



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102119193 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 200880130747. 1

(22) 申请日 2008. 08. 12

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2011. 02. 11

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2008/072899 2008. 08. 12

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02010/019138 EN 2010. 02. 18

(73) 专利权人 惠普发展公司, 有限责任合伙企业

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 S·嘎纳帕西亚潘 Z·周  
J·C·巴特

(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.  
G09D 11/328 (2014. 01)

(56) 对比文件

US 5282894 A, 1994. 02. 01, 权利要求 1 及说明书第 1 列 45 行 - 第 2 列第 11 行、第 2 列第 42 行 - 第 3 列第 11 行、第 9 列第 22-40 行.

US 5282894 A, 1994. 02. 01, 权利要求 1 及说明书第 1 列 45 行 - 第 2 列第 11 行、第 2 列第 42 行 - 第 3 列第 11 行、第 9 列第 22-40 行.

JP 5005907 A, 1993. 01. 14, 权利要求 1 及说明书第 20-22 段、实施例 3-6.

JP 5005907 A, 1993. 01. 14, 权利要求 1 及说明书第 20-22 段、实施例 3-6.

CN 1578817 A, 2005. 02. 09, 说明书全文.

EP 0134518 A1, 1985. 03. 20, 说明书第 1-7 行及第 4 页表 2.

审查员 郭志强

权利要求书1页 说明书9页

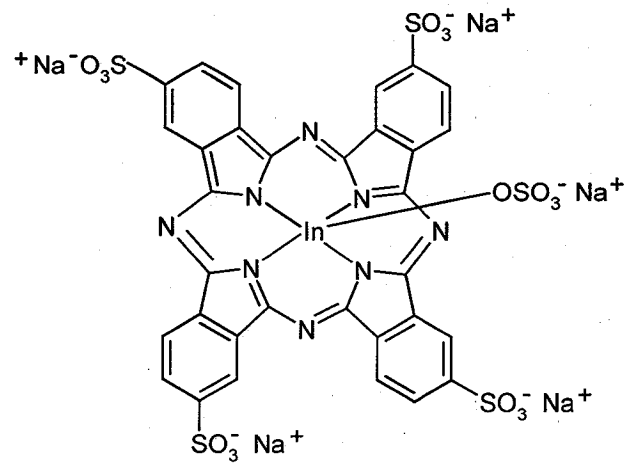
(54) 发明名称

含水溶性近红外染料的油墨

(57) 摘要

本发明方法和组合物提供含有着色剂、水性载色剂及水稳定和水溶性酞菁和 / 或萘酞菁染料生色团的喷墨油墨。

1. 一种喷墨油墨,其包含:
  - a) 水性载色剂,和
  - b) 具有以下结构的近红外吸收化合物:



2. 如权利要求 1 所述的喷墨油墨,其特征在于,还包含着色剂。
3. 一种印刷权利要求 1 所述近红外吸收化合物的方法,包括用喷墨打印机印刷所述喷墨油墨。

## 含水溶性近红外染料的油墨

### [0001] 发明背景

[0002] 在某些油墨中,一些领域可利用能反射可见光谱外的光的着色剂。例如,显示在 700-1000nm 近红外吸收范围的染料可用于各种领域,包括安全印刷、印刷鉴定、赝品评估、RFID 标签等。利用近红外材料的许多技术要求这些材料溶解于有机溶剂、水和 / 或水性或有机溶剂掺混物。一些领域,例如热喷墨印刷要求近红外吸收材料长期维持在水性溶液中。近红外染料还应在水性溶剂掺混物中长期稳定而不发生任何类型的化学改变。其物理 / 化学性质的任何降解或改变可能破坏共轭作用,因此丧失近红外吸收特性。此类改变可不利地影响所需特性(近红外波长范围中的吸收),可破坏加入该材料的目的。例如,花青染料类的近红外染料可溶于水,但在宽 pH 范围下,其长期维持在水性溶液中的化学性质不稳定,因此不适于许多喷墨领域。因此,需要化学稳定和水溶性的近红外吸收染料。

### [0003] 优选实施方式详述

[0004] 在公开和描述本发明之前,应知道本发明不限于本文公开的特定工艺步骤和材料,因为此类工艺步骤和材料在一定程度上可以改变。还应知道本文所用的技术仅用于描述特定实施方式的目的。术语不是限制性的,因为本发明的范围仅受随附权利要求及其等价方式的限制。

[0005] 必需注意的是,除非另有明确表述,本说明书和随附权利要求书中所用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数形式。

[0006] 本文所用的“载色剂”或“液体载色剂”定义为包括可用于将着色剂携带至基材的液体组合物。液体载色剂是本领域熟知的,各种油墨载色剂可用于本发明实施方式中。此类油墨载色剂可包括各种不同试剂的混合物,包括但不限于:表面活性剂、有机溶剂和助溶剂、缓冲液、杀生物剂、粘度改性剂、螯合剂、稳定剂、抗沉淀剂(anti-kogation agent)和水。虽然本身不是液体载色剂的一部分,但除着色剂外,液体载色剂可携带固体添加剂,例如聚合物、乳胶、UV 可固化材料、增塑剂等。因此,术语“水性液体载色剂”或“水性载色剂”指具有水作为主要溶剂(常为主导性溶剂)的液体载色剂。

[0007] 术语“近红外”指范围在约 700nm 到 1400nm 的光辐射。按照本发明的实施方式,本发明的近红外染料可吸收近红外光谱内,在一些实施方案中是 700nm 到 1000nm 范围内的光辐射。

[0008] 本文所用的“着色剂”可包括可悬浮或溶解于按照本发明实施方式制备的油墨载色剂中的染料、颜料和 / 或其它颗粒物。染料通常是水溶性的,因此优选用于许多领域。然而,颜料还可用于其它实施方式中。可用的颜料包括自 - 分散颜料(self-dispersed pigment)和聚合物分散颜料(polymer dispersed pigment)。自分散颜料包括用电荷或聚合基团作化学表面改性的那些。这种化学改性有助于颜料在液体载色剂中分散和 / 或基本上维持分散。颜料还可以是在液体载色剂中利用分散剂(例如,其可以是聚合物、寡聚物或表面活性剂)的聚合物 - 分散颜料和 / 或利用物理涂层以帮助颜料在液体载色剂中分散和 / 或基本上维持分散的颜料。应该注意,术语“着色剂”不包括本发明实施方式描述的近红外染料,例如式 1 和 4 大致描述的近红外染料。

[0009] 指数值或范围时,术语“约”应包括检测时可能发生的实验误差产生的数值。

[0010] 为方便起见,可将本文所用的多个制品、结构元件、组成元件和 / 或材料在共同列表中提供。然而,这些列表应理解为该列表的各成员看来各自鉴定为不同和独特的成员。因此,没有相反指示的话,此类列表的各成员均不应仅根据它们存在于共同的组中而理解成实际等价于同一列表的任何其它成员。

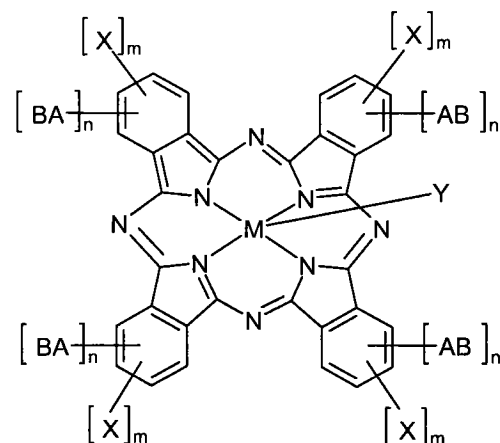
[0011] 在本文中,可采用范围的形式提供数值,例如比率、浓度、量、分子大小等。应该知道,此类范围形式仅是为方便和简明而采用,应灵活理解成不仅包括作为范围界限而明确述及的数值,还包括该范围内所有单个数值或小范围,就如同各数值和小范围明确述及一样。例如,约 1 重量 (wt) % 到约 20wt % 的重量范围应理解为不仅包括 1wt % 到约 20wt % 的明确述及浓度界限,还包括各浓度,例如 2wt %、3wt %、4wt % 和小范围,例如 5wt % 到 15wt %、10wt % 到 20wt % 等。

[0012] 应知道,本发明涉及喷墨成像领域。更具体地说,本发明涉及包含近红外吸收化合物的喷墨油墨。未络合以及与金属形成络合物的酞菁染料和萘酞菁 (naphthalocyanine) 染料通常是化学稳定的,但难溶于水。这些化合物通常由多步合成方法制得,该方法涉及连接的高度离子基团或水溶性环氧乙烷基团,从而这些化合物能溶解在水中。然而,这些化合物要么难以制得,要么在水中,特别是在水性油墨制剂中溶解度不高。因此,本发明描述了设计和合成独特的水稳定性且水溶性的酞菁染料和萘酞菁染料生色团。

[0013] 应该注意,当述及本文的喷墨油墨或印刷此类油墨的相关细节时,这些细节适用于各实施方式,而无论它们是否在该实施方式中明确述及。因此,例如,述及近红外吸收化合物的水溶性基团时,该水溶性基团可用于本文所述的任何近红外吸收化合物以及印刷含此类化合物的油墨的方法,反之亦然。

[0014] 因此,喷墨油墨可包含水性载色剂和式 1 所示具有以下结构的近红外吸收化合物:

[0015]



式 1

[0016] 其中 M 是金属;Y 是卤素、OH、OSO<sub>3</sub>M' 或 OCOR,其中 M' 是阳离子性抗衡离子或氢,R 是氢、烷基或芳基,包括直链或支链烷基或取代或未取代的烷基或芳基;X 是水溶性基团,m 是 0-4,前提是所述近红外吸收化合物具有至少一种水溶性化合物(基团);A 是二价连接基团;B 是单价基团;和 n 是 0-4。在一个实施方式中,喷墨油墨还可包含着色剂。

[0017] 应该注意,当述及以上式 1 或本文任何其它结构式所示结构中的变量时,通常将



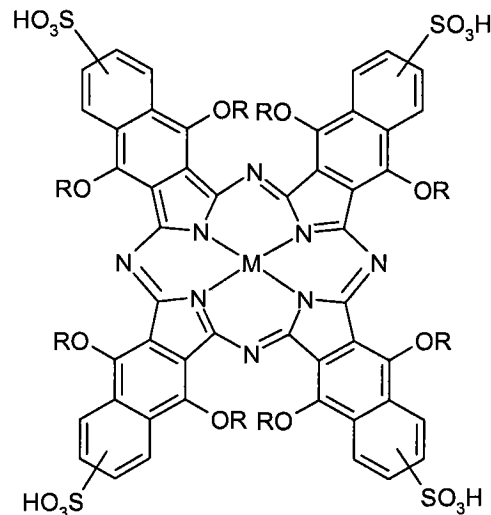


在一个实施方式中,  $M'$  (此处的或上文的  $M'$ ) 可以是任何单价金属离子或任何铵离子, 包括伯胺、仲胺、叔胺和季胺 (例如,  $NR_4^+$ , 其中 R 可以独立为氢或支链或直链、或取代或未取代的烷基或芳基)。在另一实施方式中,  $Y'$  可以是任何卤素、硫酸根或磺酸根。

[0031] 所述单价基团可以是氢、烷基、芳基、烷氧基或芳氧基, 包括直链或支链、或取代或未取代的烷基、烷氧基、芳基或芳氧基。二价连接基团可以是能将单价基团连接于酞菁或酞菁化合物的芳环的任何基团。在一个实施方式中, 二价连接基团可选自 :O、NH、COO、CONH、CO、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>NH 和它们的组合。

[0032] 在一个实施方式中, 以下结构代表了所述近红外吸收化合物, 如式 5 所示:

[0033]



式 5

[0034] 在式 5 中,  $m$  可以是如式 4 所述。具体地说, 在一个实施方式中, 金属可以是铜, 在另一实施方式中, 金属可以是铟、镓或铊。此外, 在该实施方式中, R 可以独立选自: 取代或未取代的具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基; 卤素取代的芳基、未取代的芳基、它们的组合和它们的混合物。

[0035] 除了本文所述的近红外吸收化合物以及含有这些化合物的油墨外, 本发明提供印刷此类化合物和油墨的方法。在一个实施方式中, 印刷本文所述任何近红外吸收化合物的方法可包括用喷墨打印机印刷含有所述近红外吸收化合物的喷墨油墨。

[0036] 通常利用具有喷墨打印头的喷墨打印机将油墨液滴精确喷射到印刷介质的准确位置。因此, 喷墨打印机可在打印头中具有数个到超过 400 个喷嘴。大量喷嘴可增加印刷质量和喷墨印刷的速度。然而, 喷嘴常因利用着色油墨或含颗粒, 例如粘合剂、树脂、乳胶等的油墨而阻塞。因此, 会产生条纹, 从而导致印刷质量不佳。

[0037] 因此, 可将含有近红外吸收化合物的喷墨打印机与用于监测喷嘴状况的检测系统结合。所述检测系统通常通过检测喷墨油墨中的近红外吸收化合物来监测从喷嘴喷出的油墨。如果检测系统未检测到近红外吸收化合物, 则可确定打印机的此类喷嘴被阻塞或者有故障并用不同喷嘴调整印刷, 从而维持印刷质量和性能。

[0038] 此外, 本发明的喷墨油墨可提供安全性特征。可改进本发明的近红外吸收化合物使之吸收特定波长。一旦用本文所述的近红外吸收化合物制备了喷墨油墨, 可通过测定该油墨在近红外波长区域中的吸收情况来表征此类油墨。测定和记录此类信息后, 可印刷该

喷墨油墨,随后检验其具体吸收情况。然后可利用该油墨测定印刷的可靠性。

[0039] 此外,可通过增加本发明近红外吸收化合物的消光系数来增加该近红外吸收化合物的稳定性。因此,本发明的近红外化合物使得喷墨油墨制剂具有较少量的近红外吸收化合物。从而降低生产成本。该油墨的稳定性还使其具有灵活的 pH 范围。在一个实施方式中,本文所述的喷墨油墨可具有约 0.1 至约 13 的 pH。在另一实施方式中,所述 pH 可以是约 2 至约 10。

[0040] 本发明的油墨可用于市售可得的喷墨打印机,例如 DESKJET™ 或 PHOTOSMART™ 和惠普公司 (Hewlett-Packard Company) 生产的其它类似打印机。应该注意,这些油墨可接受用于热喷墨打印机和压力喷墨打印机。它们还可用于离轴打印机 (off-axis printer), 此类打印机对于维持可靠的油墨及低的阻塞发生率有高要求。此外,这些油墨组 (ink set) 可在各种介质上产生真实的颜色,所述介质包括无涂层介质、粘土涂层介质、无机多孔涂层介质,例如二氧化硅和氧化铝介质及有机可溶胀介质,例如明胶涂层介质,各介质的耐光性、色域得到改善而其它印刷质量得到增强。

[0041] 如上所述,本发明的油墨可包含染料和 / 或颜料形式的着色剂。在一个实施方式中,所述油墨是黑色油墨、青色油墨、品红色油墨、黄色油墨、浅青色油墨、浅品红色油墨、绿色油墨、蓝色油墨、橙色油墨、粉红色油墨、灰色油墨等。此外,可利用多种油墨形成用于本文所述打印机的油墨组。因此,打印机可在一种油墨中具有一种到多种染料 (各具有多于一种的染料加载 (dye load)), 和 / 或在油墨组上具有多种染料。油墨组中油墨的一些或全部还可包含本文所述的近红外染料,或者油墨可包含本文所述的近红外染料而不存在另一种着色剂。

[0042] 可用于本发明染料组的典型液体载色剂制剂可包含总计 5.0 重量% -50.0 重量% 的一种或多种有机助溶剂,和 0.01 重量% -10.0 重量% 的一种或多种非离子型、阳离子型和 / 或阴离子型表面活性剂。制剂的余量可以是纯化水,或本领域已知的其它载色剂组分,例如杀生物剂、粘度改性剂、pH 调节剂、螯合剂、防腐剂、抗沉淀剂、渗色控制剂 (bleed control agent)、干燥剂、可喷剂 (jettability agent) 等。

[0043] 可使用的助溶剂类别包括脂族醇、芳族醇、二醇、二醇醚、聚二醇醚、己内酰胺、甲酰胺、乙酰胺和长链醇。此类化合物的例子包括伯脂族醇、仲脂族醇、1,2- 醇、1,3- 醇、1,5- 醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的高级同系物 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)、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等。可利用的溶剂的具体例子包括 2- 吡咯烷酮、衍生的 2- 吡咯烷酮,包括 1-(2- 羟乙基)-2- 吡咯烷酮、2- 甲基-1,3- 丙二醇、四乙二醇和乙基羟基丙二醇 (EHPD) 等。

[0044] 还可利用油墨制剂领域技术人员已知的许多表面活性剂中的一种或多种,所述表面活性剂可以是烷基聚环氧乙烷、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、质子化聚环氧乙烷胺、质子化的聚环氧乙烷酰胺、二甲聚硅氧烷共多元醇、取代的胺氧化物等。优选使用的表面活性剂的具体例子包括 SOLSPERSE、TERGITOL、DOWFAX 等。制剂中表面活性剂 (如果包含的话) 的加入量可以是 0.01 重量% -10.0 重量%。

[0045] 与本发明的制剂一致,可利用各种其它添加剂优化油墨组合物对于特定应用的特性。这些添加剂的例子是加入以抑制有害微生物生长的那些。这些添加剂可以是油墨制剂



中常规使用的杀生物剂、杀真菌剂和其它抗微生物剂。合适的（抗）微生物剂的例子包括但不限于：NUOSEPT、UCARCIDE、VANCIDE、PROXEL 和它们的组合。

[0046] 可包含螯合剂，例如 EDTA（乙二胺四乙酸）以消除金属杂质的有害作用。此类螯合剂（如果存在的话）通常占喷墨油墨组合物的 0.01wt% -2wt%。还可存在粘度改性剂以及本领域技术人员已知的其它添加剂以按所需改进油墨的特性。喷墨油墨组合物中此类添加剂的存在量可以是 0wt% -20wt%。

[0047] 本发明喷墨油墨组合物中还任选使用各种缓冲剂或 pH 调节剂。典型的 pH 调节剂包括 pH 控制溶液，例如碱金属和胺的氢氧化物，例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾；柠檬酸；胺，例如三乙醇胺、二乙醇胺和二甲基乙醇胺；盐酸；和其它碱性或酸性组分。如果利用 pH 调节剂，其通常占喷墨油墨组合物的约小于 10wt%。类似地，可利用缓冲剂，例如但不限于：TRIS、MOPS、柠檬酸、乙酸、MES 等。如果利用缓冲剂，其通常占喷墨油墨组合物的约小于 3wt%，一般是约 0.01wt% -2wt%，最常见是 0.2wt% -0.5wt%。此外，可用的抗沉淀剂包括磷酸锂、磷酸钠、脂肪醇烷氧基化物的磷酸酯等，其含量是约 0.01wt% -5wt%。

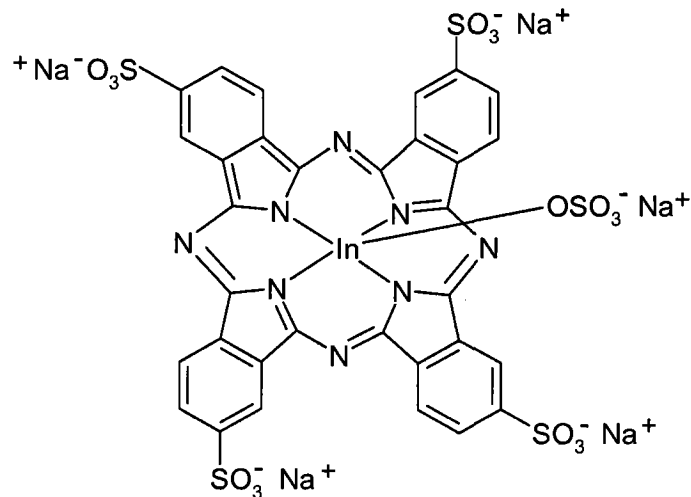
## 实施例

[0048] 以下实施例阐述了目前已知最好的本发明实施方式。然而，应该理解以下实施例仅示范或说明了本发明的应用原理。本领域技术人员可设计出许多改进和其它组合物、方法及系统而不脱离本发明的构思和范围。随附的权利要求应涵盖此类改进和布置。因此，虽然具体描述了本发明，但以下实施例提供了进一步的细节和目前认为最实用和优选的本发明实施方式。

### [0049] 实施例 1- 合成钼酞菁磺酸钠盐

[0050] 混合氯化钼酞菁 (0.3g) 与 2.7ml 发烟硫酸（三氧化硫含量为 20%）。环境温度下，在氮气气氛中搅拌该混合物 4 天。然后将该混合物倒入碎冰。用冷水洗涤该水溶液以除去多余的硫酸。用 50% 碳酸钠溶液将得到的物质中和至 pH 7.5。起始材料，氯化钼酞菁不溶于水，而磺化后的产物易溶于水。式 6 显示得到的产物为磺化钼酞菁，钠离子为抗衡离子。该化合物显示在 750nm 有吸收，溶于水后，其在至少数周内稳定。可用其它碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物替代碳酸钠来制备其它抗衡离子。或者，还可利用有机胺，例如三乙胺、三乙醇胺或羟乙胺形成有机盐。

[0051]

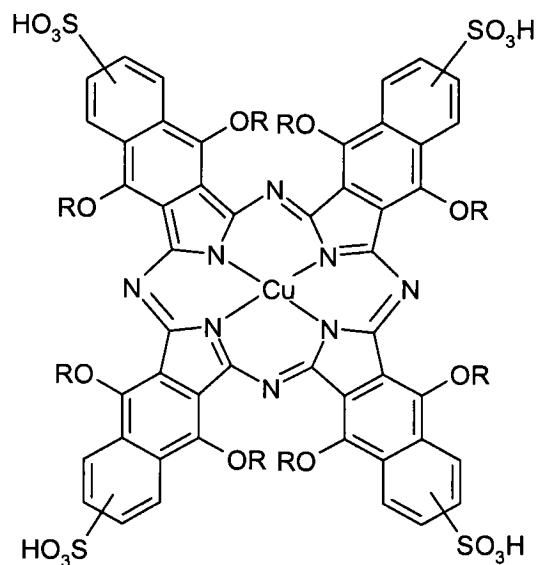


式 6

[0052] 实施例 2- 合成铜酞菁磺酸钠盐

[0053] 混合铜酞菁 (3.1g) 与 6.8g 发烟硫酸 (三氧化硫含量为 20%)。环境温度下,在氮气气氛搅拌该混合物 4 天。然后将该混合物倒入碎冰。用冷水洗涤该水溶液以除去多余的硫酸。用 50% 碳酸钠溶液将得到的物质中和至 pH 7.5。起始材料,铜酞菁不溶于水,而磺化后的产物易溶于水。式 7 显示产物为磺化铜酞菁,钠离子为抗衡离子。可用其它碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物替代碳酸钠来制备其它抗衡离子。或者,可利用有机胺,例如三乙胺、三乙醇胺或羟乙胺形成有机盐。

[0054]



式 7

[0055] 实施例 3- 合成铜酞菁磺酸钠盐

[0056] 在二甲基甲酰胺 (3ml) 中将 2,3- 二氰基萘 (0.322g) 与氯化铜 (0.1g) 连同钼酸铵催化剂 (0.015g) 加热至 195°C, 加热 2 小时。将反应混合物冷却至环境温度,用异丙醇洗涤以除去一些可溶性杂质。干燥产物以获得铜酞菁。与实施例 1 类似,利用 2.5ml 发烟硫酸 (三氧化硫含量为 20%) 磺化该酞菁以获得铜酞菁磺酸钠盐。

[0057] 实施例 4- 合成硅酞菁磺酸钠盐

[0058] 与实施例 1 类似,利用 2ml 发烟硫酸(三氧化硫含量为 20%)磺化硅萘酞菁二辛基内盐(dioctylide)(0.25g,购自阿尔德里奇公司(Aldrich))以获得硅萘酞菁磺酸钠盐。

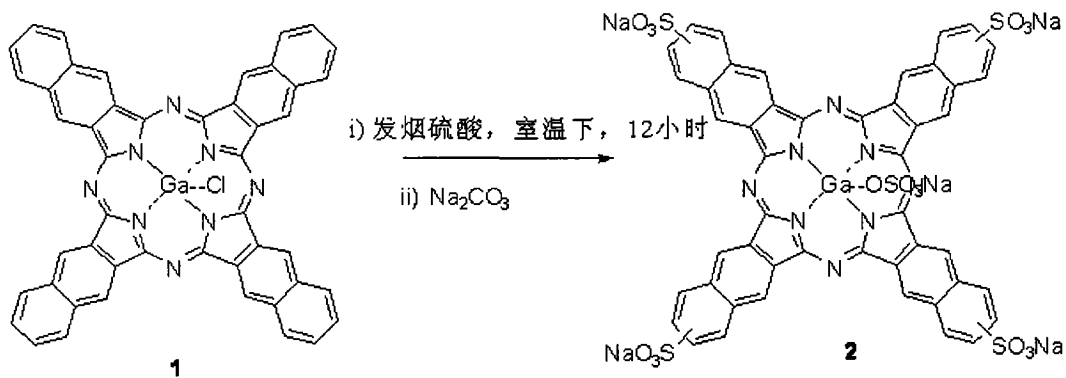
[0059] 实施例 5-合成氧钒萘酞菁磺酸钠盐

[0060] 与实施例 1 类似,利用 6ml 发烟硫酸(三氧化硫含量为 20%)磺化氧钒萘酞菁(1g,购自阿尔德里奇公司)以获得氧钒萘酞菁磺酸钠盐。

[0061] 实施例 6-合成镓萘酞菁磺酸钠盐

[0062] 室温下,在氮气气氛中搅拌氯化镓(III)2,3-萘酞菁(I)在 1.0ml 发烟硫酸中的混合物过夜。然后用冰-水(30mL)骤冷得到的混合物,再离心和倾析。向残留的固体中加入 20mL 水。再次离心混合物并倾析。将得到的固体再分散在 10mL 水中,用饱和的碳酸钠水溶液碱化至 pH 7。然后用 LH 20 柱进一步纯化该混合物,用水洗脱。然后真空蒸发除去水,得到 500mg 所需的镓萘酞菁磺酸钠(II),如式 8 所示。镓萘酞菁磺酸钠盐显示在 700-900nm 强烈吸收,最大吸收分别是 737nm 和 797nm。

[0063]



式 8

[0064] 虽然参考某些优选实施方式描述了本发明,本领域技术人员将知道可作出各种改进、改变、省略和取代而不脱离本发明的构思。例如,虽然实施例 1 中显示可利用特定的载色剂,但还可利用其它载色剂。因此,本发明应仅受限于以下权利要求书的范围。