

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036816.4

[43] 公开日 2007 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1890331A

[22] 申请日 2004.10.18

[21] 申请号 200480036816.4

[30] 优先权

[32] 2003.10.20 [33] US [31] 10/689,268

[86] 国际申请 PCT/US2004/034328 2004.10.18

[87] 国际公布 WO2005/042653 英 2005.5.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.9

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 亚历山大·I·谢克诺维克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

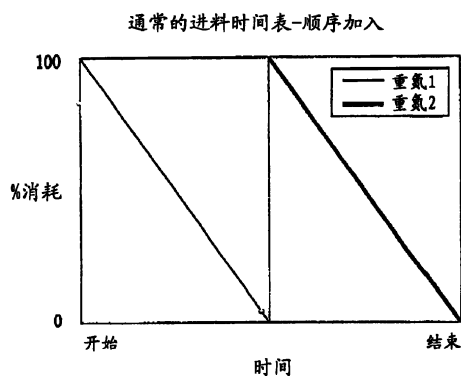
权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

喷墨油墨和其制备方法

[57] 摘要

公开了喷墨油墨组合物，该喷墨油墨组合物包含液体载色剂和改性偶氮颜料。改性偶氮颜料包含至少一种重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂的反应产物。重氮化试剂和/或偶氮偶合剂的至少一种包含至少一种离子基团、可离子化基团、或其混合物或至少一种烯化氧基团。该喷墨油墨组合物不包括单独的分散剂，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料或喷墨油墨组合物的稳定性。还公开了该喷墨油墨组合物的制备方法。



1、一种喷墨油墨组合物，包含：a) 液体载色剂和 b) 改性偶氮颜料，其中所述改性偶氮颜料是至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂的反应产物，其中所述的喷墨油墨组合物不包括单独的分散剂，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料或喷墨油墨组合物的稳定性。

2、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物。

3、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种磺酸基团或其盐、至少一种羧酸基团或其盐、至少一种胺基、或至少一种铵基。

4、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{HPO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{-2}$ 或 $-\text{PO}_3^{-2}$ 基团。

5、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种苄胺基、苯乙胺基、亚苯基胺基、或氨基烷基胺基。

6、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种烯化氧基团。

7、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含芳族基团。

8、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述偶氮偶合剂包含乙酰乙酰胺基。

9、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述偶氮偶合剂包含 2-羟基萘-3-甲酰胺基。

10、权利要求 1 所述的喷墨油墨组合物，其中所述液体载色剂是含水载色剂。

11、权利要求 10 所述的喷墨油墨组合物，其中所述含水载色剂是水。

12、一种喷墨油墨组合物，包含：a) 液体载色剂和 b) 改性偶氮颜料，

其中所述改性有色颜料是至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂和至少一种第二偶氮偶合剂的反应产物，其中所述的喷墨油墨组合物不包括单独的分散剂，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料或喷墨油墨组合物的稳定性。

13、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物。

14、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种磺酸基团或其盐、至少一种羧酸基团或其盐、至少一种胺基、或至少一种铵基。

15、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{HPO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{-2}$ 或 $-\text{PO}_3^{-2}$ 基团。

16、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种苄胺基、苯乙胺基、亚苯基胺基、或氨基烷基胺基。

17、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种烯化氧基团。

18、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含乙酰乙酰胺基。

19、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含 2-羟基萘-3-甲酰胺基。

20、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述重氮化试剂包含芳族基团。

21、权利要求 12 所述的喷墨油墨组合物，其中所述液体载色剂是含水载色剂。

22、权利要求 21 所述的喷墨油墨组合物，其中所述含水载色剂是水。

23、一种喷墨油墨组合物的制备方法，包含以下步骤：

a) 以任何顺序将至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂化合，以形成包含改性偶氮颜料的浆料；

b) 过滤该浆料以形成改性偶氮颜料滤饼；

c) 在高剪切条件下向该滤饼中加入含水载色剂, 以形成改性偶氮颜料分散体; 和

d) 任选地, 向该改性偶氮颜料分散体中加入至少一种附加组分, 以形成喷墨油墨组合物,

其中, 没有单独的分散剂加入步骤 c) 的改性偶氮颜料分散体或步骤 d) 的喷墨油墨组合物中, 该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料的稳定性。

24、权利要求 23 所述的方法, 其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物。

25、权利要求 23 所述的方法, 其中所述第一重氮化试剂或第二重氮化试剂包含至少一种烯化氧基团。

26、权利要求 23 所述的方法, 其中所述含水载色剂是水。

27、权利要求 23 所述的方法, 其中步骤 c) 进一步包含添加碱的步骤。

28、权利要求 23 所述的方法, 其中将所述第一重氮化试剂和第二重氮化试剂组合形成重氮化试剂混合物, 且其中所述重氮化试剂混合物和偶氮偶合剂以任何顺序化合。

29、权利要求 23 所述的方法, 其中所述第一重氮化试剂加入到偶氮偶合剂中以形成偶氮颜料和偶氮偶合剂的混合物, 且其中所述偶氮颜料和偶氮偶合剂的混合物与第二重氮化试剂以任何顺序化合。

30、权利要求 29 所述的方法, 其中所述第二重氮化试剂在第一重氮化试剂完全反应前与所述偶氮颜料和偶氮偶合剂的混合物化合。

31、一种喷墨油墨组合物的制备方法, 包含以下步骤:

a) 以任何顺序将至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂和至少一种第二偶氮偶合剂化合, 以形成包含改性偶氮颜料的浆料;

b) 过滤该浆料以形成改性偶氮颜料滤饼;

c) 在高剪切条件下向该滤饼中加入含水载色剂, 以形成改性偶氮颜料分散体; 和

d) 任选地, 向该改性偶氮颜料分散体中加入至少一种附加组分, 以形成喷墨油墨组合物,

其中, 没有单独的分散剂加入步骤 c) 的改性偶氮颜料分散体或步骤 d)

的喷墨油墨组合物中，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料的稳定性。

32、权利要求 31 所述的方法，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物。

33、权利要求 31 所述的方法，其中所述第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂包含至少一种烯化氧基团。

34、权利要求 31 所述的方法，其中所述含水载色剂是水。

35、权利要求 31 所述的方法，其中步骤 c) 进一步包含添加碱的步骤。

36、权利要求 31 所述的方法，其中所述第一偶氮偶合剂和第二偶氮偶合剂组合以形成偶氮偶合剂混合物，且其中所述偶氮偶合剂混合物和重氮化试剂以任何顺序化合。

37、权利要求 31 所述的方法，其中所述第一偶氮偶合剂加入到重氮化试剂中以形成偶氮颜料和重氮化试剂的混合物，且其中所述偶氮颜料和重氮化试剂的混合物与第二偶氮偶合剂以任何顺序化合。

38、权利要求 31 所述的方法，其中所述第二偶氮偶合剂在第一偶氮偶合剂完全反应前与所述偶氮颜料和重氮化试剂的混合物化合。

喷墨油墨和其制备方法

技术领域

本发明涉及喷墨油墨组合物和制备该喷墨油墨组合物的方法，该喷墨油墨组合物包含改性偶氮颜料。

背景技术

通常，颜料不容易单独在液体载色剂中分散。已经开发了多种可提供稳定的颜料分散的技术。例如，可以将分散剂加入到颜料中以改进颜料在特定介质中的分散性。用于水介质的分散剂的实例包括水溶性聚合物和表面活性剂。

偶氮颜料是一种特定种类的有色颜料，通常落在黄、橙或红色空间内。这些颜料典型地通过混合重氮盐(重氮组分)和能与重氮盐反应的化合物(偶氮偶合组分)混合而制备。每个组分的类型和取代基决定颜料的颜色和亮度。

已使用多种不同的技术制备偶氮颜料分散体，既有物理方法(例如研磨)也有化学方法。例如，已经使用具有与有色颜料化学结构单元相似(如果不相同)的结构单元的分散剂制备偶氮颜料分散体。例如，GB2356866 公开了从重氮化的(羧基/磺基)-苯胺和 1,4-二(乙酰乙酰氨基)苯衍生的双偶氮化合物和其在颜料和油墨组合物的用途。发现这些材料特别可与具有几乎相同结构的黄色或橙色颜料组合使用。GB2356634 描述了用于同样用途的非常类似的单偶氮化合物。GB2364322 描述了用于与单偶氮颜料，特别是黄色颜料一起使用的 N-(磺苯基)- α -(2-甲氧基-4-硝基苯偶氮基)乙酰乙酰胺。

控制有色颜料分散性的其它方法也是公知的。例如，国际专利申请 No. WO00/26304 公开了一种晶体生长抑制剂的制备，其控制在制备有色颜料过程中成长(develop)的结晶度的量，而且防止分散颜料的重结晶。晶体生长抑制剂采用类似于已知的制备颜料的方法制备(例如，通过重氮盐与偶氮偶合剂的反应制备)，且还可以在制备有色颜料的过程中原位制备。另外，在美国专利 No. 6,451,103 中，水溶性颜料衍生物用于制备这种特定颜料的水分散体，该水溶性颜料衍生物是用酸性官能团或盐进一步取代的颜料。还公

开了喷墨油墨。

还已经公开了使用偶氮偶合剂的混合物或重氮化试剂的混合物制备的偶氮颜料分散体。例如，EP 1316588 A2 描述了通过偶合重氮组分和偶合剂组分可得到的颜料黄 74 的制备。该偶合剂组分包括 2-甲氧基-N-乙酰乙酰苯胺(2-methoxyacetoacetoanilide)和 N-乙酰乙酰苯胺衍生物，该衍生物具有定义的分子式，该分子式可用 COOH 或 SO₃H 基团取代。还描述了使用具有这些取代基的重氮组分的混合物的类似方法。还公开了印刷油墨。

通常，描述的用于制备偶氮颜料分散体的方法还包括添加分散剂(dispersant)或分散剂(dispersing agent)以向分散体提供稳定性。例如，EP 1316588 A2 中描述的偶氮颜料还包含松香皂以提供有用的印刷油墨，该松香皂作为分散剂。然而，如果附加组分的存在影响油墨组合物的总体性能例如粘度和印刷性能，使用附加组分以提供颜料分散体稳定性可为不希望的。另外，使用单独的分散剂例如松香皂也预计对油墨配方的灵活性具有有害的影响。对于在水性喷墨油墨组合物中的使用更是如此。

因此，仍然需要包含偶氮颜料的喷墨油墨组合物、特别是不含附加的分散剂(dispersant)或分散剂(dispersing agent)的喷墨油墨组合物的制备方法。

发明内容

本发明涉及一种喷墨油墨组合物，其包含 a)液体载色剂和 b)改性偶氮颜料。在一个实施方式中，改性偶氮颜料是至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂、和至少一种偶氮偶合剂的反应产物。第一重氮化试剂或第二重氮化试剂可包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物，或可包含至少一种烯化氧基团。在第二实施方式中，改性有色颜料是至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂、和至少一种第二偶氮偶合剂的反应产物。第一偶氮偶合剂或第二偶氮偶合剂可包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或至少一种离子基团和至少一种可离子化基团的混合物，或可包含至少一种烯化氧基团。对于这两个实施方式，喷墨油墨组合物都不包括单独的分散剂，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料或喷墨油墨组合物的稳定性。优选地，液体载色剂是含水载色剂例如水，且喷墨油墨组合物是含水喷墨油墨组合物。

本发明进一步涉及喷墨油墨组合物的制备方法。在一个实施方式中，该方法包括以下步骤：a)以任何顺序将至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂、和至少一种偶氮偶合剂化合以形成包含改性偶氮颜料的浆料；b)过滤该浆料形成改性偶氮颜料滤饼；c)在高剪切条件下将含水载色剂加入到滤饼中以形成改性偶氮颜料分散体；和 d)任选地向分散体中加入至少一种附加组分以形成喷墨油墨组合物。在第二实施方式中，该方法包括以下步骤：a)以任何顺序将至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂、和至少一种第二偶氮偶合剂化合以形成包含改性偶氮颜料的浆料；b)过滤该浆料形成改性偶氮颜料滤饼；c)在高剪切条件下将含水载色剂加入到滤饼中以形成改性偶氮颜料分散体；和 d)任选地加入至少一种附加组分以形成喷墨油墨组合物。对于这两个实施方式，都没有单独的分散剂加入步骤(c)的改性偶氮颜料分散体或步骤(d)的喷墨油墨组合物中，该分散剂的主要作用是获得或保持改性偶氮颜料的稳定性。

应当理解，上文的概述及其后的详细说明仅是示范性的和解释性的，并用来为所要求保护的本发明提供进一步阐释。

附图说明

图 1a 和图 1b 显示了用于本发明方法的加料时间表的例子。在图 1a 中，第二重氮化试剂在第一重氮化试剂消耗后加入。在图 1b 中，第二重氮化试剂在第一重氮化试剂完全反应之前加入。

具体实施方式

本发明涉及喷墨油墨组合物和其制备方法。

本发明的喷墨油墨组合物包含液体载色剂和改性偶氮颜料。载色剂可为含水液体载色剂或非水液体载色剂，但是优选是含有水的载色剂。因此，载色剂优选是含水载色剂，例如其可为水或水与水溶性溶剂如醇的混合物。优选含性载色剂是水，并且喷墨油墨组合物是含水喷墨油墨组合物。

本发明的喷墨油墨组合物中的改性偶氮颜料是至少一种重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂的反应产物。重氮化试剂(有时也称为重氮化合物)是含有至少一个 N_2^+ 基团的有机化合物。优选地，重氮化试剂包含芳族基团或杂芳族基团，且因此为芳基或杂芳基重氮化试剂。偶氮偶合剂是含有至少一

种能与 N_2^+ 基团反应的亲核基团的有机化合物。优选地，偶氮偶合剂包含乙酰乙酰胺基或 2-羟基萘-3-甲酰胺(carboxamide)基。重氮化试剂和偶氮偶合剂反应形成偶氮着色剂类，其是改性偶氮颜料的结构单元。

对于本发明，至少一种重氮化试剂、至少一种偶氮偶合剂、或者它们二者可以包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或其混合物。离子基团是阴离子或者阳离子，并且与相反电荷的抗衡离子相缔合，其中抗衡离子包括无机或有机抗衡离子，例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 NR_4^+ 、乙酸根、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $R'SO_3^-$ 、 $R'OSO_3^-$ 、 OH^- 和 Cl^- ，其中 R' 代表氢或者有机基团如取代或未取代的芳基和/或烷基。可离子化基团是在使用的介质中能够形成离子基团的基团。有机离子基团包括在美国专利 No. 5,698,016 中描述的基团，其说明书在此全部引入以供参考。

阴离子基团是带负电的离子基团，其可从具有可离子化取代基的基团产生，该取代基可形成阴离子(可阴离子化的基团)，例如酸性取代基。它们也可以是可离子化取代基的盐中的阴离子。阴离子基团的代表性实例包括 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-HPO_3^-$ 、 $-OPO_3^{2-}$ 和 $-PO_3^{2-}$ 。可阴离子化的基团的代表性实例包括 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-R'SH$ 、 $-R'OH$ 和 $-SO_2NHCOR'$ ，其中 R' 代表氢或者有机基团如取代或未取代的芳基和/或烷基。优选地，阴离子或可阴离子化的基团是羧酸基团、烷基硫酸酯基团、或其盐。

阳离子基团是带正电的有机离子基团，其可从可离子化取代基产生，该取代基可形成阳离子(可阳离子化的基团)，例如质子化的胺。例如，烷基胺或芳基胺可以在酸性介质中质子化以形成铵基 $-NR'_2H^+$ ，其中 R' 代表有机基团例如取代或未取代的芳基和/或烷基。优选地，阳离子或可阳离子化的基团是胺基或其盐或铵基，且更优选是苄胺、苯乙胺、亚苄基胺、或氨基烷基胺基团，例如 $-SO_2-ALK1-NH-ALK2-NH_2$ 基团，其中 $ALK1$ 和 $ALK2$ 可相同或不同，为 C2-C8 亚烷基。

重氮化试剂、偶氮偶合剂的至少一种或两者也可以是含有一种或多个非离子基团的聚合基团。实例包括约 1 个-约 12 个碳原子的烯化氧基团和多元醇。优选的烯化氧基团的例子包括，但不限于， $-CH_2-CH_2-O-$ ； $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ； $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ， $-CH_2CH_2CH_2-O-$ ，或其组合。这些非离子基团可以进一步包含至少一种亲核或亲电子基团，例如 $-OH$ 基团，或者它们可以被封端且因此为非反应性的。

重氮化试剂、偶氮偶合剂、或二者可以进一步包含至少一种活性基团。这个活性基团能包含亲核基团或亲电子基团，取决于其与之反应的试剂的性质。因此，例如，亲核或亲电子基团可以是羧酸或羧酸酯，酰基氯，磺酰氯，酰叠氮，异氰酸盐，酮，醛，酐，酰胺，酰亚胺，亚胺， α,β -不饱和酮、醛、或砜，烷基卤，环氧化物，烷基磺酸酯或硫酸酯例如(2-硫酸根合乙基)-砜基团，胺，肼，醇，硫醇，酰肼，肟，三氮烯，碳负离子，芳香化合物，或它们的盐和衍生物。优选地，活性基团是对于用于形成偶氮颜料，包括形成重氮化试剂的条件稳定的基团。

活性基团可以包含至少一种离子或可离子化基团。因此，如上所述，重氮化试剂、偶氮偶合剂、或二者包含至少一种离子或可离子化基团，因此离子或可离子化基团也可作为活性基团。优选的离子或可离子化的活性基团的例子包括烷基硫酸酯(例如(2-硫酸根合乙基)-砜基团)，和氨基(例如苄胺基)。

在本发明的一个实施方式中，喷墨油墨组合物包含改性偶氮颜料，其是至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂、和至少一种偶氮偶合剂的反应产物。因此，改性偶氮颜料是两种不同的重氮化试剂和一种偶氮偶合剂的反应产物。第一重氮化试剂可以是前述任何一种重氮化试剂，且优选是芳香重氮化试剂。第二重氮化试剂与第一重氮化试剂不同，且包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或者它们的混合物。优选的是用至少一种离子和/或可离子化基团取代的芳香重氮化试剂。这些基团可为阴离子或阳离子且可为前述任何一种。或者，第一重氮化试剂可以包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或者它们的混合物。在这种情况下，第二重氮化试剂与第一重氮化试剂不同，其可以是前述任何一种重氮化试剂，且优选是芳香重氮化试剂。偶氮偶合剂可为前述任何一种偶合剂。优选地，重氮化试剂的一种除了存在的重氮官能团外不含有离子或可离子化基团，而另一种含有离子或可离子化基团。更优选地，如果亲核基团是离子的或可电离的，那么偶氮偶合剂除了存在的亲核基团也不含有离子或可电离基团。因此，在优选的实施方式中，改性偶氮颜料是至少一种常规重氮化试剂、至少一种取代或官能化的重氮化试剂和至少一种常规偶氮偶合剂的反应产物。

在本发明的第二实施方式中，喷墨油墨组合物包含改性偶氮颜料，其

是至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂和至少一种第二偶氮偶合剂的反应产物。因此，改性偶氮颜料是两种偶氮偶合剂和一种重氮化试剂的反应产物。重氮化试剂可为前述任何一种重氮化试剂。第一偶氮偶合剂可为前述任何一种偶合剂。第二偶氮偶合剂与第一偶氮偶合剂不同，且包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或者它们的混合物。或者，第二偶氮偶合剂可为前述任何一种偶合剂，且第一偶氮偶合剂包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或者它们的混合物。在每一种情况下，该基团可以是阴离子或阳离子，且可为前述任何一种。优选地，如果亲核基团是离子的或可电离的，那么偶氮偶合剂的一种除了存在的亲核基团外不含有离子或可电离基团，而另一种含有离子或可离子化基团。更优选地，重氮化试剂除了存在的重氮基团也不含有离子或可离子化基团。因此，在优选的实施方式中，改性偶氮颜料是至少一种常规重氮化试剂、至少一种常规偶氮偶合剂和至少一种取代或官能化的偶氮偶合剂的反应产物。

在本发明的另一实施方式中，喷墨油墨组合物包含改性偶氮颜料，其是至少一种重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂的反应产物，其中重氮化试剂和偶氮偶合剂都包含至少一种离子基团、至少一种可离子化基团、或者它们的混合物。重氮化试剂、偶氮偶合剂、和离子或可离子化基团可为前面更详细描述任何一种。

对于本发明的每一个实施方式，为了制备具有所需性质的喷墨油墨组合物，每种组分的量可变化。优选，重氮化试剂的总摩尔量近似等于偶氮偶合剂的总摩尔量。因此，重氮化试剂和偶氮偶合剂以化学计量使用。另外，当使用两种不同的重氮化试剂或两种不同的偶氮偶合剂时，每种物质的相对量可改变。该量取决于多种因素，包括偶氮颜料的类型和所需喷墨油墨的性质。例如，对于本发明的喷墨油墨组合物的第一个实施方式，第一重氮化试剂和第二重氮化试剂的用量比可为约 99:1 到约 1:99。优选，第二重氮化试剂的量比第一重氮化试剂的量少。对于第二个实施方式，用量类似。

改性偶氮颜料可以通过洗涤纯化以去除未反应的原料、副产物和其它反应杂质，例如通过过滤、离心或这两种方法的组合。产物也可以被离析，例如，通过蒸发或者其可以通过本领域技术人员公知的过滤和干燥技术进

行回收。产生的湿滤饼颜料(有时也称为滤饼)然后可例如在高剪切条件下再分散以形成改性颜料分散体,该改性颜料分散体然后用于形成喷墨油墨组合物。下面对此进行更详细的讨论。

改性偶氮颜料可以有效提供希望的图像质量(例如,光密度)而不会对印刷性能产生有害的影响的量用于本发明喷墨油墨组合物。优选,在液体载色剂中引入颜料以形成喷墨油墨组合物,并且基于喷墨油墨组合物的重量,颜料的存在量为约0.1%到约20%,最优选1%到5%。使用包含这里描述的改性偶氮颜料和未改性偶氮颜料或其它改性颜料(例如在美国专利 No. 5,851,280、5,698,016、5,922,118和5,837,045以及PCT公开 No. WO 99/51690、WO 00/22051和WO 01/51566中描述的颜料,其说明书在此全部引入以供参考)的混合物的配料也落入本发明的范围内。还可以使用组合。

另外,本发明的喷墨油墨组合物可进一步引入染料以改进色平衡和调整光密度。这种染料包括食用染料、FD&C染料、酸性染料、直接染料、活性染料、酞菁磺酸的衍生物包括铜酞菁衍生物、钠盐、铵盐、钾盐、锂盐等。

本发明的喷墨油墨组合物可使用最少的附加成分(添加剂和/或共溶剂)形成。在保持组合物稳定性的同时,合适的组分可以加入到喷墨油墨组合物中以给予多种希望的性质。这些组分添加剂在本领域是公知的,且包括湿润剂、杀生物剂、粘合剂、干燥加速剂、渗透剂、表面活性剂等。特殊组分或添加剂的量依据多种因素变化,但是通常的含量范围为0%到40%。

尽管认识到可以使用任选的组分或添加剂,该组分或添加剂典型地用于喷墨油墨组合物最终配方,但是本发明重要和令人惊讶的方面是为了制备本发明喷墨油墨组合物中的改性偶氮颜料的稳定分散体,不需要另外的或单独外加的分散剂或分散剂。稳定的含义是在特定的温度下(例如从约0°C到约100°C,包括室温)在一段时间(例如几周到几个月)内没有观测到,粒径的显著增加,包括颜料凝聚或絮凝。这里使用的分散剂或分散剂是为了获得和/或保持油墨组合物中改性偶氮颜料的稳定分散体,单独加入改性偶氮颜料或喷墨油墨组合物中的组分。因此,本发明涉及一种喷墨油墨组合物,其包含液体载色剂和改性偶氮颜料,如上所述,而不用单独添加分散剂或分散剂。尽管为了调整或获得各种打印和/或物理性质,在本发明的喷墨油墨组合物中包含在喷墨油墨组合物中通常使用的各种添加剂也在本

发明的范围内，但这些添加剂对于油墨配方的灵活性是任选的成分，而且这些添加剂对于获得和/或保持分散于喷墨油墨组合物中的改性偶氮颜料的稳定性不是必须的。类似的，认识到可发现这些添加剂改善油墨组合物的一种或多种希望的印刷和/或物理性质，同时也对颜料的稳定性有次要的有益影响。例如，可使用降低粒径和/或进一步增强改性偶氮颜料分散体或喷墨油墨组合物的稳定性的添加剂。然而，与现有技术中的组合物不同，本发明的喷墨油墨组合物不需要单独添加分散剂或分散剂，其主要作用是对改性偶氮颜料分散体或喷墨油墨组合物提供稳定性。这在本发明中通过以下事实例证，即改性偶氮颜料自分散于液体载色剂中以形成不含有单独添加的分散剂或分散剂的稳定的改性偶氮颜料分散体。这种分散体然后可用于制备喷墨油墨组合物。在下文将详细描述。因此，虽然油墨配方设计师可以使用附加的组分来提高印刷性质或性能，并且这些组分也对颜料的稳定性具有次要的有益影响，但是对于稳定性来说这种分散剂或分散剂不是必需的。

喷墨油墨组合物可以纯化或分级以去除杂质和其它不希望的自由物质 (free species)，该物质作为生产过程的结果共存在喷墨油墨组合物中。例如，喷墨油墨组合物可纯化以除去任何不需要的自由物质，例如用于制备改性偶氮颜料的未反应原料。使用膜或离子交换的超滤/渗滤 (diafiltration) 的已知技术可以用于纯化分散体和去除大量的自由离子和不希望的物质。因为改性偶氮颜料包含离子和/或可离子化基团，该基团的至少一些在颜料的表面，因此在纯化过程中也可发生任选的抗衡离子交换步骤，由此形成改性颜料一部分的抗衡离子被可选择的抗衡离子 (包括，例如两性离子) 交换或取代，该交换或取代使用已知的离子交换技术，例如超滤、反渗透、离子交换柱等。可交换的抗衡离子的具体例子包括但是不限于， Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、乙酸根、和 Br^- 。

本发明进一步涉及喷墨油墨组合物和制备喷墨油墨组合物的方法。该方法包括以下步骤：将至少一种重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂化合以形成颜料浆料，过滤该浆料以形成改性颜料滤饼，和在高剪切条件下向该滤饼加水。重氮化试剂和偶氮偶合剂可以任何顺序和在任何合适的容器中化合。这些组分在典型地用于形成偶氮颜料的条件下化合，该条件包括通常从约 0°C 到约 50°C 的温度。另外，可以加入碱来促进这些组分的反应。

碱的例子包括氢氧化物试剂(例如氢氧化钠、氢氧化钾、或氢氧化铵)和胺(例如三乙胺或吡啶)。

如上文的详细描述,反应物可以任何相对量使用,但是优选地,偶氮偶合剂以相对重氮化试剂总量的化学计量使用。在这种情况下,消耗所有的反应物,这减少对改性偶氮颜料和/或喷墨油墨组合物过多纯化的需要。

在一个实施方式中,本发明的方法包含将至少一种第一重氮化试剂、至少一种第二重氮化试剂和至少一种偶氮偶合剂化合的步骤。第一重氮化试剂和第二重氮化试剂不一样。第二重氮化试剂包含至少一种离子基团、可离子化基团、或它们的混合物。如上所述,这些组分可以任何顺序化合且可以任何量使用。例如,第一重氮化试剂和第二重氮化试剂可组合以形成重氮化试剂混合物,且得到的混合物然后可与偶氮偶合剂以任何顺序化合。或者,第一重氮化试剂可以与偶氮偶合剂化合,然后加入第二重氮化试剂。如果重氮化试剂的总摩尔量近似等于偶氮偶合剂的总摩尔量,该加入顺序最初产生偶氮颜料和剩余的偶氮偶合剂的混合物。然后,没有反应的偶氮偶合剂可用与第二重氮化试剂反应。

第二重氮化试剂也可以在第一重氮化试剂完全反应前加入。如本领域所知,当第一重氮化试剂与偶氮偶合剂化合时,偶氮颜料开始形成。第二重氮化试剂可以在颜料完全形成的之前或之后的任何时间加入。例如,第二重氮化试剂可以在第一重氮化试剂大约反应 25%、50%、75% 或者甚至 95% 之后加入。也可以在第一重氮化试剂完全消耗后进行加入。加料时间表的例子表示在图 1a 和 1b 中。每个图表示了第一重氮化试剂消耗和第二重氮化试剂加入时间。在图 1a 中,第二重氮化试剂在第一重氮化试剂消耗后加入。在图 1b 中,第二重氮化试剂在第一重氮化试剂完全反应前加入。在这个例子中,反应完成了大约 50%。

在第二个实施方式中,本发明的方法包含将至少一种重氮化试剂、至少一种第一偶氮偶合剂和至少一种第二偶氮偶合剂化合的步骤。第一偶氮偶合剂和第二偶氮偶合剂不一样。第二偶氮偶合剂包含至少一种离子基团、可离子化基团、或它们的混合物。与上面描述的该方法的第一实施方式相同,这些组分可以任何顺序化合且以任何量使用。例如,第一和第二偶氮偶合剂可以组合以形成混合物,其然后与重氮化试剂化合,或者第一偶氮偶合剂可与重氮化试剂化合以形成含有未反应的重氮化试剂的偶氮颜料,

然后加入第二偶氮偶合剂。第二偶氮偶合剂可以在第一偶氮偶合剂和重氮化试剂反应过程中的任何时间加入,且可以使用类似于如图 1a 和 1b 所示的加料时间表。

重氮化试剂和偶氮偶合剂在液体介质中化合形成颜料浆料。液体介质可以和上面描述的喷墨油墨组合物的液体载色剂相同或不同。优选,液体介质是水介质,例如水。

然后过滤该浆料以制备改性偶氮颜料滤饼。过滤可以使用本领域已知的任何设备。所得的滤饼可干燥,但是典型地含有相对少的剩余液体介质,例如水。湿滤饼可包含高达约 5% 或更多的液体介质,例如约 10%, 约 15%, 或约 20% 的液体介质。

然后在高剪切条件下向滤饼中加入水以制备改性偶氮颜料的水分散体。这可以在能够提供高剪切混合条件的任何设备中进行。该设备是本领域已知的且包括,例如能提供研磨、冲击、或类似撞击作用的设备,例如卧式介质磨机、立式介质磨机如超微磨碎机、球磨机,锤磨机、转盘销钉式磨机(pin disk mills)、流能磨、喷磨机、气流粉碎机、冲击喷磨机(impingement jet mills)、转子-定子(rotor-stators)、造粒机、均化器、声波仪(sonicators)、空化器(cavitators)等。因此,这里用于本发明方法的“高剪切条件”是指具有足够的能量以制备改性偶氮颜料和水的紧密混合物的混合条件。高剪切混合器可以是间歇、半连续、或连续混合器。连续混合器相对于间歇处理设备具有经济和操作的优势,且通常是优选的。

本发明的方法可以进一步包含在保持组合物稳定性的同时,在喷墨油墨组合物中引入合适添加剂以给予一些希望的性质。然而,如上面的详细描述,本发明方法的重要并且令人惊异的方面是为了制备喷墨油墨组合物,不必加入单独的分散剂。因此,尽管为了调整或获得具有各种打印和/或物理性质的喷墨油墨组合物引入添加剂在本发明的范围内,但对于油墨配方的灵活性这些步骤是任选的,而且这些步骤对于获得具有良好整体性质的喷墨油墨组合物不是必须的。

通过下列实施例进一步阐明本发明,本质上这些实施例仅为示例性的。

实施例

实施例 1

这个实施例展示了本发明的实施方式，其中将重氮化试剂混合物与偶氮偶合剂化合。

将 14.62g(0.095mol)2-甲氧基苯胺、0.86g(0.05mol)4-氨基苯甲酸、25ml 37 % 盐酸(约 0.3mol HCl)和 150ml 水的混合物搅拌 30 分钟并且在冰浴中冷却到 5℃。在保持温度在 5 到 10℃的同时，滴加 7.1g(0.103mol)亚硝酸钠在 30ml 水中的溶液。将该混合物搅拌 30 分钟，过量的亚硝酸通过加入 1g 氨基磺酸来去除。得到的重氮化试剂混合物在偶合之前保持在冰浴中。

将 23.3g(0.1mol)5-乙酰乙酰氨基苯并咪唑酮、130ml 1N 氢氧化钠溶液、和 0.5ml Aromox® C/12(以二(2-羟乙基)椰子烷基胺氧化物(bis(2-hydroxyethyl)cocoalkylamine)的混合物从 Akzo Nobel 得到)的混合物在搅拌下缓和地加热直到观察到完全溶解。将所述溶液加到 300g 冰中，然后通过加入 6ml(0.1mol)乙酸使偶氮偶合剂作为细分散体再沉淀。然后，加入大约 25g 无水乙酸钠用于缓冲。

在强烈搅拌下将重氮化试剂混合物滴加到偶氮偶合剂分散体中。温度保持在 10 - 15℃，且通过滴加 1N 氢氧化钠溶液使 pH 保持在 4.5 - 5.5。加入完毕后，混合物再搅拌一小时，之后用 R-盐(2-萘酚-3,6-二磺酸盐)或 5-氨基水杨酸(aminosalicylic acid)通过抽查没有检测到重氮化试剂。然后将混合物加热至 80 - 90℃30 分钟且最后冷却到 70℃。将得到的改性颜料黄 194 偶氮颜料的黄色沉淀滤出并且用水彻底洗涤，直到滤液的电导率低至 200 微西门子。

将湿滤饼转移到含有 500mL DI 水的不锈钢烧杯中，并使用 Silverson L4RT-A 转子-定子高剪切混合器在高剪切条件下混合 10 分钟。然后，用 1N NaOH 仔细地调整 pH 到 7.5，并继续混合 2 小时。得到中值粒径约 333nm 的嫩黄色改性偶氮颜料分散体。

将该分散体转移到 UIP2000 流动-穿过声波仪中，在 1.2kW 的功率设置下声处理 120 分钟。发现中值粒径为约 179nm。用 50nm 渗滤柱浓缩分散体至固体含量为 6.2 %。分散体产率为约 60 %。在 70℃下几个星期内没有观察到颗粒生长，这说明不用任何单独加入的分散剂形成稳定的颜料分散体。

实施例 2

这个实施例进一步展示了本发明的实施方式，其中重氮化试剂混合物与偶氮偶合剂化合。

将 15.96g(0.095mol)4-硝基-2-甲氧基苯胺、0.866g(0.05mol)对氨基苯磺酸、25ml 37% 盐酸(约 0.3mol HCl)和 100ml 水的混合物搅拌 30 分钟并且在冰浴中冷却到 5℃。在保持温度在 5 到 10℃的同时,滴加 7.1g(0.103mol)亚硝酸钠在 30ml 水中的溶液。将该混合物搅拌 30 分钟,过量的亚硝酸通过加入 1g 氨基磺酸来去除。得到的重氮化试剂混合物在偶合之前保持在冰浴中。

将 20.7g(0.1mol)乙酰乙酸替-邻-茴香胺和 130ml 1N 氢氧化钠溶液的混合物在搅拌下缓和地加热直到观察到完全溶解。然后将所述溶液加到 500g 冰中,然后通过加入 7.8ml(0.13mol)乙酸使偶氮偶合剂作为细分散体再沉淀。然后,加入大约 25g 无水乙酸钠用于缓冲。

在强烈搅拌下将重氮化试剂混合物滴加到偶氮偶合剂分散体中。温度保持在 10 - 15℃,且通过滴加 1N 氢氧化钠溶液使 pH 保持在 4.5 - 6.5。加入完毕后,混合物再搅拌一小时,之后用 R-盐或 5-氨基水杨酸(aminosalicylic acid)通过抽查没有检测到重氮化试剂。然后将混合物加热至 60℃60 分钟,且最后冷却到 50℃。将得到的改性颜料黄 74 偶氮颜料的黄色沉淀滤出并且用水彻底洗涤,直到滤液的电导率低至 200 微西门子。

将湿滤饼转移到含有 500mL DI 水的不锈钢烧杯中,并使用 Silverson® L4RT-A 转子-定子高剪切混合器在高剪切条件下混合 60 分钟。得到双峰粒径分布 2,200nm 和 100nm 的嫩黄色改性偶氮颜料分散体。将该分散体转移到 Misonix®流动-穿过声波仪中,并在 75W 的功率设置下声处理 90 分钟,且所得中值粒径为约 200nm。

将分散体用 Beckman L80 超速离心机在 5,000rpm 下离心 30 分钟。所得中值粒径为 84nm。然后用 50nm 渗滤柱浓缩分散体至固体含量为 10.0%。分散体产率为约 65%。在室温下几个星期内没有观察到颗粒生长,这说明不用单独加入的分散剂形成稳定的颜料分散体。

实施例 3

这个实施例展示了本发明的实施方式,其中第一重氮化试剂与偶氮偶合剂化合,接着加入第二重氮化试剂。

将 11.59g(0.00475mol)1,2-二-(2-氨基苯氧基)乙烷、20.2ml 37% 盐酸(约 0.25mol HCl)和 150ml 水的混合物搅拌,并加热到 70-90℃直到所有的胺都溶解。然后溶液在冰浴中冷却到 5℃,以使胺的盐酸盐作为细针状体再沉淀。

在保持温度在 5 到 10℃ 的同时, 滴加 7.1g(0.103mol)亚硝酸钠在 30ml 水中的溶液。将该混合物搅拌 30 分钟, 过量的亚硝酸通过加入 1g 氨基磺酸来去除。得到的第一重氮化试剂溶液在偶合之前保持在冰浴中。

将 6.86g(0.05mol)4-氨基苯甲酸、10ml 37% 盐酸(约 0.25mol HCl)和 100ml 水的混合物搅拌 30 分钟并且在冰浴中冷却到 5℃。在保持温度在 5 到 10℃ 的同时, 滴加 3.55g(0.0505mol)亚硝酸钠在 30ml 水中的溶液。将该混合物搅拌 30 分钟, 过量的亚硝酸通过加入 1g 氨基磺酸来去除。得到的第二重氮化试剂溶液在偶合之前保持在冰浴中。第二重氮化试剂用 DI 水稀释到 250mL, 将 10% 的等分试样用作用于偶合的第二重氮化试剂。

将 23.3g(0.1mol)5-乙酰乙酰氨基苯并咪唑酮、200mL 水以及在 100mL 水中的 12g(0.3mol)氢氧化钠的混合物在室温下缓和地混合 30 分钟直到观察到完全溶解。向其中加入 125g 冰, 然后加入 0.5mL Aromox® C/12(Aromox 可从 Akzo Nobel 得到, 且二(2-羟乙基)椰子烷基胺氧化物的混合物)作为表面活性剂以有助于颜料的合成。通过加入 17.5ml(0.31mol)乙酸使偶氮偶合剂作为细分散体再沉淀。

在强烈搅拌下将第一重氮化试剂溶液滴加到偶氮偶合剂分散体中。温度保持在 20℃, 且通过滴加 2N 氢氧化钠溶液使 pH 保持在 6.0。加入完毕后, 将混合物再搅拌一小时, 之后使用 R-盐或 5-氨基水杨酸通过抽查没有检测到重氮化试剂。

然后, 在 15 分钟内将第二重氮化试剂溶液加入, 并且保持 pH 在 6.0。在 20℃ 搅拌 30 分钟后, 将混合物加热至 90℃ 30 分钟, 最后冷却到 60-70℃。将得到的改性颜料黄 180 偶氮颜料的黄色沉淀滤出并且用水彻底洗涤, 直到滤液的电导率低至 200 微西门子。洗涤也去除了剩余的 Aromox® C/12。

将湿滤饼转移到含有 800mL DI 水的不锈钢烧杯中, 用 Silverson L4RT-A 转子-定子高剪切混合器在高剪切条件下混合 90 分钟。得到中值粒径约 700nm 的嫩黄色改性偶氮颜料分散体。

将该分散体转移到 Misonix 流动-穿过声波仪中, 在 75W 的功率设置下声处理 150 分钟, 且所得中值粒径为约 220nm。然后用 50nm 渗滤柱浓缩分散体至固体含量为 10.0%。分散体产率为约 65%。在室温下几个星期内没有观察到颗粒生长, 这说明不用单独加入的分散剂形成稳定的颜料分散体。

实施例 4

这个实施例进一步展示了本发明的实施方式，其中重氮化试剂混合物与偶氮偶合剂化合。

将 8.30g(0.050mol)4-硝基-2-甲氧基苯胺、0.61g(0.005mol)4-氨基苄胺、17ml 37% 盐酸(约 0.2mol HCl)和 150ml 水的混合物搅拌 30 分钟并且在冰浴中冷却到 5℃。在保持温度在 5 到 10℃的同时，滴加 3.85g(0.056mol)亚硝酸钠在 30ml 水中的溶液。将该混合物搅拌 30 分钟，过量的亚硝酸通过加入 0.5g 氨基磺酸来去除。得到的重氮化试剂混合物在偶合之前保持在冰浴中。

将 11.5g(0.05mol)乙酰乙酰替-邻-茴香胺和 65ml 1N 氢氧化钠溶液的混合物在搅拌下缓和加热直到观察到完全溶解。所述溶液加到 200g 冰中，然后通过加入 3.3ml(0.05mol)乙酸使偶氮偶合剂作为细分散体再沉淀。

在强烈搅拌下将重氮化试剂混合物滴加到偶氮偶合剂分散体中。温度保持在 10 - 15℃，通过滴加 4N 乙酸钠溶液使 pH 保持在 4.5 - 6.5。加入完毕后，混合物再搅拌一小时，之后使用 R - 盐或 5-氨基水杨酸通过抽查没有检测到重氮化试剂。然后将混合物加热至 70 - 80℃60 分钟，最后冷却到 70℃。将得到的改性颜料黄 74 偶氮颜料黄色沉淀滤出并且用水彻底洗涤，直到滤液的电导率低至 200 微西门子。

将湿滤饼转移到含有 500mL DI 水的不锈钢烧杯中，用 Silverson L4RT-A 转子-定子高剪切混合器在高剪切条件下混合 120 分钟。得到中值粒径约 300nm 的嫩黄色改性偶氮颜料分散体。

将该分散体转移到 Misonix 流动-穿过声波仪中，在 75W 的功率设置下声处理 120 分钟。发现中值粒径为约 120nm。然后用 50nm 渗滤柱浓缩分散体至固体含量为 10.0%。分散体产率为约 65%。在室温下几个星期内没有观察到颗粒生长，这说明不用单独加入的分散剂形成稳定的颜料分散体。

实施例 5

以下实施例展示了改性偶氮颜料分散体在喷墨油墨组合物中的应用。

使用实施例 3 中获得的改性偶氮颜料分散体制备喷墨油墨，该喷墨油墨包含 5% 颜料、19% 2-吡咯烷酮、2.7% 1,5-戊二醇、2.0% 二甘醇单丁基醚、0.1% Surfynol 465(用于调节表面张力)和余量的水。将油墨充入 HP 盒 #45A 中。使用 HP Photosmart 1000 打印机，获得在 Xerox 4024 和 HP Premium Plus Photo Paper 上的多个打印输出。该印刷品具有优异的亮度，且

在 400nm 下的光密度超过在普通纸上的光密度 1.3, 比在像纸上的光密度大 1.8。用 UVA-351 灯以 0.7W/m^2 辐射 500 小时后, 光密度的损失小于 10%。

也可以使用实施例 1、2 和 4 的改性偶氮颜料分散体制备喷墨油墨组合物。可预计相似的成果。

结果, 已发现这里描述的喷墨油墨组合物可制造具有所需整体性质的打印图像, 而无需使用单独的分散剂来提供颜料的稳定性。

为了例示和说明的目的, 已给出了本发明优选的实施方式的上述描述。其不是穷举的或并非用于将发明限制在公开的精确形式。改进和变化根据上面的教导是可能的, 或者可从本发明实践中获得。选择和描述了这些实施方式, 以便解释本发明的原理及其实际应用使得本领域技术人员能够在各种实施方式中和以适合于预期的特殊用途的各种改进使用本发明。本发明的范围由所附的权利要求和其等价物限定。

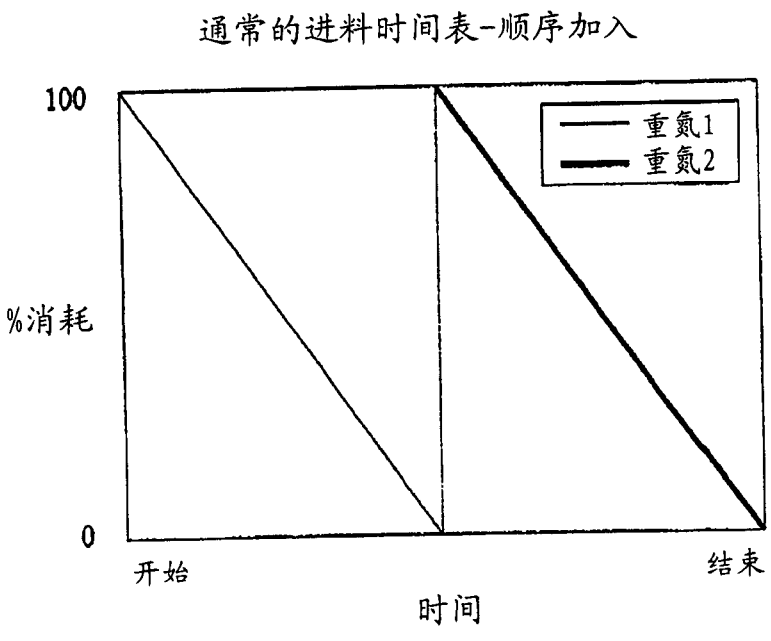


图 1a

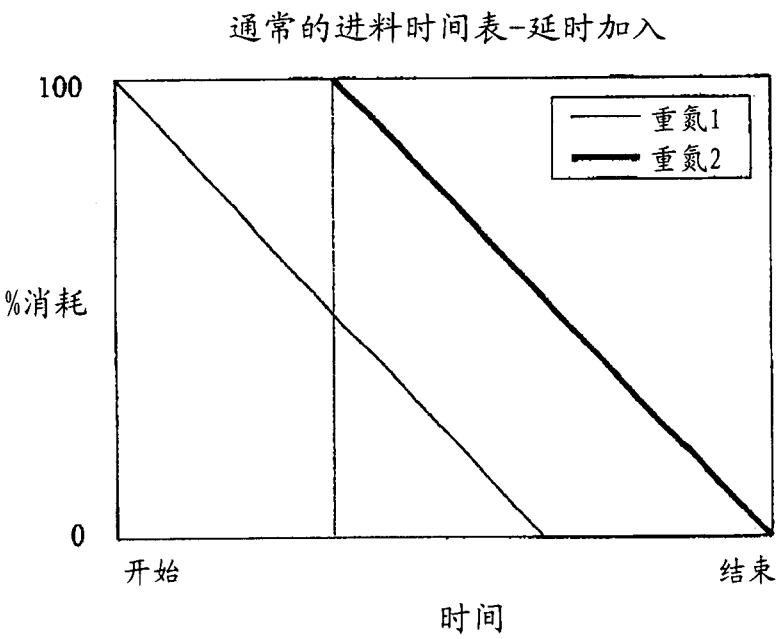


图 1b