



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111291.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106435C

[22] 申请日 1997.4.30 [21] 申请号 97111291.6

[30] 优先权

[32] 1996.10.30 [33] US [31] 741073

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 S·D·鲁曼

[56] 参考文献

US5181045 1993.01.19

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 使用含碱性基团的酸类减轻喷墨印刷油墨的渗色

[57] 摘要

将既含有至少一个的酸性官能团又含有至少一个的碱性官能团的一种调整 pH 的有机化合物与不含碱性官能团的有机酸一起用在第一种喷墨油墨组合物中以降低赋予包含在第二种侵入喷墨油墨组合物中的 pH 敏感着色料以不溶性所需的 pH 差。通过促进 pH 敏感着色料的沉淀,着色料的迁移被抑制,由此大大地减轻 pH 敏感油墨与含有机酸的油墨(“目标”油墨)之间的渗色。

1, 一种减轻渗色的喷墨油墨组合物, 包括热喷墨印刷用的第一种喷墨油墨组合物, 所说的第一种喷墨油墨组合物具有预定的 pH 值以致使所说的第一种喷墨油墨组合物与第二种喷墨油墨组合物之间的 pH 差为 3—5, 所说的第二种喷墨油墨组合物含有 pH 敏感着色料, 当所说的第二种喷墨油墨组合物与所说的第一种喷墨油墨组合物接触时, 所说的 pH 差足以引起所说的 pH 敏感着色料沉淀以致使所说的第二种喷墨油墨组合物进入到所说的第一种喷墨油墨组合物的渗色被大大地减轻, 结果所说的第一种和第二种喷墨油墨组合物毗邻地印刷在印刷介质上, 所说的第一种喷墨油墨组合物包括 0.1-20%重量的至少一种没有碱性基的有机酸和 0.1-20%重量的既含有至少一个酸性官能团又含有至少一个碱性官能团的至少一种调整 pH 的化合物, 所说的至少一种的调整 pH 的化合物以充分量存在于所说的第一种喷墨油墨组合物中而获得所说的预定的 pH 值, 其中通过在所说第一种喷墨油墨组合物中所说的至少一种有机酸和所说的至少一种酸性官能团的存在达到降低减轻所说的第二种喷墨油墨组合物进入到所说的第一种喷墨油墨组合物渗色所需的 pH 差。

2. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的至少一种的有机酸在所说的第一种喷墨油墨组合物中是以 0.5-5%重量浓度存在的。

3. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的至少一种的有机酸选自单官能有机酸、双官能有机酸、和多官能有机酸。

4. 如权利要求 3 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的至少一种的有机酸选自聚丙烯酸, 乙酸, 葡糖酸, 丙二酸, 苹果酸, 马来酸, 抗坏血酸, 琥珀酸, 戊二酸, 富马酸, 柠檬酸, 酒石酸, 乳酸, 磺酸, 正磷酸和它们的衍生物。

5. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的酸性官能团是羧基。

6. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的碱性官能团是式为 $-NRR'$ 的胺基, 式中 R 和 R' 独立地选自 H、未取代的和取代的 C_1-C_6 烷基、和未取代的和取代的芳基。

7. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的调整 pH 的有机化合物是氨基酸。

8. 如权利要求 1 的喷墨油墨组合物, 其中第一种喷墨油墨组合物中的调整 pH 的有机化合物在所说的第一种喷墨油墨组合物中是以 0.5-5%重量浓度存在的。

9. 一种减轻喷墨印刷中至少二种不同颜色油墨在印刷介质上渗色的方法, 所说的至少二种不同颜色的油墨包括权利要求 1 所说的第一种喷墨油墨组合物和具有 pH 敏感着色料和可测定的 pH 的第二种喷墨油墨组合物, 所说的方法包括以下步骤:

(a) 配制所说的第一种喷墨油墨组合物以包括所说的至少一种有机酸; 和

(b) 配制所说的第一种喷墨油墨组合物以包括所说的至少一种既含有至少

10 一个酸性官能团又含有至少一个碱性官能团的调整 pH 的有机化合物。

使用含碱性基团的酸类减轻喷墨印刷油墨的渗色

5 本申请是1995年12月6日提出的No.08/567974申请的部分继续再申请。

本发明涉及喷墨印刷,更具体地说,涉及减少或消除相互毗邻印刷的黑色油墨与彩色油墨之间的渗色。

10 喷墨印刷是一种非打击式印刷方法,其中油墨微滴以特定形式被沉积在印刷介质上形成字母符号、充满油墨的区域、和其它图案。与计算机相结合的取代其它印刷机的喷墨印刷机已达到与无噪音操作相结合的低成本与高质量的产品。

15 喷墨印刷的非打击式印刷方法包括将油墨的微滴随着由微处理机产生的电信号喷到印刷介质例如纸、透明薄膜、或织物上。为了在喷墨印刷中实现微滴喷射,目前有两种基本方法:加热法和压电法。在热喷墨印刷中,微滴喷射的能量是通过电热电阻元件产生的,随着来自微处理机的电信号电热电阻元件的热快速增加而产生蒸汽泡,导致穿过与电阻元件相连的喷咀排出油墨。在压电式喷墨印刷中,油墨微滴也是随着由于微处理机的电信号参生的压电晶体的振动而被射出的。

20 在大规模使用的热喷墨彩色印刷机例如 Hewlett—Packard Company 的 DeskJet®印刷机中,彩色谱是通过以种种比例混合黄、品红、和蓝色油墨而取得的。四笔记录器通常被用于这样的印刷机中实现必要的色混合。黄、品红、和蓝色油墨是分别由黄、品红、和蓝色的着色料衍生出它们的色相的。

25 油墨的着色料是以染料或颜料形式得到的。因此,喷墨油墨既可以作为染料基组合物也可以作为颜料基组合物来使用。两者之中,染料基喷墨印刷组合物被更广泛地使用。染料基喷墨印刷组合物一般为水基的并通过将染料溶解于油墨的连接料中而配制的。被用于喷墨印刷组合物中的染料分子通常为由染料阴离子和诸如钠或四甲基铵(TMA)盐的阳离子组成的。有限量的颜料基喷墨印刷组合物也可被使用,它们通常包括借助分散剂而被溶于水溶液中的颜料。尽管颜料提供非常理想的耐水性和耐光性,但是它们天然倾向于在水介质中凝聚
30 和缺乏均匀的颗粒分布已减低了它们与染料基油墨相比用作喷墨油墨组合物的

工业积极性。

不管油墨是染料基的还是颜料基的,它们通常均受到发生渗色的困扰。此处所用的术语“渗色”是指一种颜色侵入到另一种颜色中的现象,这可被其间的参差不齐的边界所证明。作为颜色的混合而出现的渗色发生在纸基表面和纸基之中。渗色的发生在黑色油墨与毗邻印刷的彩色油墨之间尤为麻烦,因为它更可被看见。因此,为了获得良好印刷质量,必须基本上消除渗色以使颜色之间的边界是清晰的和没有发生一种颜色侵入到另一种颜色现象。

已建议各种各样的解决黑色到彩色和彩色到彩色的渗色的办法。某些办法涉及改变油墨的周围环境以减轻渗色。例如,加热板和其它的热源与专门制造的纸被用来减轻渗色。然而,加热板增加印刷机的成本,而专门制造的纸比普通纸贵得多。于是,使用外部另件来减轻喷墨彩色印刷中的渗色一般在成本上是不行的。

已提出的其它办法涉及改变热喷墨油墨的配方以减轻渗色。例如,已使用表面活性剂增加油墨进入到纸中的渗透率。然而,以这种方式增大渗透率也可能会降低边锐度。一种解决黑色到黄色的渗色的特殊办法被公开在 U. S. 专利 № 5198023 中(颁布日 1993 年 3 月 30 日,被转让给本发明的同一受让人),其中多价的阳离子诸如钙(以氯化物形式)和镁(以氯化物形式)以 1-10% 的浓度被添加到黄色的阳离子水基油墨组合物中以防止黄与黑色油墨之间的渗色。然而,已经确定是,添加大量的多价阳离子到热喷墨油墨组合物可能会引起染料盐的沉淀,要求对油墨组合物作进一步的调整(参见 U. S. 专利 № 553405,颁布日 1996 年 7 月 9 日授权给 Hiang P. Lauw, 题目为“用于热喷墨印刷的专门染料组”,该专利被转让给本发明的同一受让人)。

减轻喷墨油墨之间渗色的另一种方法涉及使用如 U. S. 专利 № 5181045 (在下文中称为 Shields 等人的'045 号专利)中所述的 pH 敏感染料,该专利的颁布日为 1993 年 1 月 19 日,题目为“使用 pH 敏感染料减轻渗色”并被转让给本发明的同一受让人。在该专利中披露,具有 pH 敏感染料的油墨不会渗入到具有合适 pH 值的毗邻油墨中。更具体地说,具有 pH 敏感染料的油墨通过与合适 pH 的毗邻油墨接触使颜料在页面上不溶解而防止迁移。于是,通过使用“pH 敏感”油墨和“目标”油墨使渗色被减轻或消除。一般说来,由于黑色油墨渗入到彩色油墨中比彩色油墨渗入到黑色油墨中是更麻烦的问题,因为它更可见,因此在

本发明的实施中黑色油墨应使用 pH 敏感染料而彩色油墨的 pH 应被控制, 以致能防止黑色油墨渗入到彩色油墨中。’045 号专利的方法要求 pH 差约为 4 (或甚至为 5) 以完全控制渗色。于是, 为了有效地消除具有一般约为 8 的 pH 的 pH 敏感油墨的渗色要求 pH 差不超过 4。

5 然而, 在 Shields 等人的’045 号专利公开之后, 对印刷机操作的要求已增加。期待印刷机操作更快和以不断增加的产率操作。因此, 按照 Shields 等人的’045 号专利仅仅控制油墨的 pH 对控制渗色可能就不再有效了。相反, 在许多场合大于 4 的 pH 差似乎对控制渗色就没有必要。于是, 对具有 pH 约为 8 的 pH 敏感

10 的黑色油墨来说, 与 Shields 等人的’045 号专利相比, “目标” 彩色油墨的 pH 值必须被调整到小于 3 左右以实现渗色控制。如此低的 pH 条件形成苛刻的油墨环境以致可能引起对喷墨笔的腐蚀和产生油墨组分间的相容性问题。

1995 年 12 月 6 日提出的相关的 No 08/567974 申请披露了使用有机酸类来减少进行 pH 敏感着色料沉淀所要求的 pH 差。更准确地说, 在此处所提供的喷墨油墨组合物中包括浓度范围为喷墨油墨组合物的约 0.5-20%重量的有机

15 酸。在喷墨油墨中存在的有机酸减少使第二侵入油墨, 即, pH 敏感油墨的 pH 敏感着色料成为不溶性所需的 pH 差, 由此达到渐增的更好的渗色控制。想望的是能进一步增加在喷墨油墨组合物中的酸性官能团的量。然而, 喷墨油墨的 pH 不能这样低以避免引起苛刻的腐蚀性的油墨环境。

因此, 出现一种对增加在“目标”喷墨油墨组合物中的有机酸官能团量而

20 不会同时将喷墨油墨的 pH 减轻到不希望低水平的方法的需求。

根据本发明提供一种减轻渗色的喷墨油墨组合物和方法, 本发明使用比被 Shields 等人的’045 号专利窄的 pH 差, 使包含在毗邻印刷的喷墨油墨组合物中的 pH 敏感着色料产生沉淀。更准确地说, 被提供的喷墨油墨组合物包括 (1) 一种没有碱性官能团的有机酸和 (2) 一种既含有酸性官能团又含有碱性官能

25 团, 更准确地说, 是含有至少一个的酸性官能团又含有至少一个的碱性官能团的、调整 pH 的有机化合物, 其中碱性官能团的数目等于或大于酸性官能团的数目。为了便于讨论起见, 在下文中将含有机酸组分和调整 pH 组分的油墨称为“目标”油墨和将含 pH 敏感着色料的油墨称为“pH 敏感”油墨。

在喷墨油墨组合物中存在的有机酸降低使第二侵入油墨组合物的 pH 敏感着色料成为不溶性所需的 pH 差, 如相关的 No 08/567974 申请中所述。双官能的

30

调整 pH 的组分的存在进一步增加喷墨油墨组合中酸性官能团的浓度,同时还增加喷墨油墨组合物的 pH 到合格的水平。因此,双官能的、调整 pH 的化合物增大根据 № 08/567974 申请的通过有机酸单独所取得的减轻渗色效果。

5 由于种种原因,添加调整 pH 的化合物是有利的。首先和最重要的是,进一步提高了实施№08/567974 申请所实现的渗色控制作用,这如以下实施例所说明。其次,调整 pH 的化合物消除了对分离的调整 pH 的化合物诸如氢氧化四甲铵 (TMAOH) 的需要。另外,本发明的调整 pH 的化合物消除了对缓冲化合物例如三[羟甲基]氨基甲烷的需要。

除了改进喷墨印刷的质量外,本发明的调整 pH 的化合物在成本上还是可行的并且,在使用氨基酸的情况下,是环境上可接受的。通过促进 pH 敏感着色料的沉淀,着色料的迁移被抑制,由此有助于减轻不同油墨间的渗色。沉淀是通过 pH 敏感着色料与具有合适 pH 的目标油墨接触而引起的。在本发明的实施中 pH 差为 3 或甚至以下足以引起大大地减轻渗色,而在 Shields 等人的'045 号专利中公开的是,在目标油墨与 pH 敏感油墨之间的 pH 差约为 4 至 5。因此,假定 pH 敏感油墨具有约为 8 的话,那么在本发明的实施中目标油墨的 pH 可高达 5,相反在没有有机酸和酸性官能团存在时 pH 约为 3。

总之,掺入具有至少一个酸性官能团和至少一个碱性官能团的调整 pH 的有机化合物进一步改进在№ 08/567974 申请中以成本上可行的方式、使用一类常用的和与喷墨油墨组合物一般相容的化合物所实现的渗色控制。

20 图 1A 是显示在本发明的实施中当将含有 5%重量柠檬酸和使用β-叔胺作为调整 pH 剂的黄色油墨与含有 pH 敏感染料的黑色油墨印在 Champion Datacopy 纸上成为交叉阴影线时所达到的渗色控制的线条图;

图 1B 是显示当将不属于本发明范围配制的,即,用氢氧化四甲铵配制的含有 5%重量柠檬酸的黄色油墨与含有 pH 敏感染料的黑色油墨印在 Champion 25 Datacopy 纸上成为交叉阴影线时所达到的较差的渗色控制的线条图;

图 2A 和 2B 是显示用图 1A 和图 1B 的油墨混合物分别印在 Modo Datacopy 纸上所达到的渗色控制的线条图;

图 3A 是显示在本发明的实施中当将含有 5.2%重量二甘醇酸和使用β-叔胺作为调整 pH 剂的黄色油墨与含有 pH 敏感染料的黑色油墨印在 Champion 30 Datacopy 纸上成为交叉阴影线时所达到的渗色控制的线条图;

图 3B 是显示当将不属于本发明范围配制的, 即, 用氢氧化四甲铵作为调整 pH 剂配制的含有 5.2%重量二甘醇酸的黄色油墨与含有 pH 敏感染料的黑色油墨印在 Champion Datacopy 纸上成为交叉阴影线时所达到的较差的渗色控制的线条图; 和

5 图 4A 和 4B 是显示用图 3A 和图 3B 的油墨混合物分别印在 Modo Datacopy 纸上所达到的渗色控制的线条图。

此处所介绍的本发明目的是改进 U.S. 专利 №5181045 (在下文中称为 Shields 等人的'045 号专利) 中所公开的和题目为“使用有机酸类减轻渗色”的相关的 № 08/567974 申请中所公开的减轻毗邻印刷的彩色油墨之间渗色的

10 方法。

Shields 等人的'045 号专利公开了通过配制一包括 pH 敏感染料的油墨和另外的具有合适的 pH 的油墨引起 pH 敏感油墨沉淀可以减轻两种毗邻印刷油墨之间渗色现象。在不赞同任何特定的理论的情况下, Shields 等人的'045 号专利的发明人提出, 通过形成在页面上成为不溶的染料, 染料的迁移会被抑制, 以

15 致在颜色之间的渗色被减轻。于是, Shields 等人的'045 号专利的方法涉及在两种油墨组合物间形成充分的 pH 差以致在一种油墨中的 pH 敏感染料沉淀并抑制渗色。

相关的 № 08/567974 申请(在下文中称为“'974 号申请”)对 Shields 等人的'045 号专利的方法进行了改进。更准确地说, Shields 等人的'045 号专利

20 完全控制渗色所要求的 pH 差通常约为 4-5。于是, 如果 pH 敏感油墨具有 pH 为 7 或 8 的话—这是热喷墨油墨组合物中最为一般的, 为了完全抑制渗色, 要求毗邻印刷的目标油墨的 pH 范围约为 2-4。于是, 为了控制渗色所需的酸度成为头等重要的问题, 因为喷墨油墨组合物可能实际上成为对喷墨印刷机具有腐蚀性。此外, 此范围的酸度在某些条件下对其他油墨组合物有负面影响。此'974

25 号申请通过将有机酸掺入到“目标”喷墨油墨组合物中减低了根据 Shields 等人的'045 号专利的基本原理实现渗色控制所要求的 pH 差。

更准确地说, '974 号申请披露应将有机酸组分添加到所谓的目标喷墨油墨组合物中, 而不是 pH 敏感油墨组合物。有机酸组分降低抑制渗色所要求的 pH 差。而在 Shields 等人的'045 号专利中在不借助有机酸的情况下在现代的要求

30 更高的印刷环境中控制渗色所要求的 pH 差为 5, 添加有机酸将所要求的 pH 差降

低到约为 3 或者甚至更低。通过将有机酸掺入到目标油墨组合物和将其 pH 保持在比 pH 敏感油墨的 pH 低 3, 基本上可阻止毗邻印刷的 pH 敏感着色料的侵入。因此, 就使用 Shields 等人的'045 号专利的方法来说一般要求 3 或更低的 pH 以完全控制渗色, 添加有机酸组分到目标油墨组合物使人能以至少约为 4 的 pH 控制渗色。

现在所说的对'974 号申请披露的发明的改进包括掺入含有至少一种酸性官能团和至少一种的碱性官能团的调整 pH 组分。此调整 pH 组分起二个作用: (1) 它增加在油墨中的酸性官能团的浓度; (2) 它将油墨的 pH 增加到想望的程度。酸性官能团的浓度和油墨的 pH 在控制毗邻印刷的油墨之间的渗色是关键因素。于是, 使用含碱性官能团的酸的珍贵之处在于它通过添加单一的化合物而符合以上标准。

在具体论及油墨组合物之前, 应该指出的是, 所有的组分的纯度是喷墨油墨实践中所使用的。除非另有说明, 重量百分比以总的油墨组合物表示。

由'974 号申请披露的有机酸组分应以约为 0.1-20%重量的浓度范围存在于目标油墨组合物中。如果有机酸的浓度低于 0.1%重量的话将不能有效地降低 pH 差, 而如果有机酸的浓度高于约 20%的话会影响印刷作业的可靠性。最好, 酸浓度处于约为 0.5-5%重量。

适用于本发明实践的有机酸的例子包括, 但并不限于, 单一、双一、和多官能的有机酸类。一般说来, 预期具有 pKa 等于或少于相关的 pH 敏感着色料的 pKa 的任何可溶的有机酸均是适用的。另外, 与调整 pH 的有机化合物相反, 预期应没有碱性官能团。最好, 使用下列有机酸类中的一种: 聚丙烯酸, 乙酸, 葡糖酸, 丙二酸, 苹果酸, 马来酸, 抗坏血酸, 琥珀酸, 戊二酸, 富马酸, 柠檬酸, 酒石酸, 乳酸, 磺酸, 正磷酸和它们的衍生物。有机酸组分还可以包括合适有机酸的混合物。所用的具体酸取决于具体的油墨配方。尽管其他的酸在本发明的实施中也是适用的, 但葡糖酸通常被优选用来最大地缩小渗色。然而, 就工业应用来说, 琥珀酸被优选, 由于它对阻火剂的残留物形成作用要比葡糖酸不敏感。预期本发明的调整 pH 的组分完全取代在'974 号申请中被用来调整 pH 的强碱。更准确地说, '974 号申请使用 TMAOH 来将“目标”喷墨油墨组合物的 pH 调整到 4 左右, 由此在油墨与 pH 敏感喷墨油墨之间提供足够的 pH 差。本发明的调整 pH 的组分一样可被用来调整目标喷墨油墨的 pH 到这样的水平, 而且还有利地增加酸性

官能团的浓度而进一步减轻渗色。此外,在溶液中的碱性官能团和酸性官能团合用可作为一类“内缓冲剂”用,而当与 pH 敏感油墨接触时在实际上能比典型的共轭酸/碱偶提供更多的质子。

适用于本发明实践的一类具有酸性官能团和碱性官能团的化合物的例子包括,但并不限于,氨基酸。一般来说,氨基酸是含有碱性胺基($\text{—NRR}'$)和酸性羧基(—COOH)的有机酸。在胺官能度中,R 和 R'独立地选自 H, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 未取代的或取代的烷基,和未取代的或取代的芳基。如果被取代的话,优选使用加溶基团例如 —OH 。最好,碱性胺基是 —NH_2 。

一般来说,预期具有至少一个碱性官能团和至少一个酸性官能团的任何水溶性的有机酸均是适用的,只要它具有的 pKa 等于或小于相关的 pH 敏感着色料即可。

调整 pH 的有机化合物具有至少和酸性官能团一样多的碱性官能团,和可具有比酸性官能团更多的碱性官能团。调整 pH 的有机化合物的浓度处于与有机酸一样的范围,即,约为 0.1-20%重量,并且优选为 0.5-5%重量。然而,该二种化合物的浓度并不是必须相同的。

可被用于本发明实践中的氨基酸的例子包括,但并不限于, β -氨基丙酸、4-氨基丁酸、DL-氨基丙酸、甘氨酸、苏氨酸、和肌氨酸。可被用于本发明实践中的氨基酸的另外例子包括,但并不限于,那些在所用的 pH 下基本上溶于油墨连结料的氨基酸,例如 L-精氨酸、L-天门冬酸、L-胱氨酸、二碘-L-酪氨酸、L-谷氨酸、L-组氨酸、羟基-L-脯氨酸、DL-异亮氨酸、DL-deucine、L-赖氨酸、DL-蛋氨酸、DL-苯丙氨酸、L-脯氨酸、DL-丝氨酸、L-色氨酸、L-酪氨酸、6-氨基乙酸、和 DL-缬氨酸。调整 pH 的有机化合物还可以包括合适酸的混合物。作为调整 pH 化合物的可用的优选酸取决于具体的油墨配方。一般说, β -氨基丙酸在本发明的实践中是优选的调整 pH 组分,尽管具有碱性管能基的任何其它有机酸类也可在本发明实践中被使用。

尽管并不强制性规定有机酸和调整 pH 的化合物具有同样的酸性官能团,但是更优选的是两者均为羧酸。优选的有机酸和调整 pH 的化合物的混合物包括

(1) 葡糖酸和 β -氨基丙酸和 (2) 琥珀酸和 β -氨基丙酸。

根据本发明,使用有机酸组分并具有合适 pH 的喷墨油墨组合物将赋予包含在侵入的喷墨油墨组合物中的 pH 敏感着色料以不溶性。此外,根据本发明通过

使用调整 pH 的有机组分而不是强碱来调整 pH,能进一步增加消除 pH 敏感油墨渗色的效果。pH 敏感着色料是在特定和意义明确的条件下成为不溶性的着色料。在本发明的实践中,pH 敏感着色料可以是染料或颜料。pH 敏感染料的例子是羧酸化染料,诸如偶氮染料,咕吨染料、铜酞菁染料、等等。在本发明的实践中
5 中适用的含颜料油墨的例子包括任何用具有 pH 敏感官能度的分散剂,例如,从 S.C. Johnson Polymer (Racine, WI) 得到的 Joncryl® 聚合物分散的颜料。在本发明有实践中,还可使用对 pH 显示出不同溶解性的其它着色剂。

在所谓的“目标”油墨组合中使用的着色料同样可以是染料或颜料,尽管预期在“目标”油墨组合中使用染料基的、在喷墨油墨组合中使用的水
10 溶性染料。这样的染料的例子包括,但并不限于,食用黑 2、卡特法黑 (Carta)、直接黑 19、直接黑 51、直接黑 109、直接黑 154、直接蓝 86、直接蓝 199、直接红 9、直接红 32、酸性黄 23、酸性蓝 185、酸性蓝 9、酸性红 17、酸性红 52、酸性红 249、和活性红 180。这些染料的浓度之优选范围约为 0.1-7%重量。小于约 0.1%重量引起不合要求的明度,而大于约 7%重量会导致喷墨笔小孔堵塞。
15 更优选的是,染料用量约为喷墨油墨组合物的 0.1-4%重量。还可以使用染料的混合物。

pH 敏感油墨和所谓目标油墨的连结料可包括在工业实践中能与其活性着色料相容的那些载体组分。就染料基的彩色目标油墨来说,载体优选包括,除了有机酸组分和调整 pH 的组分外,至少一种的二醇、2-吡咯烷酮、“其它”组分
20 如表面活性剂和生物杀伤剂,以及水。更准确地说,染料基目标彩色油墨的载体包括,以总的油墨组合物的百分比表示的,下列浓度的:(a) 约为 3-20%重量的至少一种二醇;(b) 约为 3-9%重量的 2-吡咯烷酮;(c) 高达约 4%重量的表面活性剂;(d) 约为 0.1-20%重量的至少一种的有机酸;(e) 约为 0.1-20%重量的调整 pH 的有机组分;和 (f) 余量的水。虽然上述的载体配方被优选,
25 但是,任何适用于喷墨油墨组合物的水基载体均在本发明的实践中是有好处的。

可被用于油墨连结料的二醇的例子包括诸如乙二醇类(例如,1,2-乙二醇);丙二醇类(例如,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇,乙基羟丙二醇 (EHPD),等等);丁二醇类(例如,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,等等);戊二醇类(例如,1,5-戊二醇);和己二醇类(例如,1,6-己二醇,2,5-己二醇,等等)中的任何一种或二种或多种的混合物。在油墨
30

连结料中优选使用 1,5-戊二醇和 EHPD。

此外,可将高达约 5%重量的至少一种的乙二醇醚添加到连结料中。任何一种在喷墨油墨组合物中常用的乙二醇醚类和硫代乙二醇醚类均可被使用。这些化合物的例子包括聚(亚烷基)二醇诸如聚乙二醇类(例如,二亚乙基二醇,三
5 亚乙基二醇,四亚乙基二醇,等等);聚乙二醇类(例如,PEG200,PEG300,PEG400,PPG400,等等);和硫代乙二醇。硫代亚乙基二醇是优选的乙二醇醚。

在本发明的油墨载体中可以使用的其它组分包括表面活性剂,生物杀伤剂等,每种所述的组分均是喷墨印刷中常用的添加剂。

10 就具体的表面活性剂组分来说,表面活性剂的一个被人所熟知的作用是通过增加油墨对印刷介质的渗透而防止颜色对颜色的渗色。表面活性剂还可被用来在油墨中产生基本均匀的表面能,由此减少由于在喷咀上油墨碰撞引起的提错误的微滴的出现。被优选用于本发明的油墨组合物的表面活性剂的例子包括阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

15 符合本发明要求的各种其它类型的添加剂可在油墨中应用以优化特殊应用的油墨组合物的性质。例如,如本领域技术熟练人员所熟知的各种各样的生物杀伤剂、杀菌剂、和/或杀粘菌剂(微生物剂)可如本技术中常用的那样被用于本发明实践的油墨组合物中。适用的微生物剂的例子包括,但不限于,NUOSEPT (Nudex, Inc.),UCARCIDE (Union Carbide),VANCIDE(RT Vanderbilt Co.)
20 和 PROXEL (ICI America)。另外,可以包含螯合剂诸如 EDTA 以消除重金属杂质的有害作用。

上述 NUOSEPT、UCARCIDE、VANCIDE 和 PROXEL 是商品名称,它们的内容分别说明如下:

25 NUOSEPT 是具有主要成分为[[[2-二氢-5-甲基-3-(2H)-噁唑基]-1-甲基乙氧基]甲氧基]甲醇的一种液体杀菌剂。

UCARCIDE 是具有主要活性成分为戊二醛的一种抗微生物剂。

VANCIDE 是具有主要活性成分为 N-三氯甲基巯基-4-环己烯-1,2-二羧酰亚胺的一种杀菌剂。

30 PROXEL 是一种抗微生物剂,它是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)、氢氧化钠和双丙甘醇的一种溶液。

根据本发明配制的包括有机酸并显示 pH 约为 4 的所谓的目标喷墨油墨组合物的例子是下面的黄色染料基油墨：(a) 与钠阳离子相缔合的约 0.12 吸光度直接黄 132；(b) 8%重量的 1,5-戊二醇；(c) 约 7.5%重量的 EHPD；(d) 约 7.5%重量的 2-吡咯烷酮；(e) 约 1.75%重量的非离子表面活性剂；(f) 约 5.0%重量的柠檬酸；(g) 约 4%重量的β-氨基丙酸以将油墨溶液的 pH 缓冲到 4；和 (h) 余量的水。

一种 pH 敏感染料的黑色喷墨油墨组合物的例子含有以下配方：(a) 约 2.2%重量的黑色羧酸化染料, 诸如被公开在 U.S. 专利 No 4963189 中的染料类似的黑 286 和黑 287, 该专利被授权给 Suraj L. Hindagolla 并转让给本发明的同一受让人；(b) 约 7.5%重量的 2-吡咯烷酮；(c) 约 0.2%重量的三(羟甲基)一氨基甲烷；(d) 约 0.06%重量的游离酸形式的乙二胺四乙酸 (EDTA)；(e) 约 0.2%重量的磷酸二氢铵；(f) 约 0.0075%重量的 Voranol 3010 多元醇(一种聚醚型多元醇)；(g) 约 0.3%重量的 Proxel GXL；和 (h) 余量的水。被配制成的此黑色油墨通常具有 pH 为 8.5, 而油墨中的染料使 pH 下降到约为 6.5。如果此黑色油墨被毗邻印刷到在纸介质上的上述黄色油墨上的话, 它们之间的 pH 差将足以使在黑色油墨中的 pH 敏感染料沉淀并因此防止黑色油墨渗色到彩色油墨中, 即使使用更高要求的当代的喷墨印刷机的话。

“目标”喷墨油墨组合物的另一例子包括下面的黄色染料基油墨：(a) 0.9%的吸光度直接黄 132 (与钠阳离子相缔合)；(b) 8%重量的 1,5-戊二醇；(c) 7.5%重量的 EHPD；(d) 1%重量的 Dowfax 8390 (一种表面活性剂)；(e) 5%重量的琥珀酸；(f) 7.5%重量的 2-吡咯烷酮；(g) 1.5%重量的 Tergitol 15-S-5 (一种表面活性剂)；(h) 约 1.5%重量的β-氨基丙酸；和 (i) 余量的水。吸光度是用 1:10000 稀释度的染料水溶液测定的。此油墨被毗邻印刷 pH 敏感颜料的黑色油墨, 该黑色油墨含有被分散的炭黑, 引起炭黑沉淀并防止从黑色油墨到彩色油墨的渗色。

关于在喷墨油墨组合物中使用缓冲剂来说, 重要的是必须指出, 缓冲剂的能力不能太高以致于压制低 pH 油墨的效果。在实践中, 当含 pH 敏感着色料的油墨含有缓冲剂, 诸如三[羟甲基]氨基甲烷或磷酸盐或硼酸盐时, 能起渗色控制作用。

虽然本发明的方法可被用于减轻或消除任何两种喷墨油墨之间的渗色, 但是

预期在防止黑色油墨与彩色油墨和彩色油墨与彩色油墨之间的渗色方面能得到更广泛的使用, 由于彩色到黑色的渗色实际上是不引人注意的。因此, 本发明应以这样方式来实施, 以致按照本发明使油墨组中的黑色油墨被配制成含有 pH 敏感着色料, 而彩色油墨被配制成含有有机酸和调整 pH 的组分并显示出与黑色油墨不同的 pH。按照此方式在这样的油墨组中黑色到彩色的渗色将被基本消除。

总之, 本发明的方法涉及改进两种油墨的配方, 以实现它们之间渗色的理想控制。pH 敏感着色料被掺入到具有渗色到毗邻油墨倾向的油墨 (或产生最可见的渗色痕迹的油墨) 中, 而两种酸类被掺入到其边界尚未被沾染的喷墨油墨组合物 (例如, “目标” 油墨) 中, 一种酸是没有碱性官能团的有机酸而另一种酸 (调整 pH 的有机化合物) 具有至少一个的碱性官能团。通过维持 pH 差在 3-5, 或更少 (对更敏感的着色料来说), 实现基本上消除由 pH 敏感油墨进入到目标油墨的渗色。尽管此处特定的实施例仅以染料基油墨作为目标油墨, 但是应该指出, 在本发明的实践中 pH 敏感油墨和目标油墨既可以是染料基的也可以是颜料基的。

将在下面的实施例中说明本发明实施中所实现的种种优点。

实 施 例

附图显示 (1) 一种没有碱性官能团的有机酸和 (2) 一种既含有至少一个的酸性官能团又含有至少一个的碱性官能团的、作为沉淀剂的调整 pH 的有机组分的混合物的功效。对出现在本发明实践中与出现在当使用没有碱性官能团的有机酸和不使用本发明的既含有酸性官能团又含有碱性官能团的调整 pH 的有机组分时之间的渗色量进行了比较。

为了进行这些实施例, 对 DeskJet® 印刷机作了改进以致它能携带两支喷墨笔。两支笔的一支为三室笔而另一支为单室笔。说不出任何道理为什么两支笔位置都不能被三室笔或单室笔所占用; 然而, 对此仪器来说, 在两个位置使用每种类型的笔。三室笔被用于印刷彩色 (例如, 黄色) 油墨而单室笔被用于印刷黑色以评价黑色到彩色的渗色。尽管, 彩色与黑色油墨的任何组合均可被用来说明实施本发明的好处, 但是由于它们的对比度以致容易发现渗色故使用黄色和黑色油墨。在每一实施例中黄色和黑色油墨被印到 Champion Datacopy 纸或

Modo Datacopy 纸上。

图 1A 和 1B 比较分别地在本发明的实践中所达得到的与在没有既含有酸性官能团又含有碱性官能团的调整 pH 的有机化合物的存在所达到的渗色控制。此两图描绘印在 Champion Datacopy 纸上的充满黄色油墨的区域(以图上的白色区域为代表)并被黑色油墨印上阴影线的黄色油墨区,黄色油墨含有 pH 敏感着色料。黄色油墨代表所谓的“目标”油墨并且每种使用 5%重量的柠檬酸作为沉淀剂。然而,图 1A 中的黄色油墨使用 β -氨基丙酸作为 pH 调整剂,而在图 1B 中使用惯用的强碱,即,氢氧化四甲铵。更具体地说,黄色油墨的组成被提供于下面的表 1 中:

10

表 1. 图 1A 和 1B 的黄色油墨配方

(均为重量百分比,除非另有说明者外)

组 分	图 1A 的黄色颜料	图 1B 的黄色颜料
染 料	0.12 abs DY 132-Na ¹	0.12 abs DY 132-Na ¹
1,5-戊二醇	8	8
乙基羟丙二醇(EHPD)	7.5	7.5
2-吡咯烷酮	7.5	7.5
柠 檬 酸	5	5
β -氨基丙酸	4	----
氢氧化四甲铵(TMAOH)	----	4
Tergitol 15-S-7 (表面活性剂)	1.75	1.75
水	余 量	余 量
pH	4	4

¹ 直接黄 132, 吸光度是在稀释度为 1:10000 的水溶液中测定的。

abs 为吸光度。

15

在所有的图中,黑色油墨具有下面的配方:(a) 3.75%重量的炭黑;(b) 7%重量的 2-吡咯烷酮;(c) 0.4%重量的新戊醇;(d) 5.5%重量的 LEG-1 (从 Liponics 得到的乙氧基化的二醇);(e) 2%重量的 LEG-7;(f) 0.1%重量

的十二烷醇；(g) 0.15%重量的 Surfynol465；(h) 0.3%重量的 Proxel GXL；和(i) 余量的水。此黑色油墨的 pH 约为 8.5。

图 1A 与 1B 的比较容易看出, 由于掺入氨基酸 β -氨基丙酸而不是氢氧化四甲铵作为 pH 调整剂而增大了渗色控制作用。更准确地说, 图 1A 与图 1B 相比黄色油墨与黑色油墨之间的边界变得更清晰和较少的模糊不清。

为了说明在不同纸上的印刷效果, 将相同的油墨印在 Modo Datacopy 纸上, 如图 2A 与 2B 所示。渗色是随纸而定的, 并且 Modo Datacopy 比 Champion Datacopy 纸更倾向于渗色。然而, 如图 2A 比图 2B 的更好的渗色控制作用所示, 使用既含有酸性官能团又含有碱性官能团的调整 pH 的有机化合物取代强碱看来在两种纸上均能减轻渗色。

与图 1A 与 1B 一样, 图 3A 与 3B 比较在本发明的实践中所达得到的与在没有既含有酸性官能团又含有碱性官能团的调整 pH 的有机化合物的存在所达到的渗色控制。图 3A 与 3B 同样描绘印在 Champion Datacopy 纸上的充满黄色油墨区域(以图上的白色区域为代表)并被黑色油墨印上阴影线的黄色油墨区。此实施例中的黄色油墨每一种均使用 5.2%重量的二甘醇酸作为沉淀剂, 图 3A 的黄色油墨使用 β -氨基丙酸作为 pH 调整剂而图 3B 的黄色油墨中使用氢氧化四甲铵。更具体地说, 黄色油墨的组成被示于下面的表 2 中:

表 2. 图 3A 和 3B 的黄色油墨配方

20

(均为重量百分比, 除非另有说明者外)

组 分	图 3A 的黄色颜料	图 3B 的黄色颜料
染 料	0.12 abs DY 132-Na ¹	0.12 abs DY 132-Na ¹
1,5-戊二醇	8	8
乙基羟丙二醇(EHPD)	7.5	7.5
2-吡咯烷酮	7.5	7.5
二甘醇酸	5.2	5.2
β -氨基丙酸	12	----
氢氧化四甲铵(TMAOH)	----	9.3
水	余 量	余 量
PH	4	4

¹ 直接黄 132, 吸光度是在稀释度为 1:10000 的水溶液中测定的。
abs 为吸光度。

图 3A 与 3B 的比较容易看出, 由于掺入氨基酸而不是氢氧化四甲铵作为 pH
5 调整剂而增大了渗色控制作用。更准确地说, 图 3A 与图 3B 相比黄色油墨与黑色油墨之间的边界变得更清晰和较少的模糊不清。

为了说明在不同纸上的印刷效果, 将相同的图 3A 和 3B 的油墨印在 Modo
Datacopy 纸上。如图 4A 比 4B 的更好的渗色控制作用所示, 使用既含有酸性官
能团又含有碱性官能团的调整 pH 的有机化合物取代强碱看来在两种纸上均能
10 减轻渗色。

于是, 业已说明了, 除了由'974 申请的可溶性的有机酸外, 使用既含有至少
一个的酸性官能团又含有至少一个的碱性官能团的调整 pH 的有机化合物与使
用强碱作为 pH 调整剂而引起增大的减轻渗色作用。

此外所公开的控制毗邻印刷的油墨之间渗色的方法和组合物预期能在热喷
15 墨彩色印刷的控制渗色方面获得工业上的应用。

于是, 此处已公开了为获得由增加有机酸性官能团而同时中和油墨的 pH 到
期望程度的渗色控制好处的喷墨油墨组合物, 它包括 (1) 一种没有碱性官能团
的有机酸和 (2) 一种既含有至少一个的酸性官能团又含有至少一个的碱性官
能团的 pH 调整剂。此外, 还公开了一种通过使用相同的喷墨油墨组合物来减轻
20 渗色的方法。对本领域的熟练人员来说在不背离本发明精神的前提下显然容易
作出各种变化和改进, 因此这些变化和改进均被认为是属于本发明的权利要求
书的范围内的。

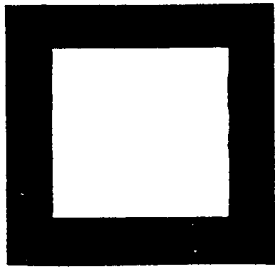


图 1a

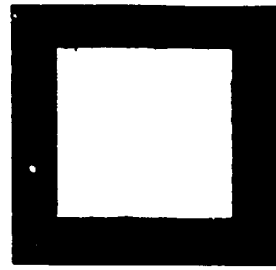


图 1b

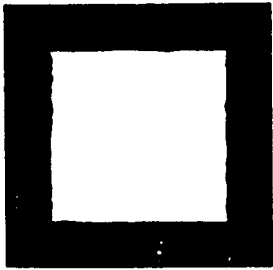


图 2a



图 2b

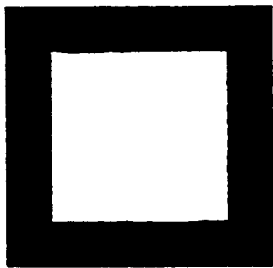


图 3a

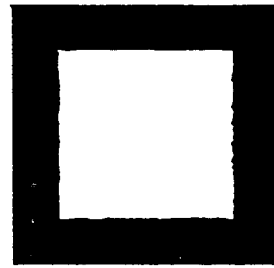


图 3b

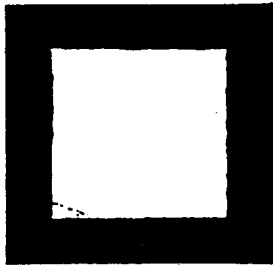


图 4a



图 4b