公告本

I275618

發明專利說明書

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91136430 ※IPC分類：C09D 11/00, C09B 29/01 (2006.01)

※ 申請日期：91、12、17

壹、發明名稱

(中文) 用於印刷記錄材料之組合物

(英文) COMPOSITION FOR PRINTING RECORDING MATERIALS

貳、發明人(共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**)

姓名：(中文) 羅伯特 艾格利

(英文) ROBERT EGLI

住居所地址：(中文) 瑞士瑟威爾市史陶登街 8 號

(英文) STARENSTRASSE 8, CH-4106 THERWIL, SWITZERLAND

國籍：(中文) 瑞士 (英文) SWITZERLAND

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**)

姓名或名稱：(中文) 瑞士商克來里恩國際公司

(英文) CLARIANT INTERNATIONAL LTD.

住居所或營業所地址：(中文) 瑞士慕坦茲市路陶斯街 61 號

(英文) ROTHAUSSTRASSE 61, CH-4132 MUTTENZ, SWITZERLAND

國籍：(中文) 瑞士 (英文) SWITZERLAND

代表人：(中文) 1.D 唐瓦德 2.朵爾利 崔維森

(英文) 1.DR. D. DUNNWALD 2.DORLI TREVISAN

說明書發明人續頁

發明人 2

姓名：(中文) 奧麗佛 安琪

(英文) OLIVER EICH

住居所地址：(中文) 瑞士拜斯市羅斯契瑟街 9 號

(英文) RÖSCHENZERSTRASSE 9, CH-4053 BASEL, SWITZERLAND

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

發明人 3

姓名：(中文) 翰斯-托拜斯 麥克特

(英文) HANS-TOBIAS MACHOLDT

住居所地址：(中文) 德國達米史泰德-艾伯史泰德市華德街 20 號

(英文) WALDSTRASSE 20, D-64297 DARMSTADT-EBERSTADT, GERMANY

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

發明人 4

姓名：(中文) 雷哈德 佩達拉茲

(英文) REINHARD PEDRAZZI

住居所地址：(中文) 瑞士艾爾奇威市葛拉本麥特街 59/7 號

(英文) GRABENMATTWEG 59/7, CH-4123 ALLSCHWIL, SWITZERLAND

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家(地區)申請專利，申請日期及案號資料如下：

[格式請依：申請國家(地區)；申請日期；申請案號　順序註記]

1. 英國　2001 年 12 月 19 日　0130316.3
2.
3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

[格式請依：受理國家(地區)；日期；案號　順序註記]

1. 英國　2001 年 12 月 19 日　0130316.3
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

[格式請依：申請日；申請案號　順序註記]

1.
2.
3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物[格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記]

1.
2.
3.

☐國外微生物[格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記]

1.
2.
3.

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本發明係關於一種用於由習知印刷或噴墨印刷方法印刷記錄材料(尤其爲紡織纖維材料、塑膠薄膜及塑膠透明材料)之組合物、該組合物由噴墨印刷方法印刷前述記錄材料之用途以及由此印刷的記錄材料。

噴墨印刷方法對工業應用正變得越來越重要。例如，將此方法用於紡織工業以代替印刷絲網方法。因此可能節省可觀成本和時間，因爲不再必要製造單獨絲網。

噴墨印刷方法係爲已知。以下只很簡要地討論噴墨印刷原理。此技術的細節描述於(例如)，R.W.肯陽，"印刷和成像系統化學及技術"的噴墨印刷章節，第113-138頁[the Ink-Jet-Printing section of R.W. Kenyon in "Chemistry and Technology of Printing and Imaging System", Peter Gregory (editor), Blackie Academic & Professional, Chapmann & Hall 1996, pages 113-138]，其內容係以引用之方式併入中。

在噴墨印刷方法中，墨水的單個小液滴以受控方式自噴嘴噴到基材上。連續噴墨方法和需滴方法主要用於此目的。在連續噴墨方法情況下，小滴連續產生，且印刷不需的小滴轉入收集容器並循環。對照起來，在不連續需滴方法情況下，小滴係視需要產生及印刷，即，只在印刷需要時產生小滴。例如，可藉助於壓式(piezo)噴墨頭或熱能(噴泡)產生小滴。

在熱熔噴墨印刷機中，固體熱熔墨水位於一種印刷機

中，該印刷機能夠在噴墨印刷機頭熔化墨水，並將在作用於基材時快速再固化的液態墨水噴出。習知熱熔噴墨印刷機以約120至約150℃之印刷頭及噴墨溫度操作。在此溫度下，固態墨水熔化成一種低黏性液體，在噴射溫度測量，該液體一般具有約8至25厘泊之黏度。

藉由額外並列布置至少一個具有黃、品紅或藍綠色墨水噴嘴，可得到高品質顏色再現。此方法作爲多色印刷或在使用三色成分時作爲三色印刷爲吾等所熟悉。

習知印刷方法係爲吾人所熟悉，且在印刷墨水或印刷糊轉移到基材的方式上不同：例如，可由撞高類型(例如，文字壓印，彎曲膠板印刷)、自平面表面(平版印刷)、自凹入表面(凹版印刷)或通過模板(絲網)施加。施加的不同方法和不同基材需要不同性能的墨水。

噴墨印刷方法所用的墨水組合物必須具有滿足噴墨墨水特定需要的適合傳導性、貯存無菌性、黏度及表面張力。此外，對記錄材料的印刷品必須具有優良特性及堅牢度。

所用上述記錄材料爲紡織纖維材料、塑膠薄膜及塑膠透明材料。但亦可較佳使用紙和紙性基材、玻璃及金屬。

有用的紙或紙性基材包括所有已知的此等材料(例如，參閱，P.A. McManus et al. "Paper Requirements for Color Imaging with Ink Jets", TAPPI, Vol. 66, No. 7, July, 1983, pp. 81-5.)。較佳使用在其至少一側上用對墨水組合物具有特殊接收性之物質塗覆的紙或紙性基材。除其他外，此等

紙或紙性材料描述於德國專利第3018342號、第4446551號、歐洲專利第164196號及第875393號。所用紙亦包括主要由合成紙漿和木紙漿製成的紙以及只單獨由合成紙漿製成的紙。如需要，可加入合成纖維、無機纖維、木紙漿以外的植物纖維等。紙可包含熱塑性聚合物，例如，乙烯基單體(如，乙烯、丙烯、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、氯乙烯及偏二氯乙烯)的均聚物或共聚物、聚醯胺和聚酯。

印刷所用的材料爲疏水性纖維和織物。此等纖維由如乙酸酯-、三乙酸酯-、聚酯-、聚醯胺-、聚丙烯腈-、聚氯乙烯-或聚胺基甲酸酯-聚合物及其摻合物製成。織物可由木或絲製成，或可包括毛或絲與其他合成或天然纖維。織物及片狀紡織材料亦可爲摻合性織物。另一方面，所用的紡織纖維材料亦可特別爲含羥基的纖維材料。如果使用含羥基的纖維材料，較佳使用由纖維素組成或包括纖維素的纖維素性纖維材料。其實例爲天然纖維材料(如，棉、亞麻或大麻)和再生的纖維材料，例如，黏膠(viscose)和溶胞(lyocell)。特佳爲黏膠或較佳爲棉。

所述纖維材料較佳作爲片狀紡織織造織物、非織造織物、線環形成的針織物或網狀物。

所用塑膠薄膜或塑膠透明材料包括所有已知的此等材料。較佳使用在其至少一側上用對墨水組合物具有特殊接收性之物質塗覆的塑膠薄膜或塑膠透明材料。除其他外，此等塑膠薄膜或塑膠透明材料描述於歐洲專利第755332

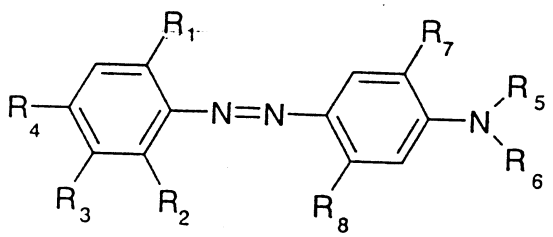
號、美國專利第4935307號、第4956230號、第5134198號及第5219928號。適用聚合物爲聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基吡咯啶酮(PVP)、纖維素衍生物、(甲基)丙烯酸衍生物、聚乙酸乙烯酯或其共聚物及此等物質之混合物。

本發明提供一種組合物，該組合物用於由非擊打式印刷方法、特別由噴墨、噴泡或噴式印刷方法印刷記錄材料，較佳爲印刷紙和紙性基材、紡織纖維材料、塑膠薄膜及塑膠透明材料。

本發明之墨水組合物包括含羧甲基磺醯基(-SMC，其係一種$-SO_2CH_2COOM$基團，M爲非發色性陽離子或H)之臨時性水溶性染料。

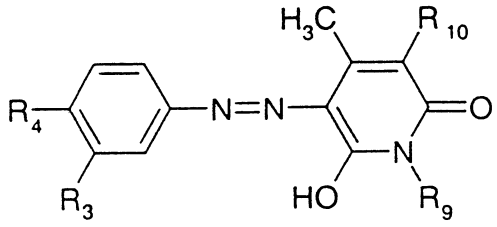
根據本發明的用於印刷記錄材料之組合物包括：

a)至少一種式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料



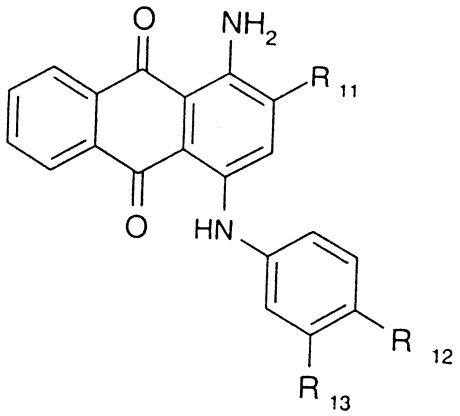
(I)

或



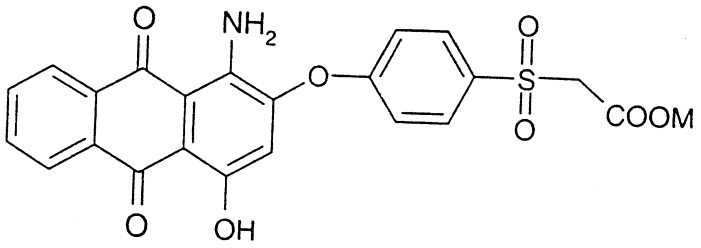
(II)

或



(III)

或



(IV)

其中

R_1表示　H；Cl；Br或-CN；

R_2表示　H；Cl；Br或-CN；

R_3表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_4表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NO_2$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_5表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_6表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_7表示　H；$-OCH_3$或$-OCH_2CH_3$；

R_8表示 H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NHCOCH_3$；$-NHCOC_6H_5$或$-NHSO_2CH_2COOM$；

R_9表示 $-CH_3$或$-CH_2CH_3$；

R_{10}表示 H或-CN；

R_{11}表示 H或$-SO_3M$；

R_{12}表示 $-OCH_3$；$-OCH_2CH_3$；$-OCH_2CH_2OCH_3$；$-SO_2CH_2COOM$；$-OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$或$-SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$；

R_{13}表示 H；$-SO_2CH_2COOM$或$CH_2SO_2CH_2COOM$；

且M爲非發色性陽離子或H；

且其限制條件爲只有一個SO_2CH_2COOH-基團存在於該分子中；

或式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之化合物之混合物。

b)水或一種包括水和有機溶劑之混合物、無水有機溶劑或具有低熔點之固體之媒介物，及

c)選擇性的額外添加劑。

本發明進一步關於一種組合物在習知印刷方法或噴墨印刷方法中用於印刷記錄材料之用途，該組合物包括至少一種根據上述式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料或式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之化合物之混合物，其中M爲非發色性陽離子或H，且其限制條件爲只有一個SO_2CH_2COOH-基團存在於該分子中。

本發明進一步關於包括至少一種根據式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料之組合物用於三色印刷方法之用途。

本發明進一步關於包括至少一種根據式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料之組合物之用途，其中該印刷記錄材料爲紙和紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

本發明進一步關於用根據申請專利範圍第1或4項之組合物印刷的經印刷紙和紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

依據反應條件和/或分離條件，根據式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料可作爲游離酸、或包含一種或多種非發色性陽離子之鹽或混合鹽形式獲得，非發色性陽離子選自鹼金屬陽離子(例如，鈉離子)或銨離子或烷基銨陽離子(例如，單-、二-或三-甲基或乙基銨陽離子)。可根據習知技術使染料自游離酸形式轉化成鹽或混合鹽形式或反之或自一種鹽形式轉化成另一種形式。

本發明印刷墨水組合物所用的染料及其製備大部分自中國專利申請案第CN1289803A號、中國專利第CN1050374C號、"應用化學(1998)，15(1)，25-28"、"化工學報(1982)，(1)，26-34"、"化學研究與應用(1995)，7(1)，68-71"或"染料與顏料(Dyes and Pigments), 41 (1999) 35-39"瞭解。

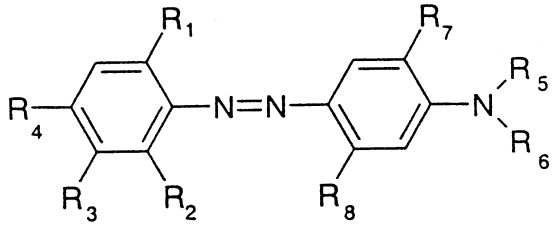
墨水中所用的式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料應較佳含低量鹽，即，以染料重量計，具有小於0.5重量%之總鹽含量。可使具有較高鹽含量的染料(由於其製備和/或隨後加入增量劑)脫鹽，例如，由薄膜分離方法(如超過濾)、反

向滲透或透析脫鹽。

墨水和印刷糊中的染料爲包括一個羧甲基磺醯基的排他臨時性水溶性染料。

用於本發明組合物之較佳染料爲以下表1、表2和表3中所列的式(I)、(II)、(III)及(IV)之化合物：

表1（其中-SMC表示一個羧甲基磺醯基，其係一$-SO_2CH_2COOM$基團，且M爲非發色性陽離子或H）



(I)

專案	*R1*	*R2*	*R3*	*R4*	*R5*	*R6*	*R7*	*R8*
1	H	H	-SMC	H	C_2H_5	C_2H_4CN	H	H
2	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
3	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_4CN	H	H
4	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3
5	H	H	H	-SMC	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	H	H
6	Br	H	H	-SMC	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	H	H
7	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
8	Br	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
9	Br	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
10	Br	H	H	-SMC	烯丙基	烯丙基	OCH_3	$NHCOCH_3$
11	Br	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOC_6H_5$

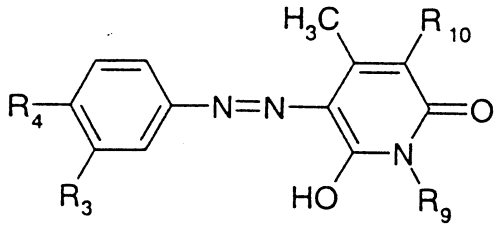
表1(續)

專案	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
12	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOC_6H_5$
13	Br	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOC_6H_5$
14	Br	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
15	Br	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOC_6H_5$
16	Br	Br	H	-SMC	烯丙基	烯丙基	OCH_3	$NHCOCH_3$
17	Br	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
18	Br	Br	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC
19	Br	Br	H	NO_2	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC
20	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	H	$NHCOCH_3$
21	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCH_3$	$C_2H_4OCH_3$	H	$NHCOCH_3$
22	H	H	-SMC	OCH_3	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	H	H
23	H	H	-SMC	OCH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
24	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	H
25	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	OCH_3	$NHCOCH_3$
26	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
27	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOC_6H_5$
28	CN	H	H	-SMC	烯丙基	烯丙基	OCH_3	$NHCOCH_3$
29	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
30	CN	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
31	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
32	CN	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
33	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$

表1(續)

專案	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
34	CN	Br	H	-SMC	烯丙基	烯丙基	OCH_3	$NHCOCH_3$
35	CN	CN	H	-SMC	烯丙基	烯丙基	OCH_3	$NHCOCH_3$
36	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	H
37	CN	CN	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC
38	CN	CN	H	NO_2	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC

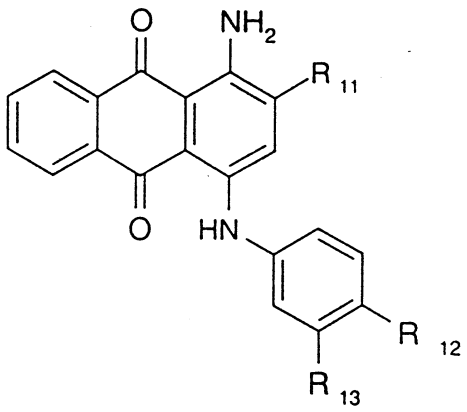
表2(其中-SMC表示一個羧甲基磺醯基，其係一$-SO_2CH_2COOM$基團，且M爲非發色性陽離子或H)



(II)

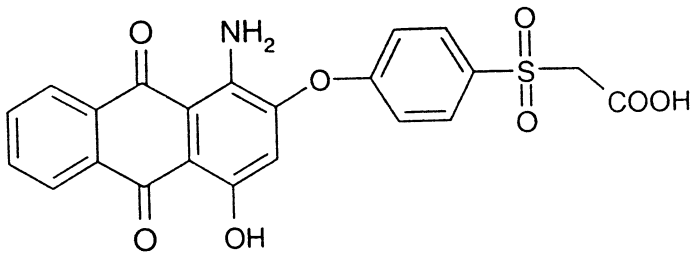
專案	R3	R4	R9	R10
39	H	-SMC	CH_3	CN
40	H	-SMC	C_2H_5	CN
41	-SMC	OCH_3	C_2H_5	H
42	-SMC	H	C_2H_5	H
44	-SMC	H	C_2H_5	CN

表 3(其中 -SMC 表示一個羧甲基磺醯基，其係一 $-SO_2CH_2COOM$ 基團，且 M 爲非發色性陽離子或 H)



(III)

專案	R_{11}	R_{12}	R_{13}
45	H	OCH_3	-SMC
46	$-SO_3H$	OCH_3	-SMC
47	H	OCH_3	CH_2-SMC
48	H	OCH_2CH_3	CH_2-SMC
49	H	$OCH_2CH_2OCH_3$	CH_2-SMC
50	H	-SMC	H
51	$-SO_3H$	-SMC	H
52	H	OCH_2CH_2-SMC	H
53	$-SO_3H$	OCH_2CH_2-SMC	H
54	H	SCH_2CH_2-SMC	H
55	$-SO_3H$	SCH_2CH_2-SMC	H



(IV)

墨水或糊較佳包括以該墨水或糊總重量計在1至35重量%範圍總量的以上式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料，尤其在2至35重量%之範圍內，較佳在2至30重量%之範圍內，更佳在2.5至20重量%之範圍內。

墨水包括99-65重量%、尤其98-65重量%、較佳98-70重量%、更佳97.5-80重量%之上述媒介物b)，該媒介物包括水或一種包括水和有機溶劑之混合物、無水有機溶劑或具有低熔點之固體。

當媒介物b)爲一種包括水和有機溶劑之混合物或無水有機溶劑時，式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料或其混合物較佳完全溶於該媒介物。

式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料或其混合物較佳在20℃具有不小於2.5重量%之溶解性。

在將本發明之墨水組合物用於印刷紙或紙性基材或由乙酸酯-、聚酯-、聚醯胺-、聚丙烯腈-、聚氯乙烯-或聚胺基甲酸酯-聚合物及其摻合物製成的基材時，較佳將墨水與以下組合物一起使用。

當媒介物爲水和有機溶劑之混合物時，水對有機溶劑之重量比較佳在99:1至1:99之範圍內，更佳在99:1至50:50之

範圍內，特佳在95:5至80:20之範圍內。

包括在具水混合物中的有機溶劑較佳爲水溶性有機溶劑或各種水溶性有機溶劑之混合物。較佳水溶性有機溶劑爲，C_{1-6}-醇，較佳爲甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二-丁醇、第三-丁醇、正戊醇、環戊醇和環乙醇；線性醯胺，較佳爲二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺；酮和酮醇，較佳爲丙酮、甲基乙基酮、環己酮及4-羥基-4-甲基-2-戊酮；水溶混性醚，較佳爲四氫呋喃和二氧雜環己烷；二醇，較佳爲具有2至12個碳原子的二醇，例如，1,5-戊二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、硫二甘醇和低聚-及聚烷二醇，較佳爲二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇；三醇，較佳爲甘油和1,2,6-己三醇；二醇的單-C_{1-4}-烷基醚，較佳爲具有2至12個碳原子二醇的單-C_{1-4}-烷基醚，特佳爲2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇及乙二醇單烯丙基醚；環系醯胺，較佳爲2-吡咯啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、己內醯胺及1,3-二甲基咪唑酮；環系酯，較佳爲己內酯；亞碸(較佳爲二甲亞碸)及環丁碸。

在一較佳具體實施例中，根據b)之媒介物包括水和至少2或更多、更佳2至8種水溶性有機溶劑。

特佳水溶性有機溶劑爲，環系醯胺，較佳爲2-吡咯啶酮、N-甲基吡咯啶酮及N-乙基吡咯啶酮；二醇，較佳爲1,5-

戊二醇、乙二醇、硫二甘醇、二乙二醇和三乙二醇；和二醇的單-C_{1-4}-烷基醚及二-C_{1-4}-烷基醚，更佳爲具有2至12個碳原子二醇的單-C_{1-4}-烷基醚，特佳爲2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇。

根據b) 的較佳媒介物包括：

(i) 75至95重量份之水和

(ii) 25至5重量份之一或多種以下溶劑：二乙二醇、2-吡咯啶酮、硫二甘醇、N-甲基吡咯啶酮、環乙醇、己內酯、己內醯胺及1,5-戊二醇，

其中該份數係以重量計，且(i)和(ii)的全部份數合計爲100。

包含水和一或多種有機溶劑的所用進一步墨水組合物之實例發現於專利說明書美國專利第4963189號、第4703113號、第4626284號及歐洲專利第425150A號。

當根據b)之媒介物包括無水(即，小於1重量%水)有機溶劑時，該溶劑應具有30至200℃之沸點，更佳40-150℃，特佳50-125℃。

有機溶劑可爲水不溶性、水溶性或此等溶劑之混合物。較佳水溶性有機溶劑爲所有上述水溶性有機溶劑及其混合物。

除其他外，較佳水不溶性溶劑包括，脂系烴；酯，較佳爲乙酸乙酯；經氯化烴，較佳爲CH_2Cl_2；醚，較佳爲乙醚；及其混合物。

當根據b) 之液態媒介物包括水不溶性有機溶劑時，較

佳加入一種極性溶劑，以增加染料在該液態媒介物中的溶解性。

此等極性有機溶劑之實例爲，C_{1-4}-醇，較佳爲乙醇或丙醇；酮，較佳甲基乙基酮。

無水有機溶劑可由單一溶劑或2或多種不同溶劑之混合物組成。

當爲不同溶劑之混合物時，較佳爲包括2至5種不同無水溶劑之混合物。這使得可能提供允許極佳控制乾燥特性和貯存時墨水組合物穩定性的根據b)之媒介物。

在需要快速乾燥時間時，尤其在將它們用於在疏水性和非吸收性基材(如，塑膠、金屬及玻璃)上印刷時，包含無水有機溶劑或其混合物之墨水組合物特別有利。

較佳低熔點媒介物具有60至140℃之熔點。有用的低熔點固體包括長鏈脂肪酸或醇(較佳爲具有C_{18-24}-碳鏈者)及磺醯胺。習知低熔點墨水媒介物一般包括不同比例的蠟、樹脂、增塑劑、黏著劑、黏性改質劑及抗氧化劑。

本發明之墨水組合物和印刷糊可進一步包括普通用於噴墨或印刷糊的額外組分作爲輔助劑，例如，緩衝劑、黏性改良劑、表面張力改良劑、固定加速劑、殺生物劑、腐蝕抑制劑、均化劑、乾燥劑、濕潤劑、墨水滲透添加劑、光穩定劑、UV吸收劑、熒光增白劑、降凝聚劑、離子或非離子性表面活性劑及導電鹽。較佳將此等輔助劑以0至5重量%之量加入墨水。以印刷糊總重量計，加入印刷糊則至高70重量%，尤其至高60重量%，較佳至高55重量%。

爲防止在本發明之墨水組合物中沈澱，必須將所用染料提純淨化。這可用通常熟悉的純化方法進行。

在將本發明之組合物用於印刷紡織纖維材料時，較佳使用以下組合物。

在印刷紡織纖維材料時，除包括水之溶劑外，有用添加劑爲合成、天然增稠劑或經改質的天然增稠劑，增稠劑可包括水溶非離子性纖維素醚、藻酸鹽或豆膠醚。所有的水溶非離子性纖維素醚、藻酸鹽或豆膠醚作爲增稠劑用於調節墨水到某一黏度。

所用的水溶非離子性纖維素醚包括(例如)甲基-、乙基-、羥乙基-、甲基羥乙基-、羥丙基-或羥丙基甲基纖維素。較佳使用甲基纖維素或特別使用羥乙基纖維素。以墨水總重量計，通常以0.01至2重量%之量將纖維素醚用於墨水中，尤其爲0.01至1重量%，較佳0.01至0.5重量%。

所用藻酸鹽特別包括鹼金屬藻酸鹽，較佳爲藻酸鈉。以墨水總重量計，通常以0.01至2重量%之量將此等用於墨水中，尤其爲0.01至1重量%，較佳0.01至0.5重量%。

印刷糊包括至高70重量%之增稠劑，較佳至高55重量%。在印刷糊中，以印刷糊總重量計，通常以3至70重量%之量使用增稠劑，尤其爲5至60重量%，較佳7至55重量%。

在噴墨印刷方法中，較佳使用具有1至40毫帕·秒(mPa.s)黏度之墨水組合物，尤其爲5至40毫帕·秒，較佳10至40毫帕·秒。特佳使用具有10至35毫帕·秒黏度之墨水組合物。

墨水組合物較佳具有15-73毫牛頓/米(mN/m)之表面張力，尤其具有20-65毫牛頓/米之表面張力，特佳30-50毫牛頓/米。

墨水組合物較佳具有0.1-100毫西門子/釐米(mS/cm)之電導率，尤其爲0.5-70毫西門子/釐米，特佳1.0-60毫西門子/釐米。

墨水可進一步包括緩衝物質，例如，乙酸鹽、磷酸鹽、硼砂、硼酸鹽或檸檬酸鹽。其實例爲乙酸鈉、磷酸氫二鈉、硼酸鈉、四硼酸鈉及檸檬酸鈉。

以墨水總重量計，可特別以0.1至3重量%之量使用緩衝劑，較佳0.1至1重量%，以將pH調節到4至10，尤其6至8。在藻酸性墨水情況下，較佳使用檸檬酸緩衝劑。在製備印刷糊時，較佳使用乙酸鹽緩衝劑和/或磷酸鹽緩衝劑。

墨水可進一步包括(例如)N-甲基-2-吡咯啶酮或尤其1,2-丙二醇作爲進一步添加劑。以墨水總重量計，此等通常以5至30重量%之量用於墨水中，尤其5至20重量%，較佳10至20重量%。

墨水可進一步包括常用添加劑，例如，發泡抑制劑或尤其真菌和/或細菌生長抑制劑。以墨水總重量計，此等通常以0.01至1重量%之量使用。

在染料不易溶時，含水的中性墨水(pH 4-10；較佳具有6至8之pH)由加入少量鹼製備。所用鹼爲任何無色鹼。尤其適用者爲經稀釋的氨(NH_3)、經稀釋的苛性蘇打(NaOH)、蘇打(Na_2CO_3)、磷酸氫二鈉(Na_2HPO_4)、乙酸鈉(NaOAc)、

三乙胺($N(C_2H_5)_3$)或三乙醇胺($N(C_2H_4OH)_3$)。磷酸氫二鈉(Na_2HPO_4)爲一種較佳鹼。

印刷後，最好將纖維材料乾燥，較佳在至高150℃之溫度乾燥1至3分鐘，尤其在80至120℃，隨後使材料經歷加入處理過程，以完成印刷或完成染料固定。在固定期間，爲使染料固定，乾燥加熱在至高250℃進行，尤其在180℃至220℃乾燥加熱15秒或4分鐘。如果使用水蒸氣，則在3至15分鐘期間選擇至高200℃之溫度，尤其在130℃至180℃之範圍內。

可由(例如)分批加熱方法、熱溶膠化方法或汽蒸方法進行加熱處理。在汽蒸方法中，在汽蒸器中用過熱或非過熱水蒸氣使經印刷纖維材料經歷處理，處理有利在130℃至180℃。隨後，一般將經印刷纖維材料用水以習知方式沖洗，以除去未固定的染料。這包括用連二亞硫酸鹽溶液(例如，二鈉鹽之溶液清洗)或鹼性溶液還原性淨化。亦可用包含表面活性劑(具有染料親合性之化合物)的15至40℃之水清洗。

本發明進一步提供用於噴墨印刷方法的水溶性印刷墨水，其特徵在於它們包括

a)至少一種5至35重量%之以上式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料及

b)一種0.01至2重量%之水溶性非離子性纖維素醚或藻酸鹽。

印刷墨水、印刷糊及式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料

均服從於以上指定的意義及參考。

由本發明方法獲得的印刷品具有優良通用堅牢性、優良耐光性、優良耐濕性(如，耐洗、水、海水和汗水)、優良耐氯性、耐摩擦性、耐熱壓性和耐褶性及清晰輪廓及高色強度。所用印刷墨水因其優良穩定性及優良黏性而引人注意。即使在印刷期間發生高剪切力，黏度仍實質保持不變。

本發明的進一步方面爲印刷墨水用於三色印刷之用途。三色印刷爲極大應用於所有記錄材料。這一印刷形式通常用黃、紅和藍色墨水(一般爲藍綠、黃及品紅)組合物進行。亦可用藍綠、黃、品紅及黑色墨水組合物印刷。

本發明進一步提供已用本發明組合物印刷之記錄材料。

亦可將本發明之組合物用於所有已知和適合習知印刷機及習知印刷方法。

亦可將本發明之組合物用於所有已知和適用於印刷紡織纖維材料、塑膠薄膜及塑膠透明材料的噴墨印刷機。這不僅適用於單色印刷，而且適用於多色印刷，尤其適用於三色印刷。

本發明進一步提供根據本發明之組合物在習知印刷方法中用於印刷記錄材料之用途。

本發明進一步提供根據本發明之組合物在噴墨印刷方法中用於印刷記錄材料之用途。

本發明進一步提供根據本發明之組合物在多色印刷方法中用於印刷記錄材料之用途。

本發明進一步提供根據本發明之組合物在三色印刷方

法中用於印刷記錄材料之用途。

本發明進一步提供根據本發明之組合物用於印刷紙和紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料之用途。

本發明進一步提供用根據本發明之組合物印刷的經印刷紙和紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

以下實例說明本發明。除非另外指明，溫度均爲攝氏度；份數和百分比均以重量計。

墨水組合物之實例：

爲製備該組合物，較佳將媒介物加熱到40℃，然後加入一種式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料或其混合物。加入少量磷酸氫二鈉溶液，直至染料溶解。然後將該組合物冷卻到室溫，並進一步加入額外組分。

墨水組合物之單獨組分部分包括：

1-35　份式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料和/或其鹽或各種式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料之混合物，

65-99　份水或一種包括水和有機溶劑之混合物、無水有機溶劑或具有低熔點之固體之媒介物，及

0-5　份一種或多種添加劑。

根據本發明之組合物之所有份數總和爲100份。

本發明的一種較佳墨水組合物由以下組分組成：

2-6　份式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料和/或其鹽或各種式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料之混合物，

15-30　份甘油，及

64-83　份水。

所有成分總和爲100份。該墨水組合物用於印刷紙、紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

根據本發明的一種更佳墨水組合物由以下組分組成：

2-6　份式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料和/或其鹽或各種式(I)、(II)、(III)和/或(IV)之染料之混合物，

94-98　份一種媒介物，該媒介物由90份水和10份2-吡咯啶酮組成。

所有成分總和爲100份。該墨水組合物用於印刷紙、紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

根據本發明之噴墨印刷墨水：

墨水1

6份　自表1之染料2(橙色)，

20份　甘油及

74份　水。

墨水2

2份　自表1之染料4(黃-棕色)及

98份　一種媒介物，該媒介物由90份水和10份2-吡咯啶酮組成。

將墨水1和墨水2由噴墨印刷方法用於印刷聚酯織物。在印刷織物後，將織物在100℃乾燥3分鐘，隨後經歷加熱處理過程，以分別完成印刷或完成染料固定。在固定處理期間，經12分鐘於170℃之溫度使用水蒸氣。隨後用水以習

知方式清洗經印刷的纖維材料，以除去未固定的染料，包括用連二亞硫酸鈉還原性清除。用水清洗後，對用墨水1印刷的織物得到橙色印刷品，而對用墨水2印刷的織物得到黃棕色印刷品。

根據本發明之印刷糊：

500克　增稠劑(豆膠醚，例如，Indalca ™)，

10克　固定加速劑(例如，Printogen HDN ™)

10克　均化劑(例如，Sandogen CN ™)

10克　用於染色的緩衝劑及分散系統(例如，Sandacid PB™；1:2)及

10克　自表1之染料2(橙色染料)

約10毫升　25%溶於水之NH_3溶液

並加水至高1000克。

[Indalca自義大利，賽薩皮涅(Cesalpinia) S.p.A.購得；Sandogen、Printogen和Sandacid爲瑞士，穆坦茲，克萊瑞恩國際公司的商標(Clariant International Ltd, Muttenz/Switzerland)]。

該印刷糊用於印刷紙、紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

用印刷糊印刷：

按常規用印刷糊印刷聚酯織物。印刷後，將織物材料乾燥，較佳在105℃乾燥3分鐘，隨後經歷加熱處理過程，以分別完成印刷或完成染料固定。爲將染料固定，在固定處理期間，經4分鐘於200℃之溫度進行乾燥處理。隨後用水

以習知方式清洗經印刷的纖維材料，以除去未固定的染料，包括用連二亞硫酸鈉還原性清除。用水清洗後，得到橙色印刷品。

肆、中文發明摘要

一種用於印刷記錄材料之組合物，其包括：

a)至少一種具有正存在於分子中的一個SO_2CH_2COOM基團之臨時性水溶性染料；

b)水或一種包括水和有機溶劑之混合物、無水有機溶劑或具有低熔點之固體之媒介物；及

c)選擇性的額外添加劑。

伍、英文發明摘要

A composition for printing recording materials comprising

a) at least one temporarily water-soluble dye with one SO_2CH_2COOM group being present in the molecule;

b) water or a medium including a mixture of water and an organic solvent, an anhydrous organic solvent or a solid having a low melting point, and

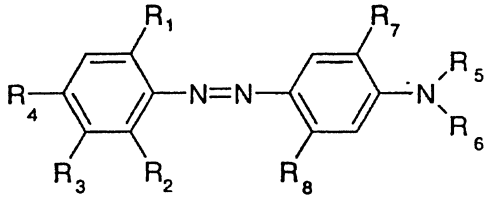
c) optionally further additives.

第 091136430 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(95 年 3 月)

拾、申請專利範圍

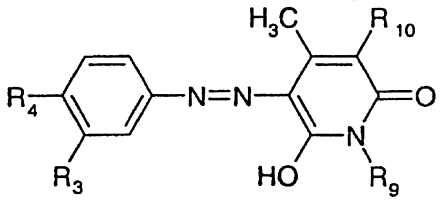
1. 一種組合物於噴墨印刷記錄材料之用途，該組合物包括：

a)至少一種式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料



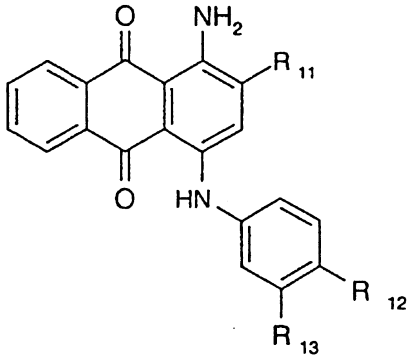
(I)

或



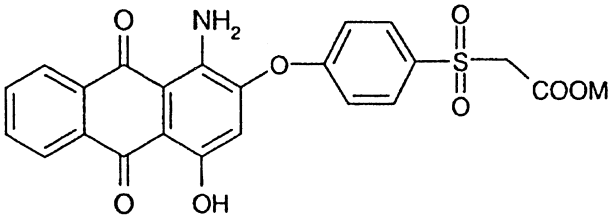
(II)

或



(III)

或



(IV)

其中

R_1表示　H；Cl；Br或-CN；

R_2表示　H；Cl；Br或-CN；

R_3表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_4表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NO_2$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_5表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_6表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_7表示　H；$-OCH_3$或$-OCH_2CH_3$；

R_8表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NHCOCH_3$；$-NHCOC_6H_5$

或$-NHSO_2CH_2COOM$；

R_9表示　$-CH_3$或$-CH_2CH_3$；

R_{10}表示　H或-CN；

R_{11}表示　H或$-SO_3M$；

R_{12}表示　$-OCH_3$；$-OCH_2CH_3$；$-OCH_2CH_2OCH_3$；

$-SO_2CH_2COOM$；$-OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$或

$-SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$；

R_{13}表示　H；$-SO_2CH_2COOM$或$CH_2SO_2CH_2COOM$；

且M爲非發色性陽離子或H；

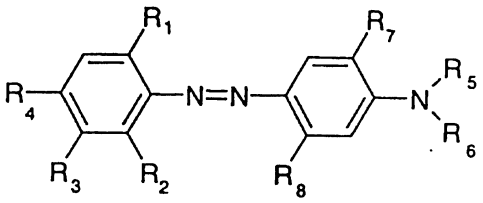
且其限制條件爲只有一個SO_2CH_2COOH-基團存在於該分子中；

或式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之化合物之混合物，

b)水或一種包括水和有機溶劑之混合物、無水有機溶劑或具有低熔點之固體之媒介物；及

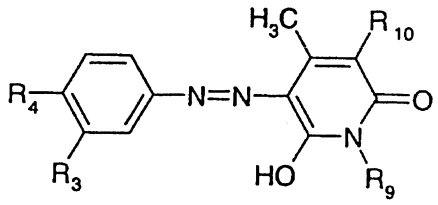
c)選擇性的額外添加劑。

2. 一種組合物於噴墨印刷方法中用於印刷記錄材料之用途，該組合物包括至少一種根據式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之染料



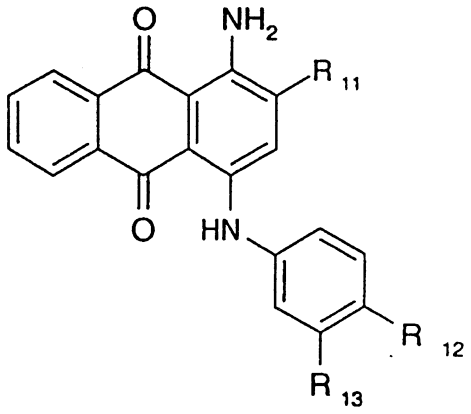
(I)

或



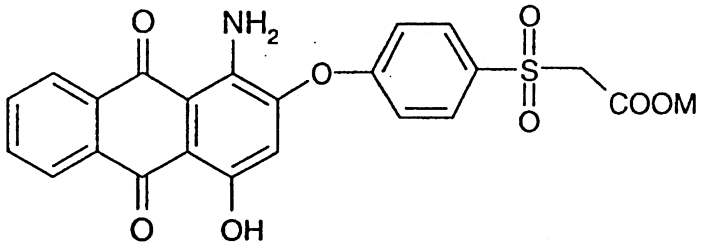
(II)

或



(III)

或



(IV)

其中

R_1表示　H；Cl；Br或-CN；

R_2表示　H；Cl；Br或-CN；

R_3表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_4表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NO_2$或$-SO_2CH_2COOM$；

R_5表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_6表示　$-CH_2CH_3$；$-CH_2CH_2OCH_3$；$-CH_2CH_2CN$；

$-CH_2CH_2OH$；$-CH_2CH_2OCOCH_3$；

$-CH_2CH_2COOCH_3$；$-CH_2CH=CH_2$或$-CH_2C_6H_5$；

R_7表示　H；$-OCH_3$或$-OCH_2CH_3$；

R_8表示　H；$-CH_3$；$-OCH_3$；$-NHCOCH_3$；$-NHCOC_6H_5$

或 -$NHSO_2CH_2COOM$；

R_9表示 -CH_3或 -CH_2CH_3；

R_{10}表示 H或 -CN；

R_{11}表示 H或 -SO_3M；

R_{12}表示 -OCH_3；-OCH_2CH_3；-$OCH_2CH_2OCH_3$；

-SO_2CH_2COOM；-$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$或

-$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$；

R_{13}表示 H；-SO_2CH_2COOM或 $CH_2SO_2CH_2COOM$；

且M爲非發色性陽離子或H；

且其限制條件爲只有一個SO_2CH_2COOH-基團存在於該分子中；

或式(I)、(II)、(III)及/或(IV)之化合物之混合物。

3. 根據申請專利範圍第2項之用途，其特徵在於使用一種三色印刷方法。

4. 根據申請專利範圍第2或3項之用途，其特徵在於該記錄材料爲紙和紙性基材、紡織纖維材料和塑膠薄膜及塑膠透明材料。

5. 一種經印刷之紙，其係用根據申請專利範圍第1或2項之組合物噴墨印刷。

6. 一種經印刷之紙性基材，其係用根據申請專利範圍第1或2項之組合物噴墨印刷。

7. 一種經印刷之紡織纖維材料，其係用根據申請專利範圍第1或2項之組合物噴墨印刷。

8. 一種經印刷之塑膠薄膜，其係用根據申請專利範圍第1

或2項之組合物噴墨印刷。

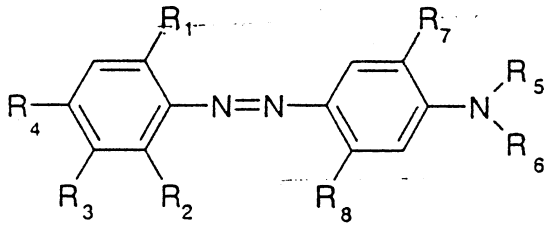
9. 一種經印刷塑膠透明材料，其係用根據申請專利範圍第1或2項之組合物噴墨印刷。

92.9.17 修正補充

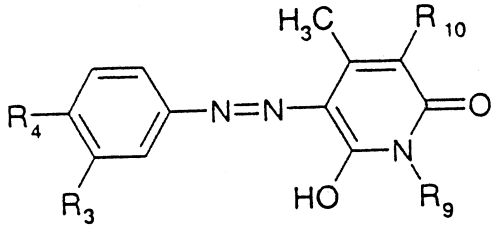
陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

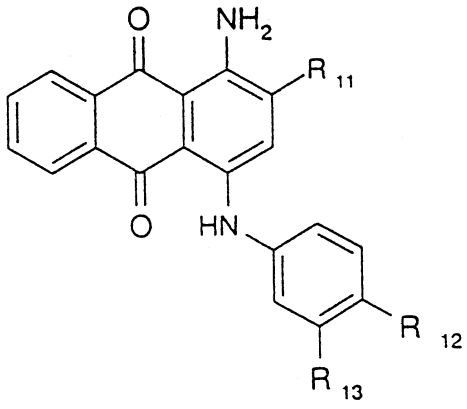
柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



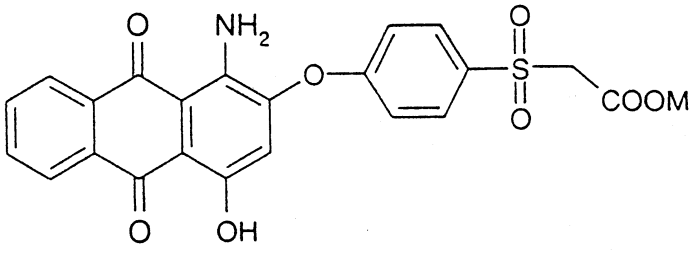
(I)



(II)



(III)



(IV)