

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B41M 5/00

C09D 11/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814544.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154575C

[22] 申请日 1999. 12. 14 [21] 申请号 99814544.0

[30] 优先权

[32] 1998. 12. 18 [33] GB [31] 9827884.9

[32] 1999. 9. 9 [33] GB [31] 9921291.2

[86] 国际申请 PCT/GB1999/004212 1999. 12. 14

[87] 国际公布 WO2000/037258 英 2000. 6. 29

[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 15

[71] 专利权人 艾夫西亚有限公司

地址 英国曼彻斯特

[72] 发明人 A·J·拉维里 T·安纳布勒

J·瓦特金森

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

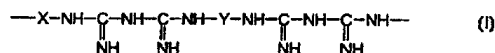
代理人 刘元金 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 使用聚合双胍化合物的喷墨打印方法

[57] 摘要

一种喷墨打印方法, 包括以任何次序进行或同时进行的步骤(a)和(b): (a)用喷墨打印机以定位方式向基片上施加油墨以便在基片上形成图像; 和(b)向基片上施加含粘合剂和聚合双胍或其盐的组合物, 该聚合双胍具有式(1)的重复单元, 其中 X 和 Y 相同或不同, 代表二价的有机连接基团。

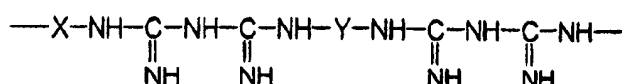


ISSN 1008-4274

1. 一种喷墨打印方法，其中包括以任何次序进行或同时进行的步骤 (a) 和 (b)：

5 (a) 利用喷墨打印机以定位方式向基片施加油墨以便在基片上形成图像；和

(b) 向基片上施加含有粘合剂和聚合双胍或其盐的组合物，该聚合双胍具有式 (1) 的重复单元：



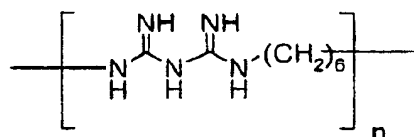
式 (1)

10 其中：

X 和 Y 相同或不同，代表二价的有机连接基团。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中 X 和 Y 各自独立地是任选被间插的亚烷基。

15 3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中聚合双胍含有一种或多种聚(亚己基双胍)聚合物链及其盐，各聚合物链除端基外具有结构式 (2)：



式 (2)

其中 n 为 2 - 40。

20 4. 按照权利要求 3 的方法，其中聚合双胍是聚(亚己基双胍)聚合物链的混合物，其中 n 的平均值为 12。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中聚合双胍是水溶性盐的形式。

6. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中粘合剂是水溶性或水分散性

聚合物粘合剂。

7. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中组合物还含有一种液体介质。

5 8. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中组合物是在油墨喷墨打印之前或其间施加到基片上的。

9. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中组合物是用喷墨打印机施加到基片上的。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其中组合物在 25℃ 的粘度小于 20 厘泊。

11. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中油墨含有总量少于 500ppm 的二价和三价金属离子。

12. 按照权利要求 11 的方法, 其中着色剂有一个或多个选自 -COOH、-PO₃H₂、吗啉基和哌嗪基或其盐的基团。

13. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中油墨含有一种液体介质和一种着色剂, 着色剂有至少两个选自 -COOH、-PO₃H₂、吗啉基和哌嗪基或其盐的基团。

14. 利用权利要求 1 至 13 中任一项的方法印制的带有图像的基片。

15. 一种包含基片的记录片材, 基片的至少一个表面上带有一种含聚合双胍和粘合剂的组合物, 其中聚合双胍与权利要求 1 至 5 中任一项定义的不同。

16. 按照权利要求 15 的一种记录片材, 其中组合物是通过将含有液体介质、聚合双胍和粘合剂的组合物干燥和/或聚合而得到的层状形式。

17. 按照权利要求 16 的一种记录片材, 其中该层是基片上单涂层的唯一薄层, 或是构成基片上多层涂层的一部分的层。

18. 按照权利要求 16 或 17 的一种记录片材, 其中所述层作为基片上多层涂层的最外层存在。

19. 一种含有聚合双胍、粘合剂和液体介质的组合物, 所述组合物在 25℃ 的粘度低于 20×10⁻³Pa·s (cP), 其中聚合双胍与权利要求 1 或 2 定义的相同, 液体介质包含水和水溶性有机溶剂。

20. 一组适用于喷墨打印机的液体, 其中含有:

(a) 第一种液体, 其中含有:

(1) 0.01 - 50 份聚合双胍;

(2) 50 - 99.8 份液体介质, 该介质选自水、一种或多种水溶性有机溶剂以及水和一种或多种水溶性有机溶剂的混合物; 和

5 (3) 0.01 - 50 份粘合剂;

其中份数按重量计, 份数(1)+(2)+(3)的总和为 100; 和

(b) 一种含着色剂和液体介质的油墨。

21. 一种喷墨打印机, 其中包括打印机械装置和一组液体, 该组液体与权利要求 20 中所定义的相同。

10 22. 一种喷墨打印机墨盒, 盒中有多个隔室和一组液体, 其中液体是装在喷墨打印机墨盒的各个隔室中, 且该组液体与权利要求 20 中定义的相同。

23. 一种喷墨打印机墨盒, 盒中有一个隔室和一种组合物, 其中组合物是装在喷墨打印机墨盒内的隔室中, 且该组合物与权利要求 19
15 中定义的相同。

使用聚合双胍化合物的喷墨打印方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种喷墨打印方法，记录片材，适合用于制备记录片材的组合物，以及适合用于喷墨打印机的一组液体。

背景技术

- 10 喷墨打印（IJP）是一种非击打式打印技术，其中由细小的喷嘴向基片上喷射油墨的小滴，但喷嘴与基片不相接触。用 IJP 方法制得的图像合意地符合很多要求。例如，它们应当轮廓清晰，没有边缘发毛，而且应当显示出高的耐水性、耐光性、抗湿性和光密度。另外，印有图像的记录片材最好是很快干燥，以便使片材在印制后不久即不会蹭脏图像。这种片材最好是即使用颜料基的油墨打印时也无明显的裂
- 15 纹，而且应该对油墨的色调或色彩没有会导致图像着色不当的显著影响。这种记录片材最好是在贮存期间或打印之后不粘在一起。

我们发现，通过使用下面详述的本发明方法、组合物和记录片材，这些要求中很多可以得到满足。

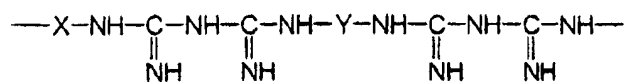
- 20 欧洲专利申请 0 291 214 A2 描述了一种基片形式的信息器件，该基片带有隐藏的信息，通过适当地处理基片（例如冲洗）可以发觉该信息。该器件可使用许多种用来载入隐藏的信息的定影剂，包括聚亚己基双胍（“PHMB”）。

发明内容

根据本发明的第一方面，提供了一种喷墨打印方法，其中包括以任何次序进行或同时进行的步骤（a）和（b）：

- 25 （a）利用喷墨打印机以定位方式向基片施加油墨以便在基片上形成图像；和

（b）向基片上施加含有粘合剂和聚合双胍或其盐的组合物，该聚合双胍具有式（1）的重复单元：



式（1）

其中：

X 和 Y 相同或不同，代表二价的有机连接基团。

- 5 X 和 Y 优选各自独立地是任选被间插的亚烷基，更优选是任选被间插的 C₂₋₁₂ 亚烷基，尤其是 C₄₋₈ 亚烷基，亚芳基，更优选是 C₆₋₁₀ 亚芳基，尤其是亚苯基；以及芳基亚烷基，更优选是 C₇₋₁₁ 芳基亚烷基，尤其是亚苄基或亚二甲苯基。

当 X 和 Y 是被间插的亚烷基时，它们优选被插入 -O-、-S-、-NH-、-C(=O)- 或亚苯基。

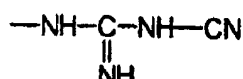
- 10 X 和 Y 代表的优选的亚烷基实例包括 -(CH₂)₆，-(CH₂)₈，-CH₂CH(-)(CH₂)₄CH₃，1,4-、2,3-和 1,3-亚丁基，2,5-亚己基，2,7-亚庚基和 3-甲基-1,6-亚己基。

X 和 Y 代表的优选的被间插的亚烷基实例包括 -CH₂C₆H₄CH₂-、-CH₂OC₆H₄OCH₂-、-CH₂OC₆H₁₀OCH₂-、-(CH₂)₃O(CH₂)₃- 和 -(CH₂)₂S(CH₂)₂-。

- 15 尤其优选 X 和 Y 是 C₄₋₈ 亚烷基，特别是亚己基。

聚合双胍的端基的性质据信并不重要。但是，优选的端基包括酰基，更优选 CH₃CO；H；任选取代的烷基，更优选任选取代的 C₁₋₁₀ 烷基；酰氧基，优选 -OC(O)(C₁₋₄ 烷基)；卤素，优选 F 或 Cl；氰基；任选取代的氨基；以下化学式的基团：

20



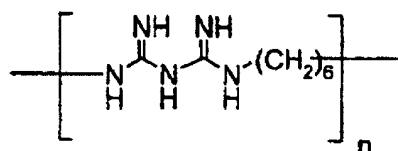
以及任选取代的苯基。端基上优选的任选取代基包括 C₁₋₄ 烷基、卤素（尤其是 Cl）、硝基和 C₁₋₄ 烷氧基（尤其是甲氧基）。聚合物各端的端基可以相同或不同。

- 25 聚合双胍通常是长度大多不同或全部不同的聚合物链的混合物。聚合物链中的各个双胍单元



的总数优选为 3 到约 80。

考虑到上述择优性，聚合双胍优选含一种或多种聚（亚己基双胍）聚合物链及其盐，其中各聚合物链，除端基以外，具有结构式（2）：



式（2）

5

其中：

n 是 2 - 40。

n 优选为 2 - 30，更优选为 4 - 15。

当聚合双胍是式（2）的聚（亚己基双胍）聚合物链的混合物时，

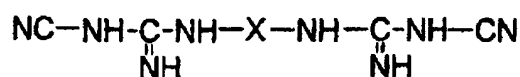
10 特别优选混合物中的 n 平均值为 12。

聚合双胍的数均分子量优选为 1100 - 3300。

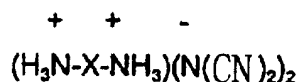
聚合双胍优选是盐的形式。优选的盐是与有机酸或无机酸形成的盐，尤其是水溶性盐，例如盐酸盐、葡糖酸盐或乙酸盐。

聚合双胍可以通过下式的双氰基联氨

15



与式 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 的二胺反应，或者通过下式的二氰亚胺的二胺盐



20 与式 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 的二胺反应制备，其中 X 和 Y 的定义如上。这些制备方法在 GB 702,268 和 GB 1,152,243 中有更详细的说明，其中提到的任何聚合双胍均可用于本发明。

这些聚合双胍优选是无色或基本上无色。

粘合剂优选是聚合物粘合剂，更优选是水溶性或水分散性聚合物粘

合剂或疏水性粘合剂。优选的水溶性粘合剂包括淀粉，优选羟基烷基淀粉，例如羟乙基淀粉；纤维素类，例如纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素（及其盐）和乙酸丁酸纤维素；明胶；树胶，例如瓜尔胶、黄原胶和阿拉伯树胶；聚
5 乙烯醇；聚乙烯基磷酸酯；聚乙烯基吡咯烷酮；聚乙烯基吡咯烷，聚乙二醇；水解的聚醋酸乙烯酯；聚乙烯亚胺；聚丙烯酰胺类，例如聚丙烯酰胺和聚（N,N-二甲基丙烯酰胺）及聚丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸；
10 丙烯酰胺-丙烯酸共聚物；聚乙烯基吡啶；聚乙烯基磷酸酯；乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物；乙烯基吡咯烷酮-苯乙烯共聚物；聚乙烯基胺；聚（烷基丙烯酸乙烯基吡咯烷酮二烷基氨基烷基酯），例如聚甲
15 基丙烯酸乙烯基吡咯烷酮二乙基氨基甲基酯；酸官能的丙烯酸聚合物和共聚物，例如聚（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸与其它（甲基）丙烯酸酯单体的共聚物；胺官能的丙烯酸聚合物和共聚物，例如聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯；酸或胺官能的氨基甲酸乙酯聚合物，优选含二羟
20 甲基丙酸和/或聚乙二醇侧基或端基的那些聚合物；离子聚合物，尤其是阳离子聚合物，例如聚（N,N-二甲基-3,5-二亚甲基氯化吡啶鎓）；聚酯，优选带有水增溶基团、特别是磺酸基团的聚酯，例如通过多元醇与钠代磺基间苯二甲酸聚合得到的聚酯。

水溶性粘合剂优于水分散性粘合剂，因为它们干燥快，而且堵塞喷
20 墨打印机中使用的细小射流的可能性较小。将水溶性粘合剂与水分散性粘合剂组合使用也会有利于提高机械强度、减小片材粘在一起的趋向和获得良好的油墨吸收性。

优选的水分散性粘合剂是水分散性聚合物，更优选是胶乳聚合物，例如阴离子型、非离子型和阴离子型苯乙烯-丁二烯胶乳；醋酸乙烯酯
25 -丙烯酸共聚物胶乳；带有季铵基团的丙烯酸共聚物胶乳，例如含共聚的（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙基酯的胶乳；以及聚酯、聚氨酯、（甲基）丙烯酸酯或乙烯基聚合物及其共聚物的分散体。这些聚合物分散体优选通过乳液聚合法制备，或者将用悬浮聚合，本体聚合或溶液聚合制得的聚合物分散在水中得到。

30 粘合剂中可以含单独一种粘合剂或是两种或多种上面定义的优选粘合剂的混合物。

如果粘合剂是甲基纤维素（用以得到良好的机械性能）、聚乙烯基

吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸（得到良好的吸墨性）或它们的组合以获得上述组合的好处，则可实现特别好的综合效果。

✓ 粘合剂与聚合双胍的重量比优选为 99:1 至 1:99，更优选为 60:40 至 15:85，尤其是 50:50 至 20:80，特别是 30:70 至 20:80。

- 5 如果需要，粘合剂还可含有其它组分，例如催化剂（如，加速粘合剂的交联）、聚合物填料（如直径 10–50 μm 的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒）、抗结垢添加剂、交联剂、底层涂料、速干剂、粘合促进剂、消泡剂、表面活性剂、阳离子或阴离子盐（例如，任选取代的聚乙烯亚胺的无机酸或有机酸盐）、增白剂和/或无机矿物质（例如用于截留油墨，如硅酸盐和铝酸盐）只是其中的几个例子。

组合物优选含有交联剂，其数量应能使组合物交联，优选为 0.1–5%，更优选 0.15–4%，特别是 0.2–2%。这些交联程度是优选的，因为它们能提高机械强度而对油墨的吸收性质无不利影响。

- 15 合适的交联剂包括二价和三价金属的盐，例如乙酸钙和乙酸镁。这些金属还具有提高所得打印文件的耐水性的优点。

组合物优选以液体形式施加到基片上。因此，组合物最好还含一种液体介质。聚合双胍和粘合剂优选分散于、更优选溶解于液体介质中。该液体介质优选从水、有机溶剂以及水与一种或多种水溶性有机溶剂中选择。

- 20 组合物可以用任何合适的方法施加到基片上，例如用浸涂法、逆向辊涂法、K-刮棒涂布法、喷涂法或喷墨打印法。

本发明方法的步骤（b）优选在步骤（a）之前或与步骤（a）同时进行。特别优选在用喷墨打印法形成图像之前，先将组合物施加在基片上形成表面涂层。

- 25 当组合物在油墨之前施加到基片上时，最好是在施用油墨之前先使组合物干燥和/或聚合（例如交联）。可使用任何合适的干燥方法，例如热空气干燥。因此，在优选的实施方案中本发明方法包括步骤（b），随后使步骤（b）的产物干燥和/或聚合，然后进行步骤（a）。

- 30 基片上存在的聚合双胍的浓度优选为最高 20 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ，更优选为最高 5 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ，尤其是 0.1–2 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ，特别是 0.5–1 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

当用喷墨打印机将步骤（b）的组合物施加到基片上时，该喷墨打印机优选与用来将油墨施加到基片上的相同。在这一实施方案中，聚合

- 双胍最好是在施加油墨之前或同时施加到基片上。用来施加油墨和聚合双胍的喷墨打印机优选有一个或一系列用于施加聚合双胍的喷嘴。例如，该打印机可以是“五笔”型，其中由四只笔施加黄、品红、青和黑色，第五只笔则施加组合物。EP 657 849 描述了一种合适的喷墨打印机
- 5 和其控制方法。

应该清楚，在本发明的所有实施方案中，术语“油墨”、“着色剂”、“聚合双胍”和“粘合剂”，除了这些材料中的一种以外，还延伸到它们中的两种或多种。

适合用喷墨打印机施加到基片上的一种优选组合物包括：

- 10 (a) 0.1 - 10 份的聚合双胍；
(b) 0.1 到 10 份粘合剂；
(c) 30 到 60 份水溶性有机溶剂；和
(d) 35 到 80 份水；

其中所有份数均指重量，份数(a)+(b)+(c)+(d)的总数为 100。

- 15 优选的水溶性有机溶剂选自以下涉及油墨液体介质的名单。

当组合物用喷墨打印机施加到基片上时，组合物的粘度优选在 25 °C 下小于 20 厘泊。

组合物最好是干燥时透明或无色。

本发明方法步骤 (a) 中使用的油墨优选含有液体介质和着色剂。

- 20 优选的液体介质包括水、水和有机溶剂的混合物和无水的有机溶剂。

当液体介质中含有水和有机溶剂的混合物时，水与有机溶剂的重量比优选为 99:1 至 1:99，更优选 99:1 至 50:50，特别是 95:5 至 80:20。

- 25 水和有机溶剂的混合物中存在的有机溶剂优选是水溶性有机溶剂或这类溶剂的混合物。优选的水溶性有机溶剂包括 C₁₋₆ 链烷醇，优选甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、环戊醇和环己醇；直链酰胺类，优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺；酮和酮醇，优选丙酮、甲乙酮、环己酮和双丙酮醇；水溶性醚类，优选四氢呋喃和二噁烷；二醇类，优选有 2-12 个碳原子的二醇，例如戊-1,5-
30 二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇和硫二甘醇以及低聚和聚亚烷基二醇，优选二甘醇、三甘醇、聚乙二醇和聚丙二醇、三元醇类，优选丙三醇和 1,2,6-己三醇；二醇的单 C₁-C₄ 烷基醚，优选有 2

- 12 个碳原子的二醇的单 C_1-C_4 烷基醚，尤其是 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧乙氧基)乙氧基]乙醇和乙二醇单烯丙基醚；环状酰胺，优选 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、己内酰胺和 1,3-二甲基咪唑烷酮；环状酯，优选己内酯；亚砷类，优选二甲基亚砷和环丁砷。液体介质中优选含水以及 2 种或更多、尤其是 2-8 种的水溶性有机溶剂。

特别优选的水溶性有机溶剂是环状酰胺，尤其是 2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮和 N-乙基吡咯烷酮；二醇类，尤其是 1,5-戊二醇、乙二醇、硫二甘醇、二甘醇和三甘醇；以及二醇的单 C_1-C_4 烷基醚和 C_1-C_4 烷基醚，更优选有 2-12 个碳原子的二醇的单 C_{1-4} 烷基醚，尤其是 2-甲氧基-2-乙氧基-2-乙氧基乙醇。

美国专利 4,963,189、4,703,113、4,626,284 和欧洲专利 4,251,50A 中描述了含有水和一种或多种有机溶剂的混合物的其它合适的油墨介质的实例。

当液体介质中含有无水的有机溶剂（即，少于 1% 重量的水）时，该溶剂优选沸点为 30-200℃，更优选为 40-150℃，尤其是 50-125℃。该有机溶剂可以是与水不混溶的、水溶性的或是这类溶剂的混合物。优选的水溶性有机溶剂是任何前述的水溶性有机溶剂及其混合物。优选的与水不混溶的溶剂包括例如脂族烃类；酯类，优选乙酸乙酯；氯代烃类，优选 CH_2Cl_2 ；以及醚类，优选乙醚；以及它们的混合物。

当液体介质中含有与水不混溶的有机溶剂时，最好是包括一种极性溶剂，因为它能提高染料在液体介质中的溶解度。极性溶剂的实例包括 C_{1-4} 醇。鉴于上述的择优性，特别优选在液体介质是无水有机溶剂的情形含有酮（尤其是甲乙酮）和/或醇（尤其是 C_{1-4} 链烷醇，特别是乙醇或丙醇）。

无水的有机溶剂可以是单一的有机溶剂，或是两种或多种有机溶剂的混合物。当介质是无水的有机溶剂时，优选为 2-5 种不同有机溶剂的混合物。这样有可能选择出一种对油墨的干燥特性和贮存稳定性有良好控制作用的液体介质。

含有无水有机溶剂的油墨介质在需要迅速干燥，特别是在向疏水和不吸收的基片（如塑料、金属和玻璃）上印刷的场合非常有用。

适合喷墨打印的任何着色剂都可用在本发明油墨中。优选的着色剂是有机（包括碳黑）或无机颜料、分散性染料和水溶性染料，更优选水溶性偶氮染料。

着色剂优选具有一个或多个赋予或有利于水溶性/分散性的基团。

- 5 这类基团包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、吗啉基和哌嗪基及其盐。

当着色剂是颜料时，油墨中最好还含有合适的分散剂以得到颜料在油墨中的稳定分散体。油墨中使用的颜料的颗粒大小优选小于 $1\mu\text{m}$ 。

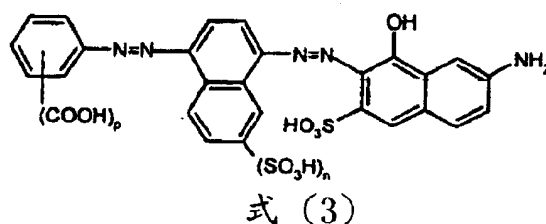
油墨中可以含单独一种着色剂或是两种或多种着色剂的混合物。

- 10 油墨中存在的着色剂的浓度，按油墨重量计，优选为 0.5 - 20 份，更优选为 1 - 15 份，尤其是 1 - 5 份。

油墨中还可以含有在喷墨打印油墨中通常使用的其它组分。例如粘度和表面张力调节剂，腐蚀抑制剂、防止纸卷曲的添加剂、生物杀伤剂、结垢减少剂、分散剂和离子型或非离子型表面活性剂。

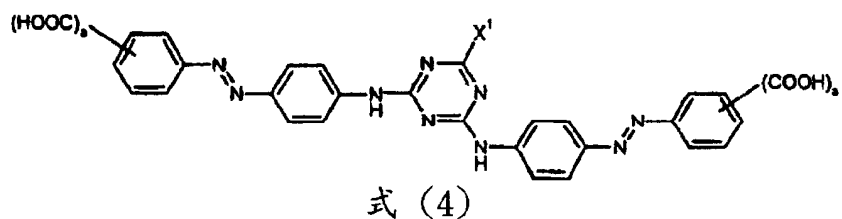
- 15 在本发明的第一项优选实施方案中，着色剂有至少 2 个选自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、吗啉基和哌嗪基或其盐的基团。更优选着色剂有至少 2 个选自 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 或其盐的基团。

特别优选着色剂是有选自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、吗啉基和哌嗪基的至少 2 个基团的水溶性染料或其盐。这类染料的优选实例包括式 (3) 至 (8) 的染料及其盐，尤其是钠盐、钾盐和铵盐：



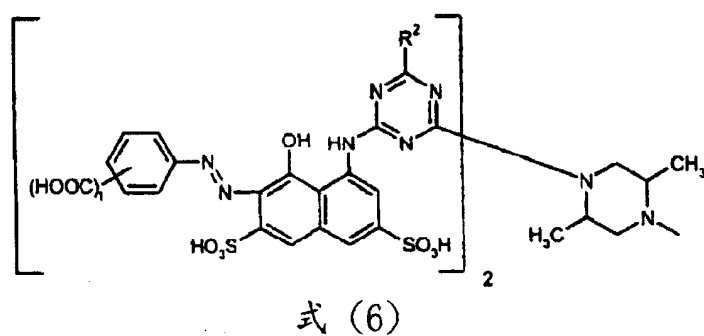
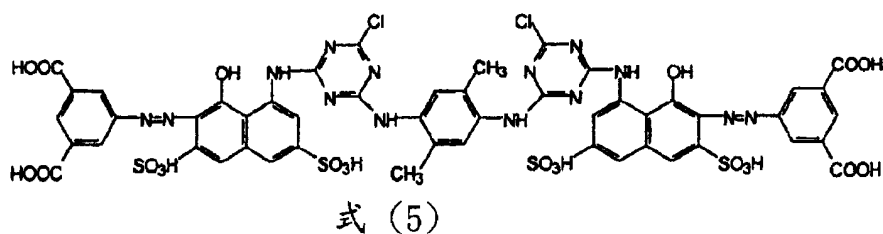
其中：

n 是 0 或 1；p 是 2；



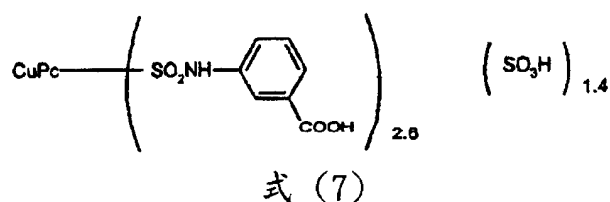
其中：

- X^1 是吗啉基、哌嗪基或 $-NHR^1$ ；
 5 R^1 是任选取代的烷基（优选任选取代的 C_{1-8} 烷基）；
 各 $a = 2$ ；

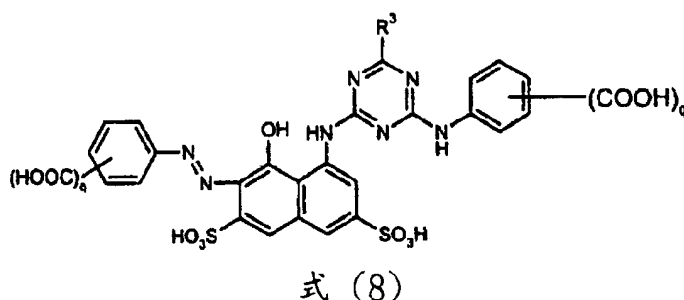


其中：

- 10 各 R^2 彼此独立地是烷氧基、 $-Cl$ 、 $-OH$ 或氨基；
 各 $t = 2$ ；



其中 CuPc 是一个铜酞菁环；



5

其中 R^3 是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 或 C_{1-4} 烷氧基；各 q 为 2。

在式 (3)、(4)、(6) 和 (8) 的染料中， $-\text{COOH}$ 优选处在偶氮基团 ($-\text{N}=\text{N}-$) 的间位。

式 (3) 化合物可以用本领域对类似的双偶氮化合物述及的相似方法制备。例如欧洲专利 356 080 的实施例 1 和 2 中所述。

式 (4) 的染料可以用与 EP 468 647A 的实施例 10 和 15 中所述相类似的方法制备。

式 (5) 的染料可以用与 EP 468 648 的实施例 1 相类似的方法制备，其中用 2,5-二甲基-1,4-苯二胺代替苯二胺。

15 式 (6) 的染料可以用与 EP 679 173 B1 的实施例 3 中所述相类似的方法制备。

式 (7) 的染料可以用与 EP 559 309 A2 的实施例 3 中所述相类似的方法制备。

20 式 (8) 的染料可以用常规方法，例如用 EP0 628 088 的第 17 和 18 页以及实施例 1 中所述方法制备。

具有至少 2 个选自 $-\text{COOH}$ 、 PO_3H_2 、吗啉基和哌嗪基或其盐的基团的优选颜料包括得自偶氮、双偶氮、缩合偶氮、硫靛、阴丹酮、异阴

丹酮、二苯并[cd,jk]花-5,10-二酮、蒽醌、异二苯并蒽酮、三苯二噁酮、喹丫啶酮和酞菁系列颜料的颜料衍生物。

在第一优选实施方案中的优选的碳黑颜料含有上面连接着有机基团的碳黑颗粒，该有机基团带有一个或多个选自-COOH、-PO₃H₂、
5 吗啉基和哌嗪基的基团或其盐。US 5,803,959 和 US 5,630,868 公开了这类碳黑颜料的实例。

我们发现，若在本发明方法的步骤(a)中使用带有选自-COOH、-PO₃H₂、吗啉基和哌嗪基或其盐的至少两个基团的着色剂，则形成的印刷品与不用步骤(b)的聚合双胍得到的印刷品相比，其渗色现象减少，耐光性高。
10

鉴于上述择优性，一种特别优选的油墨含有：

- (a) 0.5-20 份的水溶性染料。该染料含有至少两个选自-COOH、-PO₃H₂、吗啉基和哌嗪基的基团；
- (b) 50-98 份水；和
- 15 (c) 2-50 份水溶性有机溶剂；

其中所有份数均指重量，份数(a)+(b)+(c)之和为 100。

油墨中二价和三价金属离子的总和优选少于 500ppm，更优选少于 250ppm，尤其是少于 100ppm，特别是少于 10ppm。油墨中卤离子含量优选低于 500ppm。“ppm”是指相对于油墨总重而言，每百万份中的
20 份数。

喷墨打印机优选以液滴形式将油墨（以及任选使用的聚合双胍）施加到基片上，该液滴是经由小孔喷射到基片上。优选的喷墨打印机是压电型喷墨打印机和热喷墨打印机。在热喷墨打印机中，通过与小孔相邻的电阻向储器内的油墨施加程序控制的热脉冲，从而使油墨在基片与小孔进行相对运动期间以小液滴的形式从小孔朝向基片喷射。在压电型喷
25 墨打印机中，小晶体的振荡引起油墨从小孔中喷射。

基片优选是纸、塑料、纺织品、金属或玻璃，更优选是纸或塑料膜（尤其是透明薄膜，例如投影仪载片）。特别优选该基片是纸、纺织品或透明薄膜。

30 优选的纸是普通纸或处理过的纸，它们可以具有酸、碱或中性特征。市售的处理过的纸包括 HP Premium 盖料纸（可自惠普公司得到）、HP 印相纸（可自惠普公司得到）、Stylus Pro 720 dpi 盖料纸、Epson 照

相质量光泽薄膜（可自 Seiko Epson Corp.得到）、Epson 照相质量光泽纸（可自 Seiko Epson Corp.得到）、Canon HR 101 高分辨力纸（可自 Canon 得到）、Canon GP 201 光泽纸（可自 Canon 得到）和 Canon HG 101 高光泽薄膜（可自 Canon 得到）。

- 5 优选的塑料薄膜是透明的聚合物薄膜，尤其是适合用作投影仪载片的薄膜，例如聚酯（尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯）、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚醚砜、二醋酸纤维素和三醋酸纤维素薄膜。

- 10 优选的纺织品材料是天然的、合成的和半合成的材料，优选的天然纺织品材料包括羊毛、丝、毛发和纤维素质材料，特别是棉布、黄麻、大麻、亚麻纤维和亚麻布。优选的合成与半合成材料的实例包括聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚氨酯。

- 15 用本发明方法得到的印刷品还显示出低的渗色现象和高打印质量，而且在某些情形，比不用聚合双胍时得到的印刷品的耐光性高。另外。施用聚合双胍对油墨的色调和色彩无显著影响，而且不引起打印的基片变色。

根据本发明的第二方面，提供了用本发明第一方面的方法打印的带图像的基片。优选的基片与此前就本发明的第一方面所定义的相同。

- 20 图像优选是包含至少两种颜色的彩色图像，更优选是由数码相机或扫描仪得到的彩色图像。例如，图像可以由以下文件格式的文件衍生形成：jpg. jpeg. tif. tiff. pcx. psp. pdf. acc. fdf. art. bmp. dcm. fpx. gif. mic. mix. png. xws. pbm. pgm. ppm. pnm. tga. xif 或 xbm。

- 25 根据本发明的第三方面，提供了一种包括基片的记录片材，该基片的至少一个表面上带有含聚合双胍和粘合剂的组合物。本发明第三方面的组合物优选采取层状形式，该层是通过包括使含有液体介质、聚合双胍和粘合剂的组合物干燥和/或聚合的一种方法得到的（以这种方式得到的该层以后简称为“双胍层”）。该双胍层可以是基片上单涂层的唯一一层，或者最好是该层构成基片上多层涂层的一部分。

- 30 优选用于本发明第三方面的基片、聚合双胍和粘合剂与在本发明第一方面定义的相同。特别优选基片是普通纸、处理过的纸或透明塑料薄膜。

记录片材优选是白色或透明的。

✓ 当记录片材上带有多层涂层形式的组合物时，双胍层可以处在多层

涂层的任何位置，例如，它可任选地是和基片直接接触的最内层、最外层、最外层与最内层之间的一层，或者可以处在两个或多个这类位置上。若最外层不是双胍层，则比双胍层更远离基片的那些层应当是可透的或多孔的，以便使油墨能与双胍层接触。但是在所有情形都优选双胍层作为最外层（即最远离基片的层），因为这保证在喷墨打印期间与油墨接触良好。

记录片材优选带有一个薄的（优选厚度为 $0.1 - 9.9\mu\text{m}$ ）外部双胍层和一个厚的（优选厚度为 $10 - 50\mu\text{m}$ ）不含双胍的内层。通过这种方式，可以实现快速干燥和染料固着良好，同时与不采用厚层与薄层相组合时比较，减少了层“开裂”的可能性。厚的内层可以由粘合剂完全按以上对双胍层所述制备，只是去掉了双胍。

记录片材优选厚度为 $10 - 1000\mu\text{m}$ ，更优选 $50 - 500\mu\text{m}$ 。基片优选厚度为 $9 - 990\mu\text{m}$ ，更优选为 $49 - 499\mu\text{m}$ 。不管是单层还是多层，涂层的总厚度优选为 $0.1 - 50\mu\text{m}$ ，更优选为 $5 - 30\mu\text{m}$ ，尤其是 $10 - 20\mu\text{m}$ 。

组合物优选以上就本发明的第一方面叙述的方法施加到基片上。

记录片材可以在各式各样的打印方法（尤其是喷墨打印）中作为油墨接受片材使用。它们能提供质量优异的图像，常常接近照相的质量，有良好的耐湿性、耐光性、光泽度，而且粘性和开裂性小。形成的印刷品通常具有良好的光密度，即使使用黑颜料也是如此，而在常规的记录片材上打印时，黑颜料常常造成光密度下降、难看的灰色外观和图像质量差。耐湿性也很好。另外，这种片材还具有贮存稳定性好和随时间被细菌破坏的倾向小的优点。当使用聚合双胍作为不含粘合剂的记录片材的顶层时，片材在贮存期间，特别是在潮湿条件下贮存时，常常粘结在一起。另外，聚合双胍本身常是水溶性的，即使它们与油墨中包含的染料有亲和性，这对耐水性也无很大帮助，因为聚合双胍-染料组合物本身容易溶于水。采用本发明的方法，粘合剂将双胍牢固地粘着在记录片材上，片材彼此粘结的问题一般能够避免。

根据本发明的第四方面，提供了一种含聚合双胍、粘合剂及任选存在的液体介质的组合物，其中该聚合双胍与就本发明的第一方面所定义的相同。优选的粘合剂和液体介质与先前就本发明的第一方面所述的相同。特别优选该组合适用于喷墨打印机。因此，这种组合物优选与上述

适合用喷墨打印机施加于基片上的相同。更优选该组合物在 25℃ 下的粘度小于 20 厘泊，最好是小于 10 厘泊，尤其是小于 5 厘泊。这些低粘度组合物特别适合利用对所施用液体符合要求标准的喷墨打印机施加到基片上。

根据本发明的第五方面，提供了一组适合用于喷墨打印机的液体，其中包括：

(a) 第一种液体，其中含有：

(1) 0.01 - 50 份，更优选 0.1 - 30 份，尤其是 0.5 - 10 份在本发明第一方面中定义的聚合双胍；

(2) 50 - 99.8 份，更优选 60 - 80 份液体介质，该液体介质是选自水、一种或多种水溶性有机溶剂以及水与一种或多种水溶性有机溶剂的混合物；和

(3) 0.01 - 50 份，更优选 0.01 - 40 份，尤其是 0.5 - 30 份粘合剂；其中所有份数均指重量，份数(1)+(2)+(3)的总和为 100；和

(b) 第二种液体，它是一种含着色剂和液体介质的油墨。

根据本发明第五方面的该组液体中的油墨优选含有：

(1) 0.5 - 20 份着色剂（优选为水溶性染料），该着色剂含有至少两个选自 -COOH、 PO_3H_2 、吗啉和哌嗪的基团；

(2) 50 - 98 份水；和

(3) 2 - 50 份水溶性有机溶剂；

其中所有份数均指重量，份数(1)+(2)+(3)之和为 100。

优选的聚合双胍、着色剂、水溶性有机溶剂及粘合剂与先前在本发明第一方面中定义的相同。

本发明第五方面的这组液体优选装在喷墨打印机中，即，本发明还提供了一种包含打印机械装置和一组液体的喷墨打印机，其中该组液体同本发明第五方面中的定义。这组液体可以装在喷墨打印机内的一个或多个墨盒内。本发明还提供了一种喷墨打印机墨盒，盒内有多个隔室和一组液体，其中液体是装在喷墨打印机墨盒内的各个隔室中，而且该组液体与本发明第五方面定义的相同。本发明还提供了包括隔室和组合物的喷墨打印机墨盒，其中该组合物是装在喷墨打印机墨盒的隔室内，组合物与本发明第四方面中定义的相同。

具体实施方式

用以下实施例对本发明作进一步的说明，除非另外指明，其中的所

有份数均指重量。

实施例 1：带有单层的记录片材

将聚丙烯酸（7 份）、聚乙二醇（Mw~400，1 份）和聚亚己基双胍盐酸盐（“PHMB”，2 份）的混合物制备成水溶液（固体含量 = 10 % 重量），用 Meyer 绕线棒涂布器涂布在 Melinex™ D706 薄膜（带有底涂层）上。将涂布的薄膜在 80℃ 干燥 3 分钟，得到带有厚的最外双胍层的记录片材，涂布量为 10g/m²。

实施例 1A：对照例

重复实施例 1 的方法，但是去掉 PHMB。

10 实施例 2：有多个涂层的记录片材（双胍层为最外层）

向聚丙烯酸溶液（10 % 浓度，100g）中加入 NeoCryl™ CX 100 多功能氮丙啶（0.1g，Arecia B.V.），用 Meyer 绕线棒涂布器将形成的溶液涂布在 Melinex™ 535 聚酯膜上并在 80℃ 下干燥 3 分钟，得到厚的最内层，涂布量 10g/m²。用 Meyer 绕线棒涂布器涂布一个薄的最外双胍层，其中含重量比 75 : 25 的 PHMB 与甲基纤维素（Methocel™ J5MS，道化学公司）的混合物，在 80℃ 下干燥 3 分钟。最外双胍层的涂布量为 1g/m²。

实施例 3：带有多涂层的记录片材（双胍层位于最内层和最外层之间）

用 Meyer 绕线棒涂布器向实施例 2 制得的记录片材涂敷一含 20 Neocryl™ BT 70（Avecia B.V 的丙烯酸胶乳）层。将该片材在 80℃ 下干燥 3 分钟，得到涂布量为 1g/m²的最外层。

实施例 3A：无粘合剂的对照例

重复实施例 2 的方法，但从作为最外薄层施加的组合物中去掉甲基纤维素。换言之，此最外层中不含粘合剂。

25 实施例 4：喷墨打印

将实施例 1、1A、2 和 3 中所述的记录片材放在惠普 HP 660C 热喷墨打印机的托架中，该打印机装有随机销售的标准油墨。

将装在打印机内的油墨施加在记录片材上以复制一份照片的电子拷贝，目测评定印件清晰度。印件的耐水性按以下方式评价：将印件倾斜 45°，经由滴管向图像上滴 3ml 水，目测确定耐水性。结果示于下面的表 1 中：

表 1

实施例	清晰度	耐水性	开裂程度	粘性
1	良好	好	高	很低
1A*	良好	差	高	很低
2	良好	好	很低	很低
3	良好	好	很低	很低
3A	良好	好	中等	高

注：1)实施例 1A 不含聚合双脲。

2)实施例 3A 不含粘合剂。

实施例 5

5 配制油墨 A、B、C 和 D 及定影剂 A 如下：

油墨 A

- 3 % Pro-Jet Fast Yellow 2TM
 5 % 2-吡咯烷酮
 5 % 硫二甘醇
 10 2 % Surfynol 465
 85 % 水
 用氨调节至 pH 9.5

油墨 B

- 3 % Pro-Jet Fast Magenta 2TM
 15 5 % 2-吡咯烷酮
 5 % 硫二甘醇
 2 % Surfynol 465
 85 % 水
 用氨调节至 pH 9.5

20 油墨 C

- 3 % Pro-Jet Fast Cyan 2TM
 5 % 2-吡咯烷酮
 5 % 硫二甘醇
 2 % Surfynol 465
 25 85 % 水
 用氨调节至 pH 9.5

油墨 D

- 3 % Pro-Jet Fast Black 2™
9 % 2-吡咯烷酮
9 % 硫二甘醇
5 1 % 环己醇
78 % 水
用氨调节至 pH 9.5

Pro-Jet 产品从美国 Avecia Inc.公司得到。

定影剂 A

- 10 2 % 羟乙基纤维素
5 % PHMB
93 % 水
用氨调节至 pH 9.5

15 将定影剂 A 倒入三隔室惠普 HP 660C 热喷墨打印机的一个隔室内，着色的油墨倒入另一隔室中。将油墨和定影剂 A 印在 Champion Datacopy 纸上，施加定影剂 A 之后立即施加油墨。在对照实验中去掉定影剂 A。

按下述评定所得印件的耐水性和耐光性，结果示于表 2 中。

耐光性试验

- 20 将印件干燥，半遮盖地装在 Atlas Ci35a 老化试验机上辐照 100 小时。取出印件，用 X-Rite 938 光密度计测定暴露部分和遮盖部分的光谱坐标。用这些读数计算辐照后的色差 (ΔE)。 ΔE 指数低表示褪色少，即，耐光性高。

耐水性试验

- 25 将印有平行线条形式的油墨的纸放在 45°角的载体上，使平行线条处在水平方向。然后用滴管在稍高于平行条纹顶端的上方向印件放出 0.5ml 蒸馏水 (pH6~7)，注意保证水在印件上的流迹尽可能地与印制的线条成直角。

30 相对于 1-10 的标度，目测判断第二和第六打印条纹之间的水形成的流迹，标度 10 表示无染料流出，1 表示染料严重流出。因此，流出值高的印件耐水性高。

流出试验是在打印后 1 分钟进行。

表 2

油墨	定影剂 A	耐水性	耐光性 (ΔE)
油墨 A	无	8	26
油墨 B	无	6	52
油墨 C	无	7	15
油墨 D	无	8	20
油墨 A	有	10	23
油墨 B	有	10	44
油墨 C	有	10	11
油墨 D	有	10	16

由表 2 可见, 使用定影剂 A 的印件比不用定影剂 A 制成的印件具有更高的耐光性和耐湿性。