



(51) МПК
C07D 487/22 (2006.01)
C09D 11/16 (2006.01)
C09B 47/26 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007104031/04, 04.07.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 04.07.2005

(30) Конвенционный приоритет:
 02.07.2004 JP 2004-196453

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2008

(45) Опубликовано: 20.08.2009 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: JP 57-198758 A, 06.12.1982. JP 61-87759 A,
 06.05.1986. SU 1825807 A1, 07.07.1993.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: 02.02.2007

(86) Заявка РСТ:
 JP 2005/012702 (04.07.2005)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2006/004204 (12.01.2006)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**ЙОСИЗАВА Дзун (JP),
 САТО Син-ити (JP),
 НАКАМУРА Кунихико (JP),
 ОКАМУРА Даидзи (JP),
 ЯМАСИТА Томохиро (JP),
 ДЗИННОУ Масанори (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

КЭНОН КАБУСИКИ КАЙСЯ (JP)

RU 2 364 598 C2

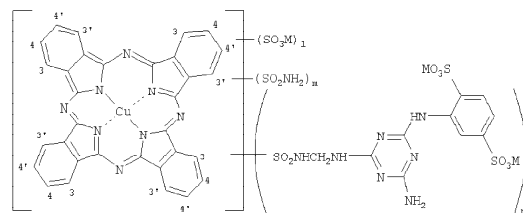
(54) ЧЕРНИЛА ДЛЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к чернилам для струйной печати, содержащим по меньшей мере один краситель, причем краситель является соединением, представленным следующей общей формулой (I), или его солью; содержание (мас.%) красителя составляет 3,0 мас.% или больше от общего веса чернил для струйной печати; в распределении по дальности рассеяния, измеренном способом малоуглового рентгеновского рассеяния, агрегатов молекул в чернилах для струйной печати, в которых концентрация красителя установлена на уровне 3,0 мас.%, значение расстояния рассеяния d_{75} , соответствующее

тому, что 75% распределения составляет 3,0 мас.%, составляет 6,50 нм или больше и 7,10 нм или меньше:

общая формула (I)



где М означает щелочной металл или аммоний; 1 означает от 0 до 1, m означает от 1 до 2 и n означает от 2 до 3 при условии, что 1+m+n=3, и положение замещения заместителя

RU 2 3 6 4 5 9 8 C 2

RU 2 3 6 4 5 9 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07D 487/22 (2006.01)*C09D* 11/16 (2006.01)*C09B* 47/26 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007104031/04, 04.07.2005**(24) Effective date for property rights:
04.07.2005(30) Priority:
02.07.2004 JP 2004-196453(43) Application published: **10.08.2008**(45) Date of publication: **20.08.2009 Bull. 23**(85) Commencement of national phase: **02.02.2007**(86) PCT application:
JP 2005/012702 (04.07.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/004204 (12.01.2006)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**JOSIZAVA Dzun (JP),
SATO Sin-iti (JP),
NAKAMURA Kunikhiko (JP),
OKAMURA Daidzi (JP),
JaMASITA Tomokhiro (JP),
DZINNOU Masanori (JP)**

(73) Proprietor(s):

KEhNON KABUSIKI KAJSJJa (JP)

(54) INK FOR JET PRINTING

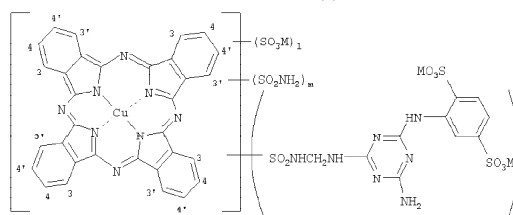
(57) Abstract:

FIELD: printing industry.

SUBSTANCE: invention relates to ink for jet printing containing at least one dye-stuff, besides: dye-stuff is a compound represented by the following formula (I), or its salt; dye-stuff content (wt %) is 3.0 wt % or more to the total weight of ink for jet printing; in distributing molecules aggregates in ink for jet printing with dye-stuff concentration determined as 3.0 wt %, according to scatter range, measured using method of small-angle x-ray scattering, scatter distance value (d_{75} complying with the fact that 75% of distributing is 3.0 wt %) is 6.50 nm or more and 7.10 nm or less: common

formula

(I)



, where M means alkali metal or ammonium; I means from 0 to 1, m means from 1 to 2, and n means from 2 to 3 under condition that $1+m+n=3$ and position of substituent replacing is position 4 and 4.

EFFECT: obtaining ink for jet printing.

3 cl, 1 ex, 9 tbl, 9 dwg

Предпосылки изобретения

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к чернилам для струйной печати, которые имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды и дают хорошее изображение, которые препятствуют появлению металлического блеска, так называемого бронзирования, даже когда чернила нанесены на печатный носитель. Настоящее изобретение относится также к способу струйной печати, чернильному картриджу, печатающему устройству и аппарату для струйной печати, в каждом из которых используются чернила для струйной печати.

Родственный уровень техники

Способ струйной печати является способом печати, включающим нанесение мелкой капли чернил на любой печатный носитель, такой как обычная бумага и глянцевые среды, чтобы получить изображение, этот способ быстро стал широко распространенным благодаря снижению его стоимости и повышению скорости печати. С быстрым распространением цифровых камер, в дополнение к улучшению качества изображения, полученного этим способом, способ стал общепринятым как способ вывода фотографического изображения, сравнимого с фотографиями на основе галогенидов серебра.

В последние годы качество изображения претерпело невозможное ранее улучшение благодаря, например, предельно сильному уменьшению размера капли чернил и улучшению цветовой гаммы, входящей в состав цветных чернил. Между тем росли требования к красителю и чернилам, так что требовались более строгие характеристики в отношении улучшения способности проявлять цвет и стабильности, например устойчивости к забиванию или стабильности выброса струи.

По сравнению с фотографией на основе галогенидов серебра способ струйной печати имеет проблемы в отношении, например, устойчивости изображения при хранении полученного печатного продукта. Вообще, продукт печати, полученный с помощью способа струйной печати, имеет худшую стабильность изображения при хранении, чем фотографии на основе галогенидов серебра, и приводит к появлению такой проблемы, что краситель на печатном продукте склонен портиться, что вызывает изменение цветового тона изображения и выцветание изображения, когда печатный продукт подвергается воздействию света, тепла, газов окружающей среды, присутствующих в воздухе, или подобного длительного периода времени. В частности, проблемой способа струйной печати традиционно было улучшение устойчивости к газам окружающей среды до уровня фотографии на основе галогенидов серебра. Из желтого, пурпурного и голубого, являющихся красками, применяющимися для струйных чернил, самую низкую устойчивость к газам окружающей среды имеет голубой. Таким образом, улучшение устойчивости голубых чернил к газам окружающей среды до уровня, сравнимого с уровнем желтых чернил или пурпурных чернил, является одной важной проблемой в методе струйной печати.

Основу красителей для струйных чернил, имеющих голубую окраску, можно грубо разделить на фталоцианиновую основу и трифенилметановую основу. Характерные красители (С.1.) первого типа включают Прямой синий 86 и 87 и Прямой синий 199. Типичные красители (С.1.) второго типа включают Кислотный синий 9.

Вообще, краситель на основе фталоцианина отличается тем, что он имеет отличную светостойкость по сравнению с красителем на основе трифенилметана. Кроме того, краситель на основе фталоцианина имеет высокую стабильность к влаге или теплу и имеет хорошую цветопроявляющую способность, и поэтому этот краситель активно

использовался как краситель для струйных чернил.

Однако краситель на основе фталоцианина обычно имеет плохую стабильность к газам окружающей среды в воздухе (таким как озон, NO_x или SO_2), особенно к озону.

В частности, в печатном продукте, полученном при нанесении красителя на печатный носитель, имеющий впитывающий чернила слой, содержащий неорганическое вещество, такое как оксид алюминия или кремния, стабильность довольно низкая, так что выцветание печатного продукта существенно, когда печатный продукт остается в помещении на длительное время. Были описаны различные соединения для добавления в чернила в целях улучшения устойчивости к газам окружающей среды (см., например, выложенную заявку на патент Японии № H05-171085, выложенную заявку на патент Японии № H11-29729, выложенную заявку на патент Японии № H10-130517, выложенную заявку на патент Японии № 2000-303009 и выложенную заявку на патент Японии № 2002-249677). Однако ни в одной из этих публикаций в чернилах для струйной печати не достигалась сочетаемость хорошей цветопроявляющей способности и высокой устойчивости к газам окружающей среды.

Краситель на основе фталоцианина имеет другой недостаток, а именно появление металлического блеска из-за высокой агрегационной способности красителя, так называемое бронзирование. Когда в печатном продукте возникает бронзирование, изменяется отражательная способность печатного продукта. В результате цветопроявляющая способность и тон изображения заметно изменяются, в результате происходит заметное снижение качества изображения. Считается, что бронзирование появляется в результате агрегации красителя на поверхности печатного носителя из-за, например, высокой агрегационной способности красителя в чернилах и снижения просачивания чернил внутрь печатного носителя, когда чернила нанесены на носитель. В частности, краситель, в молекулу которого введена аминогруппа в целях улучшения устойчивости к газам окружающей среды, или чернила, содержащие краситель с низкой растворимостью в воде, имеют тенденцию вызывать заметное бронзирование.

Например, для улучшения устойчивости к газам окружающей среды предлагалось использовать особый краситель на основе фталоцианина (см., например, патент JP 2942319). Использование особого красителя на основе фталоцианина обеспечивает устойчивость к газам окружающей среды, что является одной из проблем красителей на основе фталоцианина. Однако это предложение ничего не говорит о бронзировании, так что устойчивость красителя к бронзированию не ясна. Другими словами, сочетаемости устойчивости к бронзированию и устойчивости к газам окружающей среды пока получено не было.

Таким образом, был необходим поиск чернил для струйной печати, использующих краситель на основе фталоцианина, которые имеют отличную цветопроявляющую способность, имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды и препятствуют появлению бронзирования.

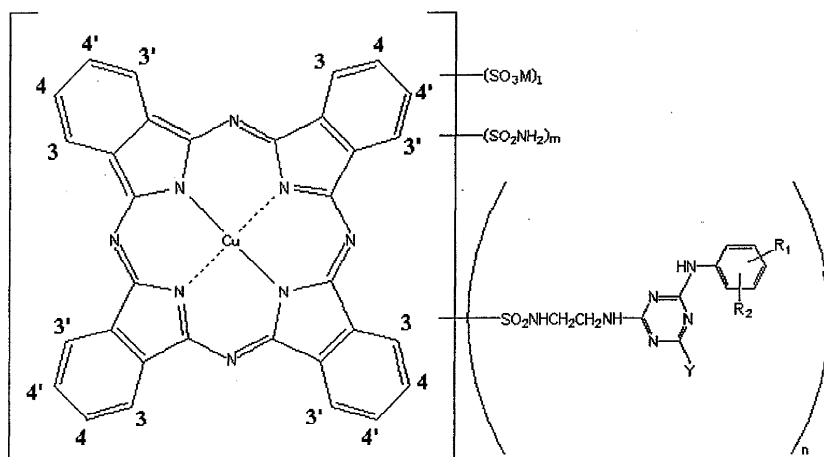
Суть изобретения

Ввиду вышеуказанных проблем авторы настоящего изобретения провели всесторонние исследования. В результате авторы изобретения обнаружили, что чернила для струйной печати, которые имеют отличную цветопроявляющую способность, имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды и способны давать изображение с отличной устойчивостью к бронзированию, могут быть получены при применении особого красителя на основе фталоцианина и контроле агрегационной способности красителя, тем самым осуществив настоящее изобретение.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставить чернила для струйной печати, которые имеют отличную цветопроявляющую способность, имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды и способны дать изображение с отличной устойчивостью к бронзированию.

Другой целью настоящего изобретения является предоставить способ печати, печатающее устройство, чернильный картридж и аппарат для струйной печати, в каждом из которых используются чернила для струйной печати.

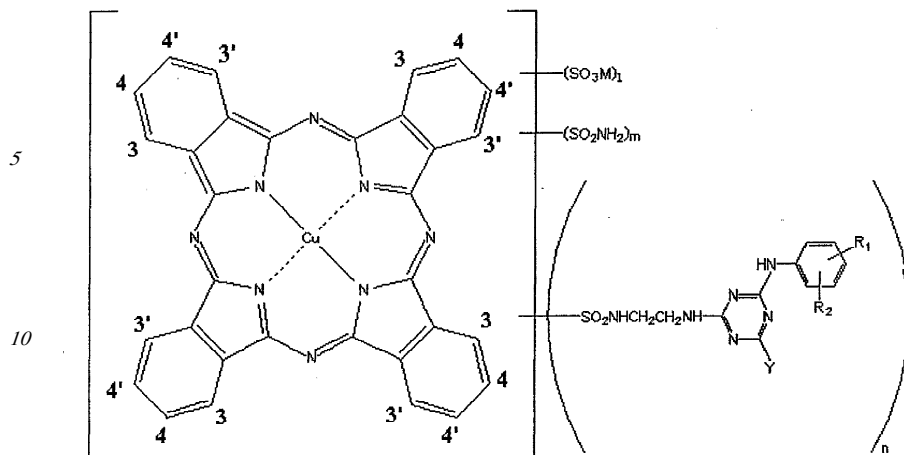
Вышеуказанные цели были достигнуты в настоящем изобретении, описываемом ниже. Таким образом, согласно одному аспекту настоящего изобретения предложены чернила для струйной печати, содержащие по меньшей мере один краситель, причем краситель является соединением, представленным следующей общей формулой (I), или его солью; содержание (в мас.%) красителя составляет 3,0 мас.% или больше от общей массы чернил для струйной печати; и по измеренному способом малоуглового рентгеновского рассеяния распределению по дальности рассеяния для агрегатов молекул в струйных чернилах, в которых концентрация красителя установлена на уровне 3,0 мас.%, значение дальности рассеяния d_{75} , соответствующее тому, что 75% распределения составляет 3,0 мас.%, равно 6,50 нм или больше и 7,10 нм или меньше: общая формула (I)



где М означает щелочной металл или аммоний; R_1 и R_2 каждый независимо означает атом водорода, сульфоновую группу или карбоксильную группу (при условии, что R_1 и R_2 не являются одновременно атомом водорода); Y означает атом хлора, гидроксильную группу, аминогруппу или моноалкиламино- или диалкиламино-группу; l означает от 0 до 2, m означает от 1 до 3 и n означает от 1 до 3 (при условии, что $l+m+n$ равно 3 или 4); и положение замещения заместителя является положением 4 или положением 4'.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предоставляются чернила для струйной печати, содержащие по меньшей мере один краситель, в котором краситель является соединением, представленным следующей общей формулой (I) или его солью; содержание (мас.%) красителя составляет 3,0 мас.% или больше от общей массы чернил для струйной печати; и длина волны максимального поглощения (λ_{max}), полученная измерением оптической плотности чернил, полученных разбавлением чернил для струйной печати в 2000 раз, составляет 612,0 нм или больше и 616,0 нм или меньше:

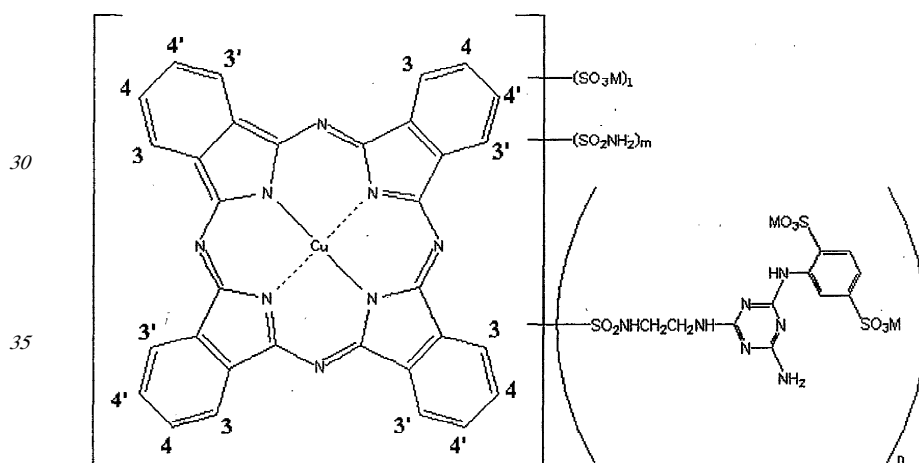
общая формула (I)



15 где М означает щелочной металл или аммоний; R_1 И R_2 каждый независимо
 означает атом водорода, сульфоновую группу или карбоксильную группу (при
 условии, что R_1 И R_2 не являются одновременно атомом водорода); Y означает атом
 хлора, гидроксильную группу, аминогруппу или моноалкиламино- или
 20 диалкиламиногруппу; l означает от 0 до 2, m означает от 1 до 3 и n означает от 1 до 3
 (при условии, что $l+m+n$ равно 3 или 4); и положение замещения заместителя является
 положением 4 или положением 4'.

В другом аспекте чернил для струйной печати краситель является соединением,
 представленным следующей общей формулой (II), или его солью:

25 общая формула (II)



40 где М означает щелочной металл или аммоний; l означает от 0 до 2, m означает от 1
 до 3 и n означает от 1 до 3 (при условии, что $l+m+n$ равно 3 или 4); и положение
 замещения заместителя является положением 4 или положением 4'.

45 В другом аспекте чернил для струйной печати чернила, кроме того, содержат воду и
 водорастворимый органический растворитель, причем водорастворимый
 органический растворитель является 2-пирролидоном, и содержание (мас.%)
 2-пирролидона в чернилах для струйной печати составляет 50% или больше от
 содержания (мас.%) красителя.

50 Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен способ струйной
 печати, включающий выброс чернил способом чернильной струи, чтобы произвести
 печать на печатном носителе, причем чернила являются вышеописанными чернилами
 для струйной печати.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен чернильный

картридж, включающий чернильницу для содержания чернил, причем чернила являются вышеописанными чернилами для струйной печати.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложено печатающее устройство, включающее чернильницу для содержания чернил и печатающую головку для выброса чернил, причем чернила являются вышеописанными чернилами для струйной печати.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен аппарат для струйной печати, включающий чернильницу для содержания чернил и печатающую головку для выброса чернил, причем чернила являются вышеописанными чернилами для струйной печати.

Согласно настоящему изобретению предложены чернила для струйной печати, которые имеют отличную цветопроявляющую способность, высокую устойчивость к газам окружающей среды и способность давать изображения с отличной устойчивостью к бронзированию.

Согласно настоящему изобретению предложен также способ струйной печати, чернильный картридж, печатающее устройство и аппарат для струйной печати, причем в каждом используются чернила для струйной печати.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 является видом, показывающим принцип измерения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей;

фиг. 2 является профилем малоуглового рентгеновского рассеяния каждого из красителей на основе фталоцианина и красителя на основе трифенилметана;

фиг. 3 является схемой концептуального представления дальности рассеяния между молекулярными агрегатами красителя на основе фталоцианина;

фиг. 4 представляет собой вид в перспективе печатающего аппарата;

фиг. 5 представляет собой вид в перспективе части механизма печатающего аппарата;

фиг. 6 является сечением печатающего аппарата;

фиг. 7 является видом в перспективе, показывающим состояние, в котором чернильница установлена на картридже с головкой;

фиг. 8 является покомпонентным видом в перспективе картриджа с головкой; и

фиг. 9 является видом спереди, показывающим подложку печатающего элемента в картридже с головкой.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно иллюстрацией вариантов предпочтительного осуществления.

В настоящем изобретении, когда красителем является соль, соль в чернилах диссоциирована на ионы, но для удобства это состояние отражено выражением "содержит соль".

Чернила

Далее подробно описываются компоненты, составляющие чернила для струйной печати согласно настоящему изобретению (которые ниже могут называться просто чернилами) и им подобные.

В частности, голубые чернила обычно имеют худшую устойчивость к газам окружающей среды среди желтых чернил, пурпурных чернил и голубых чернил, все из которых активно используются как чернила для струйной печати. Чтобы решить проблему устойчивости голубых чернил к газам окружающей среды, целью настоящего изобретения является создание голубых чернил, для которых, когда

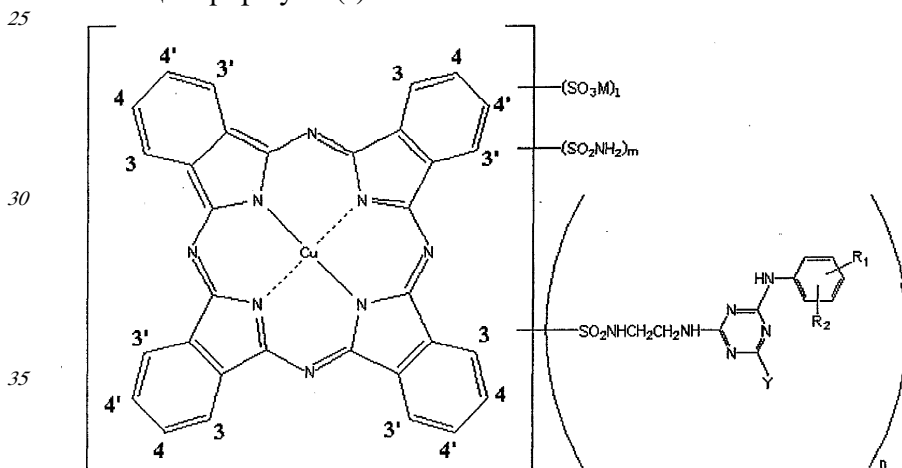
печатный продукт, полученный с помощью голубых чернил, подвергается действию окружающей среды, имеющей температуру 40°C, влажность 55% и концентрацию озона 2 ppm, в течение 20 часов, оптическая плотность в отраженном свете при 50% степени заполнения печатного продукта составляет 83% или больше от оптической плотности в отраженном свете при 50% степени заполнения печатного продукта до экспозиции. Печатный продукт, полученный с использованием желтых чернил и пурпурных чернил, которые все очень устойчивы к газам окружающей среды, имеет отличную устойчивость к газам окружающей среды, при которой после вышеуказанных условий воздействия остается 83% или больше оптической плотности в отраженном свете. Следовательно, используя голубые чернила, для которых после вышеуказанных условий воздействия остается 83% или больше оптической плотности в отраженном свете, в комбинации с желтыми чернилами и пурпурными чернилами, которые оба имеют отличную устойчивость к газам окружающей среды, можно получить изображение с превосходной стабильностью при хранении.

Краситель

Соединение, представленное общей формулой (I) или его солью

Чернила согласно настоящему изобретению должны содержать соединение, представленное следующей общей формулой (I), или его соль. Соединение, представленное следующей общей формулой (I), или его соль является производным фталоцианина, отличающимся тем, что оно имеет голубую окраску и очень устойчиво к газам окружающей среды.

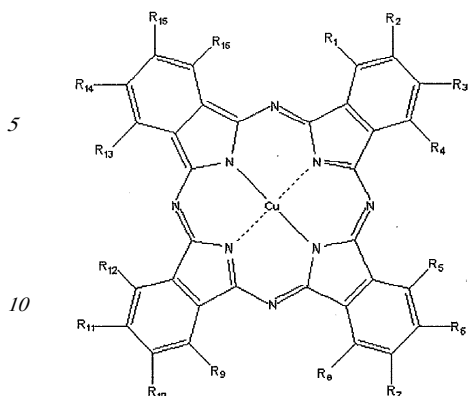
Общая формула (I)



(В общей формуле (I): М означает щелочной металл или аммоний; R₁ и R₂ каждый независимо означает атом водорода, сульфоновую группу или карбоксильную группу (при условии, что R₁ и R₂ не являются одновременно атомом водорода); Y означает атом хлора, гидроксильную группу, аминогруппу или моноалкиламино- или диалкиламиногруппу; l означает от 0 до 2, m означает от 1 до 3 и n означает от 1 до 3 (при условии, что l+m+n равно 3 или 4); и положение замещения заместителя является положением 4 или положением 4'.)

Вообще, когда синтезируют производное фталоцианина, оно часто неизбежно содержит структурные изомеры, которые отличаются положениями, в которых находятся заместители R_n (n: от 1 до 16) в общей формуле (III) (положения атомов углерода в бензольном кольце, с которыми связаны R₁-R₁₆, определяются как положения 1-16 соответственно). Однако обычно эти структурные изомеры не отличаются друг от друга и часто рассматриваются как одно и то же производное.

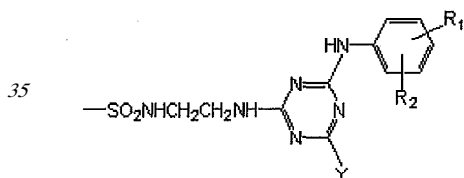
Общая формула (III)



15 Крaситель для использования в настоящем изобретении является производным фталоцианина, полученным путем селективного введения незамещенной сульфоамильной группы ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) или замещенной сульфоамильной группы (группа, представленная общей формулой (IV)), только в любое из положения 4 и положения 4' в общей формуле (I) ($\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{14}$ и R_{15} в общей формуле (III)). Авторы настоящего изобретения обнаружили, что печатный продукт, полученный с использованием чернил, содержащих такое соединение, чрезвычайно устойчив к газам окружающей среды.

25 Соединение, представленное общей формулой (I), или его соль, применяемое в настоящем изобретении, синтезировано с использованием в качестве исходного материала соединения фталоцианина, полученного реакцией производного 4-сульфофталевой кислоты или производного 4-сульфофталевой кислоты и производного фталевой кислоты (ангидрида), в присутствии металлического соединения. Соединение или его соль получено путем превращения сульфоновой группы во фталоцианиновом соединении в хлорсульфоновую группу, которую затем приводят в реакцию с агентом аминирования в присутствии органического амина.

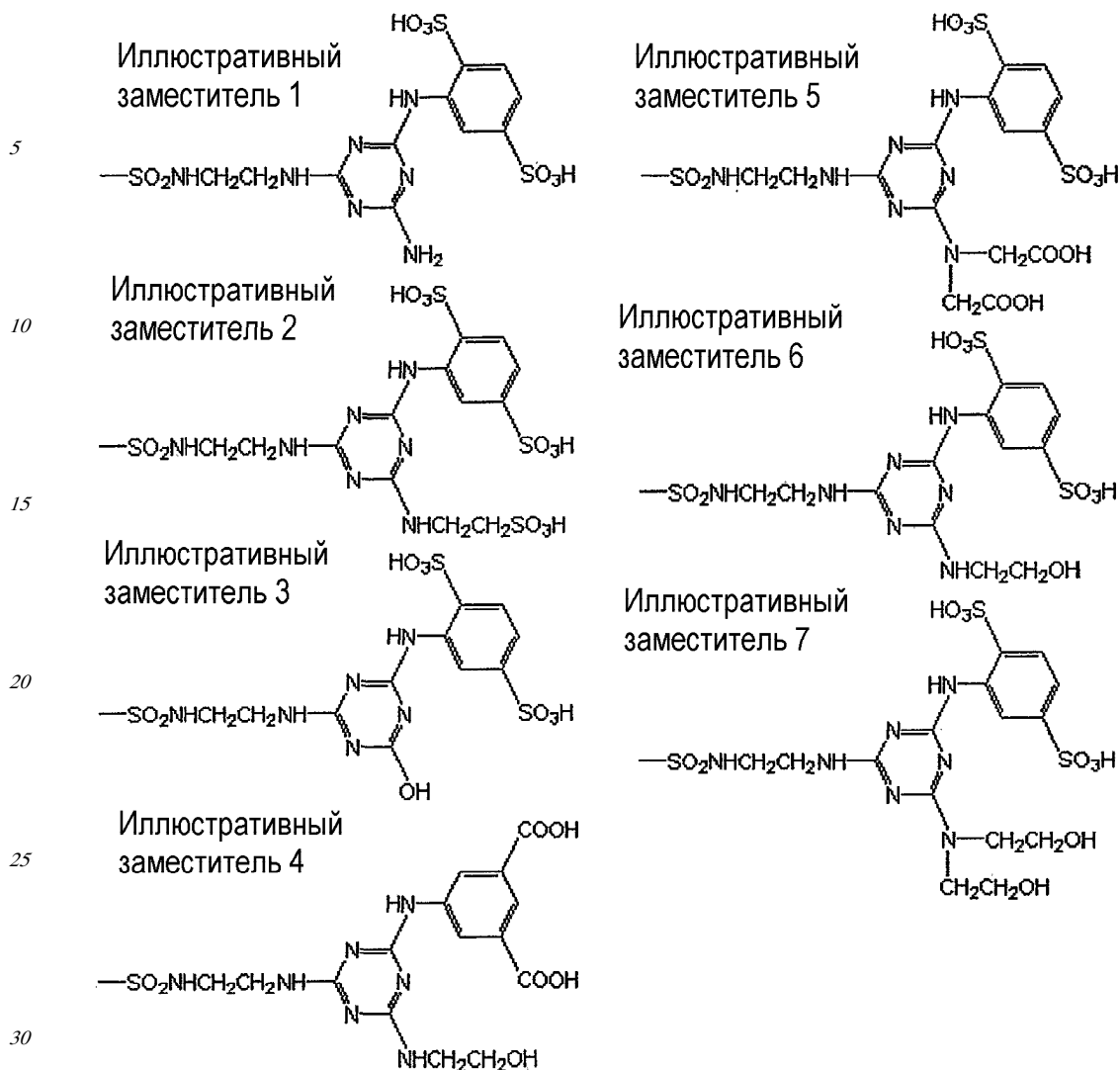
Общая формула (IV)



40 Предпочтительные примеры замещенной сульфоамильной группы, представленной общей формулой (IV), показаны ниже. Конечно, замещенные сульфоамильные группы, используемые в настоящем изобретении, ими не ограничиваются. Замещенные сульфоамильные группы, представленные общей формулой (IV), показаны в форме свободной кислоты.

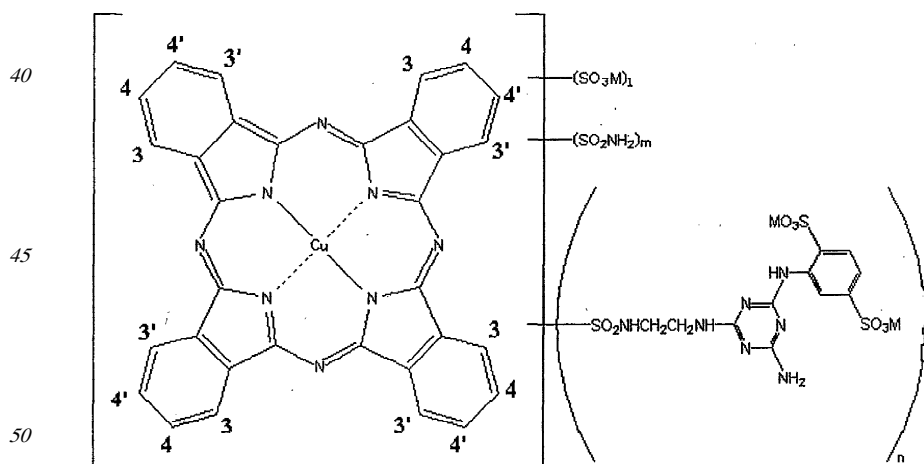
45

50



Из них наиболее предпочтительным с точки зрения баланса между
цветопроявляющей способностью и устойчивостью к газам окружающей среды
является соединение, замещенное указанным выше иллюстративным заместителем 1,
то есть соединение, представленное следующей общей формулой (II), или его соль.

Общая формула (II)



(В общей формуле (II): М означает щелочной металл или аммоний; 1 означает от 0 до 2, m означает от 1 до 3 и n означает от 1 до 3 (при условии, что 1+m+n рано 3 или 4);

и положение замещения заместителя является положением 4 или положением 4'.)

Однако даже в таком соединении, как представленное общей формулой (I), используемом в настоящем изобретении, в котором число заместителей составляет 3 или 4, то есть $l+m+n$ равно 3 или 4, и положения замещения ограничены положением 4 или положением 4', имеется большое число изомеров, как показано в таблицах 1 и 2 ниже, которые отличаются друг от друга по числу сульфоновых групп ($-SO_3M$), незамещенных сульфоамидных групп ($-SO_2NH_2$) и замещенных сульфоамидных групп (группа, представленная общей формулой (IV)), каждая из которых является заместителем, который замещает фталоцианиновый скелет. Соединение, представленное общей формулой (I), или его соль является смесью этих изомеров, и было обнаружено, что даже соединения, имеющие одну и ту же структуру, имеют существенно разные свойства в зависимости от числа и типа своих изомеров. В качестве одного из примеров таких свойств можно указать разную агрегационную способность у самих красителей.

Таблица 1

Число заместителей, положения заместителей и тип изомеров (для $l+m+n=4$)

	Сульфоновая группа		Незамещенная сульфоамидная группа		Замещенная сульфоамидная группа	
	положение 4	положение 4'	положение 4	положение 4'	положение 4	положение 4'
1, m, n = 0, 1, 3	0	0	1	0	3	0
	0	0	1	0	2	1
	0	0	1	0	1	2
	0	0	1	0	0	3
	0	0	0	1	3	0
	0	0	0	1	2	1
	0	0	0	1	1	2
	0	0	0	1	0	3
1, m, n = 0, 2, 2	0	0	2	0	2	0
	0	0	2	0	1	1
	0	0	2	0	0	2
	0	0	1	1	2	0
	0	0	1	1	1	1
	0	0	1	1	0	2
	0	0	0	2	2	0
	0	0	0	2	1	1
1, m, n = 0, 3, 1	0	0	3	0	1	0
	0	0	3	0	0	1
	0	0	2	1	1	0
	0	0	2	1	0	1
	0	0	1	2	0	1
	0	0	1	2	1	0
	0	0	0	3	0	1
	0	0	0	3	1	0

1, m, n = 1, 1, 2	1	0	1	0	2	0
	1	0	1	0	1	1
	1	0	1	0	0	2
	1	0	0	1	2	0
	1	0	0	1	1	1
	1	0	0	1	0	2
	0	1	1	0	2	0
	0	1	1	0	1	1

5		0	1	1	0	0	2	
		0	1	0	1	2	0	
		0	1	0	1	1	1	
		0	1	0	1	0	2	
10	l,m,n=1,2,1	1	0	2	0	1	0	
		1	0	2	0	0	1	
		1	0	1	1	1	0	
		1	0	1	1	0	1	
		1	0	0	2	1	0	
		1	0	0	2	0	1	
		0	1	2	0	1	0	
		0	1	2	0	0	1	
		0	1	1	1	1	0	
		0	1	1	1	0	1	
15		0	1	0	2	1	0	
		0	1	0	2	0	1	
		2	0	1	0	1	0	
		2	0	1	0	0	1	
20	l,m,n=2,1,1	2	0	0	1	1	0	
		2	0	0	1	0	1	
		1	1	1	0	1	0	
		1	1	1	0	0	1	
		1	1	0	1	1	0	
		1	1	0	1	0	1	
		0	2	1	0	1	0	
		0	2	1	0	0	1	
			2	0	1	0	1	0
			2	0	1	0	0	1

	0	2	0	1	1	0
	0	2	0	1	0	1

30

Таблица 2
Число заместителей, положения заместителей и тип изомеров (для l+m+n=3)

	Сульфоновая группа	Незамещенная сульфоамильная группа		Замещенная сульфоамильная группа			
		положение 4	положение 4'	положение 4	положение 4'		
35	l,m,n= 0,1,2	0	0	1	0	2	0
		0	0	1	0	1	1
		0	0	1	0	0	2
		0	0	0	1	2	0
		0	0	0	1	1	1
		0	0	0	1	0	2
40	l,m,n= 0,2,1	0	0	2	0	1	0
		0	0	2	0	0	1
		0	0	1	1	1	0
		0	0	1	1	0	1
		0	0	0	2	1	0
45	l,m,n= 1,1,1	0	0	0	2	0	1
		1	0	1	0	1	0
		1	0	1	0	0	1
		1	0	0	1	1	0
		1	0	0	1	0	1
		0	1	1	0	1	0
		0	1	1	0	0	1
		0	1	0	1	1	0
50	l,m,n= 1,1,1	0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1
		0	1	0	1	0	1

Вообще, краситель на основе фталоцианина имеет более высокую склонность к агрегации, чем красители с другими структурами (например, на основе трифенилметана, азокрасители или красители на основе ксантана). Усиление агрегационной способности повышает стабильность.

Между тем, краситель с высокой агрегационной способностью обнаруживает высокую агрегационную способность красителя в чернилах. Следовательно, бронзирование, которое приводит к ухудшению качества изображения, когда оно напечатано на печатном носителе с помощью красителя, имеет тенденцию становиться более заметным.

Напротив, когда краситель имеет существенно низкую агрегационную способность, снижается стабильность красителя (особенно устойчивость к газам окружающей среды). Следовательно, печатный продукт, полученный с помощью чернил, содержащих этот краситель, может оказаться неспособным обеспечить устойчивость изображения при хранении на таком же уровне, как желтые чернила и пурпурные чернила, которые оба имеют отличную устойчивость к газам окружающей среды.

Таким образом, когда соединение, представленное общей формулой (I), или его соль используется в качестве красителя, агрегационная способность красителя должна регулироваться так, чтобы появление бронзирования можно было подавить и чтобы можно было получить желательную устойчивость к газам окружающей среды.

Сравнение соединения, представленного общей формулой (I), или его соли, которое является красителем для использования в чернилах по настоящему изобретению, и красителей (С.1.) Прямой синий 199, Прямой синий 86 или им подобных, являющихся типичными красителями, имеющими тот же скелет, что и вышеуказанный краситель и обычно используемых для чернил, показывает следующее. В первом красителе молекулярный вес заместителя, который замещает на фталоцианиновом скелете, большой, и молекулярный вес всего красителя также велик, так что эффективность окрашивания на тот же весовой % снижается по сравнению с эффективностью последнего красителя. Таким образом, концентрация красителя в чернилах должна быть установлена так, чтобы быть высокой, чтобы получить цветопроявляющую способность, сравнимую с чернилами, содержащими обычный краситель. В частности, содержание красителя (мас.%) предпочтительно составляет 3,0 мас.% или больше от полного веса чернил, чтобы получить цветопроявляющую способность, сравнимую со способностью чернил, содержащих обычный краситель, когда последние нанесены посредством чернил на немелованную бумагу или подобное, имеющую низкую цветопроявляющую способность. Содержание предпочтительно составляет 10,0 масс.% или меньше, чтобы в достаточной степени удовлетворить стабильности, например, такой, как закрепление.

Следует отметить, что когда концентрация красителя в чернилах высока, происходит агрегирование красителя на печатном носителе и, следовательно, появление бронзирования становится, как правило, более заметным. Таким образом, даже если содержание (то есть концентрация красителя) соединения, представленного общей формулой (I), или его соли, которое является красителем для применения в чернилах по настоящему изобретению, составляет до 3,0 мас.% или больше от полного веса чернил, агрегационная способность красителя должна регулироваться так, чтобы появление бронзирования можно было подавить и чтобы можно было получить желательную устойчивость к газам окружающей среды.

На основе предшествующих полученных данных авторы настоящего изобретения провели интенсивные исследования, обращая внимание на агрегационную

способность соединения, представленного общей формулой (I), или его соли. В результате авторы изобретения нашли способ, включающий изменение типа заместителя для красителя, являющегося соединением, представленным общей формулой (I), или его солью, для регулирования агрегационных свойств красителя, чтобы обеспечить отличную цветопроявляющую способность, подавить появление бронзирования и повысить устойчивость к газам окружающей среды. Таким образом, авторы осуществили настоящее изобретение.

Измерение агрегационных свойств красителя

Для измерения агрегационных свойств красителя, используемого в настоящем изобретении, применим метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Как описано, например, в "Saishin Colloid Kagaku" (Новости коллоидной химии) (Kodansha Scientific, Fumio Kitahara и Kunio Furusawa) и в "Nyomen Jotai To Colloid Jotai" (Поверхностное состояние и коллоидное состояние) (Tokyo Kagaku Dozin, Co., Ltd., Masayuki Nakagaki), способ малоуглового рентгеновского рассеяния является подходом, который обычно применялся для расчета расстояния между коллоидными частицами в коллоидном растворе.

Схема аппарата малоуглового рентгеновского рассеяния будет описана с обращением к фиг. 1, на которой показан принцип измерения по методу малоуглового рентгеновского рассеяния. Размер фокального пятна каждого из рентгеновских лучей, создаваемых источником рентгеновского излучения, уменьшается до примерно нескольких миллиметров при прохождении рентгеновских лучей от первой до третьей щели, и пробный раствор облучается рентгеновскими лучами. Рентгеновские лучи, которыми облучали пробный раствор, рассеиваются частицами пробного раствора до того, как рентгеновские лучи будут обнаружены на экспонированной пластине. Так как рассеянные рентгеновские лучи интерферируют друг с другом из-за разницы оптического пути между ними, значение расстояния d между частицами можно определить на основе уравнения Брегга (следующее выражение (1)), используя результирующее значение θ . Когда частицы расположены на равном расстоянии, определяемое в этом случае значение d рассматривается как расстояние от центра частицы до центра соседней частицы.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

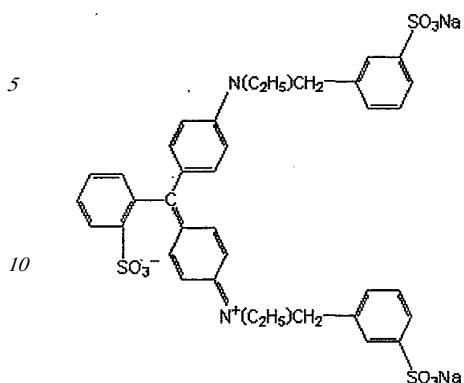
(1)

(В выражении (1) λ означает длину волны рентгеновских лучей, d означает расстояние между частицами, и θ означает угол рассеяния.)

Вообще, когда частицы в растворе расположены нерегулярно, пики в профиле углов рассеяния отсутствуют. В случае водного раствора красителя (краситель на основе фталоцианина), используемого в настоящем изобретении, обнаружен сильный пик, имеющий максимальное значение в интервале $2\theta = 0-5^\circ$, и было найдено, что частицы (молекулярные агрегаты), образованные агрегированием красителя на основе фталоцианина, расположены с определенной регулярностью. Фиг. 2 показывает профиль угла рассеяния в 10%-ном (мас.%) водном растворе красителя на основе трифенилметана, имеющего структуру, представленную соединением (1) ниже, и красителя на основе фталоцианина, имеющего структуру, представленную общей формулой (I). На фиг. 2 показано, что красители на основе фталоцианина специфически имеют пики углов рассеяния, даже когда они имеют такую же голубую окраску. Другими словами, несколько молекул фталоцианина агрегируют в водном растворе красителя на основе фталоцианина с образованием молекулярных агрегатов. Кроме того, расстояния между молекулярными агрегатами имеют такое постоянное

распределение, которое может быть представлено профилем углов рассеяния.

Соединение (1)



Фиг. 3 представляет собой схематический вид расстояний между молекулярными агрегатами красителя на основе фталоцианина. Как видно на фиг. 3, радиус определенных молекулярных агрегатов красителя на основе фталоцианина обозначен r_1 , а расстояние между молекулярными агрегатами обозначено d_1 . Предполагая, что d_1 всегда постоянно, когда структура красителя на основе фталоцианина остается неизменной, считается, что значение d , измеренное способом малоуглового рентгеновского рассеяния, повышается от d_2 до d_3 при увеличении радиуса молекулярного агрегата, образованного красителем на основе фталоцианина, от r_1 до r_2 . Таким образом, значение d , измеренное вышеуказанным способом, рассматривается как показатель размера молекулярного агрегата красителя на основе фталоцианина, и ожидается, что размер молекулярного агрегата, образованного молекулами красителя, повышается при увеличении значения d .

Исследования связи между величиной d в чернилах, содержащих краситель на основе фталоцианина, и явлением бронзирования выявили, что в случае красителей на основе фталоцианина, имеющих одну и ту же структурную формулу, бронзирование произойдет с большей вероятностью, когда величина d больше. Принимая во внимание тот факт, что бронзирование происходит из-за агрегирования молекул красителя на печатном носителе, было высказано предположение, что имеется корреляция между описанной выше величиной d и размером молекулярного агрегата.

Форма пика в профиле углов рассеяния указывает на распределение расстояний между молекулярными агрегатами, то есть на распределение дальности рассеяния между молекулярными агрегатами. Учитывая вышеописанный факт, что дальность рассеяния является показателем размера молекулярного агрегата, такой профиль углов рассеяния, как ожидается, указывает на распределение размеров молекулярных агрегатов в растворе. Другими словами, предполагая, что площадь пика в профиле углов рассеяния дает размеры всех молекулярных агрегатов в растворе, бронзирование становится более вероятным при увеличении величины d , то есть при увеличении частоты больших молекулярных агрегатов. Поэтому ожидается, что снижение частоты больших молекулярных агрегатов, которые способны вызывать бронзирование, будет способно подавить появление бронзирования. Однако в случае чернил, содержащих только очень маленькие молекулярные агрегаты, устойчивость чернил к газам окружающей среды понижена, хотя бронзирование менее вероятно. Соответственно размеры агрегатов молекул (абсолютное значение величины d) должны соответствующим образом регулироваться, чтобы подавить наступление бронзирования и получить устойчивость к газам окружающей среды.

Вообще, когда размеры молекул красителя имеют определенное частотное

распределение, указывается, что пороговое значение визуального оцувствления, которое является пределом обнаружения человеком, равно 25% от полного количества. Ввиду вышеизложенного, значение d в точке, в которой большие молекулярные агрегаты, являющиеся причиной бронзирования, составляют до 25% или меньше от всех агрегатов, т.е. в точке, в которой малые молекулярные агрегаты, которые вряд ли вызывают бронзирование, составляют 75% или больше от всех агрегатов, определяется как значение d_{75} , и значение d_{75} регулируется так, чтобы лежать в определенном интервале, благодаря чему могут быть получены чернила, которые препятствуют появлению бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды.

Действительно, согласно исследованиям по корреляции между каждым значением $d_{\text{пик}}$, рассчитанным из пика значений 2θ в профиле углов рассеяния, и вышеописанным значением d_{75} , и уровнем проявления бронзирования, было найдено, что значение d_{75} , при котором учитывается фактор распределения размеров всех молекулярных агрегатов, имеет более сильную корреляцию с бронзированием, чем значение $d_{\text{пик}}$. Базовая линия для определения значения 2θ проведена в интервале $0,5-5^\circ$.

Ввиду вышеизложенного, авторы настоящего изобретения провели следующий эксперимент, используя соединение, полученное изменением числа, типа и положений замещения заместителей в соединении, представленном общей формулой (I), или его соли, которое является красителем на основе фталоцианина, то есть красителем с контролируемой агрегационной способностью. Готовили чернила, содержащие краситель, и измеряли профиль углов рассеяния чернил для расчета значения d_{75} . Затем на основе полученного значения d_{75} каждый краситель оценивали на агрегационную способность. В результате было подтверждено, что когда чернила имеют значение d_{75} 6,50 нм или больше и 7,10 нм или меньше, они эффективно подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды. Это результат подтверждает также, что когда чернила имеют значение d_{75} 6,70 нм или больше и 7,10 нм или меньше, чернила особенно эффективно подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды, а именно в случае, когда агрегационная способность соединения, представленного общей формулой (I), или его соли как красителя регулируется так, чтобы значение d_{75} чернил, содержащих этот краситель, попадало в вышеуказанный диапазон, найдено, что чернила подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды, даже если концентрация красителя установлена высокой, чтобы получить хорошее цветопроявление.

Чтобы измерить величину d способом малоуглового рентгеновского рассеяния, плотность молекул в растворе должна сохраняться постоянной. Поэтому величину d предпочтительно измеряют, используя чернила с остающейся постоянной концентрацией красителя в нем. В настоящем изобретении профиль углов рассеяния был измерен с использованием чернил, приготовленных так, чтобы содержание красителя (мас.%) составляло 3,0 мас.% от полного веса чернил. Когда содержание красителя в чернилах превышало 3,0 мас.%, чернила разбавляли чистой водой, чтобы получить концентрацию красителя 3,0 мас.%, и измеряли профиль углов рассеяния разбавленных чернил. То, что чернила имеют содержание красителя 3,0 мас.%, проверяли на основе того, что оптическая плотность, измеренная после разбавления

чернил в 1000 раз чистой водой, находится в интервале от 1,05 до 1,15.

Условия, в которых измеряют оптическую плотность, следующие.

Спектрофотометр: самопишущий спектрофотометр (торговая марка: U-3300; производства Hitachi, Ltd.).

Измерительная ячейка: кварцевая ячейка 1 см.

Интервал между отборами проб: 0,1 нм.

Частота сканирования: 30 нм/мин.

Число измерений: измерение проводится пять раз, чтобы взять среднее по пяти измерениям.

Описанная выше агрегационная способность красителя коррелирует также с длиной волны максимального поглощения (λ_{max}) в спектре поглощения. Чернила, имеющие более сильную склонность к агрегированию молекул (большее значение d_{75}), имеют, как правило, меньшую λ_{max} . Следовательно, агрегационную способность красителя можно оценить по λ_{max} , коррелирующей со значением d_{75} . В этом случае было найдено, что чернила эффективно подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды, когда λ_{max} в чернилах, разбавленных в 2000 раз чистой водой, составляет 612,0 нм или больше и 616,0 нм или меньше. Было обнаружено также, что чернила особенно эффективно подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды, когда λ_{max} равно 612,0 нм или больше и 614,0 нм или меньше. Другими словами, в случае, когда агрегационная способность соединения, представленного общей формулой (I), или его соли, как красителя регулируется так, чтобы λ_{max} чернил, содержащих этот краситель, попадало в указанный выше диапазон, было найдено, что чернила подавляют появление бронзирования и имеют высокую устойчивость к газам окружающей среды, даже когда концентрация красителя устанавливается высокой, чтобы получить хорошее цветопроявление. Условия, при которых измерена длина волны максимального поглощения, такие же, как описанные выше условия, при которых измеряют оптическую плотность.

Известно, что краситель для применения в настоящем изобретении менее склонен к агрегированию, когда он имеет меньшее число незамещенных сульфамойльных групп и большее число замещенных сульфамойльных групп или сульфоновых групп. В частности, в случае, когда краситель удовлетворяет требованию относительно значения d_{75} в настоящем изобретении, краситель предпочтительно содержит соединение, в котором число заместителей $l \geq 1$ в соединении, представленном общей формулой (I), или его соли, или в соединении, представленном общей формулой (II), или в его соли, так как агрегация красителя может быть подавлена.

Метод испытания красителя

Иллюстративное соединение 1 (соединение, представленное общей формулой (II), или его соль), которое является примером красителя, используемого в настоящем изобретении, может быть протестировано следующими способами (1)-(3), каждый из которых включает применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

(1) Время удерживания пика

(2) Длина волны максимального поглощения на пике (1)

(3) M/Z (Posi) масс-спектра пика (1)

Условия анализа для высокоэффективной жидкостной хроматографии указаны ниже. Чернильный раствор, разбавленный в 200 раз чистой водой, анализируют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в следующих условиях,

чтобы измерить время удерживания основного пика и длину волны максимального поглощения пика.

Колонка: Symmetry C18 2,1 мм · 150 мм

Температура колонки: 40°C

Расход: 0,2 мл/мин

Диодно-матричный детектор PDA: от 210 нм до 700 нм

Подвижная фаза и градиент: см. таблицу 3

Таблица 3		
	0-15 мин	15-30 мин
А Вода	87,5%→0%	0%
В Ацетонитрил	10%→97,5%	97,5%
С Водный раствор ацетата аммония, 200 ммоль/л	2,5%	2,5%

Кроме того, условия анализа масс-спектра показаны ниже. Масс-спектр полученного пика измеряли в следующих условиях, и измерено M/Z (Posi).

Способ ионизации

ESI	Напряжение на капилляре	3,1 кВ
	есольватирующий газ	300°C
	Температура источника ионов	120°C

Детектор Posi 40 В, 500-2000 а.е.м./0,9 с.

В таблице 4 показаны значения времени удерживания, длины волны максимального поглощения и значения M/Z иллюстративного соединения 1. Если краситель имеет значения, показанные в таблице 4, можно считать, что краситель непригоден для настоящего изобретения. В красителе, используемом в настоящем изобретении, отношение пика в масс-спектре, полученном из пика высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), изменяется в зависимости от отношения концентраций изомеров, отличающихся друг от друга по числу, типу и положениям замещения заместителей в красителе, но пик M/Z, описанный в таблице 4 ниже, отличается тем, что он детектируется всегда. Таким образом, настоящий способ испытания красителя эффективен в определении того, содержат ли чернила краситель, используемый в настоящем изобретении.

Таблица 4		
Время удерживания [мин]	Длина волны максимального поглощения [нм]	M/Z (Posi)
6,9-7,2	600-620	1670-1672

Водная среда

В составе чернил по настоящему изобретению может использоваться вода или водная среда, которая является смешанным растворителем из воды и любого из различных водорастворимых органических растворителей.

Особых ограничений в отношении водорастворимого органического растворителя нет, если только он является водорастворимым, предпочтительные примеры таких растворителей включают алкиловый спирт, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, такой как этанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, 2-бутанол или 3-бутанол; амид карбоновой кислоты, такой как N,N-диметилформамид или N,N-диметилацетамид; кетон или кето-спирт, такой как ацетон, метилэтилкетон или 2-метил-2-гидроксипентан-4-он; простой циклический эфир, такой как тетрагидрофуран или диоксан; многоатомный спирт, такой как глицерин,

этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, 1,2- или 1,3-пропиленгликоль, 1,2- или 1,4-бутиленгликоль, полиэтиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,2-гександиол, 1,6-гександиол, дитиогликоль, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,2,6-гексантириол, производное ацетиленгликоля или 5 триметилпропан; простой алкиловый эфир многоатомного спирта, такой как монометиловый (или этиловый) эфир этиленгликоля, монометиловый (или этиловый) эфир диэтиленгликоля или моноэтиловый (или бутиловый) эфир триэтиленгликоля; гетероциклическое соединение, такое как 2-пирролидон, N-метил-2-пирролидон, 10 1,3-диметил-2-имидазолидинон или N-метилморфолин; серосодержащее соединение, такое как диметилсульфоксид; и мочевины, и производное мочевины. Каждое из этих водорастворимых органических растворителей может использоваться самостоятельно или два или больше из них могут использоваться как смесь.

Содержание такого водорастворимого органического растворителя 15 предпочтительно составляет от 5,0 мас.% до 90,0 мас.%, более предпочтительно от 10,0 мас.% до 50,0 мас.% от полного веса чернил. Причина указанного выше следующая. Если содержание меньше, чем указанный диапазон, стабильность инъекционных характеристик и т.д. может снизиться, когда водорастворимый органический 20 растворитель используется для струйных чернил, с другой стороны, если содержание выше, чем указанный диапазон, может случиться недостаточная подача чернил из-за повышения вязкости чернил.

В качестве воды предпочтительно используется деионизованная вода (ионообменная вода). Содержание воды предпочтительно составляет от 10,0 мас.% 25 до 90,0 мас.% от полного веса чернил.

В настоящем изобретении, помимо вышеописанных водорастворимых органических растворителей, предпочтительно используется 2-пирролидон, полиэтиленгликоль (с молекулярным весом 200 или больше) или простой алкиловый 30 эфир многоатомного спирта, такой как моноэтиловый эфир триэтиленгликоля, в комбинации с соединением, представленным общей формулой (I), или с его солью, так как совместное применение оказывает подавляющее действие на появление бронзирования. В частности, 2-пирролидон более предпочтительно применяется в комбинации с соединением, представленным общей формулой (I), или его солью, так 35 как совместное применение имеет особенно эффективный эффект подавления бронзирования.

Механизм подавления бронзирования посредством этих особых водорастворимых органических растворителей неясен, но предполагается, что он следующий.

40 Значение d_{75} чернил, определенное способом малоуглового рентгеновского рассеяния, не изменяется в зависимости от присутствия или отсутствия такого особого водорастворимого органического растворителя в чернилах. Поэтому эти особые водорастворимые органические растворители не изменяют агрегационной способности красителя в чернилах и способны подавить агрегирование молекул 45 красителя на печатном носителе. Чтобы проявлялся эффект от введения этих особых водорастворимых органических растворителей в чернила, содержание (мас.%) в чернилах этих особых водорастворимых органических растворителей предпочтительно составляет 50,0% или больше от содержания красителя (мас.%).

50 Другие добавки

Помимо этого, в настоящем изобретении могут быть введены, если потребуется, различные добавки, такие как ПАВ, регулятор pH, ингибитор коррозии, антисептик, противогрибковое средство, хелатная добавка, УФ-абсорбер, модификатор вязкости,

пеногаситель и водорастворимый полимер.

Конкретные примеры ПАВ включают анионный ПАВ, амфолитный ПАВ, катионный ПАВ и неионный ПАВ.

5 Конкретные примеры анионных ПАВ включают алкилсульфокарбоксилат; α-олефинсульфонат; полиоксиэтилированный ацетат алкилового эфира; N-ациламинокислоту или ее соль; N-ацилметилтауриновую соль; алкилсульфонат полиоксиалкилированного эфира сульфоната; алкилсульфонат полиоксиэтилированного фосфата алкилового эфира; мыло смоляных кислот; 10 сульфонат касторового масла; сульфонат лаурилового спирта; алкилфенолфосфат; алкилфосфат; алкилаллилсульфонат; диэтилсульфосукцинат и диэтилгексилсульфосукцинат диоктилсульфосукцината.

15 Конкретные примеры катионных ПАВ включают производное 2-винилпиридина и производное поли-4-винилпиридина. Примеры амфолитных ПАВ включают бетаин лаурилдиметиламиноуксусной кислоты, 2-алкил-N-карбоксиметил-N-гидроксиэтилимидазолин бетаин, кокамидобетаин пропилдиметиламиноуксусной кислоты, полиоктил полиаминоэтилглицин и другие производные имидазолина.

20 Конкретные примеры неионных ПАВ включают простые эфиры, такие как полиоксиэтилированный нонилфениловый эфир, полиоксиэтилированный октилфениловый эфир, полиоксиэтилированный додецилфениловый эфир, полиоксиэтилированный лауриловый эфир, полиоксиэтилированный олеиловый эфир, полиоксиэтилированный алкиловый эфир и полиоксиаралкилалкиловый эфир; 25 сложные эфиры, такие как полиоксиэтилированная олеиновая кислота, полиоксиэтилен олеат, полиоксиэтилен дистеарат, сорбитан лаурат, сорбитан моностеарат, сорбитан моноолеат, сорбитан сескви-олеат, полиоксиэтилен моноолеат и полиоксиэтилен стеарат; и неионные ПАВ на основе ацетиленгликоля, такие как 30 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол, 3,6-диметил-4-октин-3,6-диол и 3,5-диметил-1-гексин-3-ол (например, ацетиленол ЕН производства Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., сурфинол 104, 82 и 465 и Olfin STG производства Nissin Chemical Industry Co., Ltd.).

35 В качестве регуляторов рН может использоваться любое вещество, если оно способно установить рН чернил так, чтобы он попадал в диапазон от 6,0 до 11,0. Примеры таких веществ включают аминоспиртовые соединения, такие как диэтаноламин, триэтаноламин, изопропаноламин и трисгидроксиметиламинометан; гидроксиды щелочных металлов, такие как гидроксид лития и гидроксид калия; 40 гидроксид аммония; и карбонаты щелочных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия и карбонат калия. Из них предпочтительны аминоспиртовые соединения, такие как диэтаноламин, триэтаноламин, изопропаноламин, и трисгидроксиметиламинометан, и карбонаты щелочных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия и карбонат калия, так как каждый из них оказывает 45 подавляющее действие на появление бронзирования.

50 Конкретные примеры антисептиков и противогрибковых средств включают органические соединения на основе серы, органические соединения на основе серы и азота, органические соединения на основе галогенов, соединения на основе галоаллилсульфона, на основе иодопропагила, N-галоалкилтио-соединения, соединения на основе бентиазола, на основе нитрохирила, на основе пиридина, на основе 8-оксихинолина, на основе бензотиазола, на основе изотиазолина, на основе дитиола, на основе оксида пиридина, на основе нитропропана, оловоорганические

соединения, соединения на основе фенола, на основе солей четвертичного аммония, на основе триазина, на основе тиadiaзина, на основе анилида, на основе адамантана, на основе дитиокарбамата, на основе бромированного инданона, на основе бензилбромацетата и соединения на основе неорганических солей.

5 Пример органических соединений на основе галогенов включает пентахлорфенол натрия. Пример соединения на основе оксида пиридина включает натрий 2-пиридинтиол-1-оксид. Пример соединения на основе неорганической соли включает уксуснокислый натрий. Примеры соединения на основе изотиазолина включают 10 1,2-бензоизотиазолин-3-он, 2-н-октил-4-изотиазолин-3-он, 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он, 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он магнийхлорид и 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он кальцийхлорид. Другие частные примеры антисептиков и противогрибковых средств включают сорбат калия, бензоат натрия, такой как Proxel GXL (S) и Proxel XL-2 (S) производства Avesia.

15 Примеры хелатных добавок включают цитрат натрия, натрий этилендиамин тетраацетат, натрий динитротриацетат, натрий гидроксипропилендиамин триацетат, натрий диэтилентриамин пентаацетат и натрий урамилдиацетат.

Примеры ингибиторов коррозии включают кислый сульфит, натрий тиосульфат, 20 аммоний тиогликолят, диизопропиламмоний нитрит, пентаэритритол тетранитрат и дициклогексилламмоний нитрит.

Примеры УФ-абсорберов включают соединение на основе бензофенона, соединение на основе бензотриазола, соединение на основе коричной кислоты, соединение на основе триазина, соединение на основе стильбена или соединения, которые 25 поглощают ультрафиолетовое излучение, чтобы испустить флуоресцентное свечение, типичным примером является соединение на основе бензоксазола, так называемые флуоресцентные отбеливатели.

Примеры модификаторов вязкости включают водорастворимые полимерные соединения в добавлении к водорастворимым органическим растворителям, примеры 30 водорастворимых полимерных соединений включают поливиниловый спирт, производное целлюлозы, полиамин и полиимин.

При необходимости в качестве пеногасителя используется соединение на основе фтора или силикона.

35 Печатный носитель

Для формирования изображения с помощью чернил по настоящему изобретению может применяться любой печатный носитель, если только печать осуществляется путем нанесения чернил на носитель.

40 Настоящее изобретение применимо к печатным носителям, в которых краситель, такой как пигмент, адсорбируется на мелких частицах, образующих пористую структуру в слое, впитывающем чернила, и изображение образуется из, по меньшей мере, мелких частиц, на которых адсорбирован краситель, и настоящее изобретение особенно подходит для случая, когда используется способ чернильной струи. Такая 45 среда для струйной печати предпочтительно является средой так называемого абсорбционного типа, в которой чернила поглощаются в щелях, образованных в щелях впитывающего чернила слоя на подложке. Впитывающий чернила слой абсорбционного типа образован как пористый слой, состоящий в основном из мелких частиц и при необходимости содержащий связующее и любую другую добавку. 50 Частные примеры мелких частиц включают неорганические пигменты, такие как кремнезем, глина, тальк, карбонат кальция, каолин, оксид алюминия (например, глинозем или гидратированный оксид алюминия), кизельгур, оксид титана,

гидроталькит и оксид цинка; и органические пигменты, такие как мочевино-формальдегидная смола, полиэтиленовая смола и полистирольная смола.

Используется один или более из этих типов. Примеры подходящего связующего включают водорастворимый полимер и латекс. Примеры доступных связующих

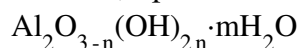
включают поливиниловый спирт или продукт его денатурирования; крахмал или продукт его денатурирования; желатин или продукт его денатурирования; гуммиарабик; производные целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза; латексы на основе виниловых сополимеров, такие как латекс СБК, латекс БНК, латекс сополимера метилметакрилата с бутадиеном, денатурированный функциональными группами полимерный латекс и сополимер этилена с винилацетатом; поливинилпирролидон; малеиновый ангидрид или его сополимер и акрилатный сополимер. При необходимости могут использоваться два или более из этих типов в комбинации.

Кроме того, может применяться добавка; примеры используемой при необходимости добавки включают диспергирующий агент, загуститель, регулятор рН, смазку, денатуратор текучести, ПАВ, пеногаситель, разделительное средство, флуоресцентный отбеливатель, вещество, поглощающее УФ-излучение и антиоксидант.

В частности, в настоящем изобретении предпочтительно применяется печатный носитель, на котором образован впитывающий чернила слой, состоящий в основном из мелких частиц со средним размером 1 мкм или меньше. Частные примеры мелких частиц включают мелкие частицы оксида кремния и мелкие частицы оксида алюминия.

Предпочтительными мелкими частицами оксида кремния являются частицы, типичным примером которых является коллоидный оксид кремния. Коллоидный оксид кремния, который сам по себе имеется в продаже, особенно предпочтительно является оксидом, который описан в японском патенте JP 2803134 или JP 2881847.

Предпочтительными мелкими частицами оксида алюминия являются мелкие частицы гидратированного оксида алюминия и им подобные. Одним примером таких мелких частиц гидратированного оксида алюминия может служить гидратированный оксид алюминия, представленный следующей общей формулой



(В этой формуле n означает целое число 1, 2 или 3, m означает число от 0 до 10 или предпочтительно от 0 до 5, однако при условии, что m и n не являются одновременно 0. m необязательно является целым числом, так как mH₂O означает также водную фазу, которая может десорбировать и во многих случаях не участвует в образовании кристаллической решетки mH₂O. Кроме того, нагревание такого рода материала может вызвать уменьшение m до 0.)

Гидратированный оксид алюминия может быть получен с помощью общеизвестного способа, такого как гидролиз алкоксида алюминия или алюмината натрия, описанного в патентах US 4242271 или US 4202870, или способом, включающим добавление водного раствора сульфата натрия, хлорида алюминия или подобного в водный раствор алюмината натрия или подобный для проведения нейтрализации, описанной в японской публикации H57-44605.

Печатный носитель предпочтительно имеет подложку для поддержки вышеописанного слоя, впитывающего чернила. Без особых ограничений может применяться любая подложка, если только ее впитывающий чернила слой может быть образован из вышеописанных пористых мелких частиц, и подложка обеспечивает такую твердость, что она может проводиться транспортирующим механизмом струйного принтера или подобным. Конкретные примеры подложек включают

бумажную подложку, образованную из целлюлозного сырья, состоящего в основном из натуральных целлюлозных волокон; пластиковую подложку, состоящую из такого материала, как сложный полиэфир (например, полиэтилентерефталат), триацетат целлюлозы, поликарбонат, поливинилхлорид, полипропилен или полиимид; бумагу со
5
смоляным покрытием (например, RC-бумага), имеющую по меньшей мере на одной стороне бумаги-основы кроющий слой из полиолефиновой смолы с добавлением белого пигмента или подобного.

Способ струйной печати

10 Чернила согласно настоящему изобретению особенно подходят для применения в процессе струйной печати, включающем этап выброса чернил путем способа чернильной струи. Примеры способа струйной печати включают способ печати, включающий приложение механической энергии к чернилам, чтобы выбросить
15 чернила, и способ печати, включающий приложение тепловой энергии к чернилам для выброса чернил. В настоящем изобретении особенно предпочтительно используется способ струйной печати, включающий использование тепловой энергии.

Чернильный картридж

20 Пример чернильного картриджа, подходящего для осуществления печати с помощью чернил согласно настоящему изобретению, включает чернильный картридж, содержащий чернильницу для содержания чернил.

Печатающее устройство

25 Пример печатающего устройства, подходящего для осуществления печати с помощью чернил согласно настоящему изобретению, включает печатающее устройство, включающее чернильницу для содержания чернил и печатающую головку. В частности, иллюстрацией может служить печатающее устройство, в котором печатающая головка прикладывает к чернилам тепловую энергию, соответствующую
30 сигналу на печать, чтобы образовать каплю чернил с помощью энергии.

Аппарат для струйной печати

35 Пример печатающего аппарата, подходящего для осуществления печати с помощью чернил согласно настоящему изобретению, включает печатающий аппарат, в котором тепловая энергия, соответствующая сигналу на печать, прикладывается к чернилам в отделении печатающей головки, имеющей чернильницу для содержания
40 чернил, чтобы создать каплю чернил посредством этой энергии.

Далее будет описана схематическая структура механической части аппарата для струйной печати. Основная часть печатающего аппарата образована листоподающим модулем, модулем проведения листов, модулем перемещения, модулем освобождения
45 листа, чистящим модулем и внешним упаковочным модулем для их защиты и обеспечения из дизайна, чтобы выполнить роль каждого механизма. Далее будет описана схема каждого из них.

Фиг. 4 является видом печатающего аппарата в перспективе. Фиг.5 и 6 являются видами для объяснения внутреннего механизма основной части печатающего
50 аппарата. Фиг. 5 является перспективным видом правой верхней части, а фиг. 6 является видом сбоку в разрезе основной части печатающего аппарата.

Когда лист должен подаваться в печатающий аппарат, только заранее заданное число печатных носителей посылаются в протягивающий модуль, состоящий из
55 листоподающего ролика M2080 и разделяющего ролика M2041 в листоподающем узле, включающем листоподающий лоток M2060. Отправленный печатный носитель разделяется у протягивающего модуля, и проводится только самый верхний носитель. Печатный носитель, отправленный на листопротягивающий модуль, направляется

держателем M3000 прижимного валика и откидным клапаном M3030 для перемещения бумаги на пару роликов, состоящую из проводящего ролика M3060 и прижимного ролика M3070. Пара роликов, состоящая из проводящего ролика M3060 и прижимного ролика M3070, вращается, приводясь в действие НЧ мотором E0002, и вращение заставляя печатный носитель продвигаться по валику M3040.

В модуле перемещения, когда на печатном носителе должно быть образовано изображение, печатающая головка H1001 (фиг. 7) установлена в целевое положение для формирования изображения, и чернила выбрасываются на печатный носитель в соответствии с сигналом от электрической подложки E0014. Детали структуры печатающей головки H1001 будут описаны позднее. При осуществлении печати печатающей головкой H1001 поочередно повторяется основное считывание печати, когда каретка M4000 сканирует в направлении колонки, и вспомогательное считывание, когда печатный носитель проводится в направлении строки с помощью проводящего ролика M3060, благодаря чему на печатном носителе формируется изображение.

Наконец, печатный носитель, на котором образовано изображение, помещается у протягивающего модуля между первым листоразгрузочным роликом M3110 и зубом M3120 в модуле высвобождения листов, проводится и выдается на листоразгрузочный лоток M3160.

В чистящем модуле, когда насосу M5000 позволено работать в состоянии, когда крышка M5010 находится в прямом контакте с окном для выпуска чернил печатающей головки H1001 для чистки печатающей головки H1001 до и после печати изображения, ненужные чернила и тому подобное отсасываются с печатающей головки H1001. Чернила, оставшиеся на крышке M5010, отсасываются при открытой крышке M5010, благодаря чему не происходит ни прилипания оставшихся чернил, ни последующего вредного эффекта.

Структура печатающей головки

Будет описана структура картриджа H1000 с головкой. Картридж H1000 с головкой включают печатающую головку H1001, устройство для установки чернильницы H1900 и устройство для подачи чернил из чернильницы H1900 в печатающую головку, и устанавливается съемно на каретке M4000.

На фиг. 7 показано, как чернильница H1900 установлена на картридже H1000 с головкой. Печатающий аппарат формирует изображение с помощью желтых, пурпурных, голубых, черных, светло-красных, светло-голубых и зеленых чернил, так что чернильницы H1900 изготовлены независимо для семи цветов. Чернила согласно настоящему изобретению используются по меньшей мере в одних из вышеуказанных чернил. Кроме того, как показано на чертеже, каждая чернильница может быть снята с картриджа H1000 с головкой. Чернильницы H1900 могут быть сняты в состоянии, когда картридж H1000 с головкой установлен на каретке M4000.

На фиг. 8 представлен покомпонентный вид в перспективе картриджа H1000 с головкой. На чертеже картридж H1000 с головкой включает первую подложку H1100 печатающего элемента, вторую подложку H1101 печатающего элемента, первую пластину H1200, вторую пластину H1400, электропроводящую подложку H1300, держатель H1500 чернильницы, элемент H1600, образующий канал тока, фильтр H1700 и резиновое уплотнение H1800.

И первая подложка H1100 печатающего элемента, и вторая подложка H1101 печатающего элемента являются подложками из Si, имеющими несколько печатающих элементов (сопел) для выброса чернил, образованных на одной

поверхности путем фотолитографии. Электропродка, сделанная из Al или подобного, для подачи энергии к каждому печатающему элементу образована по методу пленкообразования, и несколько каналов тока чернил, соответствующих отдельным печатающим элементам, также образованы путем фотолитографии. Кроме того, впускные отверстия для подачи чернил на различные каналы тока чернил образованы так, чтобы открываться на задней поверхности.

Фиг.9 является увеличенным видом спереди для объяснения структуры каждой из первой H1100 и второй H1101 подложки печатающего элемента. Позиции с H2000 по H2600 обозначают ряды печатающего элемента (которые далее могут называться также рядами сопел), соответствующие чернилам разного цвета. Первая подложка H1100 печатающего элемента имеет ряд сопел для трех цветов: ряд сопел H2000, на который подаются желтые чернила, ряд сопел H2100, на которые подаются пурпурные чернила, и ряд сопел H2200, на которые подаются голубые чернила. Вторая подложка H1101 печатающего элемента имеет ряды сопел для четырех цветов: ряд сопел H2300, на который подаются светло-голубые чернила, ряд сопел H2400, на который подаются черные чернила, ряд сопел H2500, на который подаются оранжевые чернила, и ряд сопел H2600, на который подаются бледно-красные чернила.

Каждый ряд сопел образован 768 соплами, установленными с интервалом 1200 dpi (точек/дюйм; эталонное значение) в направлении проведения печатного носителя, и каждое сопло выбрасывает примерно 2 пиколитра чернил. Площадь раскрыва сопла в каждом отверстии для выброса устанавливается на уровне примерно 100 мкм². Первая подложка H1100 печатающего элемента и вторая подложка H1101 печатающего элемента соединены и скреплены с первой пластиной H1200, на которой образованы отверстия H1201 для подачи чернил на первую подложку H1100 печатающего элемента и вторую подложку H1101 печатающего элемента.

Вторая пластина H1400, имеющая отверстия, также соединена и скреплена с первой пластиной H1200. Вторая пластина H1400 удерживает электропроводящую подложку H1300 так, чтобы электропроводящая подложка H1300, первая подложка H1100 печатающего элемента и вторая подложка H1101 печатающего элемента были соединены по току.

Электропроводящая подложка H1300 подает электрический сигнал, заставляющий каждое из сопел, образованных на первой подложке H1100 печатающего элемента и второй подложке H1101 печатающего элемента, выбрасывать чернила. Электропроводящая подложка H1300 имеет электропроводку, соответствующую каждой, первой подложке H1100 печатающего элемента и второй подложке H1101 печатающего элемента; и входную клемму H1301 внешнего сигнала, которая расположена на конце электропроводки для приема электрического сигнала от основной части печатающего аппарата. Входная клемма H1301 наружного сигнала находится на задней стороне поверхности держателя H1500 чернильницы и закреплена на ней.

Между тем, элемент H1600, образующий каналы тока, закреплён с помощью, например, ультразвуковой сварки с держателем H1500 чернильницы для удерживания чернильниц H1900. Таким образом, образуются каналы H1501 тока чернил, идущие от чернильниц H1900 к первой пластине H1200.

На краю каналов H1501 тока чернил со стороны чернильницы установлен фильтр H1700, скрепленный с чернильницами H1900, так что фильтр H1700 предотвращает попадание пыли снаружи. Резиновое уплотнение H1800 установлено

на часть, где каналы Н1501 тока чернил сцеплены с чернильницами Н1900, чтобы предотвратить испарение чернил из узла.

5 Кроме того, как описано выше, картридж Н1000 с головкой образован путем соединения пайкой или подобным модуля держателя чернильницы, образуемого держателем Н1500 чернильницы, элементом Н1600, образующим каналы тока, фильтром Н1700 и резиновым уплотнителем Н1800, и блока печатающей головки Н1001, образуемого первой подложкой Н1100 печатающего элемента, второй подложкой Н1101 печатающего элемента, первой пластиной Н1200, электропроводящей подложкой Н1300 и второй пластиной Н1400.

10 Описание было проведено на примере одного варианта реализации печатающей головки, а именно печатающей головки согласно технологии пузырьково-струйной печати (заявленный торговый знак), где печать осуществляется посредством электротермического преобразователя (печатающий элемент) для создания тепловой энергии, заставляющей чернила образовывать пленочное кипение в соответствии с электрическим сигналом.

Типичная структура и принцип способа пузырьково-струйной печати являются предпочтительно основными принципами, раскрытыми, например, в описаниях к патентам US 4723129 и US 4740796. Способ применим к любому из так называемых способов импульсного типа и непрерывного типа. В частности, для импульсного типа способ эффективен по следующим причинам. По меньшей мере один управляющий сигнал, который соответствует печатающей информации и вызывает стремительное повышение температуры, превосходящее кипение зародышей, подается на электротермический конвертер, размещенный в соответствии с листом или каналом тока жидкости, удерживающей жидкость (чернила), чтобы тем самым заставить электротермический преобразователь создать тепловую энергию. Затем вызывается тепловое воздействие на поверхность печатающей головки, чтобы сгенерировать пленочное кипение. В результате в жидкости (чернилах) может образоваться воздушный пузырек, который находится во взаимно-однозначном соответствии с управляющим сигналом. Рост и сжатие воздушного пузырька заставляют жидкость (чернила) выплескиваться через отверстие для выброса, создавая тем самым по меньшей мере одну каплю. Управляющий сигнал более предпочтительно имеет форму импульса, так как рост и сжатие воздушного пузырька могут быть осуществлены немедленно и соответствующим образом и, следовательно, жидкость (чернила) может выбрасываться с отличной реактивностью.

40 Пример второго варианта реализации аппарата для струйной печати, использующий механическую энергию, включает головку для импульсной струйной печати, содержащую соплообразующую подложку, имеющую множество сопел; устройство создания давления, установленное так, чтобы находиться напротив сопел, и образованное из пьезоэлектрического материала и проводящего материала; и чернила, заполняющие пространства вокруг устройства генерации давления, причем устройство генерации давления перемещается посредством приложенного напряжения, чтобы выбросить мелкую каплю чернил из сопла.

50 Аппарат для струйной печати не ограничен таким аппаратом, как описанный выше, в котором головка и чернильница разделены, и может быть таким аппаратом, в котором головка и чернильница объединены в одно целое, так что они неразделимы. Чернильница может быть разъемно или неразъемно объединена с головкой для установки на каретке, или может быть установлена в неподвижной части аппарата, чтобы подавать чернила в печатающую головку через элемент подачи чернил, такой,

как трубка. Когда чернильница имеет структуру для приложения предпочтительно отрицательного давления к печатающей головке, в емкость для содержания чернил в чернильнице может быть установлен абсорбер, или чернильница может иметь гибкий резервуар для чернил и пружинную часть для подачи смещения, чтобы увеличить
 5 внутренний объем резервуара. Печатающий аппарат может выбрать последовательный способ печати, как описано выше, или может иметь вид линейного принтера, полученного выстраиванием печатающих элементов в диапазоне, соответствующем полной ширине печатного носителя.

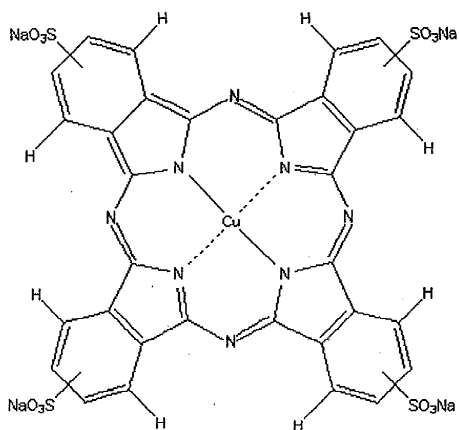
10 Примеры

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно на примерах и сравнительных примерах. Однако настоящее изобретение не ограничивается
 15 следующими примерами, если только примеры не выходят за суть настоящего изобретения. Если не утверждается иное, термин "часть" любого компонента чернил в примерах и сравнительных примерах означает "весовую часть".

Синтез красителя

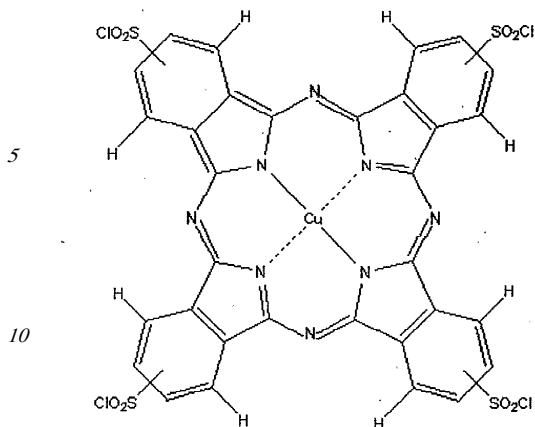
(1) Синтез тетранатриевой соли фталоцианин тетрасульффоната меди
 (Соединение (2))

20 Соединение (2)



Сульфолан, мононатрий 4-сульфофтатат, хлорид аммония, мочевины, молибдат
 35 аммония и хлорид меди(II) соединяли, перемешивали и промывали метанолом. После этого в полученный продукт добавляли воду и использовали водный раствор гидроксида натрия, чтобы установить pH раствора 11. В полученный раствор при смешении добавляли водный раствор соляной кислоты, и затем постепенно добавляли
 40 хлорид натрия, чтобы высадить кристаллы. Полученные кристаллы фильтровали и промывали 20%-ным водным раствором хлорида натрия, затем добавляли метанол. Отделенные кристаллы отфильтровывали, промывали 70%-ным водным раствором метанола и сушили с получением тетранатриевой соли фталоцианин тетрасульффоната меди (соединение (2)) в виде голубых кристаллов.

(2) Синтез тетрасульфохлорида фталоцианина меди (соединение (3))
 45 Соединение (3)



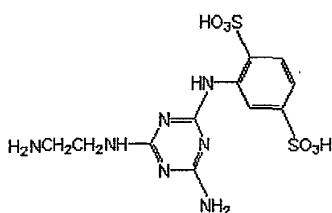
15 Полученную таким путем тетранатриевую соль фталоцианин тетрасульфоната меди (соединение (2)) постепенно добавляли в хлорсульфовую кислоту, затем по каплям добавляли тионилхлорид, чтобы осуществить реакцию. После этого реакционный раствор охлаждали, и выделившиеся кристаллы отфильтровывали с

20 (3) Синтез следующего соединения (4)

Соединение (4) является соединением, представленным общей формулой (IV), в которой Y означает аминогруппу, и R₁ и R₂ каждый является сульфоновой группой, замещенной в положении 2 или 5.

Соединение (4)

25



30

35 Liral OH, цианурхлорид и мононатрий анилин-2,5-дисульфонат добавляли в ледяную воду и оставляли реагировать, добавляя водный раствор гидроксида натрия. Затем в реакционный раствор добавляли водный раствор гидроксида натрия, чтобы установить рН реакционного раствора 10. В реакционный раствор добавляли 28%-ную аммиачную воду и этилендиамин, чтобы осуществить реакцию. В полученный реакционный раствор добавляли хлорид натрия и концентрированную соляную кислоту, чтобы высадить кристаллы. Выделенные кристаллы фильтровали, фракционировали и промывали 20%-ным водным раствором хлорида натрия с

40 получением влажного остатка на фильтре. К полученному влажному остатку добавляли метанол и воду, и все это фильтровали, промывали метанолом и сушили с получением соединения (4).

(4) Синтез красителей А-Г

45

Влажный остаток на фильтре тетрасульфохлорида фталоцианина меди (соединение (3)), синтезированного выше (2), добавляли в ледяную воду и все это перемешивали, чтобы получить суспензию. Аммиачную воду и соединение (4), синтезированное в (3), добавляли к суспензии, чтобы провести реакцию. В смесь добавляли воду и хлорид натрия, чтобы выделить кристаллы. Полученные кристаллы фильтровали, промывали водным раствором хлорида натрия и снова фильтровали, мыли и сушили с получением красителя А в виде голубых кристаллов. Принимая во

50 внимание вышеуказанную реакцию, предполагается, что соединение будет

красителем, который является соединением, представленным иллюстративным соединением 1, и имеет среднее число заместителей в общей формуле (I) $l=0$, $m=1,0-2,0$ и $n=2,0-3,0$.

Красители В-Г, являющиеся соединениями, каждое из которых представлено иллюстративным соединением 1, и отличающиеся друг от друга средним числом заместителей в общей формуле (I), были синтезированы по тому же порядку синтеза, как описанный выше. В таблице 5 ниже показано среднее число заместителей в каждом из красителей А-Г.

Краситель	l	m	n
А	0	1,0-2,0	2,0-3,0
В	0-0,5	1,0-1,5	2,0-2,5
С	0,5-1,0	1,0-1,5	2,0-2,5
Д	0	1,0-2,0	2,0-3,0
Е	0,5-1,0	1,0-1,5	2,0-2,5
F	0	1,5-2,0	2,0-2,5
Г	1,0-1,5	1,0-1,5	1,5-2,0

Оценка устойчивости к бронзированию

(1) Получение чернил

Соответствующие компоненты, показанные в таблице 6 ниже, соединяли и перемешивали в достаточной степени. После этого полученный продукт фильтровали под давлением через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм, чтобы получить каждые из чернил А-Д.

	Чернила			
	А	В	С	Д
Краситель А	3,0			
Краситель В		3,0		
Краситель С			3,0	
Краситель Д				3,0
Глицерин	20,0	20,0	20,0	20,0
Ацетиленол ЕН (*)	1,0	1,0	1,0	1,0
Ионообменная вода	76,0	76,0	76,0	76,0

(*) Продукт присоединения оксида этилена к ацетиленгликолю (ПАВ; производства Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.)

(2) Измерение значения d_{75}

Профиль углов рассеяния каждого из чернил от А до Д (причем каждый имел концентрацию красителя 3,0 мас.%) измеряли способом малоуглового рентгеновского рассеяния. Профиль углов рассеяния измеряли в следующих условиях:

Прибор: Nano Viewer (производства Rigaku)

Источник рентгеновского излучения: Cu-K α

Мощность: 45 кВт-60 мА

Эффективное фокальное пятно: \varnothing 0,3 мм + конфокальное зеркало Max-Flux

1-ая щель: 0,5 мм, 2-ая щель: 0,4 мм, 3-я щель: 0,8 мм

Длительность облучения: 240 мин

Ограничитель пучка: \varnothing 3,0 мм

Способ измерения: метод пропитки

Детектор: синяя экспонированная пластина

Площадь пика, полученного при удалении фона, и значение 2θ , отвечающее 75% или больше полной площади пика (значение $2\theta_{75}$) определяли из полученного профиля углов рассеяния с помощью программы JADE (Material Data, Inc.) обработки данных по дифракции рентгеновских лучей. Значение d_{75} рассчитывали из значения $2\theta_{75}$ на основе следующего выражения (2). Результаты показаны в таблице 7.

$$d_{75} = \lambda / 2 \sin \theta_{75} \quad (2)$$

(3) Измерение длины волны максимального поглощения (λ_{\max})

После того, как каждые из чернил А-D (все имеющие концентрацию красителя 3,0 мас.%) были разбавлены в 2000 раз чистой водой, определяли длину волны максимального поглощения (λ_{\max}). Результаты показаны в таблице 7. Длина волны максимального поглощения (λ_{\max}) измерялась в следующих условиях.

Спектрофотометр: самопишущий спектрофотометр (торговая марка: U-3300; производства Hitachi, Ltd.).

Измерительная ячейка: кварцевая ячейка 1 см.

Интервал между отборами проб: 0,1 нм.

Частота сканирования: 30 нм/мин.

Число измерений: измерение проводили пять раз, чтобы взять среднее значение по пяти измерениям.

(4) Создание печатного продукта

Все полученные таким путем чернила А-D устанавливали на аппарат для струйной печати (торговая марка: Pixus 950i; производства CANON Inc.), чтобы напечатать рисунок с 13 уровнями градации на глянцевом носителе для струйных чернил (торговая марка: PR101; производства CANON Inc.), устанавливая усилие печати на 5, 12, 21, 29, 35, 43, 51, 58, 66, 74, 85, 90 и 100%. Таким образом был получен печатный продукт.

(5) Оценка устойчивости к бронзированию

Усилие печати, при котором на полученном таким путем рисунке с 13 уровнями градации на печатном продукте наблюдалось бронзирование, определялось визуально, чтобы определить усилие печати как усилие печати, при котором возникает бронзирование. Вообще, бронзирование склонно появляться при увеличении усилия печати. Другими словами, бронзирование более вероятно, когда чернила имеют меньшее усилие печати, при котором возникает бронзирование; напротив, бронзирование менее вероятно, когда чернила имеют повышенное усилие печати, при котором наступает бронзирование. Критерии устойчивости к бронзированию следующие. В таблице 7 показаны результаты оценки.

А: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 90% или больше.

В: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 66% или больше и меньше 90%.

С: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 43% или больше и меньше 66%.

Д: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет менее 43%.

Таблица 7				
	Чернила	Значение d_{75} [нм]	Длина волны максимального поглощения λ_{\max} [нм]	Устойчивость к бронзированию
Пример	А	7,09	612,1	В

	B	6,75	614,0	A
	C	6,51	615,9	A
Сравнительный пример	D	7,11	611,9	C

Оценка устойчивости к бронзированию и устойчивости к газам окружающей среды

(1) Получение чернил

Соответствующие компоненты соединяли в соответствии с каждой из композиций 1-4, показанных ниже в таблице 8, и перемешивали в достаточной степени. После этого полученный продукт фильтровали под давлением через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм, чтобы получить чернила. Чернила, полученные с использованием красителя А, согласно композициям 1-4, были обозначены как А1-А4, а чернила, полученные с использованием красителя В, согласно композициям 1-4, обозначались как В1-В4 (это же справедливо для других чернил). Таким образом, всего было получено 28 типов чернил с А1 до G4.

Таблица 8				
	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3	Композиция 4
Краситель	3,0	3,0	6,0	6,0
Глицерин	5,0	5,0	5,0	5,0
Мочевина	10,0	10,0	10,0	10,0
2-пирролидон	2,5		2,5	
Этиленгликоль	8,0	8,0	8,0	8,0
Диэтиленгликоль		2,5		2,5
Ацетиленол ЕН (*)	0,8	0,8	0,8	0,8
Ионообменная вода	70,7	70,7	67,7	67,7

(*) Продукт присоединения оксида этилена к ацетиленгликолю (ПАВ; производства Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.)

(2) Измерение значения d_{75}

Профили углов рассеяния каждого из чернил с А1 по G4 измеряли способом малоуглового рентгеновского рассеяния при условии, что все чернила, полученные согласно композициям 3 и 4, разбавляли в 1,67 раз чистой водой до измерения профиля углов рассеяния чернил по способу малоуглового рентгеновского рассеяния. Профили углов рассеяния измеряли в следующих условиях.

Прибор: Nano Viewer (производства Rigaku).

Источник рентгеновского излучения: Cu-K α .

Мощность: 45 кВт-60 мА.

Эффективное фокальное пятно: \varnothing 0,3 мм + конфокальное зеркало Max-Flux.

1-ая щель: 0,5 мм, 2-ая щель: 0,4 мм, 3-я щель: 0,8 мм.

Длительность облучения: 40 мин.

Ограничитель пучка: \varnothing 3,0 мм.

Способ измерения: метод пропитки.

Детектор: синяя экспонированная пластина.

Площадь пика, полученного при удалении фона, и значение 2θ , отвечающее 75% или больше полной площади пика (значение $2\theta_{75}$) определяли из полученного профиля углов рассеяния с помощью программы JADE (Material Data, Inc.) обработки данных дифракции рентгеновских лучей. Значение d_{75} рассчитывали из значения $2\theta_{75}$ на основе следующего выражения (2). Результаты показаны в таблице 9.

$$d_{75} = \lambda / 2 \cdot \sin \theta_{75} \quad (2)$$

(3) Измерение длины волны максимального поглощения (λ_{\max})

После того, как все чернила с А1 по G4 (каждый с концентрацией красителя 3,0 мас.%) были разбавлены в 2000 раз чистой водой, измерялась длина волны максимального поглощения (λ_{max}). Результаты показаны в таблице 9. Длина волны максимального поглощения (λ_{max}) измерялась в следующих условиях:

5 Спектрофотометр: самопишущий спектрофотометр (торговая марка: U-3300, производства Hitachi, Ltd.).

Измерительная ячейка: кварцевая ячейка 1 см.

Интервал между отборами проб: 0,1 нм.

10 Частота сканирования: 30 нм/мин.

Число измерений: измерения проводили пять раз, чтобы взять среднее значение по пяти измерениям.

(4) Создание печатного продукта

15 Все полученные таким путем чернила с А1 по G4 устанавливали в аппарат для струйной печати (торговая марка: Pixus 950i; производства CANON Inc.) для печати рисунка с 13 уровнями градации на глянцевой среде для струйных чернил (торговая марка: PR101; производства CANON Inc.), изменяя усилие печати на 5, 12, 21, 29, 35, 43, 51, 58, 66, 74, 85, 90 и 100%. Таким путем получали печатный продукт.

20 (5) Оценка устойчивости к бронзированию.

Усилие печати, при котором в рисунке с 13 уровнями градации на полученном таким путем печатном продукте появлялось бронзирование, определялось визуально, чтобы определить усилие печати как усилие печати, при котором наступает бронзирование. Вообще, бронзирование склонно появляться при увеличении усилия печати. Другими словами, бронзирование с большей вероятностью будет иметь место там, где чернила имеют меньшее усилие печати, при котором наступает бронзирование, тогда как появление бронзирования менее вероятно там, где чернила имеют более высокое усилие печати, при котором наступает бронзирование. Критерии устойчивости к бронзированию следующие. Результаты оценки показаны в таблице 9.

30 А: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 90% или больше.

В: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 66% или больше и меньше 90%.

35 С: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет 43% или больше и меньше 66%.

Д: Усилие печати, при котором наступает бронзирование, составляет менее 43%.

(6) Оценка устойчивости к газам окружающей среды

40 Полученный таким путем печатный продукт помещали в аппарат для испытания на озоностойкость (торговая марка: OMS-H; производства SUGA TEST INSTRUMENTS), чтобы подвергнуть действию озона в окружающей среде, имеющей температуру 40°C, влажность 55% и концентрацию озона 2 ppm, на 20 часов. Долю остаточной концентрации рассчитывали на основе следующего выражения (3) из оптических плотностей в отраженном свете до и после испытания на воздействие внешней среды при 50%-ной степени заполнения печатного продукта. Оптические плотности в отраженном свете измеряли на приборе RD-918 (производства Macbeth). Критерии устойчивости к газам окружающей среды следующие. Результаты оценки приведены в

50 таблице 9.
Доля остаточной концентрации = $(d_{O_3}/d_{ini}) \cdot 100(\%)$ (3)

(В выражении (3), d_{O_3} означает оптическую плотность в отраженном свете после воздействия озона, а d_{ini} означает оптическую плотность в отраженном свете до

воздействия озона.)

A: Доля остаточной концентрации 88% или больше.

B: Доля остаточной концентрации 83% или больше и меньше 88%.

C: Доля остаточной концентрации 80% или больше и меньше 83%.

D: Доля остаточной концентрации меньше 80%.

Таблица 9

	Чернил a	Значение d_{75} [нм]	Длина волны максимального поглощения λ_{max} [нм]	Концентрация красителя [мас.%]	Устойчивость к бронзированию	Устойчивость к газам окружающей среды	
10	Пример	A1	7,03	612,2	3,0	A	A
		A2	7,07	612,0	3,0	B	A
		A3	7,02	612,2	6,0	B	A
		A4	7,08	612,0	6,0	B	A
15		B1	6,71	614,0	3,0	A	B
		B2	6,78	614,3	3,0	A	B
		B3	6,72	614,1	6,0	A	A
		B4	6,79	614,4	6,0	B	A
20		C1	6,51	615,7	3,0	A	B
		C2	6,57	615,9	3,0	A	B
		C3	6,52	615,6	6,0	A	B
		C4	6,56	615,9	6,0	A	B
25	Сравнительный пример	D1	7,12	611,9	3,0	C	A
		D2	7,11	611,8	3,0	C	A
		D3	7,14	611,9	6,0	C	A
		D4	7,12	611,8	6,0	C	A
30		E1	6,47	616,1	3,0	A	C
		E2	6,49	616,2	3,0	A	C
		E3	6,48	616,2	6,0	A	C
		E4	6,49	616,1	6,0	A	C
35		F1	7,23	609,9	3,0	C	A
		F2	7,28	610,2	3,0	D	A
		F3	7,21	609,9	6,0	D	A
		F4	7,27	610,3	6,0	D	A
		G1	6,42	617,8	3,0	A	D
		G2	6,45	618,1	3,0	A	D
		G3	6,41	617,7	6,0	A	C
		G4	6,44	618,2	6,0	A	C

В соответствии с приведенными выше результатами было установлено следующее.

В случае, когда используется краситель по настоящему изобретению, который является соединением, представленным общей формулой (I), или его солью, устойчивость к газам окружающей среды может быть недостаточной, если значение d_{75} чернил меньше, чем 6,50 нм, а устойчивость к бронзированию может быть недостаточной, когда значение d_{75} больше, чем 7,10 нм.

Данная заявка испрашивает приоритет заявки на патент Японии № 2004-196453 от 2 июля 2004 и заявки на патент Японии № 2005-192191 от 30 июня 2005, которые тем самым введены здесь ссылкой.

Формула изобретения

1. Чернила для струйной печати, содержащие по меньшей мере один краситель, причем:

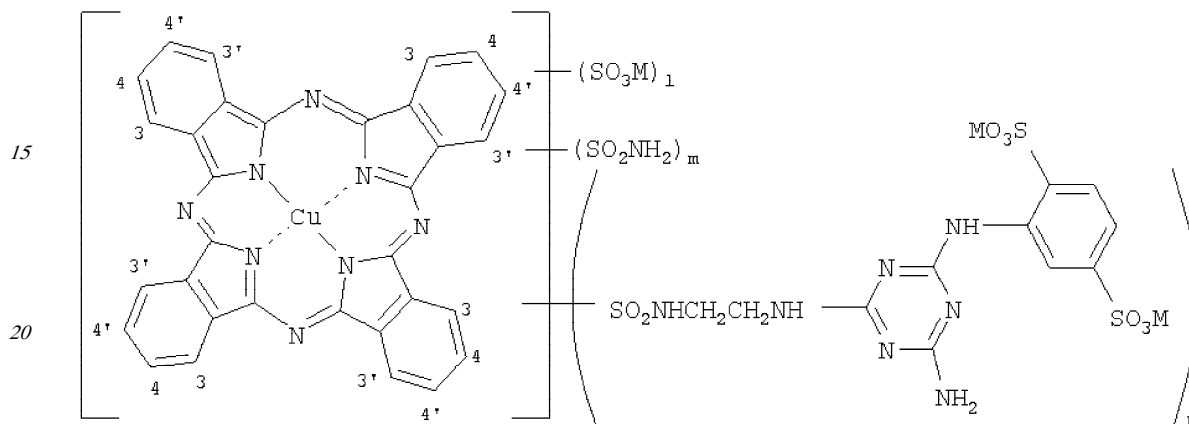
краситель содержит одно из соединений, представляемых следующей общей

формулой или его солью;

содержание (мас.%) красителя составляет 3,0 мас.% или больше от общей массы чернил для струйной печати; и

в измеренном способом малоуглового рентгеновского рассеяния распределении по дальности рассеяния агрегатов молекул в чернилах для струйной печати, в которых установлена концентрация красителя 3,0 мас.%, значение дальности рассеяния d_{75} , соответствующее 75% распределения, составляет 6,50 нм или больше и 7,10 нм или меньше:

общая формула (I)

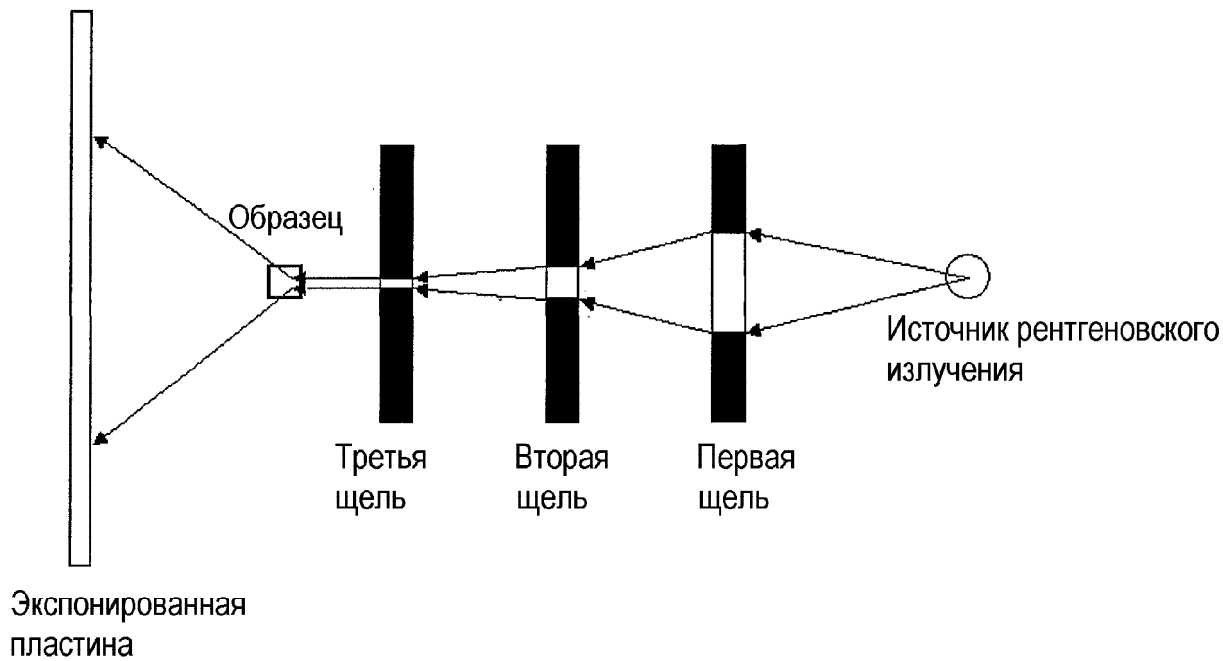


где М означает щелочной металл или аммоний; 1 означает от 0 до 1, m означает от 1 до 2, и n означает от 2 до 3 при условии, что $1+m+n$ равно 3 или 4; и положение замещения заместителя является одним из положения 4 и положения 4'.

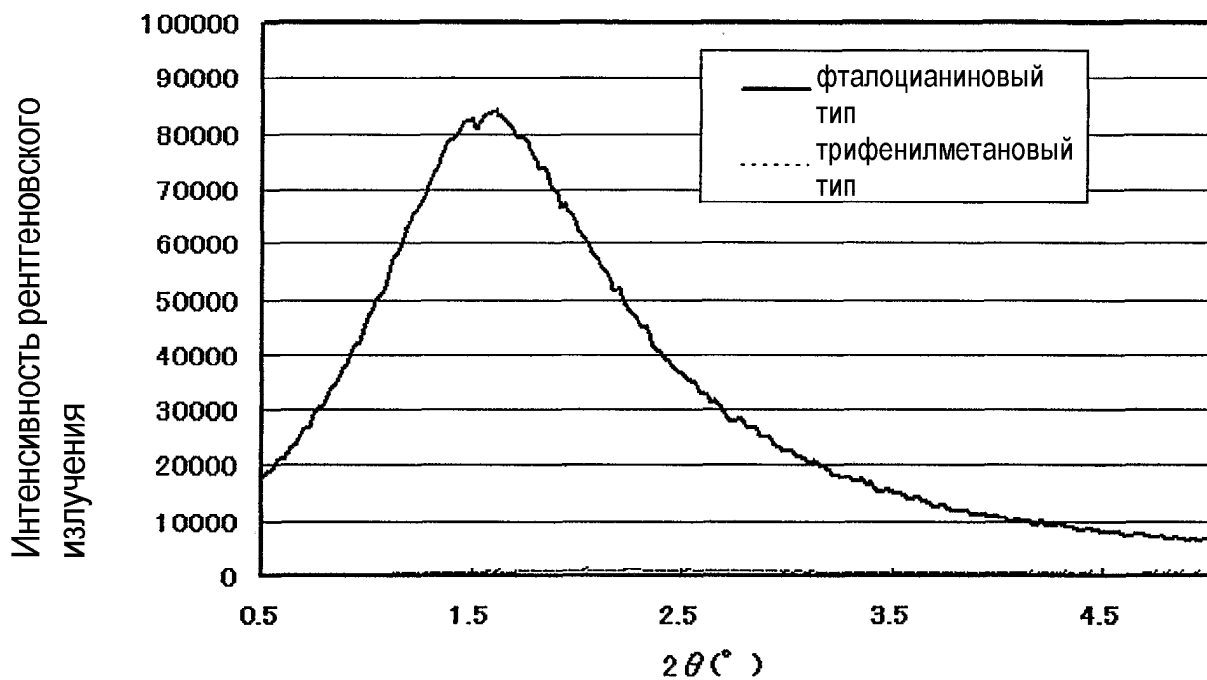
2. Чернила для струйной печати по п.1, причем значение d_{75} равно 6,70 нм или больше.

3. Чернила для струйной печати по п.1, содержащие, кроме того, воду и водорастворимый органический растворитель, причем:

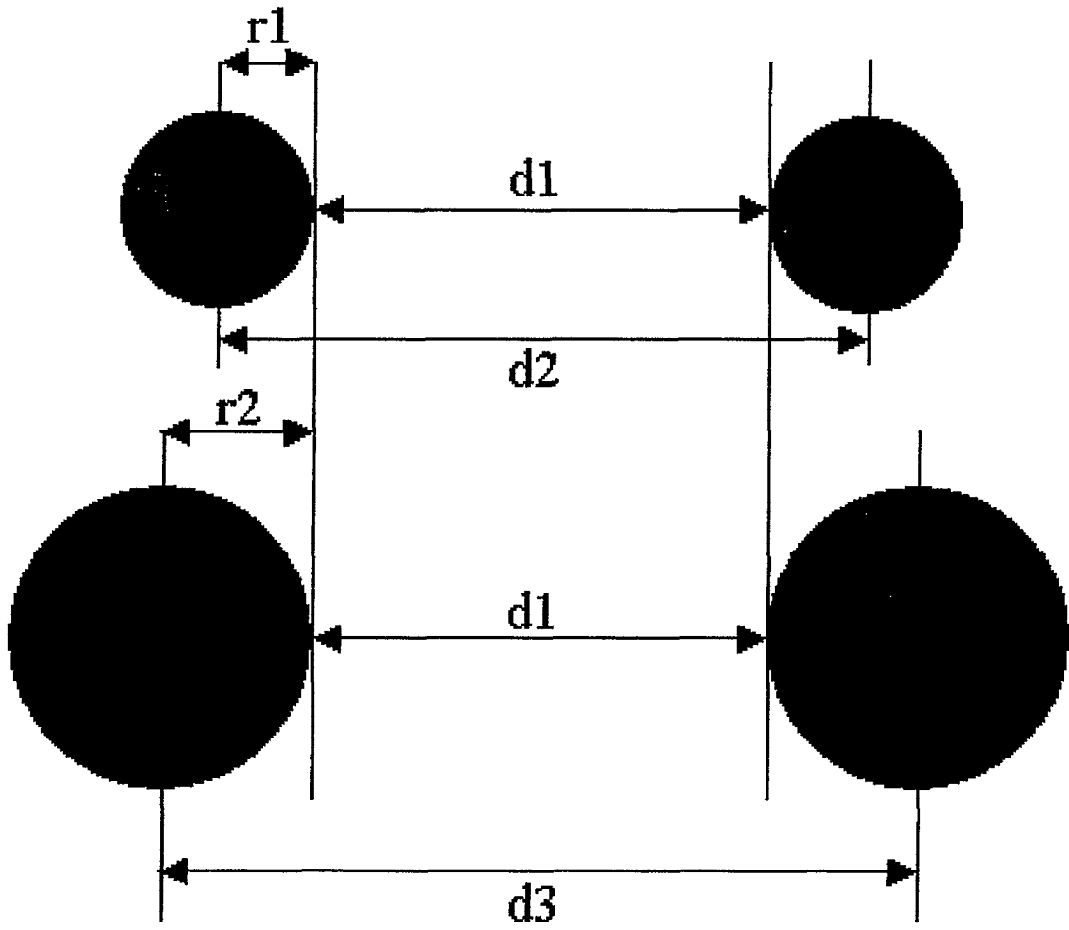
водорастворимый органический растворитель содержит 2-пирролидон; и содержание (мас.%) 2-пирролидона в чернилах для струйной печати составляет 50% или больше от содержания (мас.%) красителя.



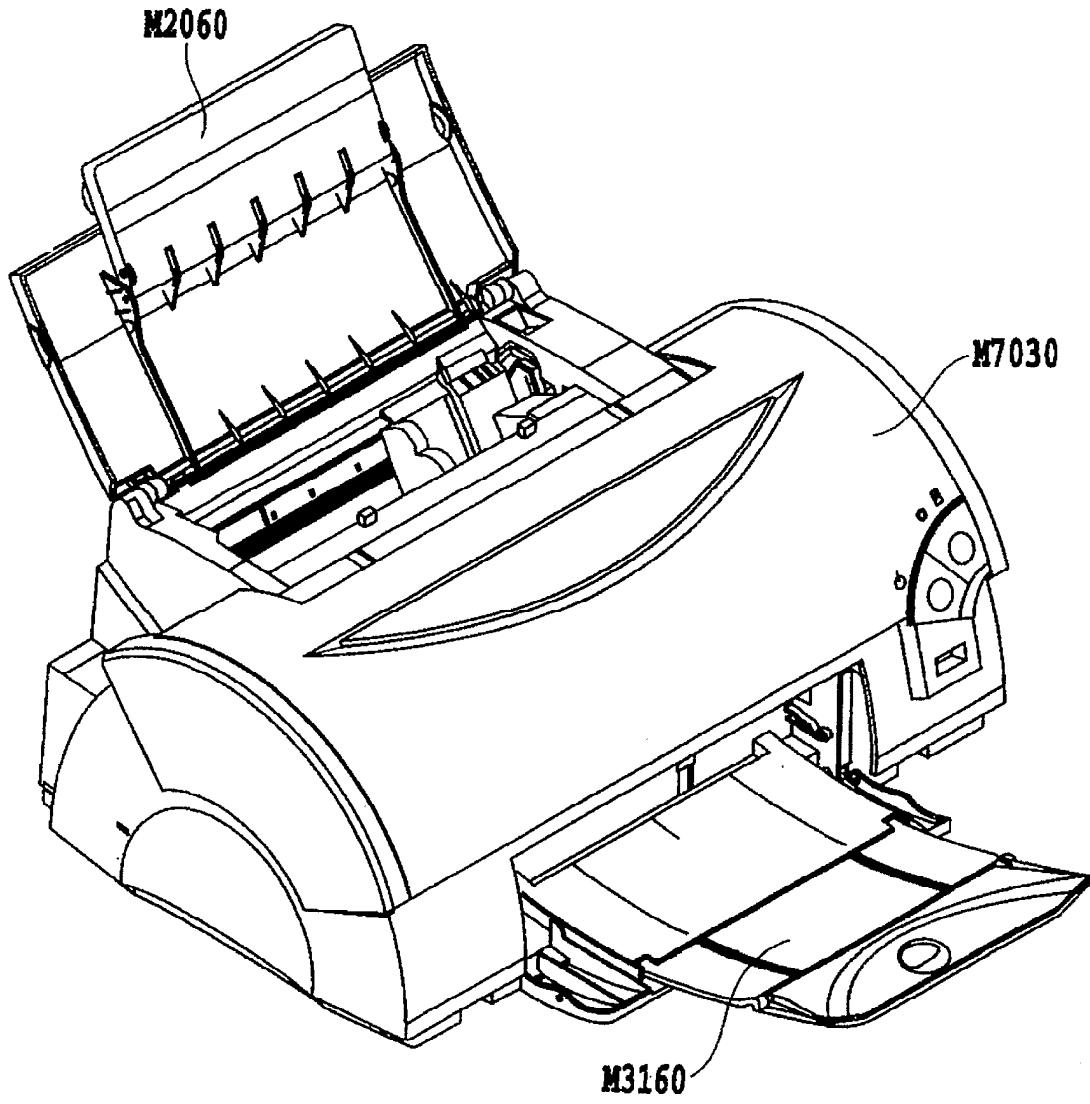
ФИГ.1



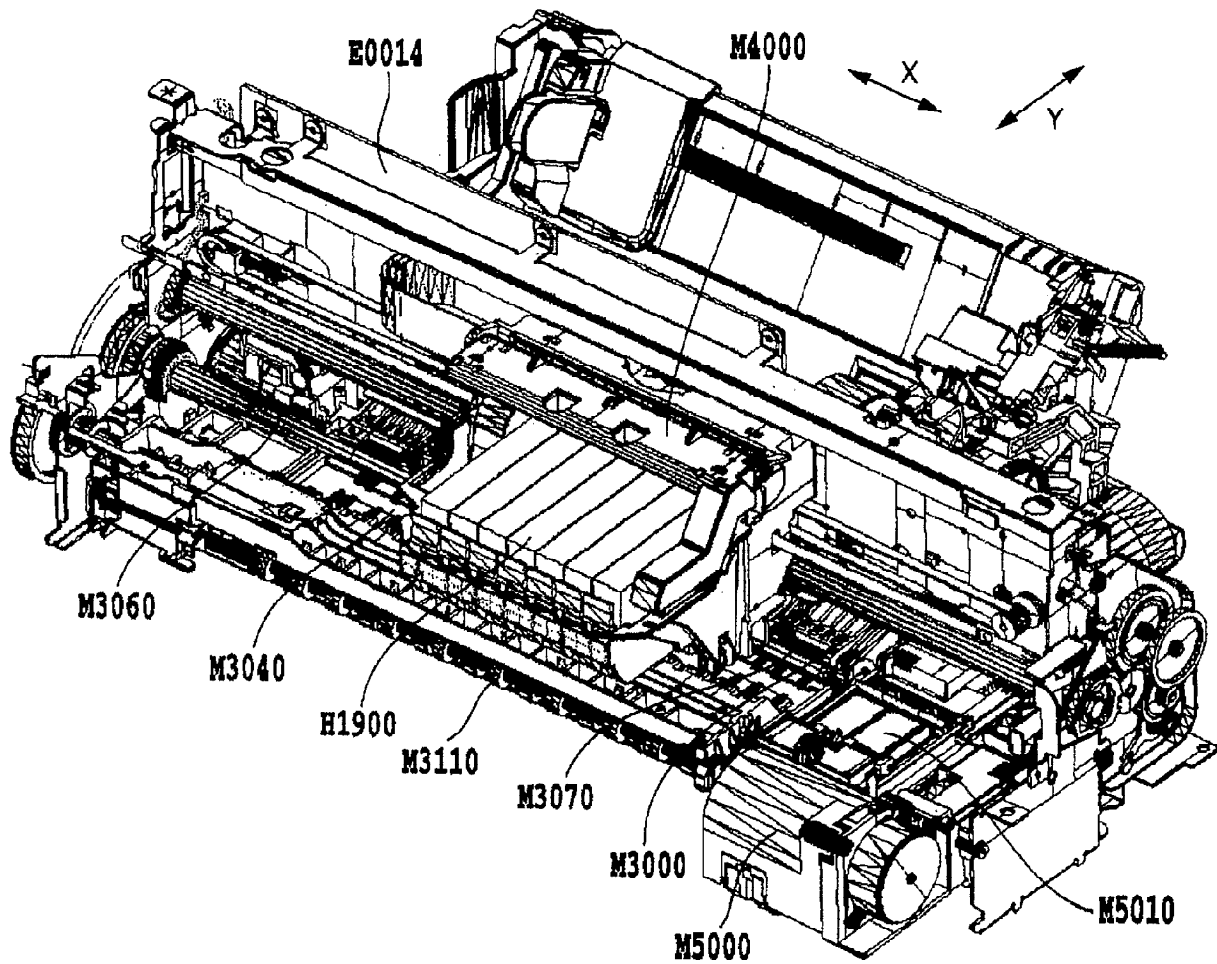
ФИГ.2



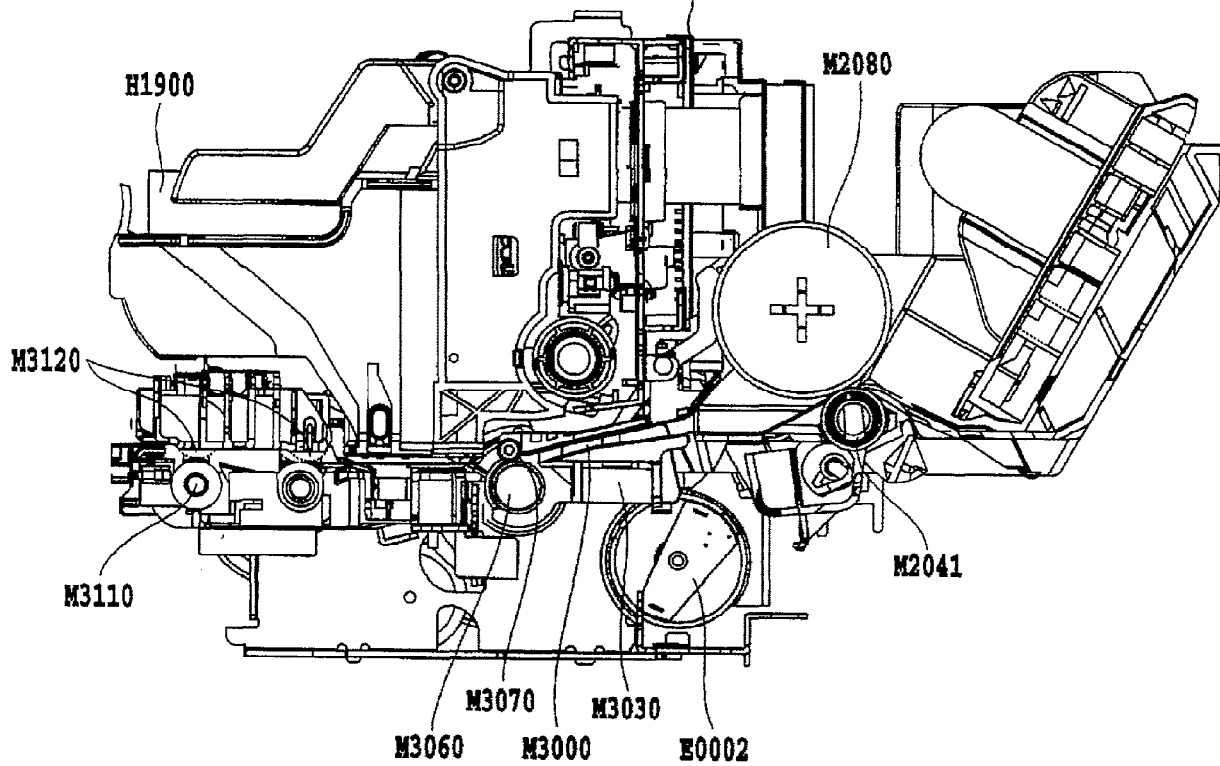
ФИГ.3



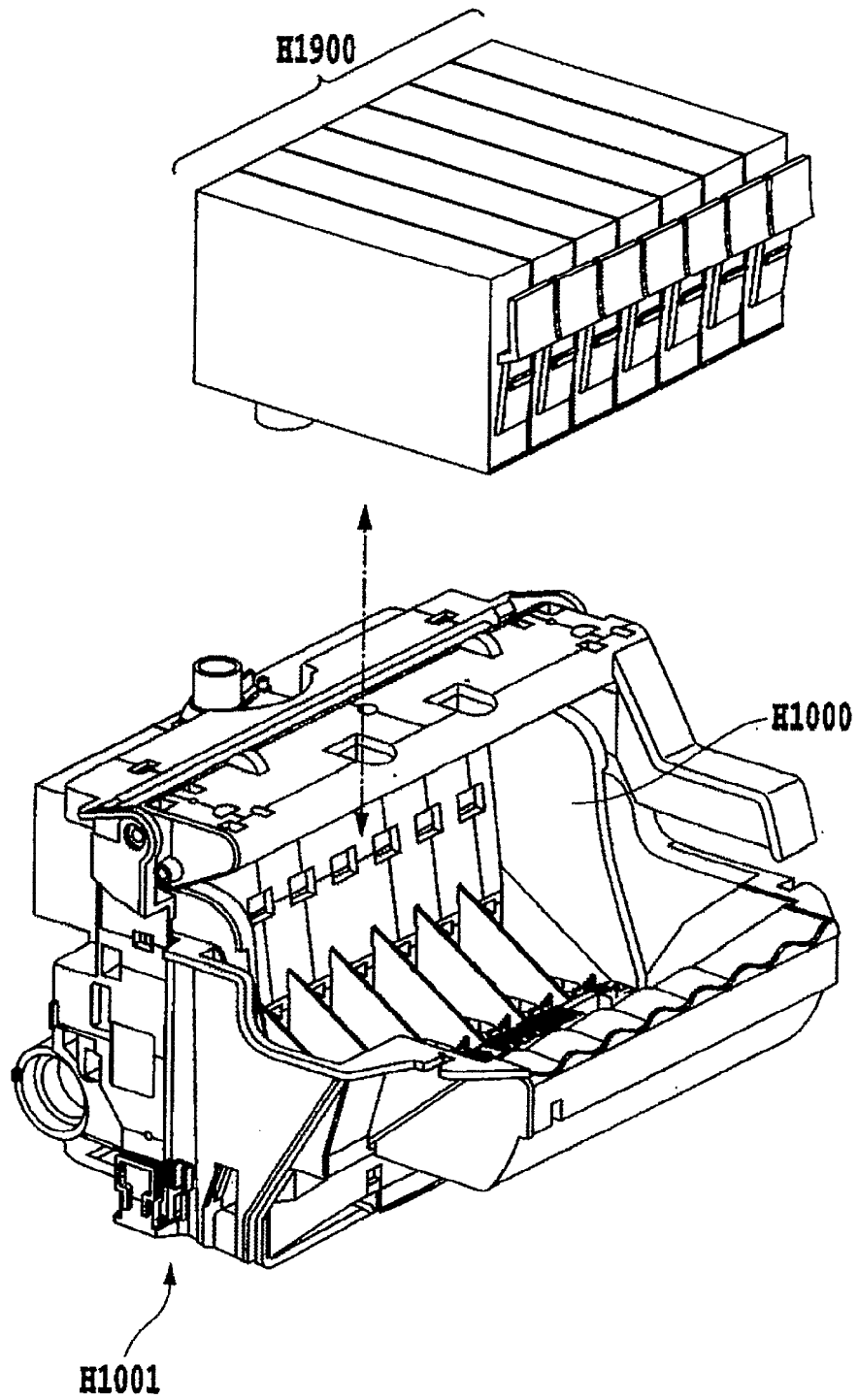
ФИГ.4



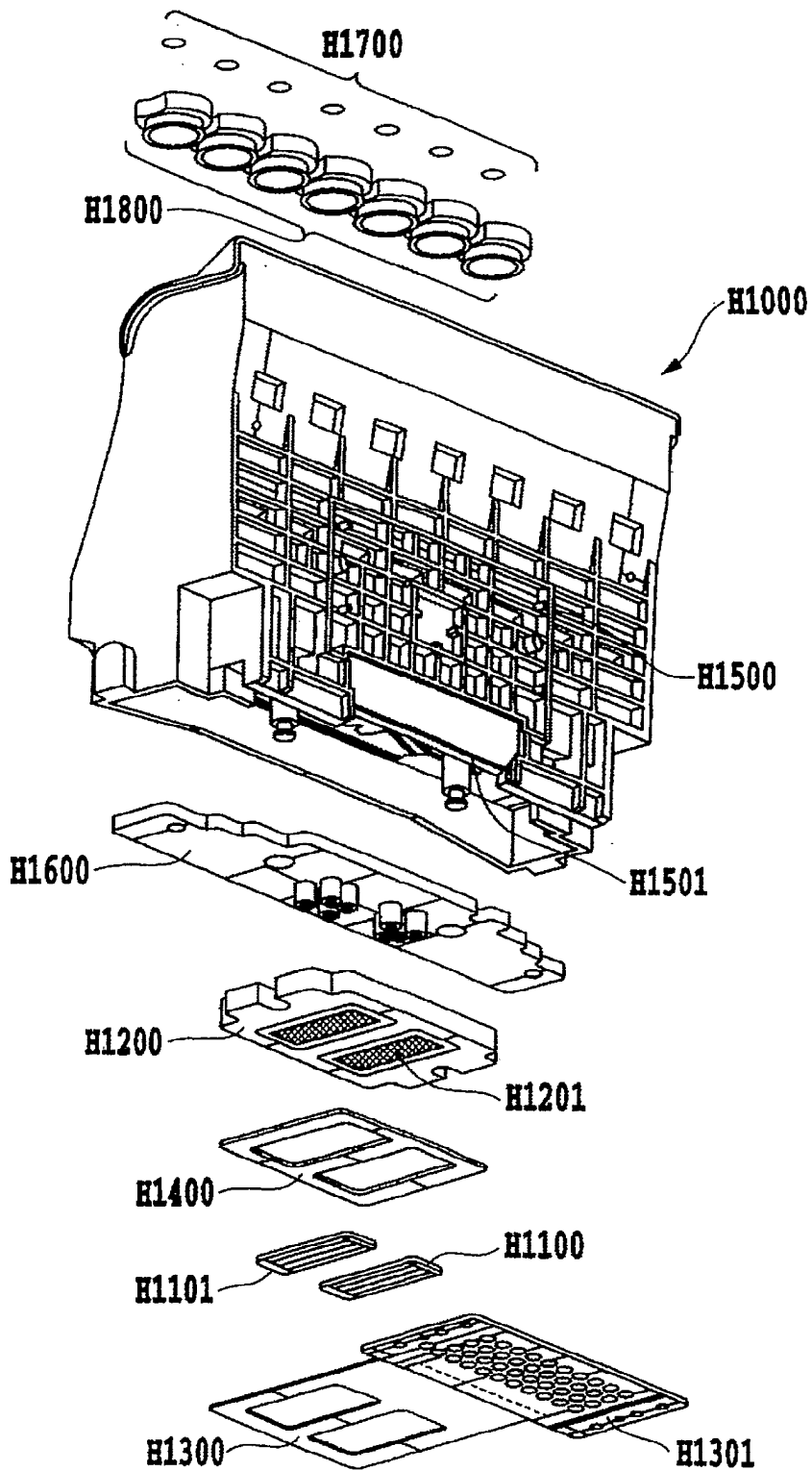
ФИГ.5
E0014



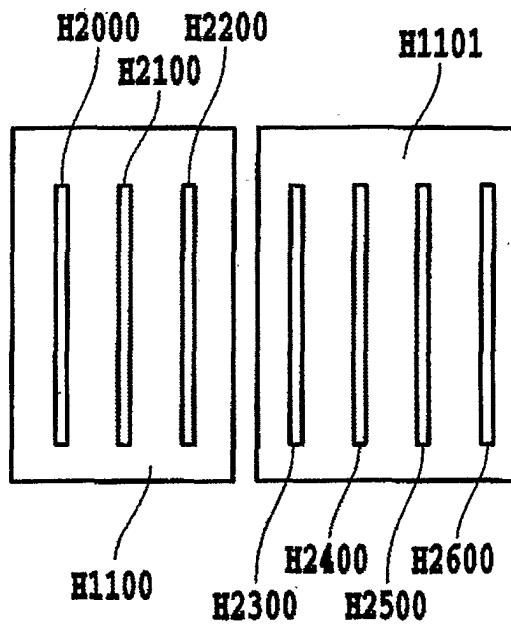
ФИГ.6



ФИГ.7



ФИГ.8



ФИГ.9