



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1886472 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200480035102.1

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2004.09.30

代理人 韦欣华 邹雪梅

(30) 优先权数据

339688/2003 2003.09.30 JP

(51) Int. Cl.

G09D 11/00(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.26

B41J 2/01(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/014351 2004.09.30

(56) 对比文件

JP 2003231845 A, 2003.08.19, 第 0008 - 0009 段, 第 0055 - 0058 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/030887 JA 2005.04.07

CN 1227584 A, 1999.09.01, 权利要求 8, 说明书第 5 页第 8 - 13 行.

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

专利权人 富士写真胶片株式会社

审查员 毕胜

(72) 发明人 半村昌弘 北村和彦 福本浩

藤原淑记 矢吹嘉治

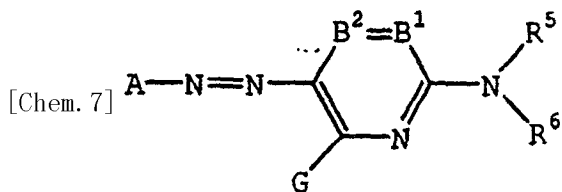
权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

油墨组合物

(57) 摘要

要解决的问题:提供一种具有针对阻塞等的高可靠性并兼具耐光牢度、耐气体牢度和耐湿性的油墨组合物。解决问题的手段:油墨组合物,其至少包含水、选自下式(1)表示的化合物和其盐中的至少一种物质、以及选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质。在式(1)中,A表示5元杂环重氮组分A-NH₂的残基;B¹和B²各自表示-CR¹=或-CR²=,或B¹和B²之一表示氮原子,而另一个表示-CR¹=或-CR²=;R⁵和R⁶各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团等;G、R¹和R²各自独立地表示氢原子、卤原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团等。式(1)

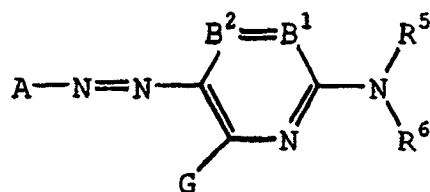


CN 1886472 B

1. 一种油墨组合物,其至少包含水、选自下式 (1) 表示的化合物和其盐中的至少一种物质、以及选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质:

式 (1):

[Chem. 1]

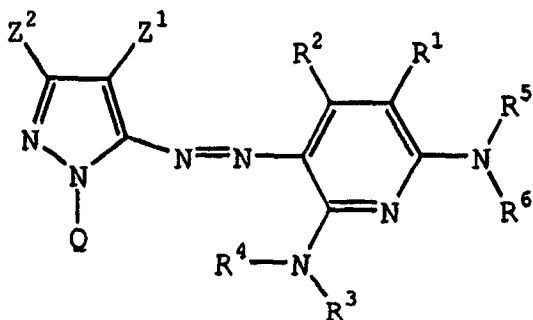


其中 A 表示 5 元杂环重氮组分 A-NH₂ 的残基; B¹ 和 B² 各自表示 -CR¹= 或 -CR²=, 或 B¹ 和 B² 之一表示氮原子, 而另一个表示 -CR¹= 或 -CR²=; R⁵ 和 R⁶ 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基或氨磺酰基, 各基团可进一步具有取代基; G、R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子、卤原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、氰基、羧基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰基、羟基、烷氧基、芳氧基、甲硅氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、杂环氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基、酰基氨基、脲基、氨磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、硝基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、氨磺酰基、磺基或杂环硫代基团, 各基团可以进一步被取代; 以及, R¹ 和 R⁵ 或 R⁵ 和 R⁶ 可结合形成 5 元或 6 元环。

2. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中所述由式 (1) 表示的化合物或其盐是由下式 (2) 表示的化合物或其盐:

式 (2):

[Chem. 2]



其中 Z¹ 表示哈密特取代基常数 σ_p 值为 0.20 或更高的吸电子基团; Z² 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团; R¹、R²、R⁵ 和 R⁶ 具有与式 (1) 中相同的含义; R³ 和 R⁴ 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、磺酰基或氨磺酰基; Q 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团; 和由 Z¹、Z²、R¹-R⁶ 和 Q 表示的基团各自可进一步具有取代基。

3. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中所述选自由式 (1) 表示的化合物和其盐中的至少一种物质与所述选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质的含量比为 4 : 1 到 1 : 10, 以各自总量的重量比计。

4. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中所述具有羧基的芳族化合物或其盐是具有萘骨架的

化合物或其盐。

5. 权利要求 4 的油墨组合物,其中所述具有萘骨架的化合物或其盐是在其 2 位上具有羧基的化合物或其盐。

6. 权利要求 5 的油墨组合物,其中所述在其 2 位上具有羧基且具有萘骨架的化合物或其盐是 2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、6-甲氧基-2-萘甲酸,或其盐。

7. 权利要求 4 的油墨组合物,其中所述具有羧基的芳族化合物的盐是锂盐。

8. 权利要求 1 的油墨组合物,其用于喷墨记录方法。

9. 权利要求 8 的油墨组合物,其中所述喷墨记录方法是使用通过电致伸缩性元件的机械变形形成墨滴的喷墨头的记录方法。

10. 一种喷墨记录方法,其包括喷射出油墨组合物的液滴并使得该液滴附在记录媒体上由此进行记录,其中将权利要求 1 所述的油墨组合物用作油墨组合物。

11. 记录的物质,其是用权利要求 1 所述的油墨组合物或通过权利要求 10 所述的记录方法来记录的。

油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于喷墨记录的油墨组合物,尤其涉及兼具耐光牢度、耐气体牢度和耐湿性的油墨组合物,还涉及使用该油墨组合物的喷墨记录方法和通过该记录方法来记录的记录物。

背景技术

[0002] 喷墨记录方法最近倍受关注。喷墨记录方法是这样的印刷方法,使油墨组合物以小液滴的形式飞起,并附在记录媒体如纸上,由此实施印刷。这个方法的特征在于可以使用相对便宜的设备而高速印刷高清晰度和高质量的图象。利用这种方法的喷墨记录设备由于其印刷质量、低成本、操作相对安静和制图能力而在很宽的范围中都是商业上可接受的。尤其是,热(Bubblejet(注册商标))和压电的按需即喷型(drop-on-demand)打印机销售良好,并被广泛用作办公室和家庭中个人电脑的打印机。

[0003] 近年来,通过喷墨记录形成彩色图像是通过制备多种彩色油墨组合物而实现的。在彩色图像的形成中,通常使用黄色油墨组合物、洋红油墨组合物和青色油墨组合物这三种色彩,取决于具体情况会使用四种色彩,即额外使用黑色油墨组合物。而且,有时用六种色彩形成彩色图像,即向上述四种色彩中加入淡青色油墨组合物和淡洋红色油墨组合物;或者用七种色彩形成彩色图像,即再加入暗黄色油墨组合物。用来这样形成彩色图像的油墨组合物不仅需要自身具有良好的着色性能,而且例如需要与多种油墨组合物相结合时能够产生良好的中间色,或在随后的贮存期间不会引起印刷品变色或褪色。

[0004] 此外,由于印刷头、油墨组合物、记录方法和记录介质相关领域的不断改进,近来通过彩色喷墨印刷机印刷的“相片质量”已经达到了与“银盐相片”相当的水平,该图像质量已经达到了“照片质量”级。同时,通过改进油墨组合物和介质来获得特征的努力也放在了所获图像的可保存性上。尤其是,在耐光牢度方面,已经实现了将特征改善到在实践中不会引发问题的水平(参见专利文件1和2)。然而,该水平仍然不能与银盐照片处于同一水平。在耐光牢度性能的标准评价中,黄色、洋红和青色的各纯色图案的褪色速度(光密度接近于1.0)被用作判定标准。当通过这个评估方法来判断装在一台目前市售的打印机中的油墨组合物的耐光牢度性能时,洋红油墨组合物的性能最低,在很多情况下决定了油墨组(ink set)的耐光牢度寿命。改进洋红油墨组合物的耐光牢度导致相片的耐光牢度提高,增加了油墨组的耐光牢度寿命。

[0005] 使用上述油墨组合物制备的印刷品显然不仅可以放在室内而且有时可以放在户外,暴露于各种光(包含日光)和外面的空气(例如臭氧、氮氧化物、硫氧化物)中,并且人们正努力开发一种在耐光牢度和耐气体牢度方面优异的油墨组合物。诸如耐光牢度和耐气体牢度的性质在很大程度上取决于油墨中的着色剂,现在需要发展一种除上述性质以外在耐湿性方面也优异的洋红油墨组合物。

[0006] 有人将专利文件3和4中描述的偶氮化合物作为在耐光牢度和耐气体牢度方面优异的着色剂。

[0007] 专利文献 1 :JP 2000-290559 A

[0008] 专利文献 2 :JP 2001-288392 A

[0009] 专利文献 3 :JP 2002-371214 A

[0010] 专利文献 4 :JP 2002-371079 A

[0011] 发明公开

[0012] 本发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于解决上述问题,并提供一种油墨组合物,其在有关阻塞等方面具有高可靠性,并且兼具耐光牢度、耐气体牢度和耐湿性,还提供使用该油墨组合物的喷墨记录方法和所记录的物质。

[0014] 解决问题的手段

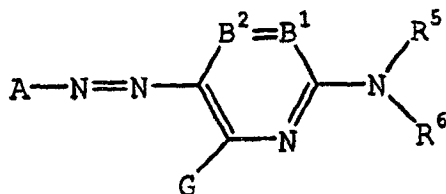
[0015] 本发明人连续地对各种洋红染料的防阻塞性、耐光牢度、耐气体牢度和耐湿性进行了研究和调查,结果发现在向含有特定洋红染料的油墨组合物中加入具有羧基的芳族化合物和 / 或其盐时,同时获得了所有上述性质,而且,在所加入的具有羧基的化合物的盐是锂盐时,在改善防阻塞性方面获得了显著优异效果。基于这些发现完成了本发明。

[0016] 1. 本发明的油墨组合物的特征在于至少包含水、选自下式 (1) 表示的化合物和其盐中的至少一种物质、以及选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质:

[0017] 式 (1)

[0018] [Chem. 3]

[0019]



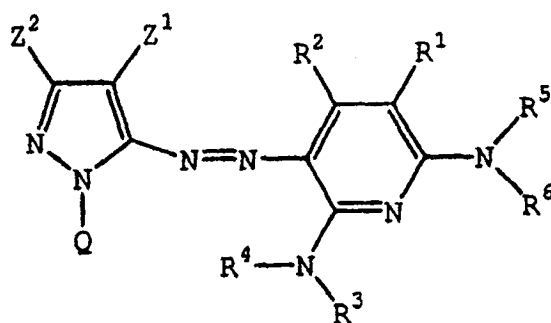
[0020] 其中 A 表示 5 元杂环重氮组分 A-NH₂ 的残基;B¹ 和 B² 各自表示 -CR¹= 或 -CR²=, 或 B¹ 和 B² 之一表示氮原子,而另一个表示 -CR¹= 或 -CR²=;R⁵ 和 R⁶ 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基或氨基磺酰基,各基团可进一步具有取代基;G、R¹ 和 R² 各自独立地表示氢原子、卤原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、氰基、羧基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰基、羟基、烷氧基、芳氧基、甲硅氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、杂环氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基、酰基氨基、脲基、氨基磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、硝基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、氨基磺酰基、磺基或杂环硫代基团,各基团可以进一步被取代;以及,R¹ 和 R⁵ 或 R⁵ 和 R⁶ 结合形成 5 元或 6 元环。

[0021] 2. 本发明的油墨组合物的特征在于由式 (1) 表示的化合物或其盐是由下式 (2) 表示的化合物或其盐:

[0022] 式 (2):

[0023] [Chem. 4]

[0024]



[0025] 其中 Z^1 表示哈米特取代基常数 σ_p 值为 0.20 或更高的吸电子基团； Z^2 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团； R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 具有与式 (1) 中相同的含义； R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、磺酰基或氨磺酰基团； Q 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团；和由 Z^1 、 Z^2 、 R^1 - R^6 和 Q 表示的基团各自可进一步具有取代基。

[0026] 3. 本发明油墨组合物的特征在于选自由式 (1) 表示的化合物和其盐中的至少一种物质与选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质的含量比为 4 : 1 到 1 : 10, 以各自总量的重量比计。

[0027] 4. 本发明油墨组合物的特征在于以上 1-3 任一项所述的具有羧基的芳族化合物或其盐是具有萘骨架的化合物或其盐。

[0028] 5. 本发明油墨组合物的特征在于以上第 4 项所述的具有萘骨架的化合物或其盐是在其 2 位上具有羧基的化合物或其盐。

[0029] 6. 本发明油墨组合物的特征在于以上第 5 项所述的在 2 位上具有羧基且具有萘骨架的化合物或其盐是 2- 萘甲酸、3- 羟基 -2- 萘甲酸、6- 羟基 -2- 萘甲酸、6- 甲氧基 -2- 萘甲酸, 或其盐。

[0030] 7. 本发明油墨组合物的特征在于以上 4-6 任一项所述的具有羧基的芳族化合物的盐是锂盐。

[0031] 8. 本发明油墨组合物的特征在于其被用于喷墨记录方法。

[0032] 9. 本发明油墨组合物的特征在于喷墨记录方法是使用这样的喷墨头的记录方法, 所述喷墨头通过电致伸缩性元件的机械变形而形成墨滴。

[0033] 10. 本发明的喷墨记录方法是喷射出油墨组合物的液滴并使得该液滴附在记录媒体上从而进行记录的喷墨记录方法, 其特征在于将以上 1-9 任一项所述的油墨组合物用作油墨组合物。

[0034] 11. 根据本发明所记录的物质是用以上 1-9 任一项所述的油墨组合物或通过以上第 10 项所述的记录方法来记录的。

[0035] 根据本发明的油墨组合物和使用该组合物的记录方法, 可以确保就防阻塞性而言的高可靠性 (这对于喷墨记录系统是必不可少的), 并且可以提供在耐湿性以及耐光牢度和耐气体牢度 (耐臭氧牢度) 方面非常优异的记录物质。

[0036] 发明的最佳实施方式

[0037] 本发明油墨组合物基本上包含在含水介质中的选自由式 (1) 表示的化合物 (包括其盐, 在下文中仅提及该化合物而不提及其盐) 的至少一种洋红着色剂和选自具有羧基的芳族化合物和其盐的至少一种物质, 所述含水介质包含水或包含水和水溶性有机溶剂, 根

据需要可能进一步包含湿润剂、粘度调节剂、pH 调节剂和其它添加剂。

[0038] 用于本发明油墨组合物的由式 (1) 表示的化合物具有改善耐光牢度和耐气体牢度的效果, 可以单独使用一种这样的化合物, 也可以组合使用多种这样的化合物。

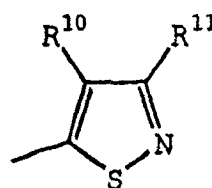
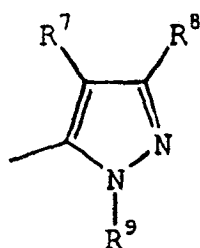
[0039] 可用于本发明的由式 (1) 表示的化合物描述如下。在式 (1) 中, A 表示 5 元杂环重氮组分 A-NH₂ 的残基。该 5 元杂环中的杂原子的例子包括 N、O 和 S。所述杂环优选是含氮的 5 元杂环, 脂肪族环、芳环或其它杂环可以耦合到所述杂环上。A 的杂环的优选例子包括吡唑环、咪唑环、噁唑环、异噁唑环、噻二唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环和苯并异噁唑环。每个杂环基团可进一步具有取代基。这些杂环中, 更优选的是由以下式 (a)-(f) 表示的吡唑环、咪唑环、异噁唑环、噻二唑环和苯并噁唑环:

[0040] [Chem. 5]

(a)

(b)

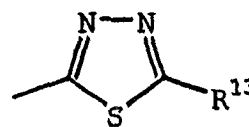
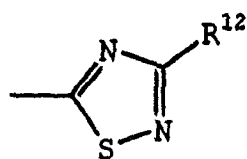
[0041] 式



[0042]

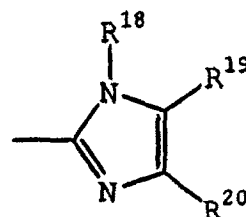
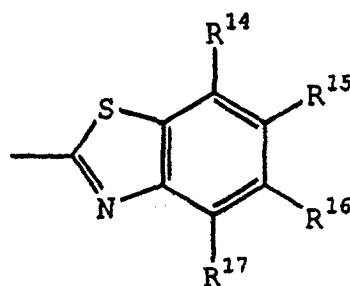
(c)

(d)



(e)

(f)



[0043] 在式 (a)-(f) 中, R⁷-R²⁰ 各自表示与随后描述的 G、R¹ 和 R² 相同的取代基。在式 (a)-(f) 中, 优选的是由式 (a) 和 (b) 表示的吡唑环和异噁唑环, 最优选的是由式 (a) 表示的吡唑环。

[0044] B¹ 和 B² 各自表示 -CR¹= 或 -CR²=, 或 B¹ 和 B² 之一表示氮原子, 而另一个表示 -CR¹= 或 -CR²=。优选 B¹ 和 B² 各自表示 -CR¹= 或 -CR²=。

[0045] R⁵ 和 R⁶ 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基或氨基磺酰基, 各基团可进一步具有取

代基； R^5 和 R^6 表示的取代基各自优选是氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷基磺酰基或芳基磺酰基，更优选是氢原子、芳基、杂环基团、酰基、烷基磺酰基或芳基磺酰基，最优选是氢原子、芳基基团或杂环基团，并且各基团可进一步具有取代基，但是 R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

[0046] G、 R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子、卤原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、氰基、羧基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰基、羟基、烷氧基、芳氧基、甲硅氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、杂环氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基、酰基氨基、脲基、氨磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、硝基、烷硫基、芳硫基、杂环硫代基团、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、氨磺酰或磺基，各基团可以进一步被取代。

[0047] G 表示的取代基优选是氢原子、卤原子、脂族基团、芳族基团、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、杂环氧代基团、被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基、酰基氨基、脲基、氨磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、烷硫基、芳硫基或杂环硫代基团，更优选氢原子、卤原子、烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基或者酰基氨基，最优选氢原子、芳基氨基或酰胺基，并且各基团可进一步具有取代基。

[0048] R^1 和 R^2 表示的取代基各自优选是氢原子、烷基、烷氧基羰基、羧基、氨基甲酰基或者氰基，并且各基团可进一步具有取代基。 R^1 和 R^5 或 R^5 和 R^6 结合形成 5 元或 6 元环。当 A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 和 G 表示的取代基各自进一步具有取代基时，该取代基的例子包括以上针对 G、 R^1 和 R^2 所述的那些取代基。

[0049] 在式 (1) 表示的偶氮染料是水溶性染料的情况下，该染料优选在 A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 和 G 的任何位置上进一步具有一个离子性亲水基团作为取代基。该作为取代基的离子性亲水基团的例子包括磺基、羧基和季铵基团。这些离子性亲水基团中优选的是羧基和磺基，更优选磺基。所述羧基和磺基各自可以是盐形式，用于形成盐的反离子的例子包括碱金属离子（例如钠离子、钾离子、锂离子）、铵离子和有机阳离子（例如四甲铵离子、四甲基胍离子）。

[0050] 以下详细描述 G、 R^1 和 R^2 表示的取代基。

[0051] 卤原子包括氟原子、氯原子和溴原子。

[0052] 用于本发明的脂族基团是指烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、芳烷基和取代的芳烷基。脂族基团可以是枝化的或者可以形成环。脂族基团中的碳原子数优选为 1-20，更优选 1-16。芳烷基和取代的芳烷基中的芳基部分优选是苯基或萘基，更优选苯基。脂族基团的例子包括甲基、乙基、丁基、异丙基、叔丁基、羟乙基、甲氧基乙基、氰基乙基、三氟甲基、3- 硫代丙基、4- 硫代丁基、环己基、苯甲基、2- 苯乙基、乙烯基和烯丙基。

[0053] 用于本发明的芳基是指芳基和取代的芳基。芳基优选是苯基或萘基，更优选苯基。芳基中的碳原子数优选为 6-20，更优选 6-16。芳基的例子包括苯基、对甲苯基、对甲氧基苯基、邻氯代苯基和间 (3- 硫代丙基氨基) - 苯基。杂环基团包括具有取代基的杂环基团和未被取代的杂环基团。脂肪族环、芳环或其它杂环可以稠合到所述杂环上。杂环基团优选是 5 元或 6 元杂环基团。取代基的例子包括脂族基团、卤原子、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、酰基氨基、氨磺酰基、氨基甲酰基和离子性亲水基团。杂环基团的例子包括 2- 吡啶基、2- 噻吩基、2- 噻唑基、2- 苯并噻唑基、2- 苯并噁唑基和 2- 咪唑基。

[0054] 氨基甲酰基包括具有取代基的氨基甲酰基和未被取代的氨基甲酰基。针对其的取代基的例子包括烷基。氨基甲酰基的例子包括甲基氨基甲酰基和二甲基氨基甲酰基。

[0055] 烷氧基羰基包括具有取代基的烷氧基羰基和未被取代的烷氧基羰基。烷氧基羰基优选是具有 2-12 个碳原子的烷氧基羰基。取代基的例子包括离子性亲水基团。烷氧基羰基的例子包括甲氧基羰基和乙氧基羰基。

[0056] 芳氧基羰基包括具有取代基的芳氧基羰基和未被取代的芳氧基羰基。芳氧基羰基优选是具有 7-12 个碳原子的芳氧基羰基。取代基的例子包括离子性亲水基团。芳氧基羰基的例子包括苯氧基羰基。

[0057] 酰基包括具有取代基的酰基和未被取代的酰基。酰基优选是具有 1-12 个碳原子的酰基。取代基的例子包括离子性亲水基团。酰基的例子包括乙酰基和苯甲酰基。

[0058] 烷氧基包括具有取代基的烷氧基和未被取代的烷氧基。烷氧基优选是具有 1-12 个碳原子的烷氧基。取代基的例子包括烷氧基、羟基和离子性亲水基团。烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、甲氧基乙氧基、羟基乙氧基和 3- 羧基丙氧基。

[0059] 芳氧基包括具有取代基的芳氧基和未被取代的芳氧基。芳氧基优选是具有 6-12 个碳原子的芳氧基。取代基的例子包括烷氧基和离子性亲水基团。芳氧基的例子包括苯氧基、对甲氧基苯氧基和邻甲氧基苯氧基。

[0060] 酰氧基包括具有取代基的酰氧基和未被取代的酰氧基。酰氧基优选是具有 1-12 个碳原子的酰氧基。取代基的例子包括离子性亲水基团。酰氧基的例子包括乙酰氧基和苯甲酰氧基。

[0061] 氨基甲酰基氧基包括具有取代基的氨基甲酰基氧基和未被取代的氨基甲酰基氧基。取代基的例子包括烷基。氨基甲酰基氧基的例子包括 N- 甲基氨基甲酰基氧基。

[0062] 被烷基、芳基或杂环基团取代的氨基可进一步具有取代基。未被取代的氨基不被包括在该氨基定义内。烷基氨基优选是具有 1-6 个碳原子的烷基氨基。取代基的例子包括离子性亲水基团。烷基氨基的例子包括甲基氨基和二乙基氨基。芳基氨基包括具有取代基的芳基氨基和未被取代的芳基氨基。芳基氨基优选是具有 6-12 个碳原子的芳基氨基。取代基的例子包括卤原子和离子性亲水基团。芳基氨基的例子包括苯胺基和 2- 氯代苯胺基。

[0063] 酰基氨基包括具有取代基的酰基氨基。酰基氨基优选是具有 2-12 个碳原子的酰基氨基。取代基的例子包括离子性亲水基团。酰基氨基的例子包括乙酰基氨基、丙酰基氨基、苯甲酰基氨基、N- 苯基乙酰基氨基和 3,5- 二硫代苯甲酰基氨基。

[0064] 脲基包括具有取代基的脲基和未被取代的脲基。脲基优选是具有 1-12 个碳原子的脲基。取代基的例子包括烷基和芳基。脲基的例子包括 3- 甲基脲基、3,3- 二甲基脲基和 3- 苯基脲基。

[0065] 氨磺酰基氨基包括具有取代基的氨磺酰基氨基和未被取代的氨磺酰基氨基。取代基的例子包括烷基。氨磺酰基氨基的例子包括 N, N- 二丙基氨磺酰基氨基。

[0066] 烷氧基羰基氨基包括具有取代基的烷氧基羰基氨基和未被取代的烷氧基羰基氨基。烷氧基羰基氨基优选是具有 2-12 个碳原子的烷氧基羰基氨基。取代基的例子包括离子性亲水基团。烷氧基羰基氨基的例子包括乙氧基羰基氨基。

[0067] 芳氧基羰基氨基包括具有取代基的芳氧基羰基氨基和未被取代的芳氧基羰基氨基。芳氧基羰基氨基优选是具有 7-12 个碳原子的芳氧基羰基氨基。取代基的例子包括离

子性亲水基团。芳氧基羰基氨基的例子包括苯氧基羰基氨基。

[0068] 烷基-或芳基-磺酰基氨基包括具有取代基的烷基-或芳基-磺酰基氨基和未被取代的烷基-或芳基-磺酰基氨基。磺酰基氨基优选是具有 1-12 个碳原子的磺酰基氨基。取代基的例子包括离子性亲水基团。磺酰基氨基的例子包括甲磺酰基氨基、N-苯基甲磺酰基氨基、苯磺酰基氨基和 3-羧基苯磺酰基氨基。

[0069] 烷基-、芳基-或杂环-硫代基团包括具有取代基的烷基-、芳基-或杂环-硫代基团和未被取代的烷基-、芳基-或杂环-硫代基团。烷基-、芳基-或杂环-硫代基团优选是具有 1-12 个碳原子的烷基-、芳基-或杂环-硫代基团。取代基的例子包括离子性亲水基团。烷基-、芳基-或杂环-硫代基团的例子包括甲硫基、苯硫基和 2-吡啶基硫代基团。

[0070] 烷基-或芳基-磺酰基的例子包括甲磺酰基和苯磺酰基。烷基-或芳基-磺酰基的例子包括甲磺酰基和苯磺酰基。

[0071] 氨磺酰基包括具有取代基的氨磺酰基和未被取代的氨磺酰基。取代基的例子包括烷基。氨磺酰基的例子包括二甲基氨磺酰基和二-(2-羟乙基)氨磺酰基。

[0072] 在本发明中尤其优选的偶氮染料由式 (2) 表示。在该式中, Z^1 表示哈密特取代基常数 σ_p 值为 0.20 或更高的吸电子基团。 Z^1 优选是 σ_p 值为 0.30-1.0 的吸电子基团。取代基的具体优选的例子包括随后描述的吸电子取代基。其中优选的是碳数为 2-12 的酰基、碳数为 2-12 的烷氧基羰基、硝基、氰基、碳数为 1-12 的烷基磺酰基、碳数为 6-18 的芳基磺酰基、碳数为 1-12 的氨基甲酰基和碳数为 1-12 的卤代烷基,更优选的是氰基、碳数为 1-12 的烷基磺酰基和碳数为 6-18 的芳基磺酰基,最优选的是氰基。

[0073] R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 具有与式 (1) 中相同的含义。 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子、脂族基团、芳族基团、杂环基团、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基-或芳基-磺酰基或氨磺酰基,优选氢原子、芳基、杂环基团、酰基或烷基-或芳基-磺酰基,更优选氢原子、芳基或杂环基团。 Z^2 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团。

[0074] Q 表示氢原子、脂族基团、芳族基团或杂环基团。Q 优选是包含形成 5 元、6 元、7 元或 8 元环所必需的非金属原子团的基团。该 5 元、6 元、7 元或 8 元环可以被取代,可以是饱和环或可以具有不饱和键。更优选 Q 是芳基或杂环基团。非金属原子的优选例子包括氮原子,氧原子,硫原子和碳原子。该 5 元、6 元、7 元或 8 元环的具体例子包括苯环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环己烯环、吡啶环、嘧啶环、吡嗪环、哒嗪环、三嗪环、咪唑环、苯并咪唑环、噁唑环、苯并噁唑环、噻唑环、苯并噻唑环、噁烷环、环丁砜环和 thiane 环。

[0075] 关于式 (2) 的各基团各自可进一步具有取代基。在这些基团各自进一步具有取代基的情况下,取代基的例子包括针对式 (1) 所述的取代基,被描述为 G、 R^1 和 R^2 的例子的基团,以及离子性亲水基团。

[0076] 在本文中,描述了在本发明中使用的针对取代基 Z^1 的哈密特取代基常数 σ_p 值。哈密特定律是 L. P. Hammett 在 1935 年提出的经验法则,用于定量讨论取代基对苯衍生物的反应或平衡的影响,其正确性目前已被广泛认可。通过哈密特定律测定的取代基常数包括 σ_p 值和 σ_m 值,这些值在许多普通出版物中能找到,并详细描述于例如 J. A. Dean (编者), Lange's Handbook of Chemistry, 第 12 版, McGraw-Hill (1979) 和 Kagakuno Ryoiki (Chemistry Region), 特刊 No. 122 第 96-103 页, Nankodo (1979) 中。在本发明中,

各取代基通过使用哈密特取代基常数 σ_p 来限定或描述,但是这并不意味着该取代基仅限于具有可以从上述出版物中找到的已知值的那些取代基。当然,所述取代基包括 σ_p 值不能从出版物获知的取代基,但是当基于哈密特定律测量时其 σ_p 值落入指定范围。而且,虽然本发明的式 (1) 和 (2) 包括不是苯衍生物的物质,但是用 σ_p 值来作为显示取代基独立于取代位置的电子效应的量度。在本发明中, σ_p 值以这样的意义来应用。

[0077] 哈密特取代基常数 σ_p 值为 0.60 或更高的吸电子基团的例子包括氰基、硝基、烷基磺酰基(例如甲基磺酰基)和芳基磺酰基(例如苯磺酰基)。除上述基团之外,哈密特 σ_p 值为 0.45 或更高的吸电子基团的例子包括酰基(例如乙酰基)、烷氧基羰基(例如十二烷氧基羰基)、芳氧基羰基(例如间氯苯氧基羰基)、烷基亚磺酰基(例如正丙基亚磺酰基)、芳基亚磺酰基(例如苯基亚磺酰基)、氨基磺酰基(例如 N-乙基氨基磺酰基、N,N-甲基氨基磺酰基)和卤代烷基(例如三氟甲基)。

[0078] 除上述基团之外,哈密特取代基常数 σ_p 值为 0.30 或更高的吸电子基团的例子包括酰氧基(例如乙酰氧基)、氨基甲酰基(例如 N-乙基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基)、卤代烷氧基(例如三氟甲氧基)、卤代芳氧基(例如五氟苯氧基)、磺酰基氧代基团(例如甲基磺酰基氧代基团)、卤代烷硫基(例如二氟甲硫基)、被两个或多个 σ_p 值为 0.15 或更高的吸电子基团取代的芳基(例如 2,4-二硝基苯基、五氯苯基)和杂环(例如 2-苯并噁唑基、2-苯并噻唑基、1-苯基-2-苯并咪唑基)。除上述基团之外, σ_p 值为 0.20 或更高的吸电子基团的具体例子包括卤原子。

[0079] 以下描述在式 (1) 表示的偶氮染料中优选的取代基组合。

[0080] (i) R^5 和 R^6 各自优选为氢原子、烷基、芳基、杂环基团、磺酰基或酰基,更优选氢原子、芳基、杂环基团或磺酰基,最优选氢原子、芳基或杂环基团。然而, R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

[0081] (ii) G 优选为氢原子、卤原子、烷基、羟基、氨基或酰氨基,更优选氢原子、卤原子、氨基或酰氨基,最优选氢原子、氨基或酰氨基。

[0082] (iii) A 优选为吡唑环、咪唑环、异噻唑环、噻二唑环或苯并噻唑环,更优选吡唑环或异噻唑环,最优选吡唑环。

[0083] (iv) B^1 和 B^2 各自优选为 $-CR^1 =$ 或 $-CR^2 =$, R^1 和 R^2 各自优选为氢原子、卤原子、氰基、氨基甲酰基、羧基、烷基、羟基或烷氧基,更优选氢原子、氰基、氨基甲酰基或烷基。

[0084] 对于式 (1) 表示的化合物中优选的取代基组合来说,优选各种取代基中的至少一种是优选基团的化合物,更优选各种取代基中的多数是优选基团的化合物,最优选所有取代基是优选基团的化合物。

[0085] 式 (1) 表示的化合物可以通过任何方法制备,但是例如可通过以下方法制备。

[0086] (a) 使如下显示的式 (3) 表示的化合物与重氮化试剂反应,形成重氮盐。

[0087] (b) 使步骤 (a) 中形成的重氮盐与如下显示的式 (4) 表示的偶联剂反应,形成式 (1) 表示的化合物。

[0088] (c) 使步骤 (b) 中形成的化合物在碱存在下与烷化剂、芳基化剂或杂环化试剂反应,形成其中引入诸如烷基的取代基的式 (1) 表示的化合物。

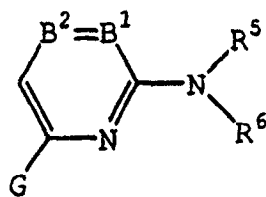
[0089] [Chem. 6]

[0090] 式 (3) :

[0091] A-NH₂

[0092] 式 (4) :

[0093]



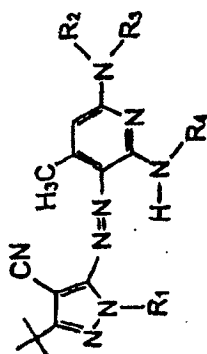
[0094] (其中 A、G、B¹、B²、R⁵ 和 R⁶ 具有与式 (1) 中相同的含义。)

[0095] 而且,在向式 (1) 化合物中引入水溶性基团的情况下,利用亲电子反应。亲电子反应包括磺化、曼尼希反应和弗瑞德 - 克来福特反应,其中优选磺化。

[0096] 以下阐述优选用于本发明的由式 (1) 表示的化合物。

[0097]

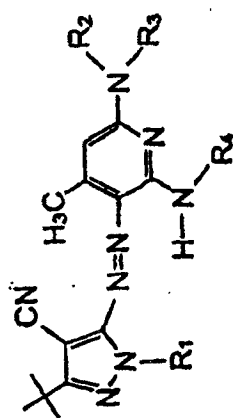
表 1



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1				
2				
3				
4				

[0098]

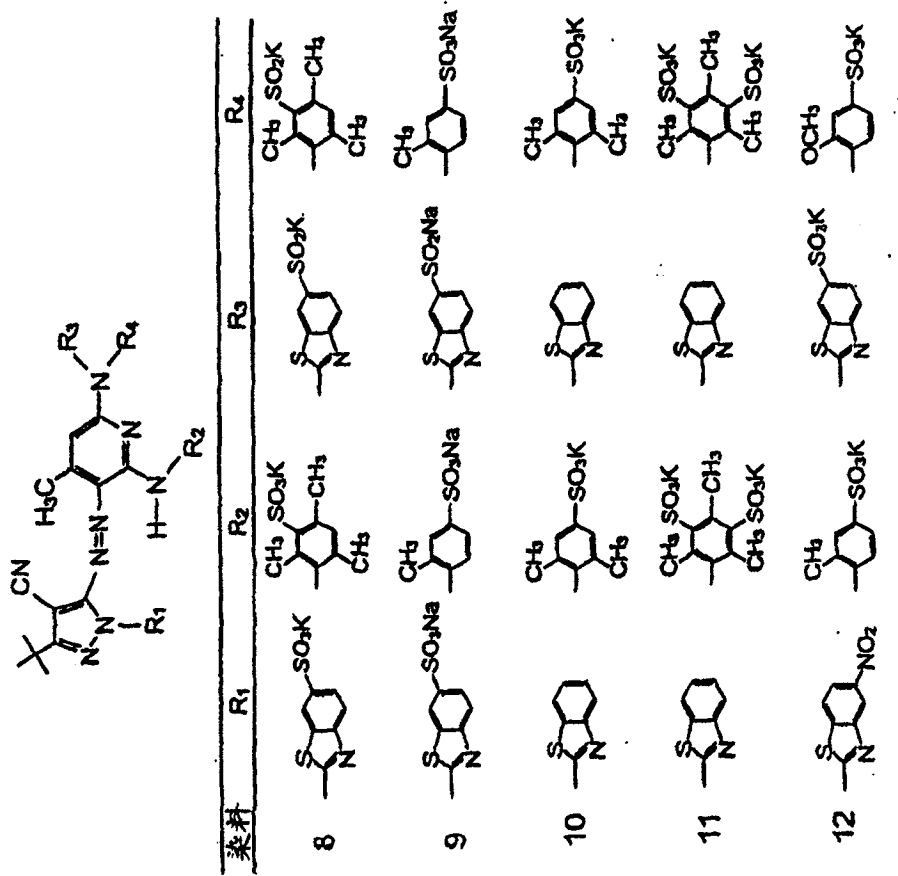
表 2



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
5				
6				
7				

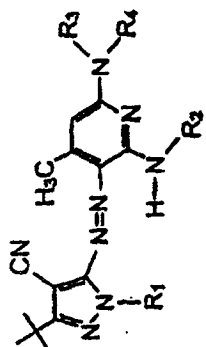
[0099]

表 3



[0100]

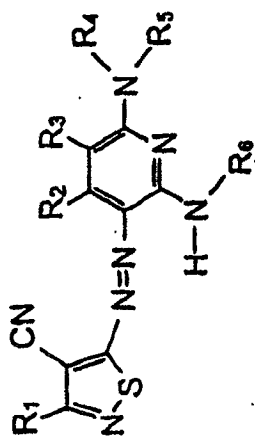
表 4



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
13				
14				
15				
16				
17				

[0101]

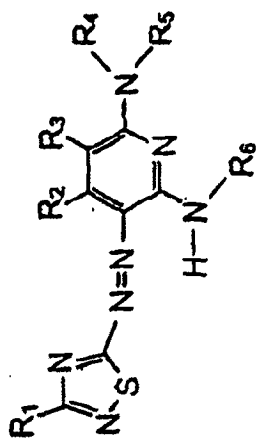
表 5



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	H	CN	H		
b-2	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

[0102]

表 6



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1		H	CONH ₂	H		
c-2		CH ₃	H			

[0103] 着色剂含量根据例如式(1)中各取代基的种类、溶剂组分的种类来确定,但基于油墨组合物的总重量优选是0.1-10wt%,更优选为0.5-5wt%。当含量是0.1wt%或更高

时,可以确保在记录媒体上的着色性能和图象密度,当含量是 10wt%或更小时,可以容易地调节油墨组合物的粘度并且可以容易地确保诸如喷射可靠性和防阻塞性的性质。

[0104] 在油墨组合物中,为调节色调,可以在不严重损害耐光牢度和耐气体牢度的范围内结合使用其它洋红染料。对除式(1)表示的化合物之外的所述洋红染料不作特别限定,但是其例子包括 C. I. 直接红色 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243 和 247, C. I. 直接紫 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100 和 101, C. I. 酸性红 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396 和 397, C. I. 酸性紫 5、34、43、47、48、90、103 和 126, C. I. 活性红 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49 和 55, C. I. 活性紫 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33 和 34, C. I. 碱性红 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45 和 46, 以及 C. I. 碱性紫 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40 和 48。

[0105] 在本发明中,只要油墨组合物包含水、选自式(1)表示的化合物中的至少一种物质和选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质,那么不仅洋红油墨组合物,而且为洋红以外色彩的油墨组合物如黑色油墨组合物的耐光牢度、耐气体牢度和耐湿性方面都得以提高。为制备这样的各种油墨组合物,可以结合使用其它公知的常规染料。

[0106] 本发明的油墨组合物使用上述着色剂,为提高耐湿性其进一步包含选自具有羧基的芳族化合物和其盐的至少一种物质。

[0107] 用于本发明的具有羧基的芳族化合物或其盐可以是任何化合物或盐,只要它是分子结构中具有至少一个羧基的芳族化合物或其盐,但是优选具有一个羧基的芳族化合物,从改善耐湿性的角度优选具有萘骨架的芳族化合物。优选在萘骨架上具有羧基和 -OR 基团的芳族化合物(R 是氢原子或碳数为 1-6 的烷基),所述具有萘骨架的化合物或其盐优选包含一个羧基和一个 -OR 基团。而且,更优选在其 2 位具有羧基并且具有萘骨架的化合物或其盐,更优选在其 2 位具有羧基并且具有萘骨架的化合物的碱金属盐。所述在其 2 位具有羧基并且具有萘骨架的化合物的碱金属盐中,从防阻塞性来看优选锂盐。

[0108] 具有羧基的芳族化合物或其盐的具体例子包括:2-羟基-1-萘甲酸、1-羟基-2-萘甲酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、3-甲氧基-2-萘甲酸、6-甲氧基-2-萘甲酸、6-乙氧基-2-萘甲酸、6-丙氧基-2-萘甲酸、4-羟基苯甲酸、2,6-萘二甲酸和其盐(尤其是锂盐)。其中优选 2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、6-甲氧基-2-萘甲酸和其盐(尤其是锂盐)。

[0109] 所述具有羧基的芳族化合物的盐可以以盐的形式加入从而并入油墨,或者可以分别加入具有羧基的芳族化合物的游离酸和碱,从而并入油墨。

[0110] 所述选自具有羧基的芳族化合物和其盐的至少一种物质的含量根据例如所选化合物和/或其盐的种类、着色剂的种类或溶剂组分的种类来确定,但基于油墨组合物的总重量优选是 0.1-10wt%,更优选为 0.5-5wt%。当含量是 0.1wt%或更高时,可以改善耐湿性,当含量是 10wt%或更小时,可以容易地调节油墨组合物的粘度并且可以容易地确保诸如喷射可靠性和防阻塞性的性质。

[0111] 在本发明油墨组合物中,由式(1)表示的化合物与选自具有羧基的芳族化合物和

其盐中的至少一种物质的含量比优选为 4 : 1 到 1 : 8, 更优选为 3 : 1 到 1 : 8, 以各自总量的重量比计。当选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质的比是 4 : 1 或更高时, 可以充分地改善耐湿性, 当该比是 1 : 10 或更小时, 可以容易地确保防阻塞等的可靠性。

[0112] 为了稳定地溶解预定量的着色剂和预定量的所述选自具有羧基的芳族化合物和其盐中的至少一种物质, 油墨组合物的 pH(20°C) 优选为 8.0 或更高。此外, 考虑到针对油墨组合物所接触的各种物质的材料耐受性, 油墨组合物的 pH 优选是 10.5 或更小。为了更成功地实现稳定溶解和材料耐受性, 油墨组合物的 pH 更优选被调节为 8.5-10.0。

[0113] 本发明的油墨组合物优选使用水或水与水溶性有机溶剂的混合溶剂作为主溶剂。

[0114] 至于水, 可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等。此外, 从长期保存方面考虑, 优选使水经受各种化学灭菌处理如紫外线照射或添加过氧化氢。

[0115] 在本发明的油墨组合物中使用水作为主溶剂的情况下, 基于油墨组合物总重量, 水的含量优选为 40-90wt%, 更优选为 50-80wt%。

[0116] 本发明的油墨组合物可进一步包含至少一种湿润剂, 其选自糖和蒸气压小于纯水的水溶性有机溶剂。

[0117] 由于包含湿润剂, 可以抑制水分蒸发, 油墨可以在喷墨记录系统中保持湿润。并且, 当湿润剂是水溶性有机溶剂时, 可以改善喷射稳定性, 或可以容易地改变粘度而不引起油墨性质的任何变化。

[0118] 水溶性有机溶剂是指具有溶解溶质功能的介质, 其选自蒸气压小于水的水溶性有机溶剂。其具体优选的例子包括多元醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、2-丁-1,4-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、甘油、1,2,6-己三醇、二甘醇、三甘醇和二丙二醇; 酮如丙酮基丙酮; 酯如 γ -丁内酯和磷酸三乙酯; 糠醇、四氢糠醇和硫二甘醇。

[0119] 糖的优选例子包括麦芽糖醇、山梨糖醇、葡糖酸内酯和麦芽糖。

[0120] 优选以基于油墨组合物的总重量为 5-50wt%, 更优选 5-30wt%, 更加优选 5-20wt% 的量加入湿润剂。当其加入量为 5wt% 或更高时, 可以获得保湿性, 当其为 50wt% 或更小时, 可以容易地将粘度调节到用于喷墨记录的粘度。

[0121] 本发明的油墨组合物优选包含含氮的有机溶剂作为溶剂。含氮的有机溶剂的例子包括 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺。其中优选 2-吡咯烷酮。可以单独使用这些溶剂中的一种, 或可以结合使用它们中的两种或多种。

[0122] 含氮有机溶剂的含量优选是 0.5-10wt%, 更优选 1-5wt%。当此溶剂含量是 0.5wt% 或更高时, 用于本发明的着色剂的溶解性可通过添加该溶剂而改善, 当它是 10wt% 或更少时, 没有损害针对油墨组合物所接触的各种物质的材料耐受性。

[0123] 本发明的油墨组合物优选包含非离子表面活性剂作为添加剂, 其有效实现迅速固定油墨(渗透性)并保持一个墨点的圆度。

[0124] 用于本发明的非离子表面活性剂的例子包括乙炔二醇基表面活性剂。该乙炔二醇基表面活性剂的具体例子包括 Surfynol465、Surfynol104(商品名, 均由 Air Products and Chemicals, Inc. 生产) 和 OlfineSTG(商品名, 由 Nisshin Chemical Industry Co. 生产)。加入的非离子表面活性剂的量优选为 0.1-5wt%, 更优选 0.5-2wt%。当其加入量是

0.1wt%或更高时,可以获得足够高的渗透性,当它是5wt%或更小时,可以容易地阻止形成模糊图像。

[0125] 除非离子表面活性剂之外,通过加入二醇醚作为渗透加速剂更提高了渗透性,并且在进行彩色印刷时,降低了邻近的彩色油墨之间边界处的流印(bleeding)并可以获得非常清晰的图像。

[0126] 可用于本发明的二醇醚的例子包括乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、三甘醇单乙醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单丁醚和三甘醇单丁醚。其加入量优选为3-30wt%,更优选5-15wt%。当加入量是3wt%或更高时,可以获得足够高的阻止流印的效果,当加入量是30wt%或更小时,可以容易地阻止形成模糊图像并且可以容易地确保油墨的储藏稳定性。

[0127] 另外,根据需要可以向本发明的油墨组合中加入pH调节剂如三乙醇胺和碱金属氢氧化物、水溶助长剂如脲和其衍生物、水溶性聚合物如藻酸钠、水溶性树脂、含氟表面活性剂、杀菌剂、杀真菌剂、防锈剂等。

[0128] 杀菌剂和杀真菌剂的例子包括苯甲酸钠、五氯酚钠、钠2-吡啶硫醇-1-氧化物、山梨酸钠、脱水乙酸钠(sodium dehydroacetate)和1,2-二苯并噻唑啉-3-酮(AVECIA生产的Proxel CRL、Proxel BDN、Proxel GXL、Proxel XL-2和Proxel TN)。

[0129] 另外,pH调节剂、溶解助剂和抗氧化剂的例子包括胺如二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺和吗啉、其改性产物、金属氢氧化物如氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂、铵盐如氢氧化铵和氢氧化季铵(例如四甲基铵)、碳酸盐如碳酸钾、碳酸钠和碳酸锂、磷酸盐、吡咯烷酮如N-甲基-2-吡咯烷酮和2-吡咯烷酮、脲类如脲、硫脲和四甲基脲、脲基甲酸酯类如脲基甲酸酯和甲基脲基甲酸酯、缩二脲类如缩二脲、二甲基缩二脲和四甲基缩二脲、和L-抗坏血酸和其盐。

[0130] 在本发明的油墨组合中,可以单独使用这些任选组分中的一种,或可以结合使用选自相同组或不同组的多种物质。

[0131] 在本发明的油墨组合中,优选选择用于油墨组合的所有组分的量,使得油墨组合物的粘度在20°C小于10mPa·s。

[0132] 本发明的油墨组合物的表面张力在20°C下优选是45mN/m或更小,更优选是25-45mN/m。

[0133] 本发明的油墨组合物例如可以通过如下方法制备,彻底混合和溶解各组分,通过孔隙直径为0.8 μ m的膜式过滤器在压力下过滤所得到的溶液,然后通过利用真空泵进行脱气处理。

[0134] 以下描述使用上述油墨组合物的本发明的记录方法。在本发明的记录方法中,可以适宜地使用从细小喷嘴喷射液滴形式的油墨组合物并使液滴附在记录媒体上从而进行记录的喷墨记录系统,但是该记录方法当然也可用于诸如普通书写工具、记录装置和笔式绘图仪的应用中。

[0135] 关于喷墨记录系统,可以使用任何公知的系统。尤其是,在通过利用压电元件的振动来喷射液滴的方法中(使用了能够通过电致伸缩性元件的机械变形形成墨滴的喷墨头的记录方法),或在利用热能的方法中,可以进行优异的图像记录。

实施例

[0136] 以下通过参照实施例和对比实施例更详细地描述本发明。顺便地说,本发明不局限于在以下实施例中所述的材料、组成和制备方法。

[0137] 实施例 1-10 和对比实施例 1-6

[0138] 通过以表 7 所示混合比混合和溶解各组分并通过孔隙直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的膜式过滤器在压力下过滤所得溶液而分别制备实施例 1-10 和对比实施例 1-6 的油墨组合物。染料 5 和 7 的结构显示在上表 2 中,染料 8 的结构显示在上表 3 中,染料 15 的结构显示在上表 4 中。

[0139]

表 7

	实施例										对比实施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6			
着色剂	染料8 3.50	染料5 3.50	染料7 3.50	染料15 3.50	C.I. 直接红 227	C.I. 酸性红 249	4-羟基苯甲酸	2-羟基-1-萘甲酸	2-萘甲酸	NaOH	LiOH·H ₂ O	甘油	三甘醇单丁醚	三甘醇	2-吡咯烷酮	三乙醇胺	Ofline E1010(*1)	Proxel XL-2(*2)	超纯水
添加剂	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
其它油墨 构成要素	1.22	1.22	1.22	1.22	0.90	0.90	0.90	0.70	0.70	0.75	0.75	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
调节用水	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
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

在表中，数值表示 wt%。

*1: 由 Nisshin Chemical Industry Co. 生产

*2: 由 AVECIA 生产

[0140] 以上各种油墨组合物被分别装在用于墨喷打印机 EM930C(SeikoEpson Corporation 制造)的特别的墨盒(洋红室)中,并在特殊的喷墨记录介质(Premium

Glossy Photo Paper,由 Seiko Epson Corporation 生产) 上进行印刷。对印刷品进行相应的评价。获得的结果显示在表 8 中。

[0141] 耐光牢度的评价

[0142] 使用上述墨盒,通过调节印刷功能进行印刷,以使 OD(光密度)落入 0.9-1.1 的范围内。通过使用荧光灯耐候性测试仪 STF-II(商品名,由 Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造),使所得印刷品暴露在 24℃、相对湿度为 60% RH 并且照度为 70,000lux 的条件下 11 天。

[0143] 暴露后,通过反射光密度计(“Spectrolino”,商品名,由 Gretag 制造)测量各印刷品的 OD,根据以下公式确定残余光密度(ROD),并根据显示如下的标准进行评价:

[0144] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

[0145] D:暴露试验后的 OD

[0146] D_0 :暴露试验前的 OD

[0147] 条件是测量条件为:滤色片:红,光源:D50,观察角:2°。

[0148] 标准

[0149] 等级 1:ROD 为 85%或更高。

[0150] 等级 2:ROD 为 70%到小于 85%。

[0151] 等级 3:ROD 为 55%到小于 70%。

[0152] 等级 4:ROD 小于 55%。

[0153] 耐气体牢度(耐臭氧牢度)的评价

[0154] 使用上述墨盒,通过调节印刷功能以使 OD(光密度)落入 0.9-1.1 的范围内来进行印刷。通过使用臭氧耐候性测试仪,型号 OMS-H(商品名,由 Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造),使所得印刷品暴露在 24℃、相对湿度为 60% RH 并且臭氧浓度为 10ppm 的条件下 24 天。

[0155] 暴露后,通过反射光密度计(“Spectrolino”,商品名,由 Gretag 制造)测量各印刷品的 OD,根据以下公式确定残余光密度(ROD),并根据显示如下的标准进行评价:

[0156] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

[0157] D:暴露试验后的 OD

[0158] D_0 :暴露试验前的 OD

[0159] 条件是测量条件为:滤色片:红,光源:D50,观察角:2°。

[0160] 标准

[0161] 等级 1:ROD 为 85%或更高。

[0162] 等级 2:ROD 为 70%到小于 85%。

[0163] 等级 3:ROD 为 55%到小于 70%。

[0164] 等级 4:ROD 小于 55%。

[0165] 耐湿性的评价

[0166] 使用上述墨盒,在产生每 1 平方英寸 1.5-2.2mg 碰撞量的喷射条件下打印字符和中空字符(outline character)。在 25℃和 40% RH 下将所得印刷品干燥 24 小时,然后放置在 40℃和 85% RH 的环境中 3 天,目测观察染料的印流(充满中空的字符),并根据以下标准进行评价。

[0167] 标准

[0168] 等级 1 :几乎没有观察到染料印流。

[0169] 等级 2 :观察到轻微的染料印流和字符外形的轻微的塌陷。

[0170] 等级 3 :观察到染料印流和字符外形的塌陷。

[0171] 等级 4 :观察到染料印流、字符加粗、并且中空字符被完全沾污。

[0172] 等级 5 :观察到严重的染料印流,并且字符和中空字符都难以辨认。

[0173] 防阻塞性的评价

[0174] 使用上述墨盒,连续进行印刷 10 分钟,证实所有喷嘴的喷射正常。此后将打印机放置在 60℃和 15% RH 的环境中 21 天。放置后,重复清洗操作直到所有喷嘴的喷射变得与最初喷射一样,根据以下标准评价防阻塞性。

[0175] 标准

[0176] 等级 1 :当打开电源或进行清洗操作 1-4 次时喷射恢复到与最初喷射一样。

[0177] 等级 2 :当进行清洗操作 5-8 次时喷射恢复到与最初喷射一样。

[0178] 等级 3 :当进行清洗操作 9-12 次时喷射恢复到与最初喷射一样。

[0179] 等级 4 :即使进行了 13 次清洗操作也不能恢复喷射。

[0180] 表 8

[0181]

	耐光牢度	耐气体牢度	耐湿性	防阻塞性
实施例 1	1	2	3	1
实施例 2	1	2	3	1
实施例 3	1	2	3	1
实施例 4	1	2	3	1
实施例 5	1	2	3	1
实施例 6	1	2	3	1
实施例 7	1	2	2	2
实施例 8	1	2	2	2
实施例 9	1	2	2	1
实施例 10	1	2	2	1
对比 实施例 1	1	2	4	1

	耐光牢度	耐气体牢度	耐湿性	防阻塞性
对比 实施例 2	1	2	4	1
对比 实施例 3	1	2	4	1
对比 实施例 4	4	4	1	2
对比 实施例 5	4	4	4	2
对比 实施例 6	4	4	4	2

[0182] 在将式 (1) 表示的化合物用作着色剂但不包含具有羧基的芳族化合物或其盐的情况下 (对比实施例 1-3), 耐湿性差。在不将式 (1) 表示的化合物或其盐用作着色剂的情况下 (对比实施例 4-6), 耐光牢度和耐气体牢度 (耐臭氧牢度) 差。

[0183] 实施例 1-10 的油墨组合物在所有性质中各自显示出不低于某一水平的优良质量, 但是当使用具有萘骨架并且在其 2 位上具有羧基的化合物时 (实施例 7-10), 耐湿性比所述具有羧基的芳族化合物没有萘骨架的情况 (实施例 1-4), 或所述具有羧基的芳族化合物具有萘骨架但是在其 2 位上没有羧基的情况 (实施例 5 和 6) 更高。而且, 在使用所述具有羧基的芳族化合物的锂盐时 (实施例 9 和 10), 防阻塞性比使用钠盐的情况 (实施例 7 和 8) 更高。