



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103097471 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201180032527. 7

(22) 申请日 2011. 06. 24

(30) 优先权数据

2010-150806 2010. 07. 01 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/064543 2011. 06. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02012/002277 JA 2012. 01. 05

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 川口彬 松井贵彦 吉本隆志

大岛贤司

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

B41M 5/00 (2006. 01)

C09B 31/28 (2006. 01)

C09B 35/58 (2006. 01)

C09B 43/16 (2006. 01)

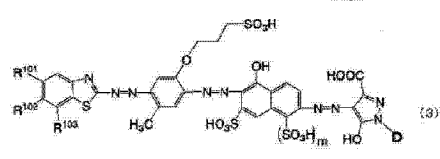
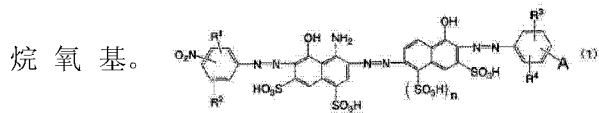
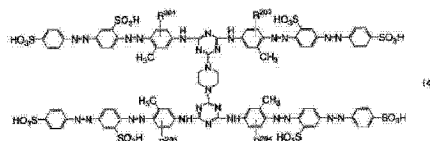
权利要求书2页 说明书36页

(54) 发明名称

油墨组合物、喷墨记录方法及着色体

(57) 摘要

本发明提供一种记录图像的耐臭氧性极高，且可提供中性无彩色的优异黑色记录图像的水性黑色油墨组合物。该油墨组合物含有：色素(I)，至少一种由下式(1)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐；色素(II)，至少一种由下式(3)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐；以及色素(III)，至少一种由下式(4)表示的化合物或其盐。式(1)中，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示氢原子、磺酸基等，R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>分别独立地表示卤素原子、磺酸基等，n代表0或1。式(3)中，m为0或1，R<sup>101</sup>到R<sup>103</sup>分别独立地表示氢原子、磺酸基或C1-C4烷氧基，基团D表示被1个至3个磺酸基取代后的苯基或萘基。式(4)中，R<sup>201</sup>到R<sup>204</sup>分别独立地表示氢原子或被磺酸基取代后的C1-C4



CN 103097471 A

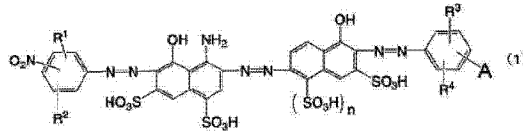
1. 一种油墨组合物,其特征在于,含有:

色素(I),是至少一种由下式(1)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐;

色素(II),是至少一种由下式(3)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐;以及

色素(III),是至少一种由下式(4)表示的化合物或其盐,

【化1】



[式(1)中,

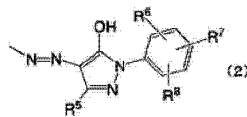
$R^1$  和  $R^2$  分别独立地表示氢原子;卤素原子;氰基;羧基;磺酸基;氨基磺酰基;N-烷基氨基磺酰基;N,N-二烷基氨基磺酰基;N-苯基氨基磺酰基;磷酸基;硝基;酰基;脲基;C1-C4烷基;被羟基或C1-C4烷氧基取代后的C1-C4烷基;C1-C4烷氧基;被选自由羟基、C1-C4烷氧基、磺酸基及羧基组成的组中的至少一种基团取代后的C1-C4烷氧基;或酰基氨基,

$R^3$  和  $R^4$  分别独立地表示氢原子;卤素原子;氰基;羧基;磺酸基;硝基;C1-C4烷基;C1-C4烷氧基;或被选自由羟基、C1-C4烷氧基、磺酸基及羧基组成的组中的至少一种基团取代后的C1-C4烷氧基,

n 代表 0 或 1,

基团 A 是由下式(2)表示的基团。]

【化2】

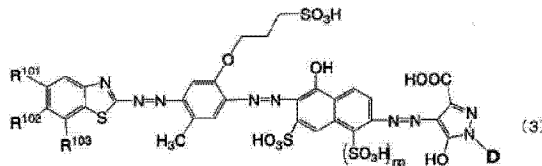


[式(2)中,

$R^5$  表示氰基;羧基;C1-C4烷基;C1-C4烷氧基羰基;或苯基,

$R^6$ 、 $R^7$ 、及  $R^8$  分别独立地表示氢原子;卤素原子;氰基;羧基;磺酸基;硝基;C1-C4烷基;C1-C4烷氧基;被选自由羟基、C1-C4烷氧基及磺酸基组成的组中的至少一种基团取代后的C1-C4烷氧基;或酰基氨基。]

【化3】

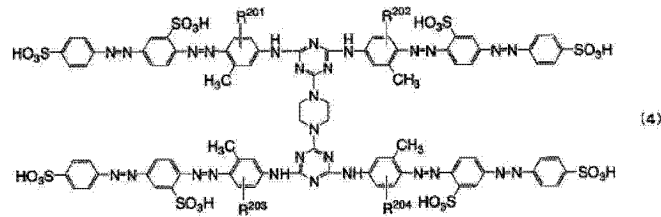


[式(3)中,

m 为 0 或 1,

$R^{101}$  到  $R^{103}$  分别独立地表示氢原子;磺酸基;或C1-C4烷氧基,基团 D 表示被 1 个至 3 个磺酸基取代后的苯基或萘基。]

【化4】



[ 式 (4) 中,

$R^{201}$  到  $R^{204}$  分别独立地表示氢原子;或被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基。]

2. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物,在上式 (1) 中,

硝基的取代位置是在将该硝基所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位,

基团 A 的取代位置是在将该基团 A 所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位,

n 为 1,

$R^1$ 、 $R^3$  和  $R^7$  是磺酸基,

$R^2$  是氢原子,

$R^4$  是氢原子、氯原子或磺酸基,

$R^5$  是羧基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨组合物,在上式 (3) 中,

m 为 1,

$R^{101}$  是氢原子或磺酸基,

$R^{102}$  是 C1-C4 烷氧基,

$R^{103}$  是氢原子或磺酸基,

基团 D 是被 1 个或 2 个磺酸基取代后的苯基以及被 3 个磺酸基取代后的萘基中的任一种。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的油墨组合物,在上式 (4) 中,

$R^{201}$  及  $R^{202}$  中至少一方是磺酸基丙氧基,

$R^{203}$  及  $R^{204}$  中至少一方是磺酸基丙氧基。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的油墨组合物,在油墨组合物所含有的色素的总质量中,按质量计,所述色素 (I) 的比例是 10 ~ 80%,所述色素 (II) 的比例是 10 ~ 80%,所述色素 (III) 的比例是 10 ~ 40%。

6. 一种喷墨记录方法,通过使用权利要求 1 至 5 中任一项所述的油墨组合物作为油墨,并根据记录信号使该油墨的液滴喷吐以附着在被记录材料上,从而进行记录。

7. 根据权利要求 6 所述的喷墨记录方法,所述被记录材料是信息传达用片材。

8. 根据权利要求 7 所述的喷墨记录方法,所述信息传达用片材是具有含多孔性白色无机物的油墨受容层的片材。

9. 一种着色体,通过权利要求 1 至 5 中任一项所述的油墨组合物、或权利要求 6 至 8 中任一项所述的喷墨记录方法而被着色。

10. 一种喷墨打印机,装有含有权利要求 1 至 5 中任一项所述的油墨组合物的容器。

## 油墨组合物、喷墨记录方法及着色体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有指定的三种色素的油墨组合物、使用该油墨组合物的喷墨记录方法以及通过该油墨组合物进行着色的着色体。

### 背景技术

[0002] 在各种彩色记录方法中,作为代表方法之一的利用喷墨印刷的记录方法是,产生油墨小液滴,并使其附着在各种被记录材料(纸、片材、布帛等)上进行记录的方法。使用该方法,记录头和被记录材料没有直接接触,因此,发生的声音较小,很安静。而且,因为具有容易达到小型化、高速化的特点,该方法近年来迅速普及,期待今后有更大的发展空间。

[0003] 一直以来,作为钢笔、毡尖笔等用的油墨及喷墨记录用的油墨,使用将水溶性色素溶解于水性介质中的水性油墨。在这些水性油墨中,为了防止在笔尖和油墨吐出喷嘴中的油墨发生堵塞,通常会添加水溶性有机溶剂。而且,对于这些油墨,要求能提供充分浓度的记录图像、不会发生笔尖和喷嘴堵塞、在被记录材料上的干燥性好、渗墨少、保存稳定性良好等。此外,对于所使用的水溶性色素,尤其要求对水的溶解度要高、对油墨中添加的水溶性有机溶剂的溶解度要高。此外,对于形成的图像,要求具有耐水性、耐光性、耐气性、耐湿性等各种图像牢固度。

[0004] 其中,耐气性是指对空气中存在的具有氧化作用的臭氧等在记录纸中作用于色素,使印刷出的图像变色褪色这一现象的耐性。除了臭氧,具有这种作用的氧化性气体还有 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等,在这些氧化性气体中,臭氧被认为是进一步促进喷墨记录图像的变色褪色现象的主要原因物质。因此,在耐气性中,具有耐臭氧性最受到重视的倾向。对于设在照片画质的喷墨专用纸表面的受容层,出于加快油墨干燥并在高画质下减少色素渗透的目的,经常使用多孔性白色无机物等材料。在这种记录纸上记录的图像,可明显地看出因为臭氧气体而导致的变色褪色。因这种氧化性气体而导致的变色褪色现象是喷墨图像的特点,因此,提高耐臭氧性成为喷墨记录方法的最重要的课题之一。

[0005] 今后,为了扩大使用油墨的记录(印刷)方法的应用领域,迫切要求提高用于喷墨记录的油墨组合物及被其着色的着色体的耐光性、耐臭氧性、耐湿性、耐水性。

[0006] 各种色相的油墨是由各种色素制备而成,其中,黑色油墨是被用于单色图像和全色图像两方面的重要的油墨。但是,要开发出浓色区域和淡色区域均为中性(neutral)色相,且印字浓度高,色相的光源依存性小并呈良好黑色的色素,还有许多技术困难,已经进行了大量的研究,但具有充分性能的色素还很少。因此,通常是通过调配多种多样的色素来制备黑色油墨。然而,如果混合多种色素来制备油墨,与利用单一色素制备油墨的情况相比,存在:1)因媒体(被记录材料)不同而色相不同,2)由于光和臭氧造成的色素分解,变色褪色特别严重等问题。

[0007] 作为各种耐久性良好的印刷品的喷墨用黑色油墨组合物,提出了例如专利文献1、2、3等。这种油墨组合物是被极大改良的油墨组合物,印刷品的图像牢固度良好。但是,如果将这些油墨组合物用作单色油墨,不仅印刷出的不是中性黑色印刷品,而且无法充分满

足需要更高图像牢固度的市场要求。此外,在专利文献 4 和 5 中,公开了得到黑色油墨组合物的方法,但未公开满足可达到市场要求的高牢固度和发色性的油墨组合物。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :特开 2009-84346 号公报

[0011] 专利文献 2 :国际公开第 2009/069279 号

[0012] 专利文献 3 :国际公开第 2005/097912 号

[0013] 专利文献 4 :国际公开第 2007/077931 号

[0014] 专利文献 5 :特表 2009-512737 号公报

## 发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明的目的在于提供一种记录图像的耐臭氧性极高、且可提供中性无彩色的优良的黑色记录图像的水性黑色油墨组合物。

[0017] 解决课题采用的手段

[0018] 本发明人为了解决上述问题,进行了深入研究,结果发现,含有指定的式(1)所表示的化合物或其互变异构体或它们的盐的色素(I)、由指定的式(3)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐的色素(II)以及由指定的式(4)表示的化合物或其盐的色素(III)且每类色素至少一种的油墨组合物是解决上述问题的物质,至此完成了本发明。

[0019] 也就是说,本发明涉及如下:

[0020] 1)

[0021] 一种油墨组合物,其特征在于,含有:

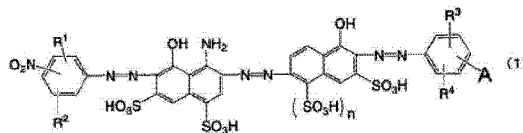
[0022] 色素(I),是至少一种由下式(1)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐;

[0023] 色素(II),是至少一种由下式(3)表示的化合物或其互变异构体或它们的盐;以及

[0024] 色素(III),是至少一种由下式(4)表示的化合物或其盐,

[0025] 【化 1】

[0026]



[0027] [式(1)中,

[0028]  $R^1$  和  $R^2$  分别独立地表示氢原子;卤素原子;氰基;羧基;磺酸基;氨基磺酰基;N-烷基氨基磺酰基;N,N-二烷基氨基磺酰基;N-苯基氨基磺酰基;磷酸基;硝基;酰基;脲基;C1-C4 烷基;被羟基或 C1-C4 烷氧基取代后的 C1-C4 烷基;C1-C4 烷氧基;被选自由羟基、C1-C4 烷氧基、磺酸基及羧基组成的组中的至少一种基团取代后的 C1-C4 烷氧基;或酰基氨基,

[0029]  $R^3$  和  $R^4$  分别独立地表示氢原子;卤素原子;氰基;羧基;磺酸基;硝基;C1-C4 烷基;C1-C4 烷氧基;或被选自由羟基、C1-C4 烷氧基、磺酸基及羧基组成的组中的至少一种基

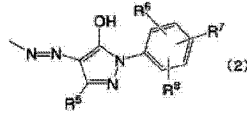
团取代后的 C1-C4 烷氧基,

[0030] n 代表 0 或 1,

[0031] 基团 A 是由下式 (2) 表示的基团。]

[0032] 【化 2】

[0033]



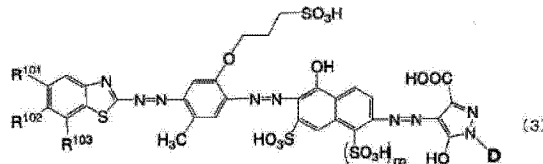
[0034] [式 (2) 中,

[0035] R<sup>5</sup> 表示氰基 ;羧基 ;C1-C4 烷基 ;C1-C4 烷氧基羰基 ;或苯基,

[0036] R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、及 R<sup>8</sup> 分别独立地表示氢原子 ;卤素原子 ;氰基 ;羧基 ;磺酸基 ;硝基 ;C1-C4 烷基 ;C1-C4 烷氧基 ;被选自由羟基、C1-C4 烷氧基及磺酸基组成的组中的至少一种基团取代后的 C1-C4 烷氧基 ;或酰基氨基。]

[0037] 【化 3】

[0038]



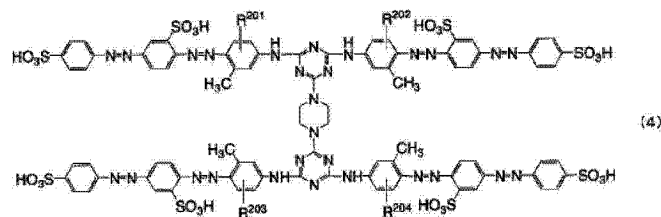
[0039] [式 (3) 中,

[0040] m 为 0 或 1,

[0041] R<sup>101</sup> 到 R<sup>103</sup> 分别独立地表示氢原子 ;磺酸基 ;或 C1-C4 烷氧基,基团 D 表示被 1 个至 3 个磺酸基取代后的苯基或萘基。]

[0042] 【化 4】

[0043]



[0044] [式 (4) 中,

[0045] R<sup>201</sup> 到 R<sup>204</sup> 分别独立地表示氢原子 ;或被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基。]

[0046] 2)

[0047] 根据 1) 所述的油墨组合物,在上式 (1) 中,

[0048] 硝基的取代位置是在将该硝基所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位,

[0049] 基团 A 的取代位置是在将该基团 A 所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位,

[0050] n 为 1,

[0051] R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>7</sup> 是磺酸基,

- [0052]  $R^2$  是氢原子，
- [0053]  $R^4$  是氢原子、氯原子或磺酸基，
- [0054]  $R^5$  是羧基。
- [0055] 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨组合物，在上式 (3) 中，
- [0056]  $m$  为 1，
- [0057]  $R^{101}$  是氢原子或磺酸基，
- [0058]  $R^{102}$  是 C1-C4 烷氧基，
- [0059]  $R^{103}$  是氢原子或磺酸基，
- [0060] 基团 D 是被 1 个或 2 个磺酸基取代后的苯基以及被 3 个磺酸基取代后的萘基中的任一种。
- [0061] 4)
- [0062] 根据上述 1) 至 3) 中任一项所述的油墨组合物，在上式 (4) 中，
- [0063]  $R^{201}$  及  $R^{202}$  中至少一方是磺酸基丙氧基，
- [0064]  $R^{203}$  及  $R^{204}$  中至少一方是磺酸基丙氧基。
- [0065] 5)
- [0066] 根据上述 1) 至 4) 中任一项所述的油墨组合物，在油墨组合物所含有的色素的总质量中，按质量计，所述色素 (I) 的比例是 10 ~ 80%，所述色素 (II) 的比例是 10 ~ 80%，所述色素 (III) 的比例是 10 ~ 40%。
- [0067] 6)
- [0068] 一种喷墨记录方法，通过使用上述 1) 至 5) 中任一项所述的油墨组合物作为油墨，并根据记录信号使该油墨的液滴喷吐以附着在被记录材料上，从而进行记录。
- [0069] 7)
- [0070] 根据上述 6) 所述的喷墨记录方法，所述被记录材料是信息传达用片材。
- [0071] 8)
- [0072] 根据上述 7) 所述的喷墨记录方法，所述信息传达用片材是具有含多孔性白色无机物的油墨受容层的片材。
- [0073] 9)
- [0074] 一种着色体，通过上述 1) 至 5) 中任一项所述的油墨组合物、或上述 6) 至 8) 中任一项所述的喷墨记录方法而被着色。
- [0075] 10)
- [0076] 一种喷墨打印机，装有含有上述 1) 至 5) 中任一项所述的油墨组合物的容器。
- [0077] 发明的效果
- [0078] 通过本发明，可得到具有喷墨记录图像所要求的各种牢固度，特别是具有极优良的耐臭氧性、且印字浓度非常高，并可提供彩度低无色的中性高品质的黑色记录图像的水性黑色油墨组合物。

### 具体实施方式

- [0079] 下面，对本发明进行详细说明。
- [0080] 另外，为了避免复杂，在本说明书的以下内容中，将包含“化合物”、“其互变异构

体”、“它们的盐”的全部简称为“化合物”进行说明。而且,在本说明中,除非另有说明,磺酸基、羧基等酸性官能团均以游离酸的形式表示。

[0081] 本发明的油墨组合物是含有以指定公式表示的色素(I)、色素(II)以及色素(III)的油墨组合物。

[0082] 对本发明的油墨组合物中含有的色素(I)进行说明。

[0083] 本发明的油墨组合物中含有的色素(I)是由上式(1)表示的化合物。色素(I)至少包括一种由式(1)表示的化合物,可以是由式(1)表示的单一化合物构成的色素,也可以是包含多种化合物的色素的混合物。此外,由式(1)表示的化合物是水溶性染料。

[0084] 上式(1)中,作为 $R^1$ 到 $R^2$ 中的卤素原子,例如有氟原子、氯原子、溴原子及碘原子,优选氟原子、氯原子及溴原子,更加优选氯原子。

[0085] 在上式(1)中,作为 $R^1$ 到 $R^2$ 中的N-烷基氨基磺酰基,例如有直链或支链的,优选直链的。具体而言,例如有N-甲基氨基磺酰基、N-乙基氨基磺酰基、N-正丁基氨基磺酰基等N-C1-C4烷基氨基磺酰基。

[0086] 而且,作为N,N-二烷基氨基磺酰基,例如有N,N-二甲基氨基磺酰基、N,N-二正丙基氨基磺酰基等N,N-二C1-C4烷基氨基磺酰基等。

[0087] 在上式(1)中,作为 $R^1$ 及 $R^2$ 中的酰基,例如有烷基羰基或芳基羰基。

[0088] 作为烷基羰基,可举出烷基部分为直链或支链的普通C1-C6烷基羰基,优选C1-C4烷基羰基,优选直链的。作为具体例子,可举出乙酰(甲基羰基)、丙酰(乙基羰基)、丁酰(丙基羰基)等直链的;异丁酰(异丙基羰基)等支链的;及其他。

[0089] 作为芳基羰基,例如有芳基部分的碳数为C6-C10的芳基羰基,具体例子有苯甲酰、萘酰等。

[0090] 在上式(1)中,作为 $R^1$ 及 $R^2$ 中的C1-C4烷基,可举出直链或支链的,但优选直链的。作为具体例子,可举出甲基、乙基、正丙基、正丁基等直链的;异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基等支链的;及其他。其中,特别优选甲基。

[0091] 上式(1)中,作为 $R^1$ 及 $R^2$ 中的被羟基或C1-C4烷氧基取代后的C1-C4烷基,可举出羟基或C1-C4烷氧基在 $R^1$ 及 $R^2$ 中的C1-C4烷基的任意碳原子上进行取代后的C1-C4烷基。关于该烷基部分,可举出直链或支链的例子,优选直链。作为具体例子,例如有2-羟乙基、2-羟丙基、3-羟丙基等羟基C1-C4烷基;甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、n-丙氧基乙基、异丙氧基乙基、正丁氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、正丁氧基丙基、异丙氧基丁基、正丙氧基丁基等C1-C4烷氧基C1-C4烷基;及其他。

[0092] 在上式(1)中,作为 $R^1$ 及 $R^2$ 中的C1-C4烷氧基,例如有直链或支链的,优选直链的。作为具体例子,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基等直链的;异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等支链的;及其他。其中,特别优选甲氧基。

[0093] 在上式中,作为 $R^1$ 及 $R^2$ 中的被选自由羟基、C1-C4烷氧基、磺酸基及羧基构成的组中的至少一种基团取代后的C1-C4烷氧基,可举出这些基在 $R^1$ 及 $R^2$ 中的C1-C4烷氧基的任意碳原子上进行取代后的C1-C4烷氧基。取代基的位置没有特别限制,但优选2个以上的氧原子不在同一碳原子上取代。作为具体例子,例如有:2-羟基乙氧基、2-羟基丙氧基、3-羟基丙氧基等由羟基取代后的C1-C4烷氧基;甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基乙氧基、异丙氧基乙氧基、正丁氧基乙氧基、甲氧基丙氧基、乙氧基丙氧基、正丙氧基丙氧基、



异丙氧基丁氧基、正丙氧基丁氧基等由 C1-C4 烷氧基取代后的 C1-C4 烷氧基；2- 磺酸基乙氧基、3- 磺酸基丙氧基、4- 磺酸基丁氧基等由磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基；羧基甲氧基、2- 羧基乙氧基、3- 羧基丙氧基等由羧基取代后的 C1-C4 烷氧基；及其他。

[0094] 其中, 优选由被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基。

[0095] 在上式 (1) 中, 作为  $R^1$  及  $R^2$  中的酰基氨基, 可举出烷基羰基氨基或芳基羰基氨基。

[0096] 作为烷基羰基氨基, 可举出烷基部分为直链或支链的、通常为 C1-C6 烷基羰基氨基, 优选 C1-C4 烷基羰基氨基, 优选直链的烷基羰基氨基。作为具体例子, 可举出乙酰氨基 (甲基羰基氨基)、丙酰氨基 (乙基羰基氨基)、丁酰氨基 (丙基羰基氨基) 等烷基部分为直链的; 异丁酰氨基 (异丙基羰基氨基) 等烷基部分为支链的烷基羰基氨基; 及其他。

[0097] 作为芳基羰基氨基, 可举出芳基部分的碳数为 C6-C10 的, 具体例子有苯甲酰氨基、萘酰氨基等。

[0098] 作为上式 (1) 中的  $R^1$  及  $R^2$ , 优选氢原子、羧基、磺酸基、C1-C4 烷氧基、被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基。较优选的是: 一方是氢原子, 另一方是氢原子以外的基团; 或者一方是磺酸基, 另一方被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基, 更优选前者。

[0099] 式 (1) 中, 取代到同一苯环上的硝基、 $R^1$  和  $R^2$  的取代位置没有特别限制。

[0100] 优选在将取代到该苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时, 例如下列 (a) 至 (d) 的组合, 特别优选 (a) 组合。

[0101] (a) 硝基为 4 位、 $R^1$  为 2 位、 $R^2$  为 6 位。

[0102] (b) 硝基为 4 位、 $R^1$  为 2 位、 $R^2$  为 6 位。

[0103] (c) 硝基为 2 位、 $R^1$  为 4 位、 $R^2$  为 6 位。

[0104] (d) 硝基为 3 位、 $R^1$  为 2 位、 $R^2$  为 5 位。

[0105] 上式 (1) 中, 作为  $R^3$  和  $R^4$  中的卤素原子包括优选等, 可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的卤素原子”所述相同的卤素原子。

[0106] 上式 (1) 中, 作为  $R^3$  和  $R^4$  中的 C1-C4 烷基包括优选等, 可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的 C1-C4 烷基”所述相同的 C1-C4 烷基。

[0107] 上式 (1) 中, 作为  $R^3$  和  $R^4$  中的 C1-C4 烷氧基包括优选等, 可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的 C1-C4 烷氧基”所述相同的 C1-C4 烷氧基。

[0108] 上式 (1) 中, 作为  $R^3$  和  $R^4$  中的被选自由羟基、C1-C4 烷氧基、磺酸基及羧基构成的组中的至少一种基团取代后的 C1-C4 烷氧基包括优选等, 可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的被选自由羟基、C1-C4 烷氧基、磺酸基及羧基构成的组中的至少一种基团取代后的 C1-C4 烷氧基”所述相同的 C1-C4 烷氧基。

[0109] 作为上式 (1) 中的  $R^3$  和  $R^4$ , 优选氢原子、卤素原子、羧基、磺酸基、硝基、C1-C4 烷基、C1-C4 烷氧基。较优选的是, 例如一方是氢原子、卤素原子、羧基、磺酸基、硝基、C1-C4 烷基或 C1-C4 烷氧基, 另一方是羧基或磺酸基。更优选的是, 例如一方是氢原子、卤素原子、羧基、磺酸基、硝基、C1-C4 烷基或 C1-C4 烷氧基, 另一方是磺酸基。

[0110] 特别优选的是, 例如一方为氯原子, 另一方为磺酸基。

[0111] 式 (1) 中, 取代到同一苯环上的  $R^3$ 、 $R^4$  和基团 A 的取代位置没有特别限制。

[0112] 优选例如在将取代到该苯环的偶氮基的取代位置作为 1 位时, 例如下列 (e) 至 (h) 的组合, 特别优选 (e) 组合。

- [0113] (e)  $R^3$ 、 $R^4$  的一方为 3 位、另一方为 5 位、基团 A 为 4 位。
- [0114] (f)  $R^3$ 、 $R^4$  的一方为 2 位、另一方为 5 位、基团 A 为 4 位。
- [0115] (g)  $R^3$ 、 $R^4$  的一方为 2 位、另一方为 4 位、基团 A 为 5 位。
- [0116] (h)  $R^3$ 、 $R^4$  的一方为 3 位、另一方为 4 位、基团 A 为 5 位。
- [0117] 在上式 (1) 中,基团 A 是由上式 (2) 表示的基团。
- [0118] 上式 (2) 中,作为  $R^5$  中的 C1-C4 烷基包括优选等,可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的 C1-C4 烷基”所述的相同的 C1-C4 烷基。
- [0119] 在上式 (2) 中,作为  $R^5$  中的 C1-C4 烷氧基羰基,可举出直链或支链的例子,优选直链。作为具体例子,例如有甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、正丁氧基羰基等直链的;异丙氧基羰基、异丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基等支链的 C1-C4 烷氧基;及其他。
- [0120] 作为式 (2) 中的  $R^5$ ,优选氰基、羧基、C1-C4 烷基或苯基,较优选氰基或羧基,更优选羧基。
- [0121] 在上式 (2) 中,作为  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的卤素原子包括优选等,可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的卤素原子”所述相同的卤素原子。
- [0122] 在上式 (2) 中,作为  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的 C1-C4 烷基包括优选等,可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的 C1-C4 烷基”所述相同的 C1-C4 烷基。
- [0123] 在上式 (2) 中,作为  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的 C1-C4 烷氧基包括优选等,可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的 C1-C4 烷氧基”所述相同的 C1-C4 烷氧基。
- [0124] 在上式 (2) 中,作为  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的被选自由羟基、C1-C4 烷氧基及磺酸基构成的组中的至少一种基团取代后的 C1-C4 烷氧基,可举出这些基团在上述  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的 C1-C4 烷氧基的任意碳原子上取代后的 C1-C4 烷氧基。取代基的位置没有特别限制,但优选 2 个以上的氧原子不在同一碳原子上取代。
- [0125] 作为具体例子,可举出 2-羟基乙氧基、2-羟基丙氧基、3-羟基丙氧基等羟基 C1-C4 烷氧基;甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基乙氧基、异丙氧基乙氧基、正丁氧基乙氧基、甲氧基丙氧基、乙氧基丙氧基、正丙氧基丙氧基、异丙氧基丁氧基、正丙氧基丁氧基等 C1-C4 烷氧基 C1-C4 烷氧基;3-磺酸基丙氧基、4-磺酸基丁氧基等磺酸基 C1-C4 烷氧基;及其他。
- [0126] 在上式 (2) 中,作为  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  中的酰基氨基包括优选等,可举出与上述“ $R^1$  和  $R^2$  中的酰基氨基”所述相同的酰基氨基。
- [0127] 作为上式 (2) 中的  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ ,优选氢原子、卤素原子、羧基、磺酸基、C1-C4 烷基或 C1-C4 烷氧基。较优选例如一方为氢原子,另两方为从卤素原子、羧基及磺酸基中任选 2 个;或两方均为氢原子,另一方为磺酸基。特别优选两方均为氢原子,另一方为磺酸基。
- [0128] 式 (2) 中的取代到同一苯环上的  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  的取代位置没有特别限制。
- [0129] 优选例如在将取代到该苯环上的(吡啶啉酮环)氮原子的取代位置作为 1 位时,例如下述 (i) 至 (k) 的组合。
- [0130] (i) 3 个均非氢原子时,2 位、4 位和 5 位;或 2 位、4 位和 6 位。
- [0131] (j) 2 个为氢原子以外的基团,一个为氢原子时,氢原子以外的基团为 2 位和 4 位;2 位和 5 位;或 3 位和 5 位。

[0132] (k) 1 个为氢原子以外的基团, 2 个为氢原子时, 氢原子以外的基团为 4 位。

[0133] 对于上式 (1)、式 (2) 的取代基、其取代位置等, 较优选将优选情况之间进行组合后的化合物, 更优选将较优选的情况之间进行组合后的化合物。对于更优选的情况之间的组合、优选的情况与较优选的情况的组合等也同样。

[0134] 作为优选的具体例子, 可举出: 在式 (1) 中, 硝基的取代位置在将该硝基所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位, 基团 A 的取代位置在将该基 A 所取代的苯环上的偶氮基的取代位置作为 1 位时为 4 位,  $n$  为 1,  $R^1$ 、 $R^3$  和  $R^7$  为磺酸基,  $R^2$  为氢原子,  $R^4$  为氢原子、氯原子或磺酸基,  $R^5$  为羧基的例子。

[0135] 下表 1 至表 4 列举了由上式 (1) 表示的化合物的具体优选例, 但式 (1) 表示的化合物并不仅限于这些具体例子。

[0136] 【表 1】

化合物 No.	结构式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

[0137]

[0138] 【表 2】

化合物 No.	结构式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

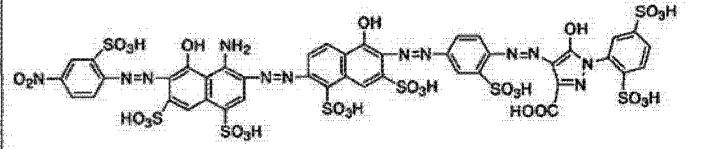
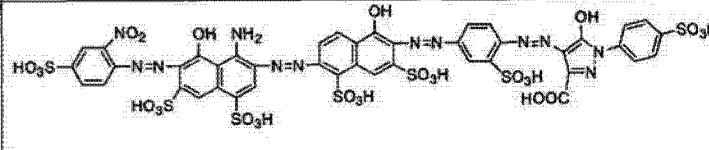
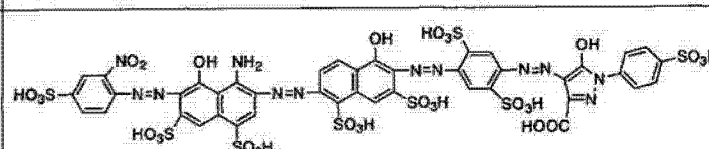
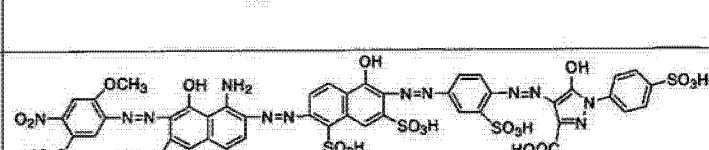
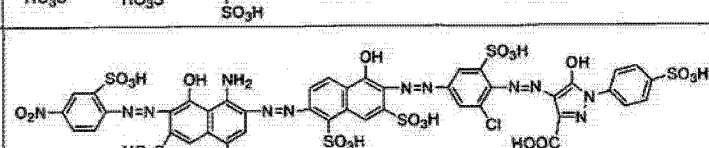
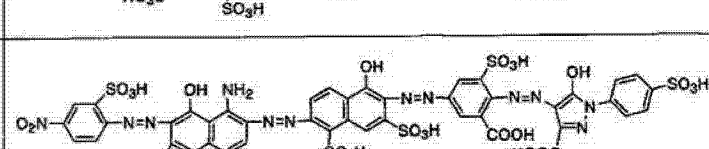
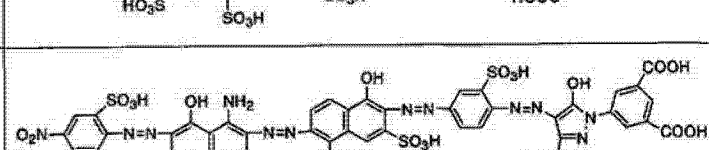
[0139]

[0140] 【表 3】

化合物 No.	结构式
15	
16	
17	
18	
19	
20	

[0141]

[0142] 【表 4】

化合物 No.	结构式
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	

[0143]

[0144] 对本发明的油墨组合物所含有的色素 (II) 进行说明。

[0145] 本发明的油墨组合物所含有的色素 (II) 是上式 (3) 表示的化合物。色素 (II) 包含至少一种式 (3) 所表示的化合物, 可以是由式 (3) 表示的单一的化合物构成的色素, 也可以是由多种化合物构成的色素的混合物。另外, 式 (3) 表示的化合物是水溶性染料。

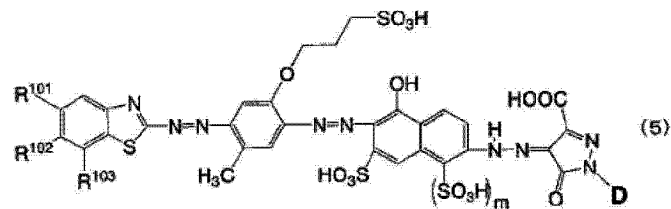
[0146] 在此, 对上式 (3) 表示的化合物进行说明。

[0147] 上式 (3) 所表示的化合物具有互变异构体, 除了式 (3) 以外, 可考虑下式 (5) 到 (7) 等表示的异构体等。这些互变异构体也包含在本发明中。

[0148] 另外, 下式 (5) 至 (7) 中,  $R^{101}$  至  $R^{103}$  均表示与上式 (3) 中的  $R^{101}$  至  $R^{103}$  相同的意思。

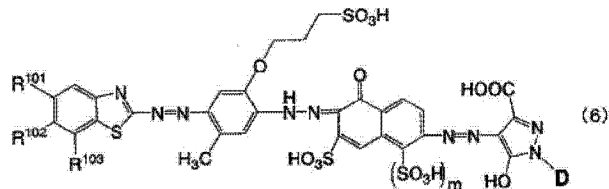
[0149] 【化 5】

[0150]



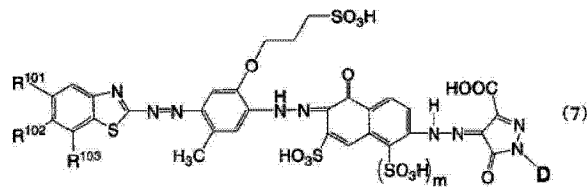
[0151] 【化6】

[0152]



[0153] 【化7】

[0154]



[0155] 上式 (3) 中,  $m$  为 0 或 1,  $R^{101}$  到  $R^{103}$  分别独立且表示氢原子、磺酸基或 C1-C4 烷氧基。

[0156] 作为上式 (3) 中的  $R^{101}$  到  $R^{103}$  的优选组合, 有  $R^{101}$  为磺酸基,  $R^{102}$  为 C1-C4 烷氧基,  $R^{103}$  为氢原子的组合; 或者  $R^{101}$  为氢原子、 $R^{102}$  为 C1-C4 烷氧基、 $R^{103}$  为磺酸基的组合。

[0157] 上式 (3) 中,  $m$  优选为 1。

[0158] 上式 (3) 中, 基 D 为被 1 个至 3 个磺酸基取代后的苯基或萘基。

[0159] 在上式 (3) 中, 当基 D 是苯基时, 磺酸基的数目为 1 个至 3 个, 优选为 1 个或 2 个。当多个基团取代时, 其取代基的位置没有特别限制, 但如果把与吡唑啉酮环的氮原子的结合位置作为 1 位, 当取代基的数目为 3 个时, 优选 2 位、3 位和 5 位取代; 当取代基的数目为 2 个时, 优选 2 位和 4 位, 或 3 位和 5 位取代; 当取代基的数目为 1 个时, 优选 4 位取代。作为具体例子, 可举出 2-磺酸基苯基、4-磺酸基苯基、2,4-二磺酸基苯基、3,5-二磺酸基苯基等。特别优选 4-磺酸基苯基、3,5-二磺酸基苯基。

[0160] 在上式 (3) 中, 当基团 D 是萘基时, 磺酸基的数目为 1 个至 3 个。优选吡唑啉酮的氮原子与基团 D 的结合位置为 1 位或 2 位, 即 1-萘基或 2-萘基。

[0161] 萘基上的磺酸基的位置没有特别限制, 优选以下位置。

[0162] 也就是说,

[0163] [当基团 D 是 1-萘基时]

[0164] (1) 磺酸基的数目为 1 个时, 3 位、4 位、5 位、6 位、7 位。

[0165] (m) 磺酸基的数目为 2 个时, 3 位和 4 位、3 位和 5 位、3 位和 6 位、3 位和 7 位、4 位和 6 位、4 位和 7 位、5 位和 7 位的组合。

[0166] (n) 磺酸基的数目为 3 个时, 3 位和 4 位和 6 位、3 位和 4 位和 7 位、3 位和 5 位和 6 位、3 位和 5 位和 7 位、3 位和 6 位和 7 位的组合。

[0167] [当基 D 是 2-萘基时]

[0168] (o) 磺酸基的数目为 1 个时, 4 位、5 位、6 位、7 位、8 位。

[0169] (p) 磺酸基的数目为 2 个时, 4 位和 6 位、4 位和 7 位、4 位和 8 位、5 位和 6 位、5 位和 7 位、5 位和 8 位、6 位和 8 位的组合。

[0170] (q) 磺酸基的数目为 3 个时, 4 位和 6 位和 7 位、4 位和 6 位和 8 位、4 位和 7 位和 8 位的组合。

[0171] 作为具体例子, 可举出 7-磺酸基萘基-1-基、5, 7-二磺酸基萘基-2-基、6, 8-二磺酸基萘基-2-基、4, 8-二磺酸基萘基-2-基、4, 6, 8-三磺酸基萘基-2-基、4, 7, 8-三磺酸基萘基-2-基等。

[0172] 其中, 特别优选的是 4, 6, 8-三磺酸基萘基-2-基。

[0173] 对于上式 (3) 的取代基, 较优选将所述优选的取代基相互组合后的化合物, 更优选将较优选的取代基互相组合后的化合物。而且, 对于更优选的取代基之间、优选取代基与较优选取代基的组合等也同样。

[0174] 作为优选的具体例子, 可例举在式 (3) 中,  $m$  为 1,  $R^{101}$  为氢原子或磺酸基,  $R^{102}$  为 C1-C4 烷氧基,  $R^{103}$  为氢原子或磺酸基, 基团 D 为被 1 个或 2 个磺酸基取代后的苯基以及被 3 个磺酸基取代后的萘基的任一个。

[0175] 作为上式 (3) 表示的化合物的优选的具体例子, 没有受到特别限定, 但可举例如下表 5 至表 7 所示的化合物。

[0176] 各表中, 为了方便起见, 磺酸基、羧基等官能基均以游离酸的形式记述。

[0177] 【表 5】

[0178]

化合物 No.	结构式
2 8	
2 9	
3 0	
3 1	
3 2	



[0179] 【表 6】

化合物 No.	结构式
3 3	
3 4	
3 5	
3 6	
3 7	

[0180]

[0181] 【表 7】

[0182]

化合物 No.	结构式
38	
39	
40	
41	
42	

[0183] 对本发明的油墨组合物所含有的色素 (III) 进行说明。

[0184] 本发明的油墨组合物所含有的色素 (III) 是上式 (4) 表示的化合物。色素 (III) 包含至少一种式 (4) 表示的化合物, 可以是由式 (4) 表示的单一的化合物构成的色素, 也可以是由多种化合物构成的色素的混合物。另外, 式 (4) 表示的化合物是水溶性的染料。

[0185] 在此, 对上式 (4) 表示的化合物进行说明。

[0186] 上式 (4) 中,  $R^{201}$  到  $R^{204}$  分别独立且表示氢原子或被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基。

[0187] 作为被磺酸基取代后的 C1-C4 烷氧基, 例如有 C1-C4 烷氧基的任意在碳原子上具有磺酸基的 C1-C4 烷氧基。该取代基的数目通常为 1 个或 2 个, 优选为 1 个。取代基的位置没有特别限制, 但优选二个以上氧原子不在同一碳原子上取代。

[0188] 作为具体例子, 可举出 2-磺酸基乙氧基、3-磺酸基丙氧基、4-磺酸基丁氧基等磺酸基 C1-C4 烷氧基等。特别优选 3-磺酸基丙氧基。

[0189] 作为优选的具体例子, 可举出式 (4) 中,  $R^{201}$  和  $R^{202}$  的至少一方为磺酸基丙氧基,  $R^{203}$  和  $R^{204}$  的至少一方为磺酸基丙氧基的磺酸基 C1-C4 烷氧基。

[0190] 上式 (4) 表示的化合物的优选的具体例子没有特别限制, 例如下表 8 至 9 所示的化合物等。

[0191] 各表中,为了方便起见,磺酸基、羧基等官能基均以游离酸的形式记述。

[0192] 【表 8】

化合物 No.	结构式
4 3	
4 4	
4 5	

[0193]

[0194] 【表 9】

化合物 No.	结构式
4 6	
4 7	

[0195]

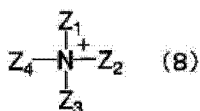
[0196] 本发明的油墨组合中含有的色素的总质量,按质量计,优选以色素(I)的比例为 10 ~ 80%、色素(II)的比例为 10 ~ 80%、色素(III)的比例为 10 ~ 40%的混合比例

混合。更优选的是按质量计色素 (I) 的比例为 20 ~ 70%、色素 (II) 的比例为 20 ~ 70%、色素 (III) 的比例为 10 ~ 40% 的混合比例。

[0197] 由上式 (1)、式 (3)、式 (4) 表示的化合物或其互变异构体的盐是与无机或有机阳离子的盐。作为其中的无机盐的具体例子, 例如有碱金属盐、碱土金属盐及铵盐, 优选的无机盐例如有锂、钠、钾的各盐及铵盐。另一方面, 作为有机阳离子的盐, 例如有下式 (8) 表示的季铵盐之类的盐, 但并不仅限于这些盐。而且, 游离酸、其互变异构体及它们的各种盐也可以是混合物。例如, 钠盐与铵盐的混合物、游离酸与钠盐的混合物、锂盐与钠盐及铵盐的混合物等, 可以使用任一种组合。根据盐的种类不同, 有时各化合物的溶解性等物性值也不同, 可根据需要适当选择盐的种类, 或当含有多种盐等时, 也可通过使其比例变化等来得到具有符合目标物性的混合物。

[0198] 【化 8】

[0199]



[0200] 式 (8) 中,  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  各自独立且表示由氢原子、烷基、羟烷基及羟基烷氧基烷基构成的组中选出的基团, 至少其中的任一个代表氢原子以外的基团。

[0201] 作为式 (8) 中的  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  的烷基的具体例子, 例如有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。作为羟烷基的具体例子, 例如有羟甲基、羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、4-羟丁基、3-羟丁基、2-羟丁基等羟基 C1-C4 烷基。作为羟基烷氧基烷基的例子, 例如有羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等羟基 C1-C4 烷氧基 C1-C4 烷基, 其中, 优选羟基乙氧基 C1-C4 烷基。作为特别优选的, 例如有氢原子; 甲基; 羟甲基、羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、4-羟丁基、3-羟丁基、2-羟丁基等羟基 C1-C4 烷基; 羟基乙氧基甲基、2-羟基乙氧基乙基、3-羟基乙氧基丙基、2-羟基乙氧基丙基、4-羟基乙氧基丁基、3-羟基乙氧基丁基、2-羟基乙氧基丁基等羟基乙氧基 C1-C4 烷基。

[0202] 式 (8) 优选的化合物的  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及  $Z^4$  的组合的具体例子如下表 10 所示。

[0203] 【表 10】

[0204]

化合物 No.	$Z^1$	$Z^2$	$Z^3$	$Z^4$
1-1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
1-3	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-4	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-5	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

1-6	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-7	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-8	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-9	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-10	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-11	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-12	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

[0205] 对于上式 (1)、式 (3)、式 (4) 所表示的各化合物的合成方法进行说明。

[0206] 根据国际公开第 2005/097912 号记载的方法或通过该公报记载的方法适当地选择合成原料,本领域技术人员可容易地合成上式 (1) 表示的化合物。

[0207] 根据特开 2009-84346 号公报记载的方法或通过该公报记载的方法适当地选择合成原料,本领域技术人员可容易地合成上式 (3) 表示的化合物。

[0208] 上式 (4) 表示的化合物,可通过例如下列方法合成。

[0209] 另外,各工序的化合物的结构式均以游离酸的形式表示,而且,在下式 (9) 至 (25) 被适当使用的 R<sup>201</sup> 到 R<sup>204</sup> 分别与式 (4) 中的表示相同的意思。

[0210] 首先,通过常法将下式 (9) 所表示的化合物重氮化,并利用常法使其与下式 (10) 所表示的化合物发生偶联反应,得到下式 (11) 表示的化合物。

[0211] 作为式 (11) 所表示的化合物的其它合成方法,可举出如下的方法。也就是说,通过常法将下式 (9) 所表示的化合物重氮化,并通过常法使其与苯胺的甲基- $\omega$ -磺酸衍生物产生偶联反应后,在碱性条件下加水分解,得到下式 (12) 所表示的化合物。通过将所得的以式 (12) 表示的化合物用发烟硫酸等处理并磺酸化,可得到式 (11) 表示的化合物。而且,在由式 (11) 所表示的化合物中,某些可作为市售品购入(例如 C. I. 酸性黄 9)。

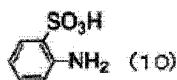
[0212] 【化 9】

[0213]



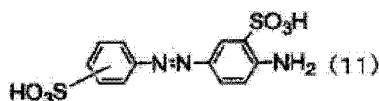
[0214] 【化 10】

[0215]



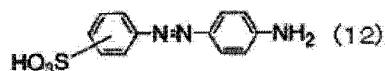
[0216] 【化 11】

[0217]



[0218] 【化 12】

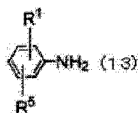
[0219]



[0220] 接着,通过常法将所得的式(11)表示的化合物重氮化后,再通过常法使其与下式(13)所表示的化合物发生偶联反应,从而得到下式(14)表示的化合物。

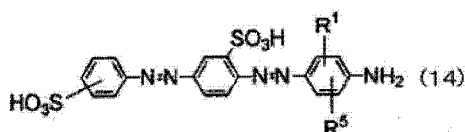
[0221] 【化 13】

[0222]



[0223] 【化 14】

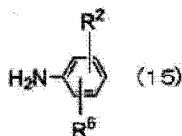
[0224]



[0225] 另一方面,通过常法将上式(11)表示的化合物重氮化后,再通过常法使其与下式(15)表示的化合物发生偶联反应,从而得到下式(16)表示的化合物。

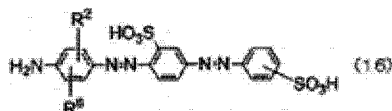
[0226] 【化 15】

[0227]



[0228] 【化 16】

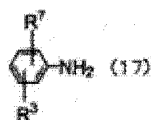
[0229]



[0230] 以同样的方式,通过常法将上式(11)表示的化合物重氮化后,再通过常法使其与下式(17)表示的化合物发生偶联反应,从而得到下式(18)表示的化合物。

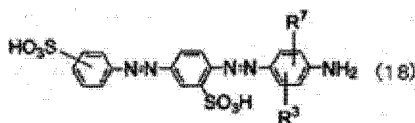
[0231] 【化 17】

[0232]



[0233] 【化 18】

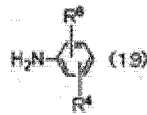
[0234]



[0235] 以同样的方式,通过常法将上式(11)表示的化合物重氮化后,再通过常法使其与下式(19)表示的化合物发生偶联反应,从而得到下式(20)表示的化合物。

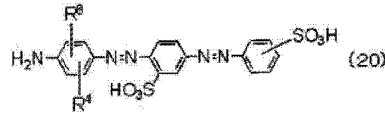
[0236] 【化 19】

[0237]



[0238] 【化 20】

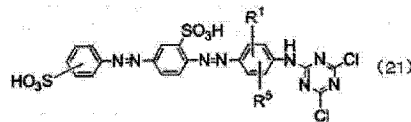
[0239]



[0240] 接着,通过常法使所得的上式 (14) 表示的化合物与三聚氰氯化物例如三聚氯氰发生缩合反应,得到下式 (21) 表示的化合物。

[0241] 【化 21】

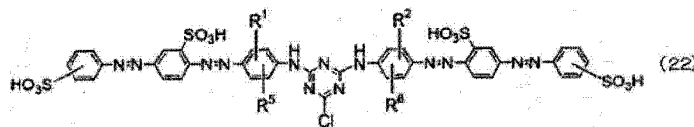
[0242]



[0243] 接着,通过常法使所得的上式 (21) 表示的化合物与式 (16) 表示的化合物发生缩合反应,得到下式 (22) 表示的化合物。

[0244] 【化 22】

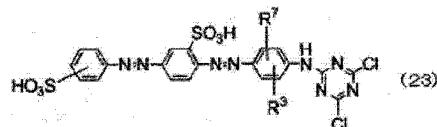
[0245]



[0246] 接着,通过常法使所得的上式 (18) 表示的化合物与三聚氰氯化物例如三聚氯氰发生缩合反应,得到下式 (23) 表示的化合物。

[0247] 【化 23】

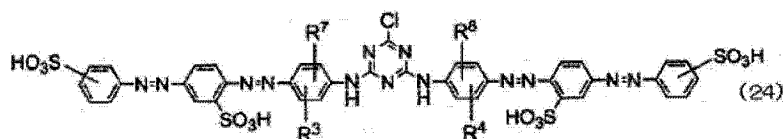
[0248]



[0249] 接着,通过常法使所得的上式 (23) 表示的化合物与式 (20) 表示的化合物发生缩合反应,得到下式 (24) 表示的化合物。

[0250] 【化 24】

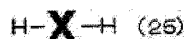
[0251]



[0252] 接着,通过利用常法使所得的上式 (22) 表示的化合物和式 (24) 表示的化合物与下式 (25) 表示的交联基 X 所对应的化合物发生缩合反应,可得到上式 (4) 表示的化合物。

[0253] 【化 25】

[0254]



[0255] 上式 (9) 表示的化合物的重氮化,通过其自身公知的方法进行。例如,在无机酸介质中,例如在  $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ ,优选在  $0 \sim 20^\circ\text{C}$  温度下,使用亚硝酸盐,例如亚硝酸钠等亚硝酸碱金属盐进行。

[0256] 式 (9) 表示的化合物的重氮化物与式 (10) 表示的化合物之间的偶联反应,也是在其自身公知的反应条件下进行。例如,在水或水性有机介质中,在  $0 \sim 30^\circ\text{C}$ ,优选  $5 \sim 25^\circ\text{C}$  的温度下,且 pH 值从酸性到弱酸性,例如 pH1 ~ 6 下进行反应是有利的。重氮化反应液是酸性,而且,偶联反应的进行使反应系统进一步酸化,因此优选通过加入碱将反应液调整到上述 pH 值。作为碱,例如可使用氢氧化锂、氢氧化钠等碱金属氢氧化物;碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐;醋酸钠等醋酸盐;氨或有机胺;及其他。式 (9) 表示的化合物与式 (10) 表示的化合物,大致按化学计算量使用。

[0257] 上式 (11) 表示的化合物的重氮化,通过其自身公知的方法进行。例如,在无机酸介质中,例如在  $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ ,优选在  $0 \sim 25^\circ\text{C}$  温度下,使用亚硝酸盐,例如亚硝酸钠等亚硝酸碱金属盐进行。

[0258] 式 (11) 表示的化合物的重氮化物与式 (13)、式 (15)、式 (17)、或式 (19) 表示的化合物之间的偶联反应,也是在其自身公知的反应条件下进行。例如,在水或水性有机介质中,在  $0 \sim 30^\circ\text{C}$ ,优选  $5 \sim 25^\circ\text{C}$  的温度下,且 pH 值从酸性到弱酸性,例如 pH1 ~ 6 下进行反应是有利的。重氮化反应液是酸性,而且,偶联反应的进行使反应系统进一步酸化,因此优选通过加入碱将反应液调整到上述 pH 值。作为碱,可使用同上述相同的碱。式 (11) 表示的化合物与式 (13)、式 (15)、式 (17) 或式 (19) 表示的化合物,大致按化学计算量使用。

[0259] 上式 (14) 或上式 (18) 表示的化合物与卤化三聚氰例如氯化三聚氰之间的缩合反应,通过其自身公知的方法进行。例如,在水或水性有机介质中,在  $0 \sim 30^\circ\text{C}$ ,优选  $5 \sim 25^\circ\text{C}$  的温度下,且 pH 值从弱酸性到中性,例如 pH3 ~ 8 下进行反应是有利的。反应的进行使反应系统进一步酸化,因此,优选通过加入碱调整到上述 pH 值。作为碱,可使用与上述相同的碱。上式 (14) 或上式 (18) 表示的化合物与卤化三聚氰,大致按化学计算量使用。

[0260] 上式 (16) 表示的化合物与上式 (21) 表示的化合物之间的缩合反应,或上式 (20) 表示的化合物与上式 (23) 表示的化合物之间的缩合反应,是通过其自身公知的方法进行的。例如,在水或水性有机介质中,在  $10 \sim 80^\circ\text{C}$ ,优选  $25 \sim 70^\circ\text{C}$  的温度下,且 pH 值从弱酸性到弱碱性,例如 pH5 ~ 9 下进行反应是有利的。pH 值的调整通过添加碱进行。作为碱,可使用与上述相同的碱。上式 (16) 表示的化合物与上式 (21) 表示的化合物、或上式 (20) 表示的化合物与上式 (23) 表示的化合物,大致按化学计算量使用。

[0261] 上式 (22) 表示的化合物和上式 (24) 表示的化合物和上式 (25) 表示的化合物之间的缩合反应,通过其自身公知的方法进行。例如,在水或水性有机介质中,在  $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ,优选  $60 \sim 95^\circ\text{C}$  的温度下,且 pH 值从中性到弱碱性,例如 pH7 ~ 10 下进行反应是有利的。pH 值的调整通过添加碱进行。作为碱,可使用与上述相同的碱。对于 1 当量上式 (22) 表示的化合物和 1 当量上式 (24) 表示的化合物,上式 (25) 表示的化合物为 0.4 ~ 0.6 当量,优选使用 0.5 当量。

[0262] 为了把上式 (1)、式 (3)、式 (4) 表示的化合物作为所需的盐,可通过各化合物的



合成反应的最终过程结束后,对反应液添加所需的无机盐或有机阳离子的盐而进行盐析的方法;或通过添加盐酸等无机酸,以游离酸的形式离析(分离),并根据需要将其用水、酸性水、或水性有机介质等洗净,除去无机盐后,在水性介质中使用所需的无机或有机盐进行中和的方法;及其他,从而得到对应的盐的固体或溶液。其中,酸性水是指例如硫酸、盐酸等无机酸或醋酸等有机酸溶解于水,使得水成为酸性而得的酸性水。而且,水性有机介质,可举例如:可与水混合的有机物质、或不可与水混合的所谓的有机溶剂等(具体例子有后述的水溶性有机溶剂等)与水的混合物。无机盐的例子,可举出:氯化锂、氯化钠、氯化钾等碱金属盐;氯化铵、溴化铵等铵盐;及其他。作为有机阳离子的盐,可举出:上式(8)表示的季铵盐的卤化盐等。无机碱的例子,有氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢氧化铵(氨水);碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;及其他。有机碱例如二醇胺、三醇胺等有机胺;上式(8)表示的季铵盐的氢氧化物或卤化物;及其他,但不仅限于此。

[0263] 对本发明的油墨组合物进行说明。

[0264] 在上式(1)式(3)、或(4)表示的化合物的各合成反应中,最终过程结束后的各反应液可直接用于本发明的油墨组合物的制造。而且,可通过先将含有各色素的反应液个别地干燥,例如使其喷雾干燥的方法;通过添加氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸钠等无机盐类进行盐析的方法;通过添加盐酸、硫酸、硝酸等无机酸的酸析方法;通过将盐析和酸析组合起来进行酸盐析的方法;及其他,将各化合物分离,再将其混合,从而可制备油墨组合物。

[0265] 作为本发明的油墨组合物中含有的色素(I)的优选色素,是在上式(1)表示的各化合物中被作为优选化合物而举出的化合物,对于较优选的色素等也同样如此。而且,作为色素(II)的优选色素,是同样地在式(3)表示的化合物中被作为优选色素而举出的化合物,对于较优选的色素等也同样如此。而且,作为色素(III)的优选色素,同样地是在式(4)表示的化合物中被作为优选色素而被举出的化合物,对于较优选的色素等也同样如此。

[0266] 作为色素(I)、(II)和(III)的一个优选组合,可举例如:作为色素(I),是在表4中记载的No. 25表示的化合物、作为色素(II)是在表5中记载的No. 28或No. 29表示的化合物、表5中记载的No. 32或表6中记载的No. 33表示的化合物、表7中记载的No. 38或No. 40表示的化合物、作为色素(III)是在表8中记载的No. 43或No. 45表示的化合物的组合。含有该组合的色素的本发明的油墨组合物是作为本发明的油墨组合物而优选油墨组合物之一。

[0267] 本发明的油墨组合物中,作为色素,含有色素(I)、色素(II)和色素(III)。色素(I)、(II)和(III)可以是在满足上述指定条件范围内的各自独立的色素,也可以各自为多种色素的混合物。因此,本发明的油墨组合物是由至少三种以上的色素混合而成。

[0268] 本发明的油墨组合物中含有的色素的总质量中,按质量计,色素(I)的比例为10~80%,优选20~70%,较优选20~65%;色素(II)的比例为10~80%,优选20~70%,较优选20~65%;色素(III)的比例为10~40%。

[0269] 而且,相对于油墨组合物的总质量而言,本发明的油墨组合物的总质量中的色素(I)、色素(II)和色素(III)的总含量按质量计通常为0.1~20%,优选为1~10%,较优选2~8%。

[0270] 本发明的油墨组合物按质量计还可含有例如0~30%的水溶性有机溶剂,例如0~20%的油墨制备剂,其余是水。

[0271] 本发明的油墨组合物是以水为介质制备的,根据需要,也可在无损于本发明效果的范围内含有水溶性有机溶剂。使用水溶性有机溶剂的目的是本发明的油墨组合物中染料的溶解、防止干燥(保持湿润状态)、调整粘度、促进浸透、调整表面张力、消泡等效果,优选在本发明的油墨组合物中含有水溶性有机溶剂。

[0272] 作为油墨制备剂,例如有防霉防腐剂、pH调整剂、螯合试剂、防锈剂、紫外线吸收剂、水溶性高分子化合物、色素溶解剂、表面活性剂、抗氧化剂(抗褪色剂)等已知的添加剂。

[0273] 相对于本发明的油墨组合物的总质量,按质量计,水溶性有机溶剂的含量为0~60%,优选10~50%,油墨制备剂同样地按质量计为0~20%,优选使用0~15%。除上述以外,其余的是水。

[0274] 作为本发明的油墨组合物的pH,以提高保存稳定性为目的,优选为pH5~11,较优选为pH7~10。而且,作为油墨组合物的表面张力,优选为25~70mN/m,较优选为25~60mN/m。此外,作为油墨组合物的粘度,优选为30mPa·s以下,较优选为20mPa·s以下。本发明的油墨组合物的pH、表面张力,可通过下文所述的pH调整剂、表面活性剂适当地进行调整。

[0275] 当把本发明的油墨组合物作为喷墨记录用的油墨使用时,本发明的油墨组合物所含有的各种色素(即,上式(1)、式(3)、式(4)表示的各种化合物)中的金属阳离子的氯化物(例如氯化钠)、硫酸盐(例如硫酸钠)等无机杂质的含量,优选含量少。该无机杂质含量的基准,相对于色素的总质量,大约为1质量%以下程度,下限为在分析仪器检测限以下,即可以是0%。制造无机杂质少的化合物,可通过例如基于反渗透膜的通常的方法;在甲醇等C1-C4醇和水的混合溶剂中搅拌色素的干燥品或湿滤饼,过滤分离析出物并干燥等方法;使用离子交换树脂的方法;及其他进行脱盐处理。

[0276] 作为上述水溶性有机溶剂的具体例子,可举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等C1-C4烷醇;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺;2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷-2-酮等内酰胺;1,3-二甲基咪唑烷-2-酮、1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等环尿素类;丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羟基戊烷-4-酮等酮或酮醇;四氢呋喃、二恶烷等环状醚;乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫代双乙二醇、二硫代双乙二醇等具有C2-C6亚烷基单元的单、寡或聚亚烷基二醇或硫代二醇;三羟甲基丙烷、丙三醇、1,2,6-己三醇等多元醇(三醇);乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚等多元醇的C1-C4烷基醚; $\gamma$ -丁内酯等内酯类;二甲基亚砷等亚砷类;及其他。这些水溶性有机溶剂,可单独使用,也可二种以上组合使用。

[0277] 其中,优选异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙三醇、丁基卡必醇等。

[0278] 另外,上述水溶性有机溶剂中,可以像三羟甲基丙烷等一样,在常温下含有固体物质。但是,该物质等即使是固体,也显示出水溶性,而且含有该物质的水溶液也显示出与水溶性有机溶剂同样的性质,可用于相同的目的。因此,为了方便起见,在本说明书中,即使是这种固体物质,只要能够用于与上述相同的目的,则将其包括在水溶性有机溶剂的范畴内。

[0279] 作为防霉剂的具体例子,例如有:脱氢乙酸钠、安息香酸钠、吡啶硫酮-1-氧化钠、

p- 羟基苯甲酸乙酯、1,2- 苯并噻唑啉 -3- 酮及其盐等。

[0280] 作为防腐剂的具体例子,例如有:有机硫类、有机氮硫类、有机卤素类、卤代芳基类、碘丙炔类、卤代烷硫类、腈类、吡啶类、8- 氧喹啉类、苯并噻唑类、异噻唑啉类、二硫醇类、氧化吡啶类、硝基丙烷类、有机锡类、酚类、季铵盐类、三嗪类、噻嗪类、酰苯胺类、金刚烷类、二硫代氨基甲酸酯类、溴化茛酮类、溴乙酸苄酯类、无机盐类等化合物。

[0281] 有机卤素系化合物的具体例子,例如有五氯酚钠。作为氧化吡啶系化合物的具体例子,例如有 2- 巯基吡啶 -1- 氧化钠。作为异噻唑啉系化合物的具体例子,例如有:1,2- 苯并异噻唑啉 -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。作为其它防腐防霉剂的具体例子,可举出:无水醋酸钠、山梨酸钠、安息香酸钠、或 Arch 化学品公司制造的商品名为 PUROKUSERU<sup>RTM</sup> GXL(S) 或 PUROKUSERU<sup>RTM</sup> XL-2(S) 等。

[0282] 另外,在本说明书中,标注“RTM”代表注册商标。

[0283] 只要对被制备的油墨没有不利影响且油墨的 pH 能够控制在例如 5 ~ 11 的范围,可使用任意物质作为 pH 调整剂。其具体例子,可举出:二乙醇胺、三乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺等烷醇胺;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢氧化铵(氨水);碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;硅酸钠、醋酸钾等有机酸的碱金属盐;磷酸二钠等无机盐;牛磺酸等氨基磺酸类;及其他。

[0284] 作为螯合试剂的具体例子,可举出:乙二胺四乙酸二钠、亚硝基三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二亚乙基三胺五醋酸钠、尿嘧啶双乙酸钠等。

[0285] 作为防锈剂的具体例子,可举出:酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵、二异丙胺亚硝酸盐、季戊四醇四硝酸酯、亚硝酸二环己基铵等。

[0286] 作为紫外线吸收剂的具体例子,可举出:磺化后的苯并苯酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸类化合物、肉桂酸类化合物、三嗪类化合物等水溶性的紫外线吸收剂。

[0287] 作为水溶性高分子化合物的具体例子,可举出:聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

[0288] 作为色素溶解剂的具体例子,可举出  $\epsilon$ - 己内酰胺、碳酸亚乙酯、尿素等。

[0289] 作为抗氧化剂,可使用各种有机类及金属络合物类的抗褪色剂。这种抗褪色剂的具体例子,可举出:对苯二酚类、烷氧基苯酚类、二烷氧基苯酚类、苯酚类、苯胺类、胺类、茛满类、烷氧基苯胺类、多元环类等。

[0290] 作为表面活性剂的具体例子,例如:阴离子型、阳离子型、非离子型等已知的表面活性剂。

[0291] 作为阴离子表面活性剂的例子,可举出:烷基磺酸盐、烷基羧酸盐、 $\alpha$ - 烯烴磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚乙酸酯、N- 酰基氨基酸及其盐、N- 酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、松香酸皂、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、烷基芳基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸盐、二辛基磺基琥珀酸盐等。

[0292] 作为阳离子表面活性剂的例子,如有 2- 乙烯基吡啶衍生物、聚 4- 乙烯基吡啶衍生物等。

[0293] 作为两性表面活性剂的例子,可举出:月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、2- 烷

基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基醋酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸、咪唑啉衍生物等。

[0294] 作为非离子型表面活性剂的例子,可举出: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、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯烷基醚等醚系;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、山梨糖醇酐倍半异硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯等酯系、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-醇等炔醇系;及其他。作为其它具体例子,例如,日信化学公司制造、商品名 surfynol 104、105、82、465、OLFIN<sup>TM</sup> STG 等。

[0295] 这些油墨制备剂可单独使用,也可混合使用。

[0296] 在本发明的油墨组合物的制造中,对添加剂等各种药剂的溶解顺序没有特别限制。用于制备油墨组合物的水,优选离子交换水、蒸馏水等杂质少的水。而且,根据需要,也可在油墨组合物制备后,使用膜过滤器等进行微滤,除去油墨组合物中的混杂物。特别是当把本发明的油墨组合物作为喷墨记录用的油墨使用时,优选进行微滤。微滤中使用的过滤器的孔径通常为 1 ~ 0.1 μm,优选为 0.8 ~ 0.1 μm。

[0297] 本发明的油墨组合物适用于印花、复印、做标记、做笔记、制图、压印、或记录(印刷),特别适用于喷墨记录。而且,本发明的油墨组合物即使喷墨印刷的记录头喷嘴附近干燥,也不易发生固体析出,由于这个原因,该记录头发生堵塞的可能性也小。

[0298] 对本发明的喷墨记录方法进行说明。本发明的喷墨记录方法是通过将本发明的油墨组合物作为油墨使用,根据记录信号吐出该油墨的墨滴,使其附着在被记录材料上,从而进行记录。对记录时使用的油墨喷嘴等没有特别限制,可根据目的适当选择。

[0299] 该记录方法,可采用已知的各种方式,例如,利用静电吸引力使油墨吐出的电荷控制方式;利用压电元件的振荡压力的按需喷墨方式(压力脉冲方式);将电信号转换为声束并对油墨照射,利用其辐射压使油墨吐出的声控喷墨方式;加热油墨并形成气泡,利用产生的压力的热喷墨技术,即气泡喷墨(注册商标)方式;及其他。

[0300] 另外,喷墨记录方法中,也包括:把被称为照片油墨的油墨中的色素浓度(色素含量)低的油墨以小体积形式喷射出多个的方式;使用实际上色相相同但油墨中的色素浓度不同的多种油墨进行画质改良的方式;使用无色透明的油墨的方式;及其他。

[0301] 本发明的着色体,是

[0302] a) 上述 1) 至 5) 所述的本发明的油墨组合物,或

[0303] b) 利用上述 6) 至 8) 所述的本发明的喷墨记录方法而被着色的物质,优选通过使用本发明的油墨组合物、利用本发明的喷墨记录方法被着色的物质。

[0304] 作为该物质,优选下述的被记录材料。

[0305] 作为可着色的被记录材料,对其材质并无特别限制,例如有纸、薄膜等信息传达用片材、纤维和布(纤维素、尼龙、羊毛等)、皮革、彩色滤光片用基体材料等,其中,优选信息传达用片材。

[0306] 作为信息传达用片材,优选经过表面处理的片材,具体而言,优选合成纸、薄膜等对基体材料设置了油墨受容层的片材。油墨受容层通过例如对上述基体材料浸渍或涂布阳离子聚合物的方法;将多孔硅、氧化铝溶胶、特种陶瓷等可吸收油墨中的色素的无机微粒与

聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮等亲水性聚合物一起,涂在上述基体材料表面的方法;等来设置。像这样设置了受容层的片材,通常被称为喷墨专用纸、喷墨专用薄膜、光泽纸、光泽膜等。

[0307] 在上述信息传达用片材中,表面涂布有多孔性白色无机物的片材,由于表面光泽度高,且具有优良的耐水性,因而特别适用于照片画质的记录。然而,被记录在这些材料上的图像,已知其因臭氧气体而变色褪色会变得严重。但是,本发明的油墨组合物具有优良的耐臭氧性,因此,在对这种被记录材料喷墨记录时,可发挥极大效果。

[0308] 作为上述这种表面涂布有多孔性白色无机物的片材,如果举出具有代表性的市售品例子,有:佳能(株式会社)制造、商品名:照片纸/专业光泽“白金级”、照片纸/黄金高光相纸;精工爱普生(株式会社)制造、商品名:照片纸CRISPIA(高光泽)、照片纸(光泽)、亚光照片纸;日本惠普(株式会社)制造、商品名:高级照片纸(光泽);富士胶片(株式会社)制造、商品名:专业画彩照片润饰;及其他,但本发明的墨水组成物的用途并不仅限于这些专用纸等。

[0309] 上述专用纸以外的被记录材料,例如有普通纸。普通纸是未设置上述油墨受容层的纸,作为市售品的例子,有:佳能(株式会社)制造、商品名:GF-500、佳能普通纸/白色;精工爱普生(株式会社)制造、商品名:双面上质普通纸;及其他喷墨专用的普通纸。而且,也可以使用非喷墨专用的纸,例如PPC(普通纸复印)纸等。

[0310] 利用本发明的喷墨记录方法对信息传达用片材等被记录材料进行记录时,例如可将含有上述油墨组合物的容器装入喷墨印刷机的规定位置,并按上述通常的记录方法记录到被记录材料上。

[0311] 本发明的喷墨记录方法也可以将本发明的油墨组合物与例如已知的品红、青色、黄色、以及根据需要与绿色、蓝色(或紫色)、红色(或橙色)等各色的油墨组合物并用。

[0312] 各色的油墨组合物分别被注入容器,其各容器与含有本发明的油墨组合物的容器同样地被装入喷墨印刷机的规定位置,并被使用于喷墨记录。

[0313] 本发明的油墨组合物中作为色素(I)、(II)、(III)而含有的各种化合物合成简单且价廉。而且,该各种化合物对水性介质的溶解性高且具有优良的水溶性,因此,在制造油墨组合物的过程中,通过膜过滤器的过滤性良好。

[0314] 本发明的油墨组合物或由该油墨组合物制备的油墨还具有良好的保存时的稳定性及吐出稳定性。也就是说,本发明的油墨组合物不会发生长期存放后的固体析出、物性变化和色相变化等,储藏稳定性良好。

[0315] 而且,本发明的油墨组合物优选用于喷墨记录、笔记用具等,特别在对喷墨专用纸记录时,无论是浓色或淡色印刷时,均呈现无色的中性黑色~灰色,即使在对不同的介质记录时,也少有色相变化。而且,记录图像的印字(印刷)浓度非常高,即使用高浓度溶液印字,也其图像不会发生泛金光现象,同时还具有耐湿性、耐水性等各种牢固度,特别是耐光性及耐臭氧性良好。

[0316] 而且,通过与含有品红、青色及黄色色素的其它油墨组合物并用,可进行各种牢固度优良且具有良好保存性的全彩色喷墨记录,当然也可在普通纸上使用。

[0317] 如上所述,本发明的油墨组合物作为喷墨记录用的黑色油墨是极为有用的。

[0318] 实施例

[0319] 下面,将通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受下列实施例的限制。

[0320] 实施例中,只要没有特别说明,写有“份”及“%”的地方,都是质量标准。而且,合成反应及结晶等各种操作,均在搅拌下进行。在一次合成反应中,当未得到所需量的目的化合物时,则反复进行该反应直到得到所需量为止。

[0321] 而且,在下列各式中,为了方便起见,磺酸基、羧基等官能基以游离酸的形式表示。

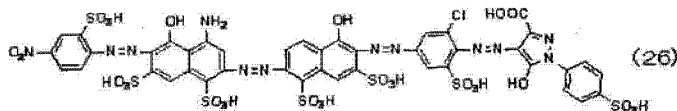
[0322] 并且,在实施例中记载的 pH 值及反应温度中的任一个均表示反应体系中的测定值。

[0323] 而且,所合成的化合物的最大吸收波长 ( $\lambda_{\max}$ ) 是在 pH5 ~ 8 的水溶液中测定、并针对所测定的化合物,将测定值记入实施例中。

[0324] 而且,下式 (26) 的化合物利用国际公开第 2005/097912 号的实施例 8 所记载的方法合成。

[0325] 【化 26】

[0326]



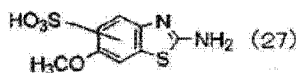
[0327] [合成例 1]

[0328] (工序 1)

[0329] 在 15 ~ 25℃ 下,将 5.0 份 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑缓慢添加到 16 份 15% 的发烟硫酸中。添加后,在该温度下搅拌 2 小时后,用大约 10 分钟滴入到 60 份冰水中。过滤并提取析出的结晶,干燥,得到 6.4 份下式 (27) 表示的化合物。

[0330] 【化 27】

[0331]



[0332] (工序 2)

[0333] 使 3.2 份通过上述工序 (1) 得到的式 (27) 表示的化合物悬浊在 20 份 50% 的硫酸中,在 5 ~ 10℃,在搅拌下,用大约 10 分钟滴入 4.7 份 40% 的亚硝酰硫酸,得到重氮悬浊液。

[0334] 另一方面,在 30 份水中加入 2.9 份上式 (28) 表示的化合物、0.4 份氨基磺酸,再加入氢氧化钠使 pH 值为 5.0 ~ 5.5,得到水溶液。

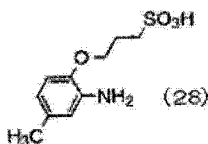
[0335] 在反应温度 20 ~ 30℃ 下,用大约 10 分钟,将上述重氮悬浊液滴入到得到的水溶液中。

[0336] 滴入完成后,在该温度下搅拌 2 小时,通过加入氢氧化钠使 pH 值为 0.7 ~ 1.2 后,过滤并提取析出的固体,得到了 11.8 份含有下式 (29) 表示的化合物的湿滤饼。

[0337] 另外,下式 (28) 的化合物通过日本专利公开 2004-083492 号公报记载的方法得到。

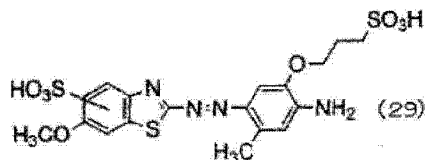
[0338] 【化 28】

[0339]



[0340] 【化 29】

[0341]



[0342] (工序 3)

[0343] 在 30 份水中加入 2.7 份下式 (30) 表示的化合物,再加入氢氧化钠,使 pH 值为 7.5 ~ 8.0,得到水溶液。

[0344] 另一方面,在搅拌下,将含有上述(工序 2)得到的式 (29) 表示的化合物的湿滤饼悬浊在 110 份水中,加入氢氧化钠,使 pH 值为 6.0 ~ 6.5,得到水溶液。

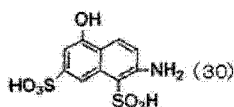
[0345] 在得到的水溶液中滴入 2.6 份 35% 的盐酸,接着,在反应温度 15 ~ 20℃ 下,用大约 5 分钟,滴入 2.0 份 40% 的亚硝酸钠水溶液,得到重氮悬浊液。

[0346] 在反应温度 20 ~ 30℃ 下,用 20 分钟,将得到的重氮悬浊液滴入先前得到的含有式 (30) 表示的化合物的水溶液中。其间,在反应体系内加入碳酸钠,使 pH 值保持在 7.0 ~ 8.0。

[0347] 滴入完成后,在该温度下搅拌 2 小时,通过添加氯化钠进行盐析,过滤并提取析出的固体,得到 16.9 份含有下式 (31) 表示的化合物的湿滤饼。

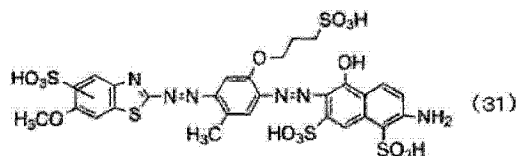
[0348] 【化 30】

[0349]



[0350] 【化 31】

[0351]



[0352] (工序 4)

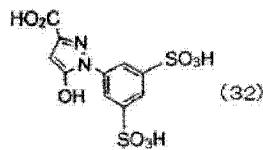
[0353] 在 30 份水中滴入 12.7 份 3,5-二磺氨基苯胺、18.3 份 35% 的盐酸,接着,在反应温度 0 ~ 5℃ 下,用大约 5 分钟,滴入 9.1 份 40% 的亚硝酸钠水溶液,得到了重氮液。

[0354] 另一方面,在搅拌下,向二甲基琥珀酸乙酰加入 9 份水,接着加入 2 份乙醇,使其悬浮,然后,在反应温度 10 ~ 20℃ 下用 15 分钟滴入先前得到的重氮液。

[0355] 滴入后,向反应体系内加入醋酸钠,将 pH 值保持在 7.0 ~ 8.0。滴入完成后,在同样温度下搅拌 2 小时,向反应体系内加入氢氧化钠,使 pH 值为 13.0 ~ 13.5,在 15 ~ 20℃ 下搅拌 2 小时后,加入 35% 盐酸,使 pH 值为 0 ~ 0.5,在 5 ~ 10℃ 下搅拌 2 小时,过滤并提取析出的结晶,得到 10.9 份以下式 (32) 表示的化合物。

[0356] 【化 32】

[0357]



[0358] (工序 5)

[0359] 在 30 份水中加入 2.5 份上述 (工序 4) 得到的式 (32) 表示的化合物,接着,加入氢氧化钠,使 pH 值为 7.5 ~ 8.0,得到水溶液。

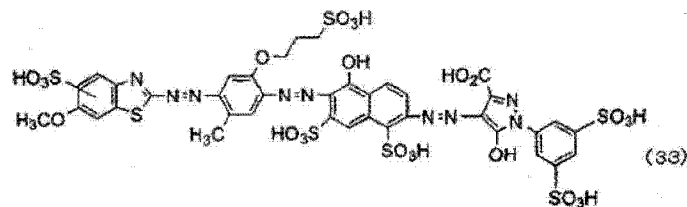
[0360] 另一方面,在搅拌下,将含有通过上述 (工序 3) 得到的式 (31) 表示的化合物的湿滤饼全部溶解于 150 份水中,滴入 3.5 份 35% 的盐酸,接着在反应温度 20 ~ 25℃ 下,用大约 5 分钟,滴入 1.5 份 40% 亚硝酸钠水溶液,得到重氮液。

[0361] 在反应温度 20 ~ 30℃ 下,用 30 分钟,把得到的重氮液滴入先前得到的含有式 (32) 的化合物的水溶液中。其间,向反应体系内加入碳酸钠,使 pH 值保持在 7.0 ~ 8.0。

[0362] 滴入完成后,在同样温度下搅拌 2 小时,添加氯化钠进行盐析,过滤并提取析出的固体,得到 40.8 份湿滤饼。将得到的湿滤饼溶解于 180 份水中,添加 250 份甲醇并进行结晶,过滤并提取析出的固体,得到湿滤饼。进一步将所得的湿滤饼溶解于 180 份水中,添加 22 份氯化锂,再添加 200 份甲醇并进行结晶,过滤并提取析出的固体,得到湿滤饼。将得到的湿滤饼再次溶解于 80 份水中,添加 200 份甲醇并进行结晶,过滤并提取析出的固体,通过干燥,得到 7.0 份作为锂盐的由下式 (33) 表示的化合物 ( $\lambda_{\max}$ :606.5nm)。另外,该化合物是表 7 记载的 No. 38 表示的化合物与表 7 记载的 No. 40 表示的化合物的混合物。

[0363] 【化 33】

[0364]

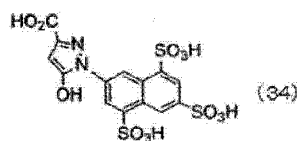


[0365] [合成例 2]

[0366] 在上述式 (32) 的合成中,作为原料,可通过使用 19.2 份 2-氨基萘-4,6,8-三磺酸来代替 12.7 份 3,5-二磺酸基苯胺,得到下式 (34) 表示的化合物,并将其作为原料,进行上述合成例 1 (工序 5),得到下式 (35) 表示的化合物 ( $\lambda_{\max}$ :607.0nm)。另外,该化合物是表 5 记载的 No. 32 表示的化合物与表 6 记载的 No. 33 表示的化合物的混合物。

[0367] 【化 34】

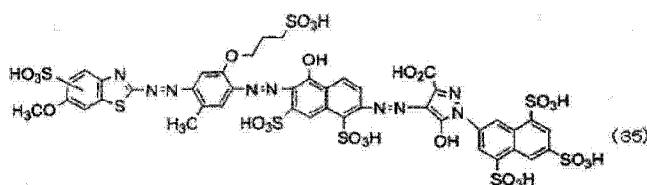
[0368]



[0369] 【化 35】

[0370]



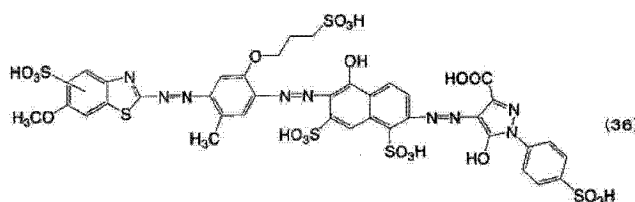


[0371] [合成例 3]

[0372] 利用特开 2009-84346 号公报的实施例 2 所述的方法合成了下式 (36) 表示的化合物 ( $\lambda_{\max}$ :604.0nm)。该化合物是表 5 记载的 No. 28 表示的化合物与表 5 记载的 No. 29 表示的化合物的混合物。

[0373] 【化 36】

[0374]



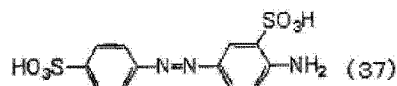
[0375] [合成例 4]

[0376] (工序 1)

[0377] 在 200 份水中加入 35.7 份下式 (37) 表示的单偶氮化合物 (C. I. 酸性黄 9), 溶解氢氧化钠将 pH 值调为 6, 接着, 加入 7.2 份亚硝酸钠。用 30 分钟将该溶液滴入保持在 0 ~ 10℃ 的 300 份 5% 盐酸中, 然后, 在 20℃ 以下搅拌 1 小时, 进行重氮化反应, 制备了重氮反应液。

[0378] 【化 37】

[0379]

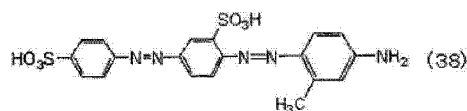


[0380] 另一方面, 在 260 份水中加入 10.7 份 3- 甲基苯胺、10.4 份重亚硫酸氢氧化钠及 8.6 份 35% 的甲醛水溶液, 利用常法制成甲基 - $\omega$ - 磺酸衍生物。

[0381] 将得到的甲基 - $\omega$ - 磺酸衍生物水溶液加入到先前制备的重氮反应液中, 在 0 ~ 15℃ 下, 通过添加碳酸氢钠调到 pH 值 4 ~ 5, 同时使反应进行 5 小时。在反应液中添加 100 份 35% 的盐酸后, 在 70 ~ 80℃ 下, 进一步反应 5 小时。向反应液加入氯化钠, 过滤并提取析出的固体, 得到了 120 份下式 (38) 表示的化合物, 作为湿滤饼。

[0382] 【化 38】

[0383]



[0384] (工序 2)

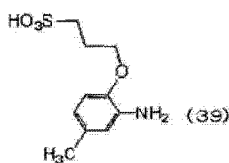
[0385] 在 200 份水中加入 35.7 份上式 (37) 表示的单偶氮化合物 (C. I. 酸性黄 9), 溶解氢氧化钠调整 pH 为 6, 接着, 加入 7.2 份亚硝酸钠。将该溶液保持在 0 ~ 10℃ 并用 30 分钟滴入用 200 份水稀释了 31.3 份 35% 盐酸而得的水溶液中, 然后, 在 20℃ 以下, 搅拌 1 小时,

进行重氮化反应。向得到的反应液中添加 0.4 份氨基磺酸, 搅拌 5 分钟, 制备成重氮反应液。

[0386] 另一方面, 向 300 份 40 ~ 50℃ 的温水中加入 24.0 份利用特开 2004-083492 号公报记载的方法得到的下式 (39) 表示的化合物以及 25% 的氢氧化钠水溶液, 将 pH 调整为 5 ~ 6, 得到水溶液。在 15 ~ 25℃ 下, 用 30 分钟向该水溶液滴入上述得到的重氮反应液。滴入过程中, 通过添加碳酸钠水溶液, 将 pH 保持在 5 ~ 6。滴入后, 在同温度、同 pH 条件下搅拌 2 小时, 然后, 通过添加 35% 的盐酸将 pH 调整为 0 ~ 1。将得到的液体加热至 65℃, 在同温度下搅拌 2 小时后, 冷却至室温, 通过过滤并提取析出的固体, 得到了 130 份含有下式 (40) 表示的化合物的湿滤饼。

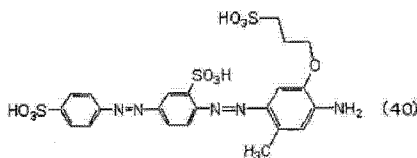
[0387] 【化 39】

[0388]



[0389] 【化 40】

[0390]



[0391] (工序 3)

[0392] 在 300 份水中通过添加 25% 的氢氧化钠水溶液而使 pH 值为 8 ~ 9, 并溶解 50 份含有上述 (工序 1) 得到的由式 (38) 表示的化合物的湿滤饼。在该溶液中加入 0.48 份 LION (株式会社) 制造、商品名: LEOCOL<sup>RTM</sup> TD90 (表面活性剂, 以下简称“LEOCOL<sup>RTM</sup> TD90”) 后, 在 5 ~ 10℃ 下, 添加 7.3 份三聚氰氨。然后, 通过添加碳酸钠水溶液, 将 pH 值保持在 6 ~ 7, 同时在 5 ~ 10℃ 下搅拌 6 小时。

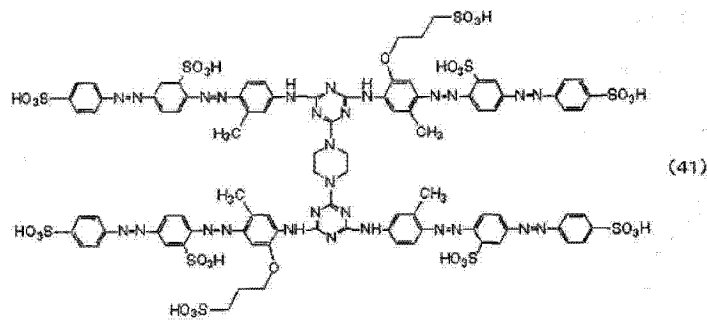
[0393] 另一方面, 在 150 份水中通过添加 25% 的氢氧化钠水溶液而使 pH 值为 7 ~ 8, 并溶解 51 份含有上述 (工序 2) 得到的由式 (40) 表示的化合物的湿滤饼, 得到了溶液。将该溶液添加到上述反应液后, 加热至 65 ~ 70℃, 通过添加碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 6 ~ 7, 搅拌 7 小时。接着, 添加 1.7 份哌嗪后, 加热至 90 ~ 95℃, 通过添加碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 7 ~ 8, 同时搅拌 18 小时。

[0394] 将得到的反应液冷却至 20 ~ 30℃, 通过添加氯化钠进行盐析, 过滤并提取析出的固体, 得到了湿滤饼。

[0395] 将该湿滤饼溶解在 600 份水中。在该溶液中加入 50 份甲醇, 接着加入 800 份 2-丙醇, 搅拌 30 分钟。通过过滤并提取析出的固体, 得到了湿滤饼。将得到的湿滤饼再次溶解在 400 份水中, 添加 1000 份 2-丙醇, 通过过滤并提取析出的固体, 干燥, 得到了 25.3 份作为钠盐的由下式 (41) 表示的偶氮化合物 ( $\lambda_{\max}$ : 435nm)。

[0396] 【化 41】

[0397]



[0398] [合成例 5]

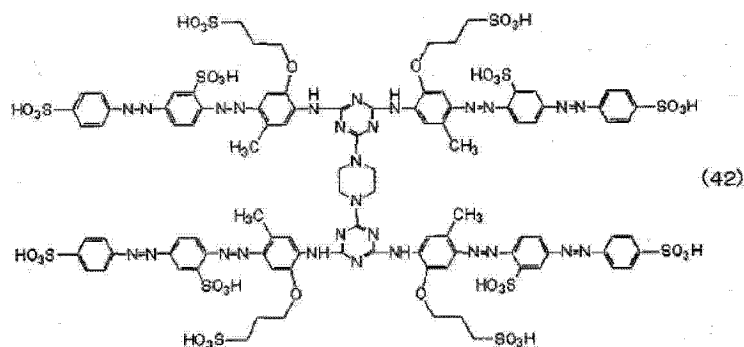
[0399] 在 250 份水中通过添加 25% 的氢氧化钠水溶液而使 pH 值为 7 ~ 8, 并溶解 65 份含有上述合成例 4 的 (工序 2) 得到的由式 (40) 表示的化合物的湿滤饼。在该溶液中加入 (0.10 份) LEOCOL<sup>TM</sup> TD90 后, 在 15 ~ 25°C 下添加 3.8 份三聚氯氰。然后, 通过添加碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 5 ~ 6, 同时在 15 ~ 25°C 下搅拌 2 小时。接着, 将该反应液加热至 60 ~ 65°C, 通过添加碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 6 ~ 7, 同时搅拌 5 小时。

[0400] 接着, 添加 0.89 份哌嗪后, 加热至 90 ~ 95°C, 通过添加碳酸钠水溶液使 pH 值保持在 8 ~ 9, 同时搅拌 16 小时。

[0401] 将得到的反应液冷却至 20 ~ 30°C, 通过添加氯化钠进行盐析, 过滤并提取析出的固体, 得到了湿滤饼。将该湿滤饼溶解在 400 份水中。在该溶液中加入 50 份甲醇, 接着加入 800 份 2-丙醇, 搅拌 30 分钟。通过过滤并提取析出的固体, 得到了湿滤饼。将得到的湿滤饼再次溶解在 200 份水中, 添加 800 份 2-丙醇, 过滤并提取析出的固体, 干燥, 从而得到了 13.5 份作为钠盐的由下式 (42) 表示的偶氮化合物 ( $\lambda_{\max}$ : 436nm)。

[0402] 【化 42】

[0403]



[0404] [实施例 1 至 4 以及比较例 1]

[0405] [(A) 油墨的制备]

[0406] 通过将下表 11 记载的各成分混合而分别得到本发明的油墨组合物及比较用的油墨组合物, 然后, 通过 0.45  $\mu\text{m}$  的膜过滤器过滤掉混杂物, 得到试验用的油墨。将该油墨的制备分别作为实施例 1 至 4、以及比较例 1。得到的本发明的油墨, 在储藏中没有发生沉淀分离, 而且即使在长期保存后, 也没有发现物性变化。

[0407] 而且, 在下面的各实施例及比较例中, 油墨的制备是使用离子交换水。在制备油墨时, 为了把各种油墨的 pH 值调整为 8 ~ 10, 适当使用氢氧化锂, 并通过添加离子交换水使总量为 100 份。

[0408] 【表 11】

油墨组合物	实施例				比较例
	1	2	3	4	
色素 (I)	(26)	(26)	(26)	(26)	-
	1.92	1.92	1.92	1.92	-
色素 (II)	(33)	(36)	(36)	(35)	-
	1.92	1.92	1.92	1.92	-
色素 (III)	(42)	(41)	(42)	(42)	-
	1.16	1.16	1.16	1.16	-
色素	-	-	-	-	(43)
	-	-	-	-	1.35
色素	-	-	-	-	(44)
	-	-	-	-	1.3
色素	-	-	-	-	(45)
	-	-	-	-	2.35
GLY	5	5	5	5	5
尿素	5	5	5	5	5
NMP	4	4	4	4	4
IPA	3	3	3	3	3
BCTL	2	2	2	2	2
EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SURF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8
合计	100	100	100	100	100

[0409]

[0410] 对上表 11 进行说明。

[0411] 表中,色素 (I)、(II)、(III) 分别对应于本发明的油墨组合物中含有的色素 (I)、色素 (II) 及色素 (III)。各色素栏被虚线分成上下两行,上一行括号内的编号对应于本实施例中记载的化合物的公式编号,下一行记入的是所用的份数。而且,色素栏以外的水溶性有机溶剂栏、各添加剂等栏中记入的数字均是在组合物中的份数。

[0412] 另外,表中的简写符号代表如下意思:

[0413] GLY:甘油

[0414] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0415] IPA:异丙醇

[0416] BCTL:丁基卡必醇

[0417] EDTA·2Na:乙二胺四乙酸二钠

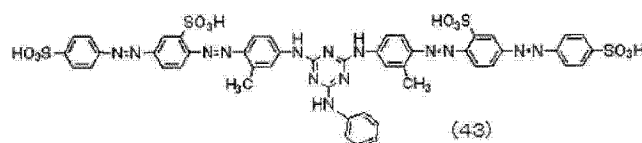
[0418] SURF:商品名 Surfynol<sup>TM</sup> 日信化学公司制造

[0419] 上表 11 中,对比较例所用色素 (43)、(44) 及 (45) 进行说明。

[0420] 通过采用国际公开第 2007/077931 号公开的方法,对这些化合物进行了追加测试,分别得到了由下式 (43) 至 (45) 表示的化合物的钠盐。通过使用这些色素制备表 11 中记载的油墨,并将所得油墨作为比较例 1。

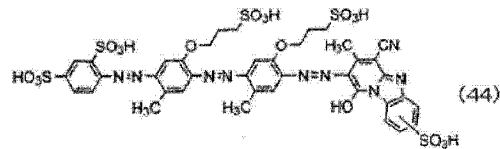
[0421] 【化 43】

[0422]



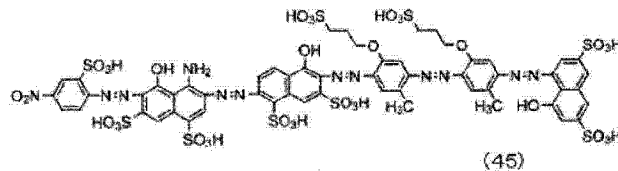
[0423] 【化 44】

[0424]



[0425] 【化 45】

[0426]



[0427] [(B) 喷墨记录]

[0428] 使用通过上述各实施例及各比较例得到的各种油墨,使用佳能公司制造的商品名为“PIXUS<sup>TM</sup> iP4500”的喷墨打印机,对惠普公司制造的商品名为“照相纸 Advanced Photo Paper<sup>TM</sup><高光泽>”的光泽纸进行了喷墨记录。喷墨记录时,以得到浓度 100%、80%、60%、40%、20%、10% 六个等级的灰度的方式制作图像模式,从而得到浓黑色~淡黑色梯度的记录物。使得到的记录物在印刷后在室温下干燥 24 小时以上,并将其作为试验片用于评价。

[0429] [(C) 记录图像的评价]

[0430] 将按上述方法所得的各试验片用于二种耐臭氧性试验。

[0431] 记录图像测色均使用 GRETAG-MACBETH 公司制造的商品名为“SpectroEye”的测色机进行。测色时,均在浓度标准 DIN NB、2° 视角、D65 光源条件下进行。

[0432] 在耐臭氧性试验中,通过对试验前的记录图像的黑色反射浓度 Dk 值在 1.2 ~ 1.5 范围内的灰度部分进行测色来测定。具体试验方法如下所示。

[0433] 1) 耐臭氧性试验 -1

[0434] 将试验片设置在 SUGA 试验机株式会社制造的商品名为“ozoneweather meter”的试验机上,在臭氧浓度为 10pm、湿度为 50% RH、温度为 23°C 的条件下放置 24 小时。对暴露于臭氧前及暴露于臭氧后的各试验片的记录图像测定 CIE 的 L\*、a\*、b\*,根据下式算出色差 ΔE。另外,在下列计算式中,ΔL\*、Δa\* 及 Δb\* 分别代表暴露前后的 L\*、a\*、b\* 的差值。

$$[0435] \quad \Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

[0436] 试验结果按如下标准进行评价。暴露于臭氧前后的 ΔE 小的,表示试验前后的颜色变化少,结果良好。

[0437] 评价结果如表 12 所示。

[0438] A: ΔE 不足 7.0

[0439] B: ΔE 大于等于 7.0 且不足 8.0

[0440] C: ΔE 大于等于 8.0 且不足 10.0

[0441] D: ΔE 大于等于 10.0

[0442] 2) 耐臭氧性试验 -2

[0443] 将试验片设置在 SUGA 试验机株式会社制造的商品名为“ozoneweather meter”的试验机上,在臭氧浓度为 10pm、湿度为 50% RH、温度为 23°C 的条件下放置 48 小时。对暴露于臭氧前及暴露于臭氧后的各试验片的记录图像测定 CIE 的 L\*、a\*、b\*,根据下式算出色差

$\Delta E$ 。另外,在下列计算式中,  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  及  $\Delta b^*$  分别代表暴露前后的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的差值。

[0444] 评价结果如表 12 所示。

[0445] A:  $\Delta E$  不足 12.0

[0446] B:  $\Delta E$  大于等于 12.0 且不足 15.0

[0447] C:  $\Delta E$  大于 15.0 等于且不足 18.0

[0448] D:  $\Delta E$  大于等于 18.0

[0449] 【表 12】

评价结果	耐臭氧气体性	
	1	2
实施例1	A	A
实施例2	A	A
实施例3	A	A
实施例4	A	A
比较例1	C	C

[0450]

[0451] 表 12 的结果表明,各实施例的油墨在所有试验项目中均表现出非常好的结果。

[0452] 具体而言,与比较例 1 的油墨相比,显然各实施例的油墨暴露于臭氧中所发生的颜色变化均较小,可提供具有良好的耐臭氧性的印刷图像。

[0453] 与上述“(A) 油墨的制备”同样,将下表 13 所记载的各成分混合,从而得到了本发明的油墨组合物及比较用的油墨组合物后,通过使用 0.45  $\mu\text{m}$  的膜过滤器过滤掉混杂物,得到了试验用的油墨。将该油墨的制备分别作为实施例 1 至 4,以及比较例 2 至 5。另外,表 13 中的简化符号的意义与表 11 的相同。

[0454] 【表 13】

油墨组合物	实施例				比较例			
	1	2	3	4	2	3	4	5
色素 (1)	(26)	(26)	(26)	(26)	(26)	-	-	(26)
色素 (11)	(33)	(36)	(36)	(35)	-	(33)	(36)	(36)
色素 (111)	(42)	(41)	(42)	(42)	-	-	-	-
GLY	5	5	5	5	5	5	5	5
尿素	5	5	5	5	5	5	5	5
NMP	4	4	4	4	4	4	4	4
IPA	3	3	3	3	3	3	3	3
BCTL	2	2	2	2	2	2	2	2
EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SURF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8
合计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0455]

[0456] 与上述“(B) 喷墨记录”同样,使用通过上述各实施例及比较例 2 至 4 得到的各种油墨,使用佳能公司制造的商品名为“PIXUS<sup>RM</sup> iP4500”的喷墨打印机,对富士胶片株式会社制造的商品名为“专业画彩照片润饰<sup>RM</sup><高光泽>”的光泽纸进行了喷墨记录。喷墨记录时,以得到最高打印浓度 100%浓度灰度的方式制作图像模式,得到了黑色的记录物。使得

到的记录物在印刷后在室温下干燥 24 小时以上,并将其作为试验片用于各种评价。

[0457] 与上述“(C) 记录图像的评价”同样,使用 GRETAG-MACBETH 公司制造的商品名为“SpectroEye”的测色机进行了彩度试验。测色时,均在浓度标准 DIN NB、2° 视角、D65 光源条件下进行。

[0458] 4) 彩度试验

[0459] 为了评价黑色色相的品质,而对打印的各试验片的彩度  $C^*$  值进行了评价。评价时,使用上述测色系统,对 CIL 的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  进行测色,并运用下式进行了计算。

$$[0460] \quad C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

[0461] 试验结果按以下标准进行评价。评价结果如表 14 所示。因为  $C^*$  值越小(越接近于 0),就越接近于无彩色、无色的高品质的黑色,因而就越好。

[0462] A: $C^*$  值不足 5。

[0463] B: $C^*$  值大于等于 5 且不足 8。

[0464] C: $C^*$  值大于等于 8 且不足 10。

[0465] D: $C^*$  值大于等于 10

[0466] 【表 14】

[0467]

油墨组成	实施例				比较例			
	1	2	3	4	2	3	4	5
彩度 $C^*$	A	A	A	A	D	D	D	D

[0468] 表 14 的结果表明,各实施例的油墨与各比较例的油墨相比,均显示出优异的结果。

[0469] 具体而言,结果表明,像比较例 2 至 4 那样由色素 (I)、色素 (II) 的任一种构成的油墨,以及像比较例 5 那样由色素 (I) 和色素 (II) 两种构成的油墨,均不能提供中性且无彩的黑色色相,作为黑色品质是不合适。

[0470] 另一方面,含有本发明的色素 (I)、色素 (II)、色素 (III) 的各实施例的油墨,所得到的彩度均为 5 以下,显然,可提供更加无彩色的黑色且高品位的黑色色相的记录图像。

[0471] 从上述结果可知,指定的色素 (I) 至色素 (III) 三种色素均含有的本发明的油墨组合物,与原有的黑色油墨组合物相比,喷墨记录图像所要求的各种牢固度非常好,特别是耐臭氧性非常好,而且印字浓度也非常高,同时还可提供彩度低、无色的中性的黑色记录图像。

[0472] 工业实用性

[0473] 本发明的油墨组合物适用于作为喷墨记录、书写用具等各种记录用途、特别是喷墨记录用的黑色墨液。