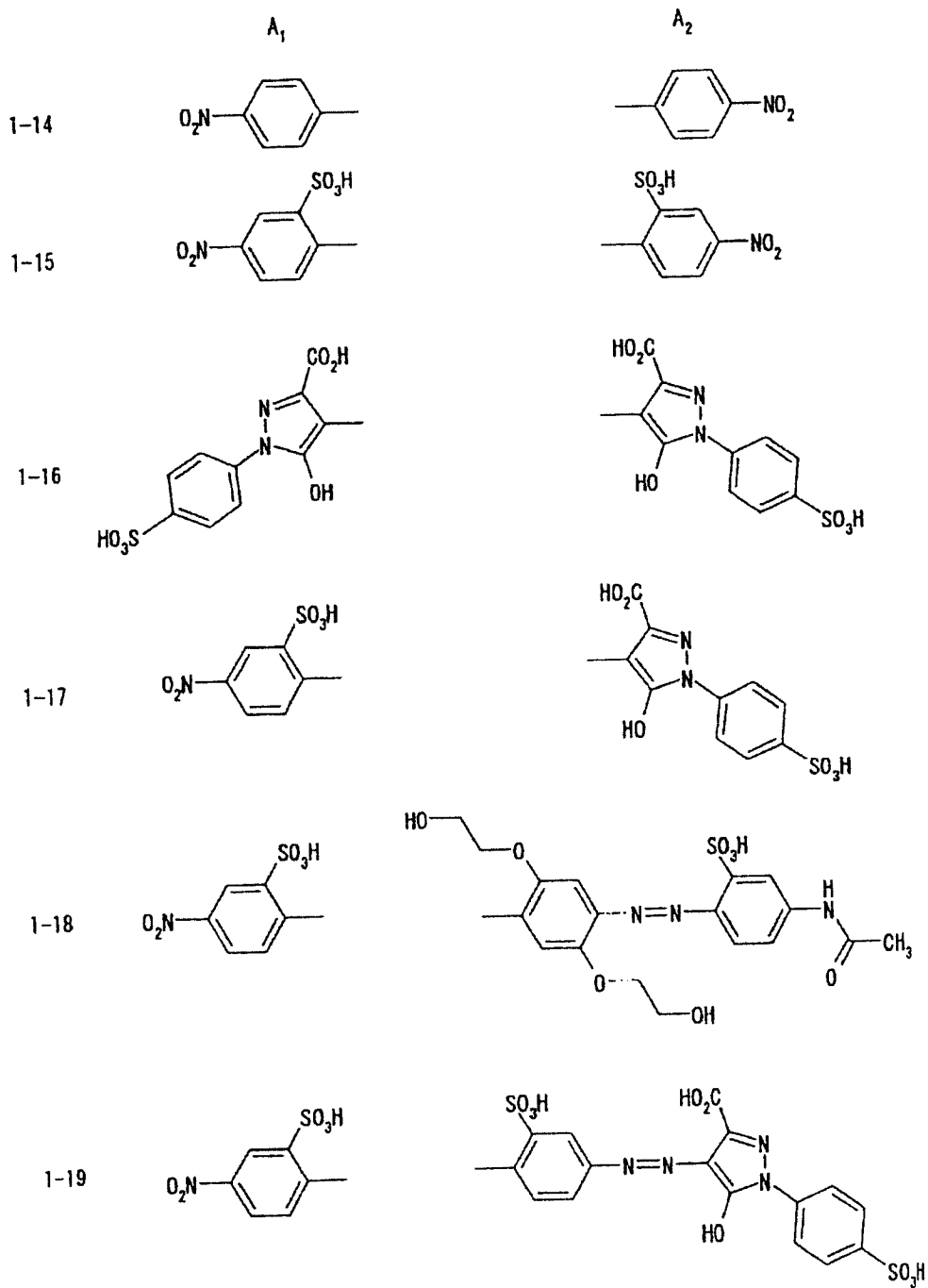
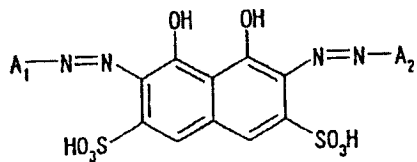
[0075]



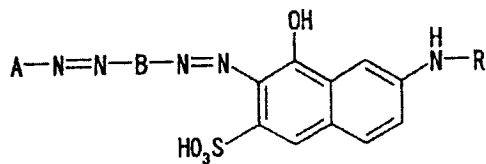
[0076]



[0077]

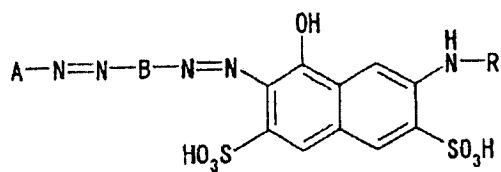


[0078]



	A	B	R
2-1			H
2-2			H
2-3			H
2-4			H
2-5			H
2-6			-CH2CO2H
2-7			

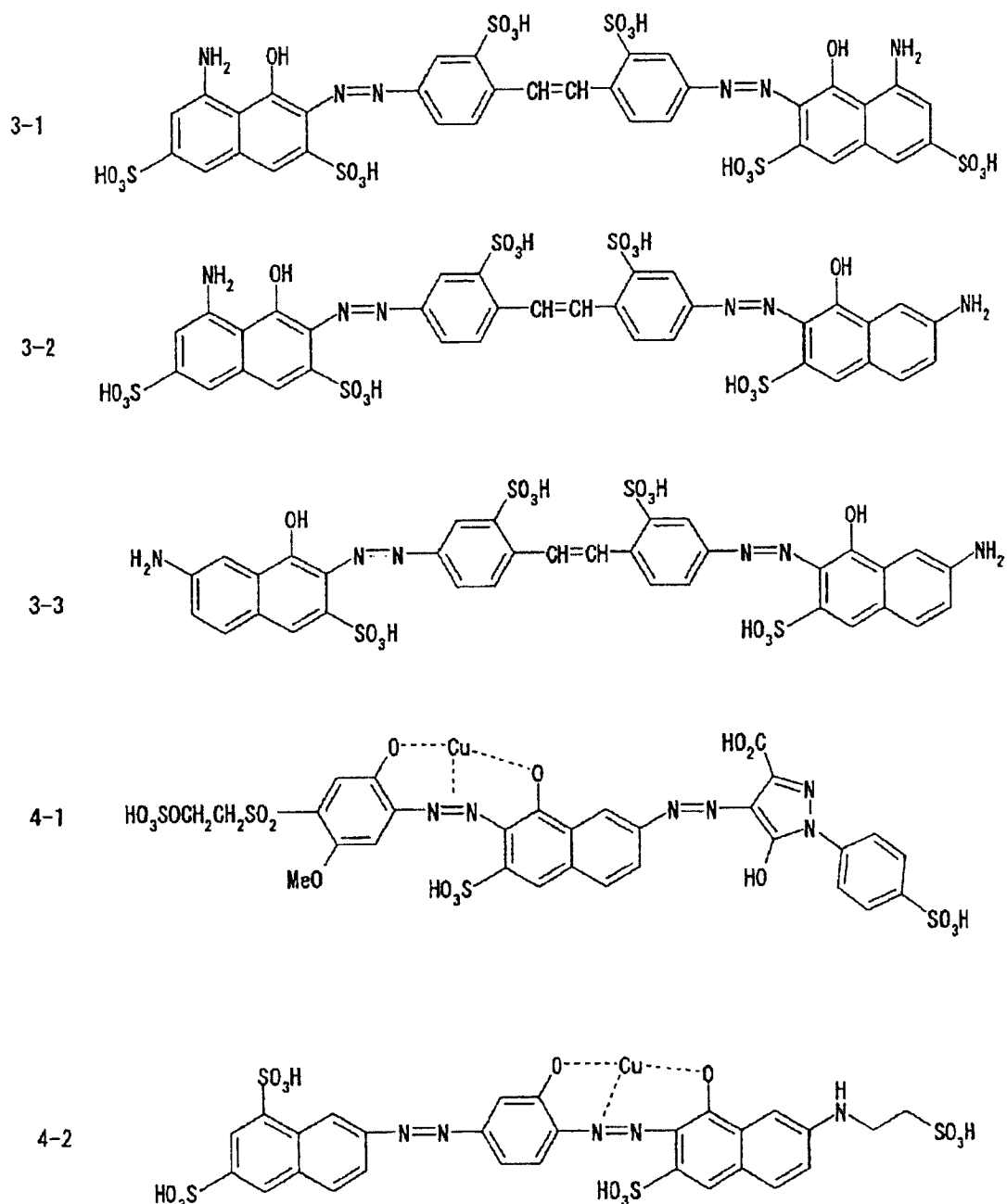
[0079]



	A	B	R
2-8			H
2-9			H
2-10			H
2-11			H
2-12			
2-13			-COCH3

[0080]





[0081] 除了上述通式代表的染料之外,分别描述于 JP-A Nos. 10-130557, 9-255906, 7-97541 和 6-234944, EP No. 982371 A1, JP-A Nos. 2002-302619, 2002-327131 和 2002-265809, JW-A Nos. 2000-43459, 2000-43451, 2000-43452, 2000-43453, 2003-106572 和 2003-104332 中的那些染料也优选用作长波长染料 L。

[0082] 本发明的黑色油墨组合物在油墨中优选包含 0.2-30 重量%, 特别优选 0.5-15 重量% 和最优选 1-10 重量% 的长波长染料 L。

[0083] 本发明的短波长染料 S 和长波长染料 L 的比例优选是短波长染料 S 相对于长波长染料 L 为 1-50 重量%, 更优选是 5-40 重量% 和最优选是 10-30 重量%。

[0084] [ 油墨 ]

[0085] 本发明的油墨意指含有至少一种本发明的水溶性染料的油墨。本发明的油墨可以与媒介 (medium) 结合, 在使用溶剂作为媒介的情形中, 本发明的油墨特别适合用于喷墨记录的油墨。

[0086] 本发明的油墨可以通过使用亲油介质或水介质作为媒介,并在其中溶解和/或分散本发明的染料而制备。优选使用水介质。作为水介质,可以使用包括以水作为主要成分和任选加入的与水混溶的有机溶剂的混合物。作为与水混溶的有机溶剂的实例,可以使用描述于 JP-ANo. 2003-306623 中的那些。与水混溶的有机溶剂可以通过一种或多种的结合使用。本发明的油墨还包括除去媒介的油墨组合物。

[0087] 本发明的油墨可以含有其它任选的添加剂,其以在不影响本发明效果的范围内存在。其它的添加剂包括例如已知的添加剂如阻干剂(增湿剂)、脱色抑制剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、UV 线吸收剂、缓蚀剂、抗焊剂、pH 控制剂、表面张力控制剂、消泡剂、粘度控制剂、分散剂、分散稳定剂、抗锈剂和螯合剂(参见 JP-A No. 2003-306623)。上述的各种添加剂在水溶性油墨的情形中可以直接加入至油墨液体中。

[0088] 制备用于喷墨记录的油墨的方法特别描述于以下每一公开中, JP-A Nos. 5-295312, 7-97541 和 7-82515, 除了描述于背景技术中的公开之外,上述方法也还可以用于制备本发明的用于喷墨记录的油墨。

[0089] 在根据本发明的用于喷墨的油墨中,其它的染料也可以与本发明的短波长染料 S 和长波长染料 L 结合使用。在结合使用两种或更多种染料的情形中,在 100 重量份的用于喷墨记录的油墨中,所述染料的总量优选是 0.1 重量份至 30 重量份,更优选 0.2 重量份至 20 重量份,进一步优选 0.5 至 15 重量份。

[0090] 本发明的油墨不仅可以用于形成单一颜色的图像而且可以用于形成彩色的图像。为了形成彩色的图像,除了本发明的油墨之外,可以使用品红颜色的油墨、青色的油墨和黄色的油墨,对于各种颜色可以使用浓和淡的两种颜色的油墨。另外,也可以使用中间颜色如蓝色或橙色的油墨。

[0091] 作为可以用于喷墨记录和用于形成彩色图像的各种颜色的油墨,可以分别使用的任选的油墨例如描述于 JP-A No. 2003-306623 的 Nos. 0090-0092 栏中。

[0092] [喷墨记录方法]

[0093] 在根据本发明的喷墨记录方法中,将能量施加至用于喷墨记录的油墨,在已知的图像接收材料上形成图像,所述已知的图像接收材料也即普通的纸张、树脂涂布的纸张、专门的喷墨纸张如描述于 JP-ANos. 8-169172, 8-27693, 2-276670, 7-276789, 9-823475, 62-238783, 10-153989, 10-217473, 10-235995, 10-337947, 10-217597 和 10-337947、薄膜、用于电子照相术中的纸张、布、玻璃、金属、陶瓷等。作为图像接收材料,优选在支持体上具有含有白色无机颜料颗粒的油墨接收层的图像接收材料。作为根据本发明的喷墨记录介质,可以应用描述于 JP-A No. 2003-306623 的 Nos. 0093-0105 栏中的那些。

[0094] 在形成图像时,为了提供光泽、防水性或改善耐气候性,可以一起使用聚合物胶乳。胶乳化合物可以在任何时候施加至图像接收材料,也即在施加着色剂之前、之后和同时,相应地,它可以在任何地点加入,也即或者在图像接收纸张中,或者在油墨中,或者它可以用作仅含有聚合物胶乳的液体。特别地,优选使用描述于 JP-A No. 2002-166638, 2002-121440, 2002-154201, 2002-144696 和 2002-080759, 以及日本专利申请 Nos. 2000-299465 和 2000-297365 中的方法。

[0095] 聚合物胶乳也可以加入至喷墨记录纸张和记录薄膜的构成层(包括背面涂层)。使用聚合物胶乳是为了改善薄膜性质如薄膜尺寸稳定性、抑制薄膜卷曲、抑制薄膜粘合和

抑制薄膜破裂。所述聚合物胶乳描述于 JP-A Nos. 62-245258, 62-136648 和 62-110066 中。当具有低的玻璃转化点 (40°C 或更低) 的聚合物胶乳加入至含有媒染剂的层中时, 可以防止层的破裂或卷曲。另外, 通过加入具有高的玻璃转化点的聚合物胶乳至背面涂层中也可以防止卷曲。

[0096] 对于本发明的油墨, 对喷墨记录体系没有特别的限制, 它可以是已知的体系, 例如利用静电引力排出油墨的电荷控制体系、利用压电元件的振动压力的按需滴加体系 (压力脉冲体系)、将电信号转化为声束的声学喷墨体系, 其中声束照射至油墨并利用照射压力排出油墨、和通过加热油墨形成气泡并利用所得压力的热喷墨体系。喷墨记录体系包括以小体积注入一定量低密度的油墨 (称为光油墨) 的体系、通过使用多种基本上以相同色调的不同密度的油墨而改善图片质量的体系、或者是使用无色透明油墨的体系。

#### [0097] 实施例

[0098] 以下通过实施例描述本发明, 但本发明并不限于此。

#### [0099] 实施例 1

[0100] 将超纯水 (阻值 18M $\Omega$  或更高) 加入至以下组分以使体积为 1 升后, 搅拌 1 小时同时加热至 30-40°C。然后, 在减压下通过平均孔径为 0.25  $\mu$ m 的微型过滤器进行过滤, 制备黑色油墨液体 Bk-101 作为黑色油墨组合物。

[0101] [ 黑色油墨 Bk-101 配制品 ]

[0102] ( 固体含量 )

[0103] 长波长染料 L ( 长波长染料 L 的化合物实例 1-19 的 Li 盐 ) 60g/l

[0104] 短波长染料 S ( 短波长染料 S 的化合物实例 2 的 Na 盐 :C. I. 直接红 84)

[0105] 15g/l

[0106] Proxel 5g/l

[0107] 尿素 20g/l

[0108] 苯并三唑 ( 液体组分 ) 3g/l

[0109] 二甘醇一丁基醚 (DGB) 100g/l

[0110] 甘油 (GR) 125g/l

[0111] 二甘醇 (DEG) 100g/l

[0112] 2- 吡咯烷酮 100g/l

[0113] 三乙醇胺 (TEA) 30g/l

[0114] Surfinol STG (Air Products Co.) (SW) 10g/l

[0115] 通过将短波长染料 S 改变为如下的短波长染料 S ( 各自的平衡阳离子为 Na 盐 ) 和以下的对比染料而形成的油墨液体分别如下表所示制备。

[0116] 表 1

	长波长染料 L		短波长染料 S		短波长染料 S	
	染料种类	g/l	染料种类	g/l	染料种类	g/l
Bk-101(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	2	15	-	-
Bk-102(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	3	15	-	-
Bk-103(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	4	15	-	-
Bk-104(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	8	15	-	-
Bk-105(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	10	15	-	-
Bk-106(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	14	15	-	-

[0117]

Bk-107(对比例)	1-19 的 Li 盐	60	A	15	-	-
Bk-108(对比例)	1-19 的 Li 盐	60	B	15	-	-
Bk-109(对比例)	1-19 的 Li 盐	60	A	10	B	5
Bk-110(对比例)	1-19 的 Li 盐	60	C	15	-	-

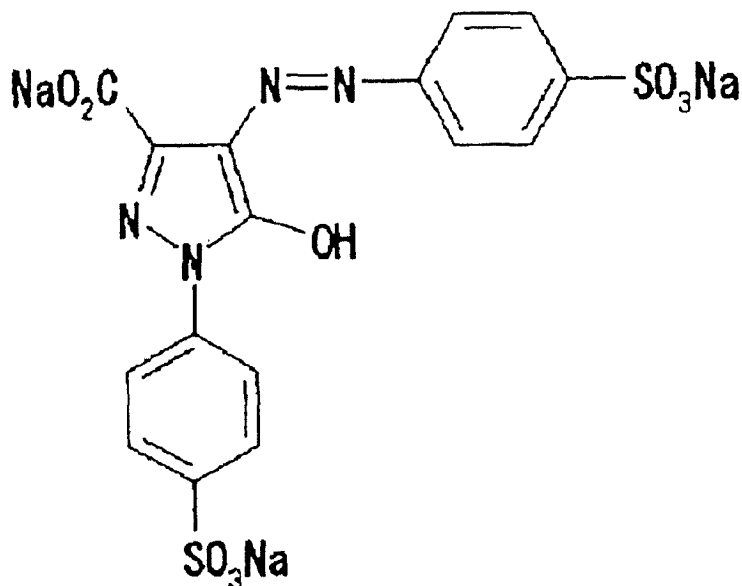
[0118] 用作颜色补偿染料的短波长染料 S 的化合物实例 2(C. I. 直接红 84) 在水中的吸收： $\lambda_{\max} = 472\text{nm}$ ，半值宽度 = 130nm。

[0119] 本发明的其它的短波长染料 S 也具有  $\lambda_{\max} > 460\text{nm}$  和半值宽度  $> 110\text{nm}$  或更大，符合本发明的条件。

[0120] 对比例的用于颜色补偿的染料的结构。

[0121] 对比染料 A

[0122]



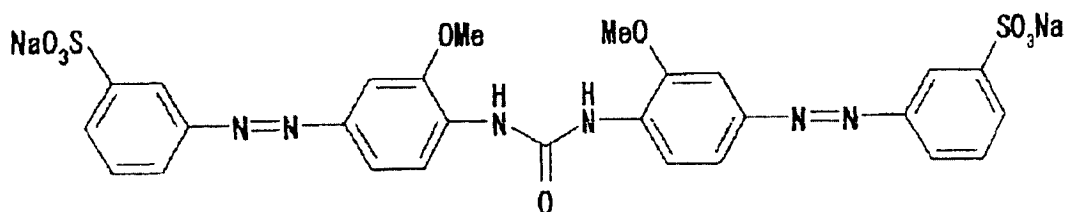
[0123] C. I. 酸性黄 23

[0124]  $\lambda_{\max} = 426\text{nm}$

[0125] 半值宽度 = 99nm

[0126] 对比染料 B

[0127]



[0128] C. I. 直接黄 120

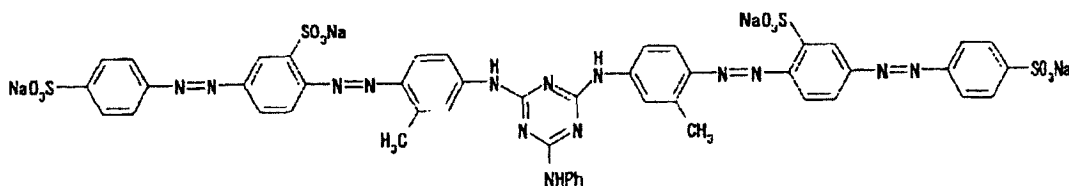
[0129]  $\lambda_{\max} = 406\text{nm}$

[0130] 半值宽度 = 96nm

[0131] 对比染料 C

[0132] (JP-A No. 2002-332426 中的合成实施例 1)

[0133]



[0134]  $\lambda_{\max} = 435\text{nm}$

[0135] 将上述油墨装入于由 EPSON Co. , 制备的喷墨打印机 PM-980C 的黑色油墨筒中, 并打印具有逐渐改变的灰色密度的图像图案和字符图案。

[0136] 作为图像接收片, 使用 Fuji Photo Film Co. Ltd 生产的用于照相的喷墨精整纸 (Gasai)。

[0137] 1) 在对色调的评价中, 对逐渐改变的灰色图案, 视觉判断在每一打印密度下的灰色色调, 对于在每一密度下显示优选灰色色调的那些, 评价为 A, 对于在某个密度下观察到灰色平衡损失的那些, 评价为 B, 对于在几乎所有的密度下损失灰色平衡的那些, 评价为 C。

[0138] 2) 对于黑色染料的图像耐贮性, 通过利用灰色打印样品进行以下的评价。通过使用安装有状态 A 过滤器的 X-rite 310 密度测量装置测量顺序图案的密度和测量在作为参考点的  $D_{\text{vis}} = 1.0$  附近的点的密度的变化来评价图像耐贮性。

[0139] 2-1) 对于耐光性, 打印后, 测量密度 ( $D_B, D_G, D_R$ )  $C_i$  后, 通过使用 Atlas Co. 生产的老化试验机用氙光 (85,000lux) 照射图案 10 天。然后, 通过再次测量密度  $C_f$  和测定染料残基比例  $C_f/C_i \times 100$  进行评价。

[0140] 在对于所有的  $D_B, D_G$  和  $D_R$  染料残基比例是 80% 或更大的情形中, 评价为 A, 在即使对于部分该比例是 70-80% 的情形中, 评价为 B, 在即使对于部分该比例低于 70% 的情形中, 评价为 C。

[0141] 2-2) 对于耐臭氧性, 将样品置于设置为 10ppm 的臭氧气体浓度的盒中 20 小时, 在臭氧气体下之前和之后通过 X-rite 310 测定和评价图案 S 的密度以确定残基比例。

[0142] 通过使用 APPLICS 生产的臭氧气体监测器 (型号: OZG-EM-01) 设置盒中的臭氧浓度。

[0143] 在对于所有的  $D_B, D_G$  和  $D_R$ , 染料残基比例是 80% 或更大的情形中, 评价为 A, 在即使对于部分该比例是 70-80% 的情形中, 评价为 B, 在即使对于部分该比例低于 70% 的情形中, 评价为 C。

[0144] 3) 对于黑色油墨在高湿度下的图像污浊是通过使用字符印刷样品在 25°C, 90%

RH 的条件下储存 72 小时后,视觉地判断图像污浊。

[0145] 未观察到污浊的那些,评价为 A,在字符周边轻微观察到颜色补偿染料的色调的那些,评价为 B,在字符周围明显有污浊的颜色补偿染料的那些,评价为 C。

[0146] 结果示于下表。

[0147] 表 2

油墨号	色调	耐光性	臭氧耐性	图案污浊
Bk-101(本发明)	A	A	A	A
Bk-102(本发明)	A	A	A	A
Bk-103(本发明)	A	A	A	A
Bk-104(本发明)	A	A	A	A
Bk-105(本发明)	A	A	A	A
Bk-106(本发明)	A	A	A	A
Bk-107(对比例)	C	C	C	C
Bk-108(对比例)	C	C	B	B
Bk-109(对比例)	C	C	C	C
Bk-110(对比例)	B	B	B	B

[0148] 从上述结果明显看出本发明的油墨液体在色调、耐性和图像污浊方面是优异的。

[0149] 实施例 2

[0150] 以与实施例 1 相同的方法制备黑色油墨液体 201 至 210,除了将用于制备实施例 1 中的黑色油墨 Bk-101 的长波长染料 L(1-19 的 Li 盐)改变为表 3 所示的染料。

[0151] 表 4 显示与实施例 1 进行相同评价的结果。

[0152] 表 3

	长波长染料 L		短波长染料 S	
	染料种类	g/l	染料种类	g/l
Bk-201(本发明)	1-19 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-202(本发明)	1-15 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-203(本发明)	1-16 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-204(本发明)	1-17 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-205(本发明)	1-18 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-206(本发明)	1-2 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-207(本发明)	4-2 的 Li 盐	60	2 的 Na 盐	15
Bk-208(对比例)	1-18 的 Li 盐	60	对比染料 A	15
Bk-209(对比例)	1-18 的 Li 盐	60	对比染料 B	15
Bk-210(对比例)	1-18 的 Li 盐	60	对比染料 C	15

[0153]

表 4

油墨号	色调	耐光性	臭氧耐性	图案污浊
Bk-201(本发明)	A	A	A	A
Bk-202(本发明)	A	A	A	B
Bk-203(本发明)	A	B	B	A
Bk-204(本发明)	A	B	A	A
Bk-205(本发明)	A	A	A	A
Bk-206(本发明)	A	A	A	B
Bk-207(本发明)	A	A	B	A
Bk-208(对比例)	C	C	B	B
Bk-209(对比例)	C	C	C	C
Bk-210(对比例)	B	B	B	B

[0154] 从上表的结果,本发明的油墨液体在色调、耐性和图像污浊方面是优异的。

[0155] 实施例 3

[0156] 将阻值 18M $\Omega$  或更高的超纯水加入至以下组分以使体积为 1 升后,搅拌 1 小时同时加热至 30-40 $^{\circ}$ C。然后,在减压下通过平均孔径为 0.25  $\mu$ m 的微型过滤器进行过滤,制备黑色油墨液体 Bk-301。通过如表 5 中所示改变短波长染料制备 Bk-302 至 310。

[0157] [黑色油墨 Bk-301 配制品]

- [0158] (固体含量)
- [0159] 长波长染料 L(化合物实例 1-19 的 Na 盐) 60g/l
- [0160] 短波长染料 S(短波长染料 S 的化合物实例 2 的 Na 盐 :C. I. 直接红 84)
- [0161] 15g/l
- [0162] Proxel 5g/l
- [0163] 尿素 20g/l
- [0164] 苯并三唑(液体组分) 3g/l
- [0165] 三甘醇(TEG) 80g/l
- [0166] 甘油(GR) 120g/l
- [0167] 三乙二醇单丁基醚(TGB) 70g/l
- [0168] 1,5-戊二醇(PTD) 60g/l
- [0169] 异丙醇(IPA) 20g/l
- [0170] 三乙醇胺(TEA) 8g/l
- [0171] Surfinol STG(Air Products Co.)(SW) 10g/l
- [0172] 仅将短波长染料 S 改变为下表中的染料种类以在黑色油墨液体中分别制备油墨液体。
- [0173]

表 5

	长波长染料 L		短波长染料 S		短波长染料 S	
	染料种类	g/l	染料种类	g/l	染料种类	g/l
Bk-301(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	2	15	-	-
Bk-302(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	3	15	-	-
Bk-303(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	4	15	-	-
Bk-304(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	8	15	-	-
Bk-305(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	10	15	-	-
Bk-306(本发明)	1-19 的 Na 盐	60	14	15	-	-
Bk-307(对比例)	1-19 的 Na 盐	60	A	15	-	-
Bk-308(对比例)	1-19 的 Na 盐	60	B	15	-	-
Bk-309(对比例)	1-19 的 Na 盐	60	A	10	B	5
Bk-310(对比例)	1-19 的 Na 盐	60	C	15	-	-

[0174] 将上述油墨装入 CANON Co., 生产的喷墨打印机 PIXUS990i 的黑色油墨筒中, 打印具有密度逐渐改变的图像图案和字符图案。

[0175] 使用 Fuji Photo Film Co. Ltd. 生产的照相术精整喷墨纸 (Gasai) 作为图像接收片。

[0176] 与实施例 1 中相同的方法评价图像的耐性。

[0177] 结果如下所示。

[0178]

表 6



油墨号	色调	耐光性	臭氧耐性	高湿度污浊
Bk-301(本发明)	A	A	A	A
Bk-302(本发明)	A	A	A	A
Bk-303(本发明)	A	A	A	A
Bk-304(本发明)	A	A	A	A
Bk-305(本发明)	A	A	A	A
Bk-306(本发明)	A	A	A	A
Bk-307(对比例)	C	C	C	C
Bk-308(对比例)	C	C	B	B
Bk-309(对比例)	C	C	C	C
Bk-310(对比例)	B	B	B	B

[0179] 从上述结果明显看出本发明的油墨液体在色调、耐性和图像污浊方面是优异的。

[0180] 工业实用性

[0181] 根据本发明的用于喷墨记录的油墨和使用本发明的黑色油墨组合物的喷墨记录方法,可以形成具有有利的黑色色调的图像、显示高的打印密度和具有对光和环境中的活性气体的高的耐性,在高湿度下储存时的图像污浊可以显著改善。