



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97122658. X

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1179002C

[22] 申请日 1997. 11. 21 [21] 申请号 97122658. X

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 3 [33] US [31] 810568

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 L · A · 迪尔杜尔夫 H · P · 劳韦

M · E · 奥斯汀

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

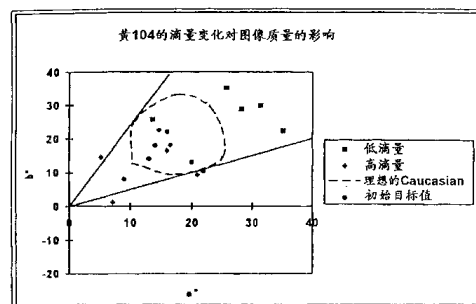
代理人 王 勇 张志醒

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 提高喷墨图像质量的染料组

[57] 摘要

本发明提供了一种适用于喷墨油墨的染料组以及该喷墨油墨的配制方法。本文叙述了用于配制黄色、深蓝色和深红色油墨的一个特定的染料组,该染料组分别包括黄 104、直接蓝 199 和深红 377 染料。黄 104、深红 377 和直接蓝 199 染料提供近乎摄影效果的图像,通过(1)生成光褪色较低的图像;(2)图像褪色时,是更均匀地在所有颜色上发生褪色使图像具有保持喷墨打印图像逼真而必须的耐光性。



1. 一种用于喷墨打印的喷墨油墨组，包括：
至少一种黄色油墨，其成分中有 Y104 黄色染料；
至少一种深蓝色油墨，其成分中有 DB199 深蓝色染料；
5 至少一种深红色油墨，其成分中有 M377 深红色染料，
其中，所述黄色、深蓝色和深红色油墨每种至少含有一种所占重量
为 0.1%~5% 的染料，至少含有一种所占重量为 5%~20% 的有机溶剂，
至少含有一种所占重量为 0~5% 的醇，至少含有一种所占重量为 0~1.5%
的独立选自表面活性剂、缓冲剂、杀虫剂和金属螯合剂的成分，以及含
10 有余量水。
2. 权利要求 1 的喷墨油墨组，其中，所述黄色油墨还包含从以下染料
组中选出的成分：黄 PJY H-3RNA、直接黄 4、直接黄 50、以及它们的
混合物。
3. 权利要求 1 的喷墨油墨组，其中，所述深蓝色油墨还包含一种酞
15 菁染料。
4. 权利要求 1 的喷墨油墨组，其中，所述深红色油墨还包含从以下
染料组中选出的成分：活性红 29、活性红 180、以及它们的混合物。
5. 权利要求 1 的喷墨油墨组，进一步包括一种黑色油墨。
6. 权利要求 5 的喷墨油墨组，其中，黑色油墨中含有已处理活性黑
20 31。
7. 一种喷墨打印方法，该方法包括：
提供权利要求 1 的喷墨油墨组；
以及通过一种喷墨笔，将所述油墨打印在打印媒质上。

提高喷墨图像质量的染料组

技术领域

- 5 本发明涉及喷墨打印，特别是用于提高喷墨图像质量的特定一组染料。

背景技术

- 近年来，喷墨打印系统的应用增长很快。这种增长的原因是，打印分辨率和总体打印质量得到了实质性提高，同时，打印成本也有相当程度的降低。如今的喷墨打印机能为许多商业、商务和家用应用系统提供可以接受的打印质量，其费用与几年前的可比产品相比，少了一个数量级。尽管对提高喷墨打印质量进行研究开发的巨大努力近来已取得了成功，这种研究开发还在继续。一般来说，喷墨打印的质量还是不及诸如照相术和胶版或照相凹版印刷等价格更高的技术所产生的打印质量。一股对喷墨打印图像的兴趣，引起了对以合理的费用打印近乎摄影质量的图像的需要。这是一种挑战，它要求在不增加费用的条件下，进一步提高图像质量，改善喷墨打印图像—特别是含有皮肤色调 (skin tones) 的图像的耐光性。

- 彩色喷墨打印机一般使用三种不同色彩的油墨：深红色、黄色和深蓝色，还可选用黑色。用于制造油墨的特定染料组被称作“基染料组”。用不同的基染料组组合，可以生成一系列的颜色，例如复色。在诸如石版印刷、染料转印、及某些类型的热转印等印刷工艺中，可以通过变化斑点的大小，来降低生成一个好的复色所需的基染料量。当这种彩色油墨在双态 (binary) 打印设备中使用 (在双态打印设备中，色点要么有，要么没有—例如热喷墨打印机)，由基染料产生可识别的次色的能力更加重要。

要在喷墨打印设备中采用这样一种油墨，也必须解决诸如硬结、长期稳定性以及材料的兼容性等特性问题。要在热喷墨打印机中采用这种油墨，还要增加热稳定性条件。

- 30 总而言之，成功用于彩色喷墨打印的油墨组必须与喷墨笔和打印系统匹配。要求喷墨油墨具备的一些性质包括：抗硬结性良好、稳定性良好、粘稠度适当、表面张力适当、颜色间相互渗色程度小、干燥时间短、

不与载色剂发生负反应、染料在载色剂中的溶解度高、对消费者安全、透色率低、颜色饱和度高、点增益良好。

此外，染料的色彩特性在喷墨打印出的图像质量中起着重要的作用。已经有专门设计的彩色喷墨油墨，用于打印商业图形，例如描述数据的“饼状图”和“条状图”。美国专利 5,108,504、5,116,409、5,118,350、5,143,547、5,145,519、5,185,034、5,198,023、5,534,051 和 5,536,306 中在喷墨染料中使用黄色染料，即酸性黄(acid yellow)23、碱性(basic yellow)黄 13、碱性黄 51 以及直接黄(direct yellow)86。这些染料尽管适合打印商业图形，却不能“逼真地”表现皮肤色调。

任一给定可见颜色，均可用本领域中已知的任一种颜色空间(color spaces)——例如 CIELAB 和 Munsell 空间——来描述。例如，在 Munsell 颜色空间中，一个给定的颜色由三个参数定义：色调(Hue)、色值(Value)和色品(Chroma)。与此类似，如附图 1 和 2 中所示，在 CIELAB 颜色空间中，用参数 L^* 、 a^* 和 b^* 来定义颜色。 L^* 定义颜色的亮度，其取值范围在 0(黑)至 100(白)之间。参数 a^* 和 b^* 共同定义色调。参数 a^* 取值范围在一个负数(绿)至一个正数(红)之间。参数 b^* 取值范围在一个负数(蓝)至一个正数(黄)之间。另外的诸参数，如 h° (色调角)和 C^* (色品)，用于进一步定义给定的颜色。其中

$$h^\circ = \tan^{-1} b^* / a^* \quad \text{公式 1}$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{公式 2}$$

在成像(即图像上色)时特别重要的一个因素是“颜色真实度”，颜色真实度描述了喷墨打印的图像，与原型或基本对象——例如人类的皮肤色调和天空的色彩——的接近程度。另外，打印的图像见光后能否长期保留其颜色特征也很重要。因此，就需要用耐光性更强的染料。特别重要的还有，当图像褪色时，所有印出的颜色要均匀一致地褪色，这样会使褪色程度较重的颜色与褪色程度较轻的颜色之间的色调偏差最小。

在 CIELAB 颜色空间中，用 ΔE 定义两组颜色之间的差别，例如打印图像颜色与原型对象之间、或者原打印图像的颜色与褪色后的同一图像的颜色之间的差别—— ΔE 数值越高，两个颜色之间的差别越大

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{公式 3}$$

已知的油墨或多或少具有一些上述的性质。然而，没有多少油墨具有上述的所有性质，这是因为，对一种性质的改进，常常导致另一种性质变坏。所以，商业上使用的许多油墨，代表了这样一种折衷考虑，即一种油墨总要设法充分地迎合上述的某一种要求。为此，人们在继续进行探索，开发新的油墨配方，以期改进油墨的性质，并且不因改进油墨达到某一性质而牺牲其其它性质。所以说，人们依然面临着如何进一步改进图像质量和喷墨打印物的耐光性，而又不牺牲墨笔的性能和可靠性这个挑战。

发明内容

10 本发明提供了一种适宜用于喷墨油墨的油墨以及配制这种油墨的方法。本发明的黄色油墨中含有一种 CIELAB 色调角 h° 小于 90° 的黄色染料，用于逼真地表现色彩，特别是皮肤色调颜色。更特别地来说，本文披露了一种用于配制黄色、深蓝色和深红色油墨的特定染料组，染料组中分别含有黄 104 (Y104)、直接蓝 199 (DB199) 和深红 377 (M377) 染料。黄 104、深红 377 和直接蓝 199 染料提供近乎摄影效果的图像，其方法是，(1)提供良好的皮肤色调颜色；(2)具有保持喷墨图像的逼真所需的耐光特性。耐光特性的获得来自两点：(a)产生褪色较少的图像；(b)在图像褪色时，图像的褪色更均匀地在该颜色组上发生。

在本发明的实践中，提供了一种用于喷墨打印的喷墨油墨组，包括：至少一种黄色油墨，其成分中有 Y104 黄色染料；至少一种深蓝色油墨，其成分中有 DB199 深蓝色染料；至少一种深红色油墨，其成分中有 M377 深红色染料，其中，所述黄色、深蓝色和深红色油墨每种至少含有一种所占重量为 0.1%~5% 的染料，至少含有一种所占重量为 5%~20% 的有机溶剂，至少含有一种所占重量为 0~5% 的醇，至少含有一种所占重量为 0~1.5% 的独立选自表面活性剂、缓冲剂、杀虫剂和金属螯合剂的成分，以及含有余量水。

本发明还提供了一种喷墨打印方法，该方法包括：提供上述喷墨油墨组；以及通过一种喷墨笔，将所述油墨打印在打印媒质上。

按照本发明配制的喷墨油墨能逼真地表现色彩。此外，该合成油墨还具有良好的耐光性，并且对普通媒质和涂层媒质均有良好的适用性。

附图说明

图 1 是黄 104 染料的 b^* 对 a^* 关系图，它表示了作为本发明的结果对

打印图像的颜色质量的提高。

图 2 是直接黄 132 染料的 b^* 对 a^* 关系图, 它表示与理想的皮肤色调颜色对照的打印图像的颜色质量。

具体实施方式

5 本发明说明书描述的染料组, 用于打印喷墨图像, 所用打印机是可从商业渠道获得的喷墨打印机, 例如美国 Hewlett-Packard 公司 (位于加州 Palo Alto) 制造的 DESKJET® 打印机。更确切地说, 本文披露了一种用于配制黄色、深蓝色和深红色油墨的特定的染料组。用该染料组能产生高质量的打印图像, 打印图像即使因受光照褪色后也能逼真地表现色彩。该染料组能在多种媒质上产生逼真的颜色, 即使受到光照也是如此, 这些媒质包括无涂层纸、粘土涂层纸, 以及涂胶媒质。

涂胶的喷墨媒质一般有一个聚乙烯涂层或表面涂胶的纸支载体 (paper support)。有些专利已经对涂胶喷墨媒质作过描述, 例如 Reiner 等人的美国专利 5,141,599, 该专利于 1992 年 8 月 25 日授权, 并转让给 Felix Schoeller 公司。作为参考, 不妨提一下 Gerhard Dransmann 等人的德国专利申请 DE19618607.2, 该专利于 1996 年 5 月 9 日申请, 并转让给 Felix Schoeller 公司, 其名称为“喷墨打印用记录材料” (Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahl-Druckverfahren), 该专利描述了一种喷墨打印用记录材料, 它含有一个纸支载体、一个接受层以及涂在接受层上的一个顶层。接受层中含有胶质, 顶层中含有精细多孔染料或体质染料颗粒、或者同时含有这两种材料, 并且还含有粘合剂, 例如聚乙烯醇或改进后的聚乙烯醇。

本发明的油墨组包括黄色油墨、深蓝色油墨和深红色油墨, 它们分别含有一种色调角 h° 小于 90° 的黄色染料、一种深蓝色染料和一种深红色染料。本文描述的特定油墨组含有分别用黄 104、直接蓝 199 和深红 377 染料配制的黄色、深蓝色和深红色油墨。该黄色、深蓝色和深红色合成墨水, 每种一般至少含有一种含重量为约 0.1% ~ 约 5% 的染料, 其所含的载色剂包括下列成分 (按占全部合成油墨的重量百分比): 至少一种含重量为约 5% ~ 约 20% 的有机溶剂, 至少一种含重量为约 0 ~ 约 5% 的醇, 以及至少一种从由表面活性剂、缓冲剂、杀虫剂和金属螯合剂以及余量水组成的成分组中独立选择出的成分, 其所占重量为约 0 ~ 约 1.5%。

在本发明的实践中，每种油墨颜色，即黄色、深蓝色和深红色，均能含有一个以上的染料载荷。就是说，每种油墨颜色可以有一个或多个填充了油墨的喷墨笔，每个笔中染料载荷不同，或者所含染料不同。例如，可以有两支深蓝笔，每支笔内含有的不同的染料载荷和不同的深蓝色染料。

本文中所有的浓度均以占全部合成油墨的重量百分比来表示，另有说明的除外。所有成分的纯度系指一般商业实践中使用的喷墨油墨的纯度。

染料

黄色染料

在本发明的实践中，黄色油墨中含有 CIELAB 色调角 h° 小于约 90° 的一种或多种黄色染料。下面的表 1 中列出了 CIELAB 色调角 h° 小于 90° 的较佳的黄色染料的一些例子。更为较佳的是在本发明的实践中使用黄 104 (Y104)，这是一种偶氮染料，由瑞士的 Ilford 公司生产（公司地址：Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Switzerland）。

表 1

黄色染料	来源	CIELAB 色调角 (h°)	公司名称及地址
黄 104 (Y104)	Ilford	83	Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Switzerland
直接黄 4 (DY4)	BASF	88	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany.
PJY H-3RNA	Zeneca Colors	74.8	Zeneca Colors, New Castle, Delaware, USA.
直接黄 50 (DY50)	Zeneca Colors	87.3	Zeneca Colors, New Castle, Delaware, USA.

黄色染料的重量百分比含量为约 1%~约 5%，理想的含量是约 2.5%~约 3.5%，最理想的含量是约 2.5%~约 3%。调制黄色染料的浓度时，要求稀释度 1:10,000 的油墨在 λ 达到最大值 402 时的吸收率为 0.07。

深蓝色染料

本发明的深蓝色油墨中含有一种或多种酞菁染料，更理想的是直接蓝 199 染料 (DB199)，它由 Zeneca Colors 生产，品名为 Projet Cyan 1。更具体地来说，DB199 染料用四甲基铵 (TMA) 处理后，要替代不需要的阳离子，诸如钠和铵。用 TMA 替代不需要的 (undesirable) 阳离子的方法是已知的，在转让给本受让人的美国专利 5,534,051 中就描述了这样一些方法。DB199 的 TMA 盐能使喷墨打印机可靠地打印出高质量的彩色图像，使其受 DB199 的非 TMA 盐产生的硬结和沉淀的可能影响较小。

深蓝色染料的重量百分比含量为约 0.1%~约 5%，理想的含量是约 2.5%~约 3.5%，最理想的含量是约 2.5%~约 3%。调制深蓝色染料的浓度时，要求稀释度 1:10,000 的油墨在 λ 达到最大值 618 时的吸收率为 0.09。

深红色染料

在本发明的深红色油墨中含有一种或多种深红色染料。更理想的是，深红色油墨中含有一种从由深红 377、活性红 29、活性红 180 以及它们的混合物组成的成分组中选择出的深红色染料。最为理想的是在本发明的实践中使用深红 377 (M377)，这是一种偶氮染料，由瑞士的 Ilford 公司生产 (公司地址: Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Switzerland)。

深红色染料的重量百分比含量为约 0.1%~约 5%，理想的含量是约 2.5%~约 3.5%，最理想的含量是约 2.5%~约 3%。调制深红色染料的浓度时，要求稀释度 1:10,000 的油墨在 λ 达到最大值 518 时的吸收率为 0.07。

黑色染料

在本发明的实践中适宜使用的黑色油墨，可以是基于染料的或基于色素的染料，基于染料的染料更为理想。黑色油墨也可以是黄、深蓝和深红这三种基本颜色的混合物。例如，美国专利 4,963,189 的说明书和权利要求中叙述了一种基于黑色染料的适用油墨，该专利的名称是“用含有两个或更多羧基的新阳离子染料系列的耐水油墨配方”，并转让给本受让人。再例如，下列专利的说明书和权利要求中叙述了基于黑色色素的适用油墨，它们是，美国专利 5,085,69，名称为“喷墨打印机的色素墨水”；美国专利 5,221,334，名称为“喷墨打印机的色素墨水”以及美国专利 5,302,197，名称为“喷墨油墨”，这些专利都转让给 E. I. Du Pont

de Nemours and Company。理想的黑色染料是 Zeneca Colors 公司生产的已处理活性黑 31。

载色剂

5 本发明的油墨含有一种载色水溶剂，它包含有下列成分（按占全部合成油墨的重量百分比）：至少一种所占重量为约 5%~约 20%的水可溶有机溶剂，所占重量为约 0~约 5%的醇，以及至少一种从由表面活性剂、缓冲剂、杀虫剂和金属螯合剂以及余量水组成的成分组中独立选择出的成分，其所占重量为约 0~约 1.5%。

有机溶剂

10 本发明油墨中有机溶剂的重量百分比含量为约 5%~约 20%，理想的含量是约 8%~约 15%，最理想的含量是约 9%~约 11%。

适合用于本发明的合成喷墨油墨的水溶性有机溶剂，含有一种化合物或由两种或两种以上化合物组成的混合物，这些化合物例如有，含氮的杂环酮，如 2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷-2-酮（NMP）、1,3-二甲基咪唑烷-2-酮和辛基吡咯烷酮；二醇类，如乙二醇（例如 1,2-乙二醇）、丙二醇（例如 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-乙基-2-羟基-甲基-1,3-丙二醇、乙基羟基丙二醇（EHPD））、丁二醇（例如 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇）、戊二醇（例如 1,2-戊二醇、1,5-戊二醇）、己二醇（例如 1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-己二醇）、庚二醇（例如 1,2-庚二醇、1,7-庚二醇）、辛二醇（例如 1,2-辛二醇、1,8-辛二醇）、通常用于喷墨油墨的乙二醇醚和硫代乙二醇醚—例如聚亚烷基二醇，这类聚二醇有聚乙二醇（如二甘醇（DEG）、三甘醇、四甘醇）、聚丙二醇（如二亚丙基二醇、三亚丙基二醇、四亚丙基二醇）、聚合二醇（例如 PEG200、PEG300、PEG400、PPG400）以及硫二甘醇。

25 理想的情况是有机溶剂中含有 $C_5\sim C_7$ 的 1,2 二醇，即 1,2-戊二醇、1,2-己二醇和 1,2-庚二醇。最为理想的是在本发明的实践中使用 1,2-己二醇。

醇

30 本发明油墨可以选用醇作为其成分，醇的重量百分比含量为 0~约 5%，理想的含量是约 1%~约 5%，浓度约 1.5%~约 2.5%时最佳。

适合用于本发明的合成喷墨油墨的醇，含有一种化合物或由两种或两种以上化合物组成的混合物，这些化合物例如是上述列举的二醇类化

合物以及含 $C_3 \sim C_6$ 的醇(例如丙醇、丁醇、戊醇以及它们的同分异构物—诸如 1-丙醇和 2-丙醇)。理想的情况是在本发明的实践中使用 n-丁醇、异构-丁醇、n-丙醇、n-戊醇、1,2-丁醇,最为理想的是使用 n-丁醇。

表面活性剂

5 本发明油墨可以选用表面活性剂作为其成分,表面活性剂的重量百分比含量为 0~约 1.5%,理想的含量是约 0.5%~约 1.3%,浓度约 0.8%~约 1.2%时最佳。

在本发明的实践中,可以选用一种或多种表面活性剂。理想的表面活性剂为非离子的表面活性剂—诸如仲醇乙氧基化物(例如 Union Carbide 公司的 Tergitol 系列)、非离子的荧光表面活性剂(例如 3M 公
10 司的 FC170C)、非离子的脂肪酸乙氧基化物表面活性剂(例如 Rhone-Poulenc 公司的 Alkamul PSMO-20)以及脂肪酰胺乙氧基化物表面活性剂(例如 Rhone-Poulenc 公司的 Aldamide L203),尤以仲醇乙氧基化物为最佳。在本发明的实践中,仲醇乙氧基化物的功能是,通过增加油墨向
15 打印媒质的渗透,阻止颜色之间的相互渗色。仲醇乙氧基化物是非离子的表面活性剂,例如(美国德克萨斯州休斯敦的) Union Carbide 公司就销售这种非离子表面活性剂的 Tergitol 系列产品,如 Tergitol 15-S-5 和 Tergitol 15-S-7,其中 Tergitol 15-S-5 为较为理想的表面活性剂。

仲醇乙氧基化物含有(a)一个脂肪族链,其链中有一个预定数量的碳
20 原子;(b)一个预定数量的乙氧基化单元。这些乙氧基化物可以通过商业渠道、以乙氧基化物的化合物的形式获得,因而是以给定复合物中的主要成分加以描述的。适合在本发明的实践中使用的仲醇乙氧基化物,一个特点是脂肪族链中含有约 12~约 18 个碳原子,另一个特点是乙氧基化单元数量的范围为约 4~约 8 个。因此, Tergitol 15-S-5 代表了这
25 样一种仲醇乙氧基化物表面活性剂,其特点是脂肪族链中含有约 15 个碳原子,并且有 5 个乙氧基化单元。Tergitol 15-S-5 和 Tergitol 15-S-7 均为理想的表面活性剂,以 Tergitol 15-S-5 为最佳。

缓冲剂

30 本发明油墨可以选用缓冲剂作为其成分,缓冲剂的重量百分比含量为 0~约 1.5%,更理想的含量是约 0.1%~约 0.5%,浓度约 0.1%~约 0.3%时最佳。

在本发明的实践中为调节 pH 值而使用的缓冲剂可以是基于有机的生

物缓冲剂或无机的缓冲剂，基于有机的缓冲剂较好。此外，在本发明的实践中，所用的缓冲剂应将 pH 值的范围控制在约 3~约 9。理想的 pH 值范围是约 6.5~约 8，以约 6.7~7.1 的范围为最佳。应用较为理想的缓冲剂包括诸如 Aldrich Chemical 公司（位于美国威斯康辛州的 Milwaukee）等公司出品的 Trizma Base、4-吗啉乙磺酸 (MES) 以及 4-吗啉丙磺酸 (MOPS)。在本发明的实践中使用 4-吗啉乙磺酸 (MES) 最为理想。

金属螯合剂

本发明油墨可以选用金属螯合剂作为成分，金属螯合剂的重量百分比含量为 0~约 1.5%，较理想的含量是约 0.1%~约 0.5%，浓度约 0.1%~约 0.3% 时最佳。

在本发明的实践中应用金属螯合剂，用于使油墨中可能出现的过渡金属阳离子结合。应用较为理想的金属螯合剂包括：乙二胺四乙酸 (EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA)、反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸 (CDTA)、(亚基二氧基)二亚乙基二次氨基四乙酸 (EGTA)、或者其它的可以结合过渡金属的作用的螯合剂。在本发明的实践中，使用 EDTA 和 DTPA 较为理想，以二钠盐形态的 EDTA 为最佳。

杀虫剂

本发明油墨可以选用杀虫剂作为其成分，杀虫剂的重量百分比含量为 0~约 1.5%，更理想的含量是约 0.1%~约 0.5%，浓度约 0.1%~约 0.3% 时最佳。

喷墨油墨通常应用的任何杀虫剂均可以应用于本发明的实践中，例如：(位于美国新泽西州 Piscataway 的) Huls America 公司出品的 Nuosept 95、(位于美国达拉维州 Wilmington 的) Zeneca 公司出品的 Proxel GXL、以及(位于美国新泽西州 Bound Brook 的) Union Carbide 公司出品的戊二醛(商业名称是 Ucarcide 250)。Proxel GXL 是较为理想的杀虫剂。

工业实用性

本文叙述的特定的油墨组旨在发现其在喷墨彩色打印方面的商业用途。

举例

为了评估在本发明的实践中能获得的效益，配制了各种油墨，并检测了所配制油墨的各种不同特质，即黄色染料对皮肤色调的作用；基色与混合色、皮肤色调颜色和灰色调颜色的光褪色性；以及点增益和点形

状。

打印试样的生成方法

所配制的油墨的打印试样，必要时是用 Hewlett-Packard DeskJet® 打印机打印的。所用的打印媒质包括：无涂层媒质，例如 Mead 公司制造
5 的 Gilbert Bond 纸；涂层纸，例如 Hewlett-Packard 的中号喷墨打印用 粘土涂层纸 (部件号为 51634Y)；以及涂胶喷墨媒质。

例 1—黄色染料对图像质量的作用

对黄色染料的色调角对生成皮肤色调颜色的作用，是通过配制一种
10 含黄 104 (Y104) 染料的黄色油墨来进行评估的。为了进行对比，还配制 了一种含直接黄 132 (用的是 Zeneca Colors 公司的 Projet Yellow 1G) 的油墨，直接黄 132 是一种色调角为 94° 的黄色染料，商业性应用与喷 墨打印机。分别用 DB199 和 M377 配制深蓝色和深红色油墨。在稀释度为 1:10,000 时黄色、深蓝色和深红色染料的浓度为

黄色染料	λ 达到最大值 402nm 时的吸光度为 0.07
深蓝色染料	λ 达到最大值 618nm 时的吸光度为 0.09
深红色染料	λ 达到最大值 518nm 时的吸光度为 0.07

载色剂水溶液含有的成分为

有机溶剂	10%	1,2-乙二醇
醇	2%	正丁醇
表面活性剂	1%	Tergitol 15-S-5
缓冲剂	0.2%	4-吗啉乙磺酸 (MES)
金属螯合剂	0.2%	乙二胺四乙酸 (EDTA)
杀虫剂	0.2%	Proxel GXL
余量	水	

15 首先确定每种黄色染料的色调角 (h°)，方法是在所需油墨的载色剂 中溶解重量约 1%~约 5%的染料。在稀释度为 1:10000 时在 λ 达到最大 值时理想的吸光度为 0.07。将喷墨笔注满油墨，用每种油墨在涂胶媒质 上以最大密度打印一个彩色块。用市购的色度计测量 L*、a*和 b*的值(色 度计例如是美国弗吉尼亚州 Reston 市的 Hunter Associates
20 Laboratories 生产的 Hunter Ultrascan)。然后用前文的公式 1 计算出 色调角。测量的结果是，Y104 和 DY132 的色调角分别是 83 和 94。

对黄色染料对图像质量的作用的测量是通过生成含皮肤色调的调色

板来进行的。喷墨打印机打印时，从喷墨打印油墨盒喷出的油墨的滴量是有差别的，这种差别会导致在打印图像时印在纸上的油墨量的差别。一个健壮的打印系统应在相当的程度上不受这些差别的影响。因为皮肤色调颜色是种“记忆色”，所以，任何小的偏差都很明显。

- 5 为研究黄色染料对打印系统的健壮性的影响，将两组笔注入满油墨。一组用的黄色染料是 Y104，另一组用的是 DY132。每组笔由两套笔组成，每套笔由一支黄色油墨笔、一支深红色油墨笔、一支深蓝色油墨笔和一支黑色油墨笔组成。这两套笔中的深蓝色油墨笔和黑色油墨笔具有标定的滴量，约为 28 微微升 (Picoliter) (pl)。有一套笔中的黄色油墨笔和深红色油墨笔，与具有标定滴量的笔相比，其滴量较大。另一套笔中的黄色油墨笔和深红色油墨笔，与具有标定滴量的笔相比，其滴量较小。较大滴量的笔与较小滴量的笔之间的滴量的差对应具有平均滴量的笔的 6 个标准偏差。

- 15 用这两组笔的每一组中的两套笔中的每套笔，打印一个 72 色的调色板，其中有 6 种颜色代表皮肤色调。共打印 4 个调色板。为了生成皮肤色调的颜色块，首先用 Macbeth 公司的 Macbeth 检色仪 (Color Checker)，测量一个“参考”图像的皮肤色调的颜色坐标，这种图像例如是“沙发上的小家伙们”这样一幅 CD-ROM 图片 (该光盘名为 Color Control Images, 2.1 版，由美国宾州匹茨堡市的 Graphic Arts Technical Foundation 出品)。然后用计算机程序 (例如美国加州 Mountain View 的 Adobe Systems Incorporated 公司制作的 Photoshop 软件) 创建具有测量出的坐标的图像文件，然后将颜色坐标在打印媒质上打印出来。

- 25 此外，也生成一个灰度等级图，其方法是打印一系列共 10 个复合黑色方块 (这是用点叠加打印模式打印深蓝色、深红色和黄色而生成的一种第三类颜色)，每个方块有不同的打印密度 (10 代表最高打印密度)。

- 对打印试样的颜色坐标 a^* 和 b^* 的测量是用市购的色度计 (例如是美国弗吉尼亚州 Reston 市的 Hunter Associates Laboratories 生产的 Hunter Ultrascan)，按标准的颜色测量程序进行的。附图 1 和附图 2 中分别表示了对两组笔在低和高这两种滴量下的 a^* 和 b^* 的测量值。每组笔的高滴量笔与低滴量打印出的色差 ΔE ，经计算后记录在下面的表 2 中。

表 2

	ΔE	
	DY132 组	Y104 组
灰度 1	6	7
灰度 2	10	10
灰度 3	14	14
灰度 4	18	17
灰度 5	20	20
灰度 6	23	22
灰度 7	23	22
灰度 8	18	16
灰度 9	9	6
灰度 10	1	1
皮肤色调 1	15	15
皮肤色调 2	17	18
皮肤色调 3	19	19
皮肤色调 4	22	21
皮肤色调 5	22	21
皮肤色调 6	21	19

可以看出，两组笔的每一组对应的 ΔE 数值非常相似，这表明，对每个组来说（每个组含有不同的黄色染料），由滴量变化引起的色偏差是相似的。然而，从附图 1 和附图 2 可以看到，用 Y104 组生成的打印试样，产生的皮肤色调更接近于理想的皮肤色调初始目标值，诸如《摄影、印刷和电视中的色彩重现》一文中（第 192 页）所报告的理想高加索值（caucasian values）（原文名为 The Reproduction of Color in Photograph, Printing and Television, 1987, R. W. G. Hunt）。此外，用 Y104 生成的大多数皮肤色调（的色调角）都在期望的色调角范围内，而用 DY132 生成的皮肤色调（的色调角）并不完全在期望的色调角范围内。

例 2—染料组对光褪色的作用

配制两组油墨，其载色剂的成分如下：

有机溶剂 7.5% 2-吡咯烷酮

7.5% 1-辛基吡咯烷酮

表面活性剂 1.3% Dowfax 8390

(Dow Chemical 公司提供阴离子表面活性剂)

杀虫剂 0.2% Proxel GXL

其它 水

每组中有三种不同色彩的油墨：深蓝色、黄色和深红色。深蓝色油墨中使用的染料是 DB199。第一组和第二组的黄色油墨使用的染料分别是 DY132 和 Y104。第一组和第二组的深红色油墨使用的染料分别是活性红 29 (用 Zeneca Colors 公司提供的 Red H-3BNA) 和 M377。

测量光褪色的方法是，按照上述的打印方法，用每组油墨，在一种或多种媒质的两页纸上打印一个调色板。

调色板上有深蓝色、深红色、黄色、红色、绿色、蓝色和合成黑色的方块，面积约 1cm^2 。另外，打印一个由 6 个合成黑色方块组成的方块系列，每个方块具有不同的打印密度 (10 代表最高打印密度)，这样生成一个灰度图。此外，用上述步骤生成一系列的皮肤色调颜色。将每种油墨/媒质组合生成的打印试样的一份置于黑暗处，一份置于相当于用办公室室内光线照射一年的模拟环境，曝光模拟工具用的是 Atlas 褪色计 (Atlas Fade-Ometer)。用上述步骤测量这两份打印试样的颜色坐标 L^* 、 a^* 和 b^* 。用上述的公式 3 计算每份试样的光褪色参数 ΔE 。

光褪色参数 ΔE 的值越小越好。从表 3 和表 4 可知，含有 M377 和 Y104 染料的油墨组，与另一个油墨组相比，光褪色较低。

20

25

表 3

各颜色块的 ΔE									
媒质	油墨组	深蓝色	黄色	深红色	黑色	红色	绿色	蓝色	平均
涂胶纸	1	4	12	11	5	7	3	6	7
涂胶纸	2	6	11	1	0.6	3	2	4	4
粘土纸	1	16	23	25	19	28	12	20	20
粘土纸	2	18	16	21	6	26	10	27	18
普通纸	1	10	17	15	10	14	11	13	13
普通纸	2	12	5	7	3	8	7	12	8

5

表 4

	各灰度颜色的 ΔE	
颜色块	油墨组 1	油墨组 2
灰色 1	1.2	0.8
灰色 2	8.5	1.8
灰色 3	14.8	3.9
灰色 4	16.8	5.4
灰色 5	15.4	5.5
灰色 6	7.4	.6
平均 灰色	11	3

	皮肤色调颜色的 ΔE	
颜色块	油墨组 1	油墨组 2
皮肤色调 1	20.4	4.7
皮肤色调 2	16.4	5.3
皮肤色调 3	22.3	4.9
皮肤色调 4	20.6	6.2
皮肤色调 5	21.3	5.1
皮肤色调 6	18.4	4.1
平均 皮肤色调	15	4

例 2—染料组对光褪色的作用

配制一组墨，其成分如下：

有机溶剂 10% 1,2-己二醇

	2% 正丁醇
表面活性剂	1% Tergitol 15-S-5
杀虫剂	0.2% Proxel GXL
金属螯合剂	0.2%EDTA
缓冲剂	0.2%MES
其它	水

每种对应油墨颜色所用的染料

黄色染料	Y104
深红色染料	M377
深蓝色染料	DB199

用例 2 中所述方法生成一个调色板及一系列的灰色级度和皮肤色调颜色，按照上述方法测量该油墨组在涂胶喷墨媒质上褪色性，结果如表 5 所示。

表 5

深蓝 色	深红 色	黄色	黑色	红色	绿色	蓝色				平均
6	3	6	6	3	2	6				5
灰色 1	灰色 2	灰 3	灰色 4	灰色 5	灰色 6	灰色 7	灰色 8	灰色 9	灰色 10	
4	6	7	7	8	9	8	4	2	6	6
皮肤 色调 1	皮肤 色调 2	皮肤 色调 3	皮肤 色调 4	皮肤 色调 5	皮肤 色调 6					
8	10	9	10	8	6					9

因此，以上诸例已经说明，按照本发明方法，用一种色调角小于 90° 黄色染料 - 更确切地说，一种成分为 Y104、DB199 和 M377 的染料组 - 配制的油墨，能提供近乎摄影质量的喷墨打印图像，更确切地说，这种油墨能生成更好的皮肤色调颜色，并且具有更佳的耐光性。

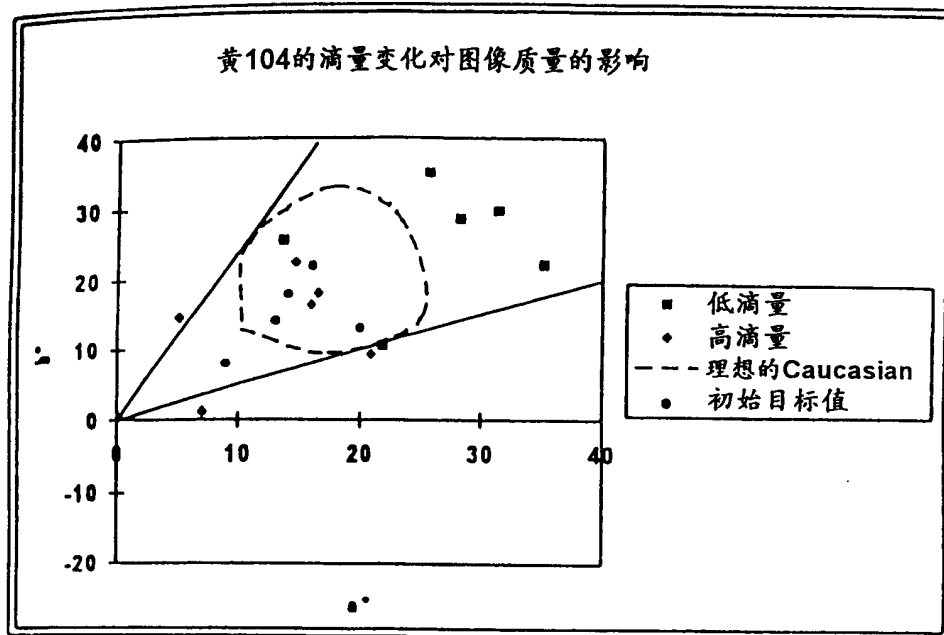


图 1

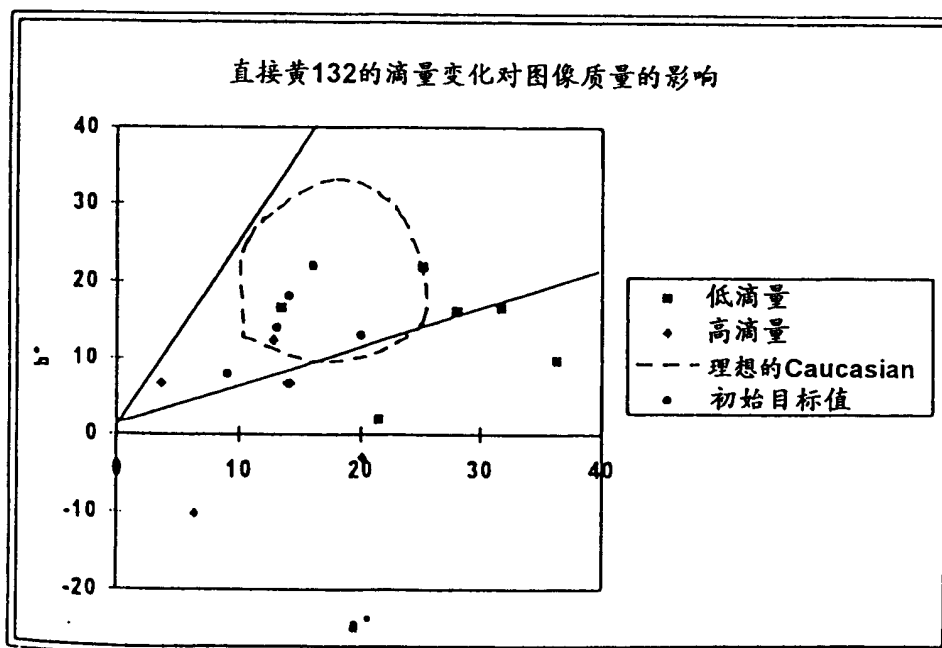


图 2