



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101878273 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200780101769. 0

(22) 申请日 2007. 11. 30

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2007/086141 2007. 11. 30

(87) PCT申请的公布数据
W02009/070176 EN 2009. 06. 04

(73) 专利权人 惠普发展公司, 有限合伙企业

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 S·雷格斯瓦米 Z·U·雷曼
M·E·奥斯汀

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 陈万青 王珍仙

(51) Int. Cl.
G09B 35/00 (2006. 01)
G09B 35/35 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007/132151 A1, 2007. 11. 22, 说明书第 11 页第 9-15 行, 第 14 页第 27 行至第 15 页第 26 行, 第 18 页第 37 行至第 19 页第 3 行, 第 20 页第 1 行至第 28 页第 9 行.

WO 2007/132151 A1, 2007. 11. 22, 说明书第 11 页第 9-15 行, 第 14 页第 27 行至第 15 页第 26 行, 第 18 页第 37 行至第 19 页第 3 行, 第 20 页第 1 行至第 28 页第 9 行.

CN 1946810 A, 2007. 04. 11, 说明书第 1 页第 1 行至第 42 页第 8 行.

CN 1738868 A, 2006. 02. 22, 说明书第 1 页第 1 行至第 37 页第 12 行.

US 6749674 B2, 2004. 06. 15, 说明书第 1 栏第 1 行至第 20 栏第 7 行.

审查员 于冶萍

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

具有降低的亮度和雾度的黑色喷墨油墨

(57) 摘要

本发明揭示了一种在喷墨油墨印刷图像的黑色区域中减小 L*min 并降低层叠雾度的方法, 该方法包括提供喷墨油墨接受介质, 将至少一种喷墨油墨喷射在该介质上形成印刷介质, 该印刷介质包含具有至少一个黑色区域的图像。所述至少一种喷墨油墨包括黑色喷墨油墨, 该黑色喷墨油墨包含液体载剂和某种式 1 的黑色偶氮染料。该方法包括层叠所述印刷介质, 获得在该黑色区域中具有减小的 L*min 和降低的层叠雾度的印刷介质。

CN 101878273 B

1. 一种在喷墨印刷图像的黑色区域中减小 L^*_{min} 并降低层叠雾度的方法, 该方法包括:

将至少一种喷墨油墨喷射在喷墨油墨接受介质上, 形成印刷的介质, 该介质包含具有至少一个黑色区域的图像,

其中至少一种所述喷墨油墨包含黑色喷墨油墨, 该黑色喷墨油墨包含:

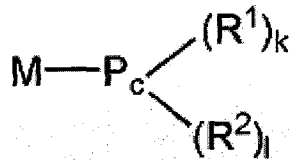
液体载剂, 和

黑色偶氮染料, 所述黑色偶氮染料是 1H-吡唑-3-羧酸 4-[6-[4-[(1,5-二磺基-2-萘基)偶氮]-2-甲氧基-5-甲基苯基]偶氮]-5-羟基-7-磺基-2-萘基]偶氮]-4,5-二氢-5-氧代-1-(4-磺基苯基)-锂钠盐; 和

层叠所述印刷介质, 相对于用不含所述黑色偶氮染料的喷墨油墨印刷的印刷介质, 获得在所述至少一个黑色区域中具有减小的 L^*_{min} 和降低的层叠雾度的印刷介质,

其中所述黑色喷墨油墨包含所述黑色偶氮染料, 该染料与至少一种选自黑色染料、青色染料、品红色染料和黄色染料的其他染料掺混;

所述青色染料具有下式结构:



其中

M 是氢原子或金属原子或者它们的氧化物、氢氧化物或卤化物,

P_c 是酞菁核,

R^1 和 R^2 各自独立地是选自下组的取代基: $-\text{SOX}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $\text{SO}_2\text{NX}^2\text{X}^3$ 、和 $-\text{SO}_3\text{X}^4$,

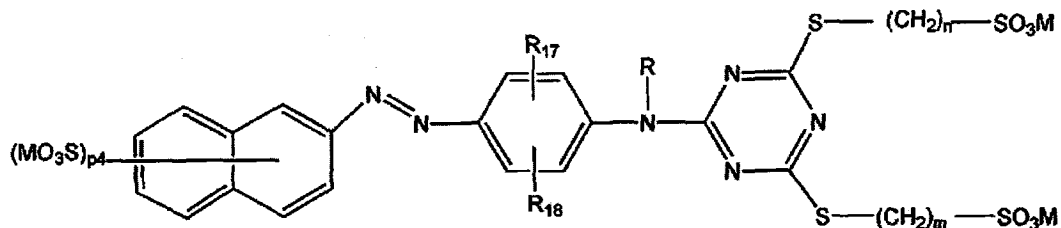
其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自独立地是氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基, 和

其中 R^1 和 R^2 中的至少一个具有作为取代基的离子性亲水基团, 和

k 和 l 各自独立地是 1-3 的整数;

所述品红色染料是 6-苯并噻唑磺酸 2-[4-氰基-3-(1,1-二甲基乙基)-5-[4-甲基-6-[(6-磺基-2-苯并噻唑基)(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-2-[(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-3-吡啶基]偶氮]-1H-吡唑-1-基];

所述黄色染料具有下式结构:



其中

R 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基;

M 是氢或金属原子或铵, 任选被烷基、烷氧基烷基或羟烷基取代;

R_{17} 、 R_{18} 独立地是氢、各自具有 1-3 个碳原子的烷基或烷氧基；

p_4 是 1-3, 其中

当 p_4 等于 1 时, 磺基在 1、4、5、6、7 或 8 位置, 或

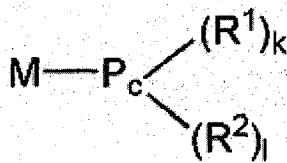
当 p_4 等于 2 时, 磺基在 4 和 8、5 和 7、6 和 8、或 1 和 5 位置, 或

当 p_4 等于 3 时, 磺基在 3、6 和 8, 或 4、6 和 8 位置; 和

n 和 m 各自独立地是 2-6。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述至少一种喷墨油墨包含一种油墨组, 该组包含所述黑色油墨和至少青色、品红色和黄色油墨。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述青色油墨包含下式的青色染料:



其中

M 是氢原子或金属原子或者它们的氧化物、氢氧化物或卤化物,

P_c 是酞菁核,

R^1 和 R^2 各自独立地是选自下组的取代基: $-SOX^1$ 、 $-SO_2X^1$ 、 $SO_2NX^2X^3$ 和 $-SO_3X^4$,

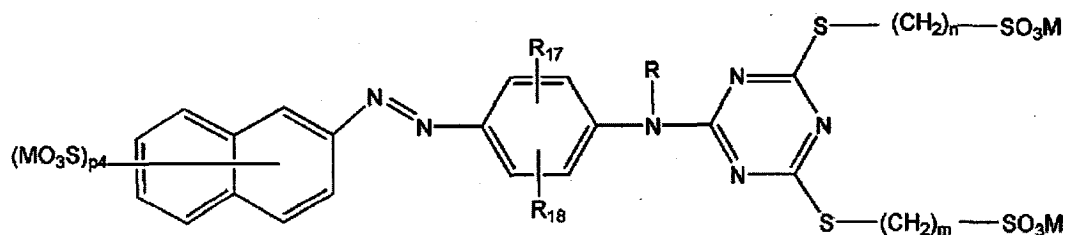
其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自独立地是氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基, 和

其中 R^1 或 R^2 中至少一个具有作为取代基的离子性亲水基团, 和

k 和 l 各自独立地是 1-3 的整数。

4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述品红色油墨包含品红色染料 6- 苯并噻唑磺酸 2-[4- 氰基 -3-(1,1- 二甲基乙基) -5-[4- 甲基 -6-[(6- 磺基 -2- 苯并噻唑基) (2,4,6- 三甲基 -3- 磺基苯基) 氨基] -2-[(2,4,6- 三甲基 -3- 磺基苯基) 氨基] -3- 吡啶基] 偶氮] -1H- 吡唑 -1- 基]。

5. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述黄色油墨包含下式的黄色染料:



其中

R 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基;

M 是氢或金属原子或铵, 任选被烷基、烷氧基烷基或羟烷基取代;

R_{17} 、 R_{18} 独立地是氢、各自具有 1-3 个碳原子的烷基或烷氧基;

p_4 是 1-3, 其中

当 p_4 等于 1 时, 磺基在 1、4、5、6、7 或 8 位置, 或

当 p_4 等于 2 时, 磺基在 4 和 8、5 和 7、6 和 8、或 1 和 5 位置, 或

当 p_4 等于 3 时, 磺基在 3、6 和 8, 或 4、6 和 8 位置; 和

n 和 m 各自独立地是 2-6。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,相对于用相同的至少一种不含所述黑色偶氮染料的喷墨油墨印刷的图像的对应区域的层叠雾度和 L^*min ,所述至少一种黑色偶氮染料使得所述至少一个黑色区域的层叠雾度减小, L^*min 降低。

具有降低的亮度和雾度的黑色喷墨油墨

技术背景

[0001] 在喷墨技术中,高分辨率图像的品质受到用来形成图像的喷墨油墨、印刷机、以及在其上印刷该图像的印刷介质的影响。在喷墨印刷中,油墨液滴响应微处理器产生的电信号从打印头喷出并沉积在纸张或聚合物基材之类的印刷介质上,形成所需的图像。

[0002] 用于喷墨印刷的着色剂和油墨在单独使用以及与其他染料和油墨组合使用时应当提供良好的印刷品质、可靠性能和环境稳定性。单独一种具有良好色度、色域、色相角和环境稳定性(如不透气性、耐光性、耐水性)的喷墨着色剂和/或油墨并不总是最适宜与其他着色剂和/或该油墨的各种成分、或与其组合使用的其他油墨一起使用。换言之,不仅要求单独的着色剂和/或油墨(如青色、品红色或黄色油墨)独立地具备可接受的颜色品质,还要求在作为染料和/或油墨组的一部分使用时能工作良好。另外,虽然已知许多油墨具有一种或多种所需的性质,但是许多油墨的缺点在于,提高一种性质经常导致降低另一种所需的性质。

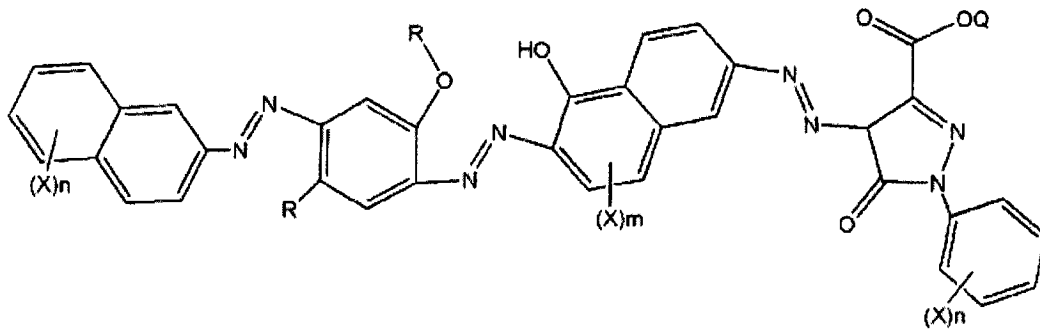
[0003] 基于三油墨染料的印刷体系包含青色、品红色和黄色油墨,它们遭遇的共同问题在于,图像的复合黑色区域中亮度(L^*_{min})较高,导致图像品质较差。经常伴随这个问题出现的是,专用多孔照片介质上的印刷物起雾,有时候称为“层叠雾度”。这种雾度在印刷之后因为印刷图像的层叠而产生。除了接触空气迅速干燥的最上层图像以外的所有层叠图像都在印刷图像上显示为雾状膜。这种起雾效果会增加黑色区域的亮度,从而降低图像的清晰度。将基于染料的黑色油墨与三油墨复合黑色一起使用,形成四油墨体系,有助于改进黑色区域的亮度。但是,着色剂的选择(即所选的化学染料化合物)决定亮度、耐光和臭氧持久性、以及在图像上观察到的雾度。虽然一些黑色染料、或黑色染料的组合作为黑色油墨中的着色剂已经显示能降低图像中黑色区域的亮度,但是它们不能解决起雾问题。

[0004] 人们仍然持续关心开发能改善图像品质同时保持耐久性、尤其是在多孔印刷介质上的耐久性的着色剂和黑色油墨。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明揭示了使用某些黑色偶氮染料和染料掺混物来形成喷墨图像的方法以及印刷产品,这些喷墨图像的黑色区域的亮度和印刷介质上的层叠雾度降低。根据某些实施方式,提供一种在喷墨印刷图像的黑色区域中减小 L^*_{min} 并降低层叠雾度的方法,该方法包括将至少一种喷墨油墨喷射在喷墨油墨接受介质上形成印刷介质,该印刷介质包含具有至少一个黑色区域的图像;层叠印刷介质,相对于用不含所述至少一种黑色偶氮染料的喷墨油墨印刷的印刷介,获得在所述至少一个黑色区域中具有减小的 L^*_{min} 和降低的层叠雾度的印刷介质。至少一种所述喷墨油墨包括黑色喷墨油墨,其包含:液体载剂、和至少一种下式的黑色偶氮染料:

[0007]



(式 1)

[0008] 其中 X 是 SO_3Q ; R 是未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; Q 是 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 或它们的任意组合; m 是 1 或 2; n 是 1、2 或 3。因此, 本文所述实施方式包括旨在解决某些现有方法相关的各种缺点的特性和优点的组合。上述各种特征以及其他特性对于阅读了以下优选实施方式详细说明的本领域技术人员而言将是显而易见的。

[0009] 发明详述

[0010] 在以下说明和权利要求中使用某些术语表示具体的体系组分。本领域技术人员能够理解, 计算机公司可以用不同的名称表示一个部件。本文献并非旨在区别名称不同而非功能不同的部件。

[0011] 在以下讨论和权利要求中, 术语“包括”、“包含”以端点开放方式使用, 因此应理解为表示“包括但并不限于”。类似地, 单数形式的“一个”、“一种”、“该”包括复数指代物, 除非文本中有另外的清楚表示。因此, 例如对“一种染料”的引用包括对一种或多种此类材料的引用。

[0012] “油墨”或“喷墨油墨”表示包含液体载剂和着色剂的液体溶液或分散体组合物, 所述着色剂是例如染料或染料组合、或者颜料或颜料组合、或者分散染料或分散染料组合、或者染料与颜料或分散染料、或者染料和 / 或颜料和 / 或分散染料的任意组合。所述液体载剂可通过宽范围的溶液特征设计成对染料稳定, 可设计成用于喷墨印刷。

[0013] 如本文所用, “液体载剂”定义为包括能用于将着色剂携带至基材的液体组合物。液体载剂是本领域中众所周知的, 根据本发明各实施方式可使用多种油墨载剂。这些油墨载剂可包括各种不同试剂的混合物, 包括但并不限于表面活性剂、溶剂、助溶剂、缓冲剂、杀生物剂、粘度改进剂、掩蔽剂 (sequestering agent)、稳定剂和水。在一些实施方式中, 液体载剂还可携带其他添加剂, 如聚合物、UV 可固化材料和 / 或增塑剂。

[0014] “介质基材”或“基材”包括能在其上接受油墨的任何基材, 包括纸张、高架投影仪塑料片或膜片、涂覆纸如照片基纸、织物、美术纸如水彩纸、光盘等。

[0015] “多孔介质”表示具有能吸收根据本发明实施方式的喷墨油墨的表面空隙和 / 或空穴的任何含有基本为无机质的微粒的涂覆介质。多孔介质通常包括基材和多孔油墨接受层。随着油墨印刷在多孔介质上, 油墨填充空隙, 最外层表面变得触摸干燥, 其干燥速率比常规或可溶胀介质的情况更快。

[0016] “层叠雾度”表示通常在印刷之后因为印刷图像层叠而发生的专用多孔照片介质上的印刷物的起雾。“层叠雾度”看上去通常是印刷图像的黑色区域上的雾状膜。这种起雾效果增加了图像黑色区域的亮度并降低了该图像的清晰度。在一组层叠图像中, 通常只有

接触空气并迅速干燥的最上层图像不受层叠雾度的影响。

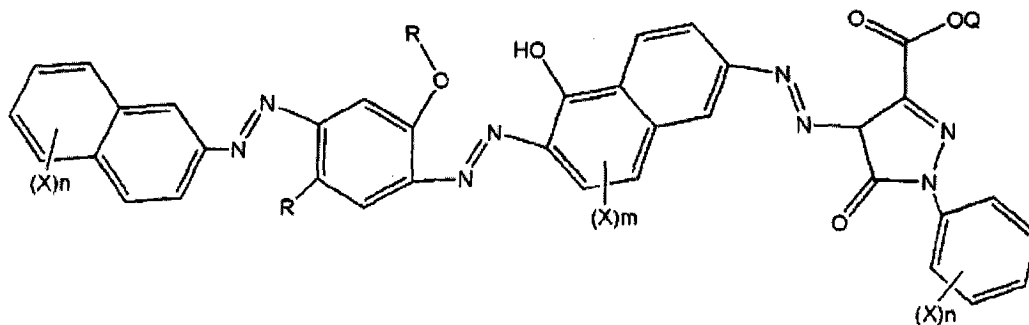
[0017] 术语“L*min”表示图像的黑色区域的最小亮度。当 L*min 表示黑色区域具有高亮度时,通常导致差的图像品质。降低 L*min 导致获得颜色更黑的黑色区域(即,亮度降低或减小)。

[0018] 用术语“约”表示数值或范围时,旨在包括测量时因为实验误差而产生的值。

[0019] 在本文中可按范围格式表示浓度、量、测量值和其他数据。应该理解,这种范围格式仅仅是为了方便和简洁而使用的,应该灵活理解为不仅包括作为范围界限清楚引述的数值,还包括该范围内涵盖的所有单独数值或子范围,就如同已经清楚引述了这些单独数值或子范围。例如,约 0.1-10 重量%的重量范围应当理解成不仅包括清楚引述的 0.1-10 重量%的浓度界限,还包括单独浓度如 2 重量%、3 重量%、4 重量%,以及子范围如 1-5 重量%、2-4 重量%等。该原则也适用于仅引述一个数值的范围。例如,作为“小于约 5 重量%”引述的范围应当理解为包括 0 重量%和 5 重量%之间的所有值和子范围。而且,推广这种理解原则时不需要考虑范围的宽度或所描述的特征。

[0020] 本发明揭示了用于喷墨印刷(如压电和/或热喷墨设备)的喷墨油墨组合物,形成印刷图像的方法,和印刷图像。本发明油墨通常包含悬浮在液体载剂中的特定的黑色偶氮染料、或这类染料的掺混物,使得图像的最黑区域具有所需的低亮度(L*min)特征,印刷图像层叠时具有低雾度。所述黑色偶氮染料具有下式结构:

[0021]



(式 1)

[0022] 其中 X 是 SO_3Q ; R 是未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; Q 是 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、或它们的任意组合,或者 Q 是任何其他合适的单价阳离子; m 是 1 或 2; n 是 1、2 或 3。这种染料系列的一个代表性成员是“实验黑 1”(1H-吡唑-3-羧酸,4-[6-[4-[(1,5-二磺基-2-萘基)偶氮]-2-甲氧基-5-甲基苯基]偶氮]-5-羟基-7-磺基-2-萘基]偶氮]-4,5-二氢-5-氧代-1-(4-磺基苯基)-, 锂钠盐)。

[0023] 油墨组合物

[0024] 上述属于式 1 系列着色剂的黑色偶氮染料适合用于在多种印刷介质上进行喷墨印刷的黑色油墨和多色油墨组,所述印刷介质包括溶胀介质、多孔介质、涂覆介质等。油墨组合物可以制备成包含以下一些或全部物质的水性制剂或液体载剂:水、附加着色剂、助溶剂、表面活性剂、缓冲剂、润色控制剂、杀生物剂、掩蔽剂、粘度改进剂、保湿剂、粘结剂、以及任何其他已知的喷墨油墨添加剂。

[0025] 例如,用于油墨的液体载剂可包括含水的水基载剂或者水与至少一种水溶性有机溶剂的混合物。对合适混合物的选择取决于具体应用的要求,如所需的表面张力和粘度,所

选的着色剂,液体的干燥时间,和将要在其上印刷液体的基材的种类。可选择用于本发明油墨的一些水溶性有机溶剂包括但并不限于(1)醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、糠醇和四氢糠醇;(2)酮或酮醇,如丙酮、甲乙酮和二丙酮醇;(3)醚,如四氢呋喃和二噁烷;(4)酯,如乙酸乙酯、乳酸乙酯、碳酸乙二酯和碳酸丙二酯;(5)多元醇,如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、丙三醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己三醇和硫代二甘醇;(6)衍生自亚烷基二醇的低级烷基单醚或二醚,如乙二醇单甲醚(或乙二醇单乙醚)、二甘醇单甲醚(或二甘醇单乙醚)、丙二醇单甲醚(或丙二醇单乙醚)、三甘醇单甲醚(或三甘醇单乙醚)、和二甘醇二甲醚(或二甘醇二乙醚);(7)含氮环状化合物,如吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮;和(8)含硫化合物,如二甲亚砷和环丁砷。

[0026] 油墨制剂中可包含一种或多种溶剂或助溶剂,其总量通常约为1-25重量%。合适的助溶剂包括但并不限于水溶性有机助溶剂,脂族醇,芳族醇,二醇,二醇醚,聚(二醇)醚,N-烷基己内酰胺,未取代的己内酰胺,取代和未取代的甲酰胺,取代和未取代的乙酰胺,长链醇,乙二醇,丙二醇,二甘醇,三甘醇,丙三醇,双丙甘醇,二醇丁醚,聚乙二醇,聚丙二醇,酰胺,醚,羧酸,酯,有机硫醚,有机亚砷,砷,醇衍生物,卡必醇,丁基卡必醇,溶纤剂,醚衍生物,氨基醇和酮。例如,助溶剂可包括等于或小于30个碳的脂族伯醇,等于或小于30个碳的芳族伯醇,等于或小于30个碳的脂族仲醇,等于或小于30个碳的芳族仲醇,等于或小于30个碳的1,2-二醇,等于或小于30个碳的1,3-二醇,等于或小于30个碳的1,5-二醇,乙二醇烷基醚,丙二醇烷基醚,聚(乙二醇)烷基醚,聚(乙二醇)烷基醚的高级同系物,聚(丙二醇)烷基醚,聚(丙二醇)烷基醚的高级同系物等。在本发明实施中优选采用的助溶剂的具体例子包括但并不限于1,6-己二醇,1,5-戊二醇,2-吡咯烷酮,1,(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮,三羟甲基丙烷(EHPD)和四甘醇。

[0027] 可加入选择的助溶剂以降低或增大喷墨中水分的蒸发速率,从而按照需要使堵塞或该油墨的其他性质(如粘度、pH、表面张力、光学密度和印刷品质)降至最低。还可使用多种助溶剂,如本领域中已知。适用于配制油墨的油墨载剂制剂的一个例子包含一种或多种溶剂或助溶剂,其(总)量约为1-50重量%、约2-45重量%、或约5-35重量%。

[0028] 在一些实施方式中,润色控制剂的用量占喷墨油墨组合物的最多约5重量%。一些合适的润色控制剂包括多价盐,如硝酸钙、氯化钙、乙酸钙、硝酸镁、氯化镁、乙酸镁、以及这些和其他盐的任意组合。

[0029] 还可选择各种缓冲剂或pH调节剂来包括在喷墨油墨组合物中。典型的缓冲剂包括pH控制溶液,如Trizma碱(从Sigma-Aldrich公司,威斯康星州密尔沃基(Milwaukee, Wis.)获得)、4-吗啉乙磺酸(“MES”)、4-吗啉丙磺酸(“MOPS”)、和 β -羟基-4-吗啉丙磺酸(“MOPSO”);碱金属的氢氧化物和胺,如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾;柠檬酸、硝酸、盐酸、乙酸、硫酸;胺,如三乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺和其他碱性或酸性组分。如果使用缓冲剂,其用量通常占喷墨油墨组合物的最多约10重量%。

[0030] 油墨中可采用各种添加剂来针对具体应用优化油墨组合物的性质。油墨组合物的其余部分可以大部分为水;但是,在一些实施方式中可以包含其他独立选择的组分,包括:表面活性剂、保湿剂、抗结垢添加剂、抗腐蚀添加剂、聚合物、防腐剂、抑制微生物生长的杀生物剂(如防腐剂PROXEL™ GXL,从Avecia有限公司获得)、消除重金属杂质有害影响的螯

合剂（或掩蔽剂）如 EDTA、和粘度改进剂，可以加入这些组分以改善油墨组合物的各种性质。

[0031] 油墨制剂中可包含一种或多种表面活性剂，如合适的烷基聚环氧乙烷、烷基苯基聚环氧乙烷、聚环氧乙烷嵌段共聚物、炔属聚环氧乙烷、聚环氧乙烷（二）酯、聚环氧乙烷胺、质子化的聚环氧乙烷胺、质子化的聚环氧乙烷酰胺、二甲聚硅氧烷共聚醇、取代的胺氧化物等，以及氟碳表面活性剂。合适的氟碳表面活性剂的例子包括但并不限于从例如以下公司购得的那些表面活性剂：Omnova Solutions 有限公司（俄亥俄州法兰（Fairlawn, Ohio）），商标为 PolyFox® 氟碳表面活性剂。示例的 PolyFox® 表面活性剂包括 PolyFox PF-136A, PolyFox PF-151N, PolyFoxPF-154N, PolyFox PF-156A 和 PolyFox PF-159。

[0032] 非离子型和两性表面活性剂的例子包括 TERGITOL® 化合物，其为可以从密歇根州马里兰的陶氏化学公司（Dow Chemical, Midland, Mich.）获得的烷基聚环氧乙烷；TRITON® 化合物，其为可以从宾夕法尼亚州费城，罗门哈斯公司（Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa.）获得的烷基苯基聚环氧乙烷表面活性剂；可以从 ICI Americas（特拉华州威明顿（Wilmington, Del.））获得的 BRIJ® 化合物；PLURONIC® 化合物，其为聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷嵌段共聚物；SURFYNOL® 化合物，其为可以从 Air Products（宾夕法尼亚州阿勒顿（Allentown, Pa.））获得的炔属聚环氧乙烷；阴离子型表面活性剂，如 DOWFAX™ 系列二苯基磺酸盐衍生物成员，可以从陶氏化学公司获得，以及 CRODAFOS™ 系列磷酸酯，可以从 Croda 有限公司获得；聚环氧乙烷（“POE”）酯；POE 二酯；POE 胺；POE 酰胺；和二甲聚硅氧烷共聚醇。

[0033] 按照需要使用各种已知的 pH 调节剂如氢氧化钾或硝酸，根据油墨的具体 pH 要求，调节油墨的 pH。

[0034] 生产具有降低的 L^*m 和降低的层叠雾度的印刷介质

[0035] 可以将上述黑色喷墨油墨结合到任意种类的喷墨材料分配器或印刷机中，包括但不限于：热致动的喷墨分配器、机械致动的喷墨分配器、静电致动的喷墨分配器、磁致动的分配器、压电致动的分配器、连续喷墨分配器、和类似的喷墨设备。可使用喷墨印刷领域已知的任意种类的合适喷墨油墨接受多孔介质来接受油墨。例如，可以将该油墨用于成像和照片印刷机，包括家用和商用印刷机，或者用于印刷在无机多孔微粒涂覆介质（如氧化硅和 / 或氧化铝涂覆介质）上。可用的示例印刷介质包括但不限于 HP 高级印相纸（HP Advanced Photo Paper），HP 日常印相纸（HP Everyday Photo Paper），半光泽（Semi-gloss），HP 照片品质喷墨用纸（HP PhotoQuality Inkjet paper），HP 光泽印相纸（Glossy HP Photo Paper），HP 册页三折光泽（HP Brochure Tri-fold Gloss），和 HP 高级软印相纸 / 高光泽（HP Advanced Photo Paper Soft/High Gloss）。

[0036] 形成印刷介质的过程包括在合适的喷墨油墨接受多孔印刷介质上喷墨印刷上述喷墨油墨，这些油墨包含式 1 系列着色剂的黑色偶氮染料。在优选的实施方式中，由此在印刷介质的黑色区域中获得所需的低 L^*min 。另外，在优选的实施方式中，将印刷之后得到的印刷介质叠加时，在它们完全干燥之前，叠加的印刷物不会产生层叠雾度，与通过使用其他黑色油墨的印刷方法产生的其他类似印刷介质大不相同。

[0037] 以油墨重量计，黑色油墨可包含约 2-5% 的式 1 黑色偶氮染料。相对于用相同但不含该黑色偶氮染料的喷墨油墨印刷的图像的对应区域的层叠雾度和 L^*min ，该黑色偶氮染

料使得所得印刷介质的至少一个黑色区域的层叠雾度减小, L^*min 降低。

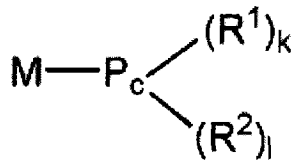
[0038] 在一些情况中, 只使用一种上述黑色油墨进行印刷。在一些情况中, 印刷方法使用的黑色油墨包含上述式 1 的黑色偶氮染料以及一种或多种其他黑色或彩色染料的掺混物。在另一些情况中, 印刷方法包括使用油墨组喷射多种油墨形成复合图像, 该油墨组包含上述式 1 的黑色偶氮油墨以及一种或多种彩色油墨如青色、品红色和黄色。

[0039] 采用本文所述油墨制剂的印刷方法的实施方式潜在地降低了印刷图像黑色区域的亮度 (L^*min), 同时降低了层叠雾度, 与目前常用的许多其他喷墨印刷介质相比, 提供了改善的印刷介质叠加性能。例如, 式 1 系列的黑色偶氮染料可用于单油墨、四油墨、六油墨或八油墨印刷体系中, 以阻止出现层叠雾度以及与用不含该黑色偶氮染料的相同油墨印刷的图像相比在印刷图像黑色区域的更低的 L^*min 。在优选的实施方式中, 该印刷方法产生的印刷介质中, 印刷标记或图像的至少一个黑色区域的 L^*min 在 0-100 的 CIELAB 色空间标尺上的值约为 4-12。

[0040] 在一些实施方式中, 介质包括多孔介质。在一些实施方式中, 黑色偶氮染料约为黑色油墨的 0.1-10 重量%。在一些实施方式中, 黑色偶氮染料约为黑色油墨的 1-5%。在一些实施方式中, 一种黑色偶氮染料是 1H-吡唑-3-羧酸, 4-[6-[4-[(1,5-二磺基-2-萘基)偶氮]-2-甲氧基-5-甲基苯基]偶氮]-5-羟基-7-磺基-2-萘基]偶氮]-4,5-二氢-5-氧代-1-(4-磺基苯基), 锂钠盐。

[0041] 在一些实施方式中, 黑色油墨包含至少一种式 1 的黑色偶氮染料, 该染料与至少一种选自下组的其他染料掺混: 黑色染料、青色染料、品红色染料和黄色染料。在一些实施方式中, 青色染料是下式的染料系列的成员

[0042]



(式 2)

[0043] 其中 M 表示氢原子或金属原子 (或其氧化物、氢氧化物、或卤化物), P_c 表示酞菁核。 R^1 和 R^2 各自独立地表示选自下组的取代基: $-\text{SOX}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $\text{SO}_2\text{NX}^2\text{X}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}^4$, 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基。 R^1 或 R^2 中的至少一个具有作为取代基的离子性亲水基团。另外, k 和 l 各自独立地表示 1-3 的整数。通常 k 和 l 各自独立地选择, 使得 k+l 等于 4。在一些实施方式中, R^1 是 $-\text{SO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Z}$ 或 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Z}$, 以及 / 或者 R^2 是 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 或 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 。在这些实施方式中, Z 是锂、钠、钾、铵、四甲铵、或其混合物。在一些实施方式中, Z 是锂或钾。在一些实施方式中, Z 是锂。在一种具体的实施方式中, R^1 是 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Z}$, R^2 是 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, k 是 3, 且 Z 是锂。

[0044] 下表 1 提供根据某些实施方式的示例酞菁染料, 其中取代基 R^1 和 R^2 各自在 β 位置引入。但是, 本领域技术人员应当理解, 虽然优选的青色染料在 β 位置具有 R 取代基, 但是该染料和包含该染料的油墨可以进一步包含在不同位置如 α 位置具有 R 取代基的相同基础核。

[0045] 在表 1 所示示例染料中, M 是铜 (Cu)。

[0046] 表 1

[0047]

青色染料	R ¹	k	R ²	1
C1	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li	3	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-CH ₂ CH(OH)CH ₃	1
C2	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	2	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	2
C3	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	3	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	1
C4	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li	2.7	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-CH ₂ CH(OH)CH ₃	1.3
C5	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li	2	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-CH ₂ CH(OH)CH ₃	2

[0048] 在一些实施方式中, 式 2 的青色染料中, R¹ 是 -SO₂-(CH₂)₃-SO₃Z, R² 是 -SO₂-(CH₂)₃-SO₂NH-CH₂CH(OH)CH₃, k 是 3, 且 Z 是锂, 实验青 1

[0049] 在一些实施方式中, 印刷方法采用的油墨组包含上述黑色油墨和至少一种选自下组的有色油墨: 青色、品红色和黄色。在一些实施方式中, 该油墨组包含青色油墨, 该青色油墨包含上述青色染料。在一些实施方式中, 在介质上形成包含至少一个黑色区域的复合图像。在一些实施方式中, 一种或多种式 1 的黑色偶氮染料使得黑色区域的层叠雾度减小, L*_{min} 降低, 这种减小和降低是相对于用不含该黑色偶氮染料的相同油墨印刷的图像的相应区域确定的。

实施例

[0050] 实施例 1

[0051] 通过配混以下组分制备黑色油墨:

[0052] 2-5%的偶氮染料“实验黑 1”(1H-吡唑-3-羧酸, 4-[6-[4-[(1,5-二磺基-2-萘基)偶氮]-2-甲氧基-5-甲基苯基]偶氮]-5-羟基-7-磺基-2-萘基]偶氮]-4,5-二氢-5-氧代-1-(4-磺基苯基)-, 锂钠盐), 其为式 1 系列黑色偶氮染料的成员;

[0053] 具有以下成分的载剂:

[0054] 6-12%的三羟甲基丙烷(2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇, EHPD),

[0055] 5-10%的 2-吡咯烷酮,

[0056] 1-8%的 1,5-戊二醇,

[0057] 0.1-3%的 Tergitol 15-S-7,

[0058] 0.1-1%的 MES 酸,

[0059] 0.02-0.1%的 Dowfax 8390, 和

[0060] 0.05-0.2%的 EDTA。

[0061] 在 HP 高级印相纸上使用 HP Deskjet 6540 单独印刷这种黑色油墨时, 确定该油墨的 L*_{min} 为 4-12。

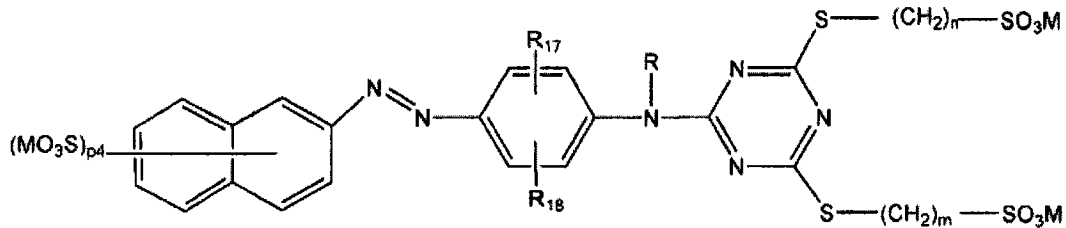
[0062] 还以四油墨油墨组与以下油墨一起印刷这种黑色油墨:

[0063] 青色油墨,其包含铜酸盐(3-), [3,3',3"-[23-[3-[(2-羟丙基)氨基]磺酰基]丙基]磺酰基]-29H,31H-酞菁-2,9,16-三基-κ N29, κ N30, κ N31, κ N32]三(磺酰基)]三[1-丙磺酸](5-)]-,三锂,(SP-4-2)-(9C1),在本文中称为“实验青1”,其为式2系列青色染料的成员;

[0064] 品红色油墨,其包含品红色染料6-苯并噻唑磺酸,2-[4-氰基-3-(1,1-二甲基乙基)-5-[4-甲基-6-[(6-磺基-2-苯并噻唑基)(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-2-[(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-3-吡啶基]偶氮]-1H-吡唑-1-基];和

[0065] 黄色油墨,其包含以下系列染料的黄色染料:

[0066]



(式 3)

[0067] 其中 R 是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基;M 是任选被烷基、烷氧基烷基或羟烷基取代的氢或金属原子或铵;R₁₇, R₁₈ 独立地是氢、各自具有 1-3 个碳原子的烷基或烷氧基;p₄ 为 1-3,当 p₄ 等于 1 时,磺基在 1、4、5、6、7 或 8 位置;当 p₄ 等于 2 时,磺基在 4 和 8、5 和 7、6 和 8、或 1 和 5 位置;或者,当 p₄ 等于 3 时,磺基在 3、6 和 8,或 4、6 和 8 位置;n、m 各自独立地为 2-6。具体地,黄色油墨包含染料 1,3-萘二磺酸,7-[4-[4,6-二[(3-磺基丙基)硫代]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-3-甲氧基苯基]偶氮]-,四钠盐(黄色染料 #1)。

[0068] 所得印刷图像在图像层叠之后在图像深色区域中没有或几乎没有雾度。通过相对于未层叠对照样测量 L* 的变化,确定层叠雾度。

[0069] 实施例 2

[0070] 通过配混以下组分制备另一种黑色油墨:

[0071] 2-5%的实验黑 1;和

[0072] 0.1-2%的式 3 系列黄色染料,1,5-萘二磺酸,3-[4-[4,6-二[(3-磺基丙基)硫代]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-5-甲氧基-2-甲基苯基]偶氮]-,四钠盐(9C1),(黄色染料 #2);

[0073] 实施例 1 中所述的载剂。

[0074] 按照实施例 1 中所述印刷所得油墨。确定印刷图像的最深(即黑色)区域的 L*_{min} 为 4-12。将这种黑色油墨与三油墨油墨组(实施例 1 中所述)组合印刷时,所得图像在印刷片层叠之后在最深区域中没有或几乎没有雾度。

[0075] 实施例 3

[0076] 通过配混以下组分制备黑色油墨:

[0077] 1-4%的实验黑 1;

[0078] 0.1-0.9%的品红色染料(6-苯并噻唑磺酸,2-[4-氰基-3-(1,1-二甲基乙基)-5-[4-甲基-6-[(6-磺基-2-苯并噻唑基)(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-2-[(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-3-吡啶基]偶氮]-1H-吡唑-1-基];和

基]-2-[(2,4,6-三甲基-3-磺基苯基)氨基]-3-吡啶基]偶氮]-1H-吡啶-1-基);

[0079] 0.5-2.5%的实验青1;和

[0080] 1.0-2.5%的黄色染料#2;和

[0081] 与实施例1中所述相同的载剂。

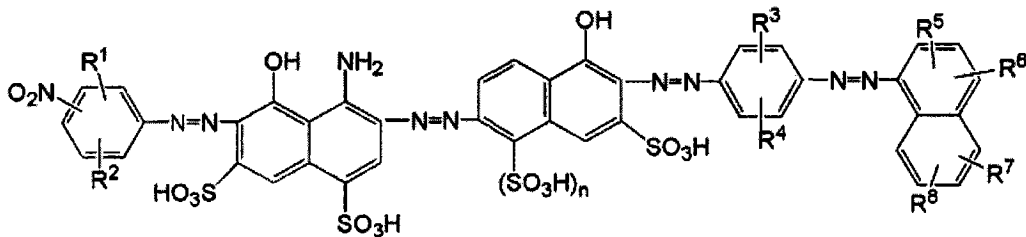
[0082] 同样,按照以上实施方式进行印刷时,确定这种油墨的L*min为4-12。以四油墨油墨组(青色、品红色、黄色、黑色)对这种油墨进行印刷时,所得图像在印刷片层叠之后在最深区域中没有或几乎没有雾度。

[0083] 虽然这些实施例中使用的黑色染料浓度范围是1-5重量%,但是应当理解,可以替代使用能够提供所述结果的任何黑色染料浓度范围。例如,喷墨油墨中染料量通常约为0.1-10重量%。发明人认为用上述热喷墨印刷机获得的结果代表了使用其他喷墨分配设备如压电印刷机能获得的类似的亮度减小且雾度降低的结果。

[0084] 对比例A

[0085] 为了进行对比,用2-5%的属于以下染料系列的偶氮染料实验黑2进行配混,制备黑色油墨:

[0086]



(式4)

[0087] 其中R¹和R²各自独立地表示氢、卤素、氰基、羧基、磺基、氨基磺酰基、N-烷基氨基磺酰基、和N-苯基氨基磺酰基;R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自独立地表示氢、卤素、羟基、氰基、羧基、磺基、氨基磺酰基、N-烷基氨基磺酰基、N-苯基氨基磺酰基;n是0或1。

[0088] 载剂组合物与实施例1中相同。印刷之后,如实施例1中所述,所得图像的最深区域因为这种染料造成严重起雾,与实施例1-3的黑色染料和染料掺混物相比,该对比例产生较差(即较高)的L*min。

[0089] 对比例B

[0090] 在另一个对比测试中,按照与对比例A相同的方式,通过配混2-5%的偶氮染料Ilford K1334制备黑色油墨。印刷之后,也很明显,这种染料导致所得图像的最深区域产生严重起雾,层叠图像的L*min很高。

[0091] 对比例C

[0092] 在另一个对比测试中,按照与对比例A相同的方式,通过配混2-5%的实验黑3染料(2,7-萘二磺酸,3-[4-[4-[5-(氨基羰基)-1-乙基-1,6-二氢-2-羟基-4-甲基-6-氧代-3-吡啶基]偶氮]-2-磺基苯基]偶氮)-2,5-二(2-羟乙氧基)苯基]偶氮]-4,5-二羟基-,钾钠盐)制备黑色油墨。印刷之后,这种染料也导致所得图像的最深区域产生严重起雾,与未层叠图像相比,层叠图像的L*min明显更高。

[0093] 对比例D

[0094] 与实施例1-3一样,将对比例染料实验黑3和Ilford染料K1334与各种黄色、青色

和品红色染料掺混,并测试层叠雾度和 L^*_{min} 。测试结果显示,与实施例 1-3 类似的掺混物中的这些对比黑色染料也导致严重起雾和差的 L^*_{min} 。

[0095] 使用众所周知的 CIELAB (CIE $L^*a^*b^*$) 体系测量或规定二维色度图上的色度 (c^* , a^{*2} 与 b^{*2} 之和的平方根) 或色调性质 [$\arctan(b^*/a^*)$] 和饱和度 (c^*/L^*)。 a^* 测量 x 轴或水平轴上的红色 - 绿色, b^* 测量 y 轴或垂直轴上的黄色 - 蓝色。 L^* 测量 z 轴上的亮度 - 暗度。要评估油墨组合物的 L^*_{min} 以及式 1 的黑色偶氮染料与其他黑色染料相比减小 L^*_{min} 的能力,使用喷墨印刷机将油墨组合物印刷在多孔介质上,使用 CIELAB 体系评估黑色区域的暗度。

[0096] 所有灰色梯度 (ramp) 都使用相同的青色、品红色和黄色油墨组印刷,在实验中,只有黑色油墨是变化的。

[0097] 通过测量灰色梯度上 L^* 的平均变化或者印刷样品层叠之前和之后图像 L^*_{min} 的变化,评估印刷图像黑色区域中的起雾程度。将图像印刷在多孔照片介质上,层叠 24 小时,然后使其不层叠下保持几个小时。将层叠图像的 L^*_{min} 与最上层未层叠图像的 L^*_{min} 进行对比。这些结果总结在表 1 中。

[0098] 表 1

[0099]

黑色油墨	四油墨 L^*_{min}	层叠之前灰色梯度中最深的 4 个正方形的平均 L^*	层叠之后灰色梯度中最深的 4 个正方形的平均 L^*	ΔL^* (层叠之后平均 L^* 的变化)
对比例 B	9.09	13.44	18.24	4.8
对比例 C	9.42	13.42	18.08	4.66
实施例 1	8.95	14.14	16.67	2.53

[0100] 以上讨论旨在说明本发明的原理和各实施方式。本领域技术人员完全理解以上内容之后,许多变化和修改将是显而易见的。以下权利要求应理解为涵盖所有这些变化和修改。本文引用的所有专利、专利申请和出版物的内容通过参考结合于此,它们提供与本文所述内容一致以及作为其补充的过程或其他细节。