

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 11/00

C09D 11/02 B41M 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814653.6

[43] 公开日 2002 年 10 月 9 日

[11] 公开号 CN 1373795A

[22] 申请日 1999.11.29 [21] 申请号 99814653.6
[30] 优先权
[32] 1998.12.21 [33] GB [31] 9827895.5
[32] 1999.6.4 [33] GB [31] 9913012.2
[86] 国际申请 PCT/GB99/03974 1999.11.29
[87] 国际公布 WO00/37574 英 2000.6.29
[85] 进入国家阶段日期 2001.6.18
[71] 申请人 艾夫西亚有限公司
地址 英国曼彻斯特
[72] 发明人 M·肯沃尔斯 N·A·塔兰特
P·麦福尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 油墨化学组合物

[57] 摘要

一种油墨,其中含有:a) 一种水性介质,b) 着色剂,和 c) 一种式(1)化合物: $M[X]_n$,其中 M 是铜、镍、钴或镁阳离子,X 是包含至少 4 个碳原子的羧酸阴离子,且 n 是 1-2,1 和 2 也包括在内。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种油墨，其中含有：

a) 一种水性介质，

b) 着色剂，和

5 c) 一种式 (1) 化合物



其中，

M 是铜、镍、钴或镁阳离子，

X 是包含至少 4 个碳原子的羧酸阴离子，且

10 n 是 1-2，1 和 2 也包括在内。

2、权利要求 1 的油墨，它包含另外的有机酸。

3、权利要求 1 或 2 的油墨，其中式 (1) 化合物是以 X 表示的基团和以 M 表示的阳离子之间的配合物的形式。

15 4、前述权利要求中任一项的油墨，其中 X 是 M 的二配位基或更多配位基的配位体。

5、前述权利要求中任一项的油墨，其中 X 是以下物质的阴离子：
葡糖酸、4-或 5-磺基水杨酸、1-羟基-2-羧基-5-磺基萘、4-或 5-磺基氨基萘、4-磺基-N-苯基氨基萘、4-或 5-羟基硫代水杨酸、4-或 5-磺基硫代水杨酸、2,4-二羧基苯硫酚、4-磺基苯二甲酸、1-羟基-2,4-二羧基萘、2-氨基-3-羟基苯甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸、2,2'-二硫代水杨酸、1-硫代-2-羧基-4-磺基萘、1-氨基-2-羧基-4-磺基萘、乙二胺四乙酸、柠檬酸、酒石酸、L-酪氨酸、苹果酸、粘酸、奎尼酸、白屈菜酸、3,3'-硫代二丙酸、内消旋-2,3-二巯基琥珀酸、巯基琥珀酸、2-异丙基苹果酸、次氨基三乙酸、1,6-二氨基己烷-N,N,N',N'-四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、二亚乙基三胺六乙酸、N-[三(羟甲基)甲基]甘氨酸、N-二(羟乙基)甘氨酸、或羊毛硫氨酸、或含有两种或多种以上化合物的混合物。

20

25

6、权利要求 1 或 2 的油墨，其中式 (1) 化合物是葡糖酸铜。

7、前述权利要求中任一项的油墨，其中着色剂是一种染料或是染料混合物。

30

8、前述权利要求中任一项的油墨，它含有：

(a) 70-99.8 份水性介质；

- (b) 共计 0.01-30 份的着色剂;
- (c) 共计 0.01-30 份的式 (1) 化合物; 和
- (d) 共计 0-30 份的另外的有机酸,

其中所有份数均为重量份, 且份数值 $(a)+(b)+(c)+(d) = 100$.

5 9、用权利要求 1 中定义的式 (1) 化合物涂覆或浸渍的底材。

10、权利要求 9 的底材, 它被包含了式 (1) 化合物、液体介质和非必需的粘合剂的组合物涂覆或浸渍。

11、权利要求 10 的底材, 其中粘合剂是水溶性或水分散性的聚合的或可聚合的粘合剂, 非必需地含有多孔无机颗粒。

10 12、权利要求 9-11 中任一项的底材, 其中底材是纸、投影仪透明正片或纺织材料。

13、在底材上印刷图案的方法, 包括用喷墨印刷机对底材施用含有着色剂的油墨, 以使着色剂在处在底材上时与权利要求 1 中定义的式 (1) 化合物接触。

15 14、权利要求 13 的方法, 其中含有着色剂的油墨是权利要求 1 中定义的油墨。

15、权利要求 13 或 14 的方法, 其中底材被权利要求 1 中定义的式 (1) 化合物涂覆或浸渍。

20 16、权利要求 13-15 中任一项的方法, 其中, 在印刷图案之前、期间或之后, 用喷墨印刷机向底材上带有图案或将带有图案的部位施用包含权利要求 1 定义的式 (1) 化合物和液体介质的组合物。

17、一种组合物, 其中含有:

- (a) 0.01-30 份的式 (1) 化合物;
- (b) 0.01-30 份的粘合剂;
- 25 (c) 0.01-99.97 份的水溶性有机溶剂;
- (d) 0.01-99.97 份的水;
- (e) 0-30 份的另外的有机酸,

其中所有份数均为重量份, 且份数值 $(a)+(b)+(c)+(d)+(e) = 100$.

30 18、一种喷墨印刷机墨盒, 它盛有权利要求 1-8 中任一项的油墨, 或盛有一种包含水和权利要求 1 中定义的式 (1) 化合物的混合物。

说明书

油墨化学组合物

5 本发明涉及一种特别适用于喷墨印刷 (IJP) 的水性组合物, 涉及带有该组合物的底材, 涉及包含该组合物的墨盒, 并涉及喷墨印刷方法。

IJP 是一种非碰撞的印刷方法, 其中, 油墨液滴从一个细小喷嘴喷射到底材上而不使喷嘴与底材接触。用在 IJP 中的染料和油墨有许多必要的性能要求。例如它们最好能提供具有良好的耐水性、耐光性
10 和光密度的清晰的无边缘发毛的图像。当油墨被施用到底材上后, 经常要求其快干以防止蹭脏, 但是它们不应当在油墨喷嘴的端部形成硬皮, 因为这将使印刷机停止工作。油墨还应当能长期地稳定储存而不分解或形成会阻塞细小喷嘴的沉淀物。

我们已发现向 IJP 用油墨中掺入某种形式的可溶性过渡金属离子, 产生了表现出高耐光性的印刷品。我们还发现, 当将含有这些可
15 溶性过渡金属离子的组合物分别地加入到底材中或在喷墨印刷之前或之后使底材带有该组合物时, 可以达到这种效果。

本发明提供了一种油墨, 其中含有:

- a) 一种水性介质,
- 20 b) 着色剂, 和
- c) 一种式 (1) 化合物



其中,

M 是铜、镍、钴和镁阳离子,

25 X 是包含至少 4 个碳原子的羧酸阴离子, 且
n 是 1-2 (1 和 2 也包括在内)。

用 M 表示的阳离子可以是铜、镍、钴和镁阳离子中的任何一种, 或是两种或多种这些阳离子的混合物。优选地, M 是铜或镍。特别优选的是 M 是铜(I)或更优选地是铜(II)。

30 X 优选地是包含 4-20 个碳原子、更优选地是包含 4-8 个碳原子 (包括酸基团中的碳原子) 的羧酸阴离子。这些碳原子优选排列成环状基团, 或排列成直链或支化链。

优选的环状基团是 5 和 6 元环，尤其是 5 和 6 元的碳环和杂环。碳环的实例包括苯基、萘基、环戊基和环己基环。杂环的实例包括噻吩，尤其是呋喃基、二氢呋喃基、四氢呋喃基、吡喃基、二氢吡喃基和四氢吡喃基环。

5 式 (1) 化合物优选是以 X 表示的基团和以 M 表示的阳离子之间的配合物的形式。作为一个优选方案，X 是 M 的二配位基或更多配位基的配位体，尤其是 M 的二配位基、三配位基、四配位基、五配位基或六配位基的配位体。因此 X 优选带有一个或多个给电子基团。这些给电子基团会与羧酸阴离子（即 COO^- ）共同作用，以使 X 与 M 紧密
10 结合，从而减少 M 泄漏到环境中或具有与游离金属离子有关的任何不良性质的可能性。

式 (1) 化合物还可以带有配位结合到以 M 表示的金属阳离子上的其它小分子，例如 H_2O 分子常常通过其氧原子上的孤对电子与过渡金属配位。以这种方式，水杨酸铜通常具有化学式 $\text{Cu}(\text{水杨酸根})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其中，羧酸根阴离子与铜阳离子呈离子结合，酚式羟基作为电子给体而将其氧电子提供给铜，两个水分子将其电子提供给铜，从而产生了环绕着中心铜阳离子的所谓“双锥体外壳”。应当认识到，这种带有配位结合到金属阳离子上的小分子的化合物属于本发明的
15 范围内。

20 给电子基团可以是任何常用在过渡金属配合物中的基团，尤其是含氧的（如羟基或醚）、含硫的（如硫醇或硫醚）、含氮基的（如伯、仲、叔氨基或 -N=N- ）或含叔磷原子的基团。

X 中的给电子基团与羧酸阴离子通常相对排列，这样 X 与 M 间形成的配合是热稳定的，例如它们与 M 形成 3-、4-、5-、6-或 7-元环或桥，尤其是 5-或 6-元环或桥。优选地，X 不含 -N=N- 基团。
25

优选的用 X 表示的阴离子是包含至少 4 个碳原子的杂环羧酸阴离子，特别是单-、二-和三-糖化物的阴离子型羧酸衍生物，例如醛糖酸（如 6-磷酸葡萄糖酸），特别是葡萄糖醛酸、胞壁酸和唾液酸。

用 X 表示的阴离子优选具有化学式 RCOO^- ，其中 R 是非必需地被取代的包含至少 3 个碳原子的有机基团。优选地，R 是非必需地被取代的包含 3-12 个碳原子的、更优选 4-8 个碳原子的有机基团。非必需的取代基优选选自羟基、磺基、羧基、磷酸酯基、膦酸酯基、氨基
30

(包括-N=N-, 但优选伯、仲或叔氨基)、酰胺基(尤其是C₁₋₄-烷酰氨基)、氰基、烷氧基(尤其是C₁₋₄-烷氧基)和酯基(尤其是-CO₂-C₁₋₄-烷基)。同样, R的非必需的取代基可以是硫醇基、硫代烷氧基(尤其是非必需地带有羧基的C₁₋₄-烷氧基)或叔膦基。优选式(1)化合物和用R表示的基团均不含-N=N-基团。

作为一个优选方案, 用X表示的阴离子是包含4-8个碳原子(包括酸基团中的碳原子)的羧酸阴离子, 它非必需地被一个或多个羟基取代和/或非必需地被一个或多个氨基、醚、硫醚或羰基所中断, 例如酒石酸、草酰乙酸、苹果酸、柠檬酸。特别优选的是X是葡糖酸。

可与M形成配合物的、包含至少4个碳原子的羧酸阴离子的实例包括以下种类:

(i)包含下述芳环的化合物, 该芳环的第一个碳原子上带有羧酸阴离子, 该芳环的第二个碳原子上带有给电子基团, 其中, 该第一和第二个碳原子被一个共价键隔开。这种化合物的具体实例包括以下物质的阴离子: 4-或5-磺基水杨酸、1-羟基-2-羧基-5-磺基萘、4-或5-磺基氨基萘、4-磺基-N-苯基氨基萘、4-或5-羟基硫代水杨酸、4-或5-磺基硫代水杨酸、2,4-二羧基苯硫酚、4-磺基苯二甲酸、1-羟基-2,4-二羧基萘、2-氨基-3-羟基苯甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸、2,2'-二硫代水杨酸、1-硫代-2-羧基-4-磺基萘和1-氨基-2-羧基-4-磺基萘; 以及

(ii)包含下述脂族碳原子链的化合物, 该链的第一个碳原子上带有羧酸阴离子, 该链的第二个碳原子上带有给电子基团, 其中, 该第一和第二个碳原子是同一个碳原子, 或它们被一个、两个或三个共价键隔开。在该方案中, 给电子基团可以构成链的一部分或悬挂在链上。这种化合物的具体实例包括以下物质的阴离子: 乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸、酒石酸、L-酪氨酸、苹果酸、葡糖酸、粘酸、奎尼酸、白屈菜酸、3,3'-硫代二丙酸、内消旋-2,3-二巯基琥珀酸、巯基琥珀酸、2-异丙基苹果酸、次氨基三乙酸、1,6-二氨基己烷-N,N,N',N'-四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、二亚乙基三胺六乙酸、N-[三(羟甲基)甲基]甘氨酸、N-二(羟乙基)甘氨酸和羊毛硫氨酸;

(iii)含有两种或多种以上化合物的混合物。

正如将要了解到的, 油墨的pH值在许多情况下决定了羧酸基团

是否呈阴离子的形式以及给电子基团的形式是否能使其提供电子而不是作为阴离子起作用。例如，可以对油墨的 pH 值进行选择，以使带有两个 pKa 值不同的羧基的化合物中的一个羧基呈羧酸阴离子的形式，另一个羧基呈不电离形式而作为给电子基团。因此，油墨优选具有这样的 pH 值，它使式 (1) 化合物成为用 X 表示的基团与用 M 表示的阳离子之间的配合物的形式。

优选的用 X 表示的基团是葡糖酸、EDTA、4-磺基水杨酸和 5-磺基水杨酸的阴离子。

10 优选的式 (1) 化合物是葡糖酸铜、乙二胺四乙酸铜和 4-或 5-磺基水杨酸铜。

着色剂优选是一种染料或是染料混合物，优选是黄色、品红色、青色或黑色。优选的染料是偶氮染料（优选是单偶氮、双偶氮或三偶氮染料）、咕吨染料、酞菁染料、三吩二噁嗪染料或三芳基甲烷染料。特别优选的是所述的染料是偶氮染料，尤其是呈 1,2-亚胍基互变异构形式的偶氮染料。

水性介质优选包括水与有机溶剂的混合物，水与有机溶剂的重量比优选为 99:1 至 1:99，更优选为 99:1 至 50:50，尤其是 95:5 至 80:20。

20 有机溶剂优选是一种水混溶性有机溶剂或是这类溶剂的混合物。优选的水混溶性有机溶剂包括： C_{1-6} 链烷醇，优选是甲醇、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，优选是二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺；酮和酮-醇，优选是丙酮、甲基醚酮、环己酮和双丙酮醇；水混溶性醚，优选是四氢呋喃和二噁烷；二醇，优选具有 2-12 个碳原子的二醇，例如戊-1,5-二醇、1,2-亚乙基二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇和硫二甘醇，以及低聚的和聚合的亚烷基二醇，优选二甘醇、三甘醇、聚乙二醇和聚丙二醇；三醇，优选甘油和 1,2,6-己三醇；二醇的单- C_{1-4} 烷基醚，优选具有 2-12 个碳原子的二醇的单- C_{1-4} 烷基醚，尤其是 2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、25 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]乙醇和乙二醇单烯丙醚；环酰胺，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；

环酯，优选己内酯；亚砷，优选二甲亚砷和四氢噻吩砷。优选水性介质包含水和 2 种或 2 种以上、特别是 2-8 种水混溶性有机溶剂。

特别优选的水混溶性有机溶剂是环酰胺，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，尤其是 1,5-戊二醇、1,2-亚乙基二醇、硫二甘醇、二甘醇和三甘醇；以及二醇的单-C₁₋₄烷基醚和 C₁₋₄烷基醚，更优选是具有 2-12 个碳原子的二醇的单-C₁₋₄烷基醚，尤其是 2-甲氧基-2-乙氧基-2-乙氧基乙醇。

其它合适的油墨介质的实例包括 US 4,963,189、US 4,703,113、US 4,626,284、EP 425,150A 和 US 5,207,824 中所述的水与一种或多种有机溶剂的混合物。

油墨还可以含有常用于喷墨印刷油墨中的另外的成分，例如粘度和表面张力调节剂、防腐剂、生物杀伤剂、减少结垢的添加剂、减少纸张卷曲的防皱剂以及可为离子型或非离子型的表面活性剂。

我们还发现，油墨的耐光性可以通过使油墨中含有另外的有机酸而进一步改进。因此，本发明第一方面的油墨优选含有另外的有机酸，优选是羧酸，更优选是脂族或芳族的羧酸。该另外的有机酸优选是不同于 XH 的酸。

该另外的羧酸优选含有 1-5 个、更优选 1-4 个碳原子。非必需地，该羧酸可另外被一个或多个原子或除羧基之外的基团所取代。

优选的脂族羧酸含有至多 20 个、更优选 2-15 个、尤其是 2-10 个碳原子（包括酸中的、即 CO₂H 基团中的碳原子）。脂族羧酸可以是饱和的或不饱和的。

优选的饱和脂肪酸是烷烃衍生物，优选的不饱和脂肪酸是烯烃和炔烃衍生物。衍生出脂肪酸的烷烃、烯烃和炔烃基团可以是支链的、支化链的或环状的，并可非必需地被一个或多个基团或杂原子所中断。优选的中断原子和基团选自-O-、-S-、-NR¹-、苯基、哌嗪、-C(O)O 和 -C(O)-，其中 R¹ 是 H、烷基（优选 C₁₋₄-烷基）或苯基。

当该羧酸另外被一个或多个原子或除羧基之外的基团所取代时，取代基优选地选自-OH、-NH₂、-NO₂、-SH、-SO₃H、-PO₃H₂、卤代基（优选-F 或-Cl）、C₁₋₄-烷基、C₁₋₄-羟烷基、C₁₋₄-烷氧基和 C₁₋₄-羟烷氧基。特别优选的是该羧酸另外被一个或多个-OH 基取代。

优选的含有 1 个羧基的饱和脂肪酸包括如乙酸、膦酰基乙酸、丙

酸、丁酸、异丁酸、戊酸、十二酸和环己烷羧酸。

5 优选的含有 1 个以上羧基的饱和脂肪酸包括如乙酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、1,2,3,4-丁烷四甲酸、乙二胺四乙酸、二乙醇酸、亚氨基二乙酸、1,1-环己烷二乙酸和次氨基三乙酸。

优选的不饱和脂肪酸包括如马来酸、富马酸、柠康酸和中康酸。

优选的带有一个或多个-OH 基的脂肪酸包括如乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、抗坏血酸、粘酸和葡萄糖酸。

10 当该另外的有机酸是芳族羧酸时，它优选是被一个或多个羧基或带羧基的基团所取代的单环或多环的芳基或杂芳基。

优选的单环芳基包括非必需地被取代的苯、吡啶、吡啶酮、噻吩和呋喃基团。

15 优选的多环芳基包括环稠合在一起的或是被共价单键或连接基团连接的多环芳基。优选的连接基团包括-O-、-S-、-NR³-（其中 R³ 是 H 或 C₁₋₄-烷基）、-C(O)、亚烷基和亚链烯基。

优选的环稠合在一起的多环芳基包括非必需地被取代的萘、喹啉、二氢吲哚和苯并呋喃。

优选的环被共价单键或连接基团连接的多环芳基包括联苯基、芪和二苯甲烷。

20 当该芳基另外被一个原子或一个除了羧基或带羧基的基团以外的基团所取代时，优选的取代基选自卤素（尤其是 F 或 Cl）；-NO₂；-CF₃；-CN；-SO₃H；-PO₃H₂；或非必需地被-OH、-NH₂、-NO₂、-SO₃H、-PO₃H₂ 或卤素取代的 C₁₋₆-烷基、C₂₋₆-链烯基、C₅₋₈-环烷基或 C₁₋₆-烷氧基；化学式为-SR²或-COOR²的基团，其中 R² 是 H、C₁₋₄-烷基、C₅₋₈-环烷基或苯基；以及化学式为-OR³、-COR³、-NR³R⁴、-SO₂NR³R⁴、-SOR³、-SO₂R³、-NR³COR⁴、-CONR³R⁴或-OCOR³的基团，其中 R³和 R⁴各自独立地为 H、C₁₋₄-烷基、C₅₋₈-环烷基、苯基，或者 R³和 R⁴与同它们相连的氮一起构成一个 5 或 6 元环，例如哌嗪或吗啉。

30 其它优选的另外的羧酸是单-、二-和三-糖化物的衍生物，例如醛糖酸（如 6-磷酸葡萄糖酸），尤其是葡萄糖醛酸、胞壁酸和唾液酸。

优选的带有一个或多个羧基和一个或多个-OH 基的芳族酸的实例包括如磺基水杨酸和磺基苯二甲酸。

油墨优选是黄色、品红色、青色或黑色。

油墨优选包含：

(a) 70-99.8 份水性介质；

(b) 共计 0.01-30 份、更优选 1-10 份的着色剂；

5 (c) 共计 0.01-30 份、更优选 1-10 份的式 (1) 化合物；和

(d) 共计 0-30 份、更优选 0.01-10 份的另外的有机酸，

其中所有份数均为重量份，且份数值(a)+(b)+(c)+(d) = 100。

与省去式 (1) 化合物的情况相比，本发明第一方面的油墨具有改进的耐光性。存在另外的有机酸进一步改进了耐光性。出乎意料
10 地，这些改进通常可以达到而不对喷墨印刷油墨所需的其它高要求的性能如耐湿性、亮度、耐久性、储存稳定性和可靠性产生不良影响。

我们发现印刷品的耐光性也可以通过向待印刷的底材上或底材内掺入式 (1) 化合物而得到改进。这种方法避免了重新配制现有的油墨原料，并且避免了添加剂在某些性能不稳定的喷墨印刷机机头引
15 起不希望有的操作困难的任何可能性。

本发明的第三方面提供了一种用上文定义的式 (1) 化合物涂覆过或浸渍过的底材。优选的式 (1) 化合物是以上论述的有关本发明第一方面的那些，尤其是葡糖酸铜。

该底材优选包含式 (1) 化合物和一种液体介质和一种非必需的
20 的粘合剂的组合物浸渍或涂覆。

液体介质优选包括水或一种含有水和有机溶剂的混合物。

底材优选是纸、塑料材料、纺织品、金属或玻璃，更优选是纸、投影仪透明正片或纺织材料，尤其是纸。优选的适于涂覆或浸渍底材的组合物含有：

25 (a) 0.01-30 份、更优选 1-10 份的式 (1) 化合物；

(b) 0.01-30 份、更优选 1-10 份的粘合剂；

(c) 0.01-99.97 份、更优选 0.1-50 份的水混溶性有机溶剂；

(d) 0.01-99.97 份、更优选 0.1-50 份的水；

(e) 0-30 份、更优选 0.01-10 份的另外的有机酸，

30 其中所有份数均为重量份，且份数值(a)+(b)+(c)+(d)+(e) = 100。

适于涂覆或浸渍底材的组合物优选是无色的、浅色的或白色的、

粘合剂优选是聚合的或可聚合的粘合剂，更优选是水溶性或水分散性的聚合的或可聚合的粘合剂。底材优选带有多孔无机颗粒，例如氧化铝（尤其是勃姆石）或含硅颗粒，尤其是 US 5, 804, 293 所述的粒状无定形沉淀法二氧化硅，它具有经计算的多峰粒径分布，其中各峰值的粒径小于 10 微米，以及 PCT/US96/19361 第 9 页第 21-29 行提到的含硅颗粒，这些内容结合入本文供引用。这些颗粒改进了底材对油墨的吸收性，使底材产生了良好的耐湿性和耐磨性。非必需地，多孔无机颗粒可掺入到底材中作为粘合剂的成分。

10 优选的水溶性粘合剂包括淀粉类，优选羟烷基淀粉，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、羟乙基甲基纤维素和羧甲基纤维素（及其盐）和乙酸丁酸纤维素；明胶；树胶，例如瓜耳胶、黄原胶和阿拉伯树胶；聚乙烯醇；聚乙烯磷酸酯；聚乙烯吡咯烷酮；聚乙烯吡咯烷；聚乙二醇；水解聚醋酸乙烯酯；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)；丙烯酰胺-丙烯酸共聚物；聚乙烯吡啶；聚乙烯磷酸酯；乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物；乙烯基吡咯烷酮-苯乙烯共聚物；聚乙烯胺；聚(乙烯基吡咯烷酮二烷基氨基烷基烷基丙烯酸酯)，例如聚(乙烯基吡咯烷酮-二乙基氨基甲基甲基丙烯酸酯)；酸官能的丙烯酸聚合物和共聚物，例如聚(甲基)丙烯酸及(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，例如聚二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯；酸或胺官能的尿烷聚合物，优选含有二羟甲基丙酸和/或悬挂的或末端的聚乙二醇的那些；离子型聚合物，尤其是阳离子型聚合物，例如聚(N,N-二甲基-3,5-二亚甲基吡啶鎓氯化物)；聚酯，优选带有水溶性基团、尤其是酸基团的，例如由多元醇与钠代磺基间苯二酸聚合得到的聚酯。

15 20 25

优选的水分散性粘合剂是水分散性聚合物，更优选胶乳聚合物，例如阳离子型、非离子型和阴离子型苯乙烯-丁二烯胶乳；醋酸乙烯酯-丙烯酸类共聚物胶乳；带有季铵基团的丙烯酸类共聚物胶乳，例如聚甲基丙烯酸酯三甲基氯化铵胶乳；以及聚(丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸酯)、聚酯、聚氨酯或乙烯基聚合物和它们的共聚物的分散体。聚合物分散体优选通过乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合或溶液聚合后分散入水中来制备。

30

粘合剂可以包括单一的粘合剂或包括两种或多种粘合剂、尤其是以上所述的优选粘合剂的混合物。粘合剂也可以是可从 PPG 工业股份有限公司买到的 Quikote™ 涂层材料。如果粘合剂含有 (1) 基本上无镧基的水溶性成膜有机聚合物和 (2) 基本上由含镧的链节构成的水溶性或水分散性的镧类加聚物, 就可以减轻或甚至消除所得底材中的渗色现象。粘合剂与式 (1) 化合物的重量比例优选为 99:1 至 1:99, 更优选为 80:20 至 20:80。

优选的水混溶性有机溶剂是以上所述的与本发明第一方面的油墨有关的那些。

式 (1) 化合物和粘合剂优选分散在液体介质中, 或更优选溶解在液体介质中。

用式 (1) 化合物涂覆或浸渍底材的优选方法包括如浸涂、逆向辊涂、K-棒涂覆、喷涂和喷墨印刷。

当在用油墨进行喷墨印刷之前用与液体介质混合成混合物形式的式 (1) 化合物涂覆或浸渍底材时, 最好是在施用油墨前将涂覆或浸渍过的底材干燥。可以采用任何合适的干燥方法, 例如热风干燥法。

本发明的第四方面提供了一种在底材上印刷图案的方法, 包括用喷墨印刷机对底材施用含有着色剂的油墨, 以使着色剂在处在底材上时与上文定义的式 (1) 化合物接触。

有很多方法可以保证着色剂在位于底材上时与式 (1) 化合物接触。例如, 本发明的第四方面可以使用本发明第一方面所定义的油墨。这种方式确保了着色剂和式 (1) 化合物都存在于油墨中, 并在将它们印刷到底材上时一起留下。在包含几种不同油墨的喷墨印刷机中, 例如在带有黄色、品红色、青色和黑色油墨的全色印刷机中, 可以使式 (1) 化合物包含在一种或一种以上的油墨中。任何不含式 (1) 化合物的油墨仍可借助常存在于全色印刷中的底材上油墨之间的重叠作用与式 (1) 化合物接触。

另一种方法是在本发明第三方面所定义的底材上实施本发明第四方面的方法。该方法中, 着色剂与被涂覆或被浸渍的底材中存在的式 (1) 化合物接触。另外, 不需要重新配制现有的油墨原料, 性能不稳定的喷墨印刷机头也不会有阻塞的危险。

第三种方法是用喷墨印刷机在印刷图案之前、期间或之后向底材上带有图案或将带有图案的部位施用包含式(1)化合物和液体介质的组合物,优选无色或浅色的组合物。液体介质优选是以上关于油墨所述的那些,只是不含着色剂。用在油墨中的以及用在包含式(1)

5 化合物的无色或浅色组合物中的特定的液体介质可以不同或相同。

确保着色剂在处于底材上时能与式(1)化合物接触的以上方法可以单独使用,也可以将任意两种结合起来使用,或实际上一起使用全部三种方法。

在本发明的第四方面中,喷墨印刷机优选将油墨或无色组合物以液滴的形式施到底材上,这些液滴通过一个小喷嘴喷射到底材上。10 优选的喷墨印刷机是压电喷墨印刷机和热喷墨印刷机。在热喷墨印刷机中,用一个靠近喷嘴的电阻器将设计好的热脉冲施加给容器中的油墨或无色组合物,从而在底材与喷嘴之间相对移动的过程中,使油墨或无色组合物以小液滴形式朝向底材喷射。在压电喷墨印刷机中,小15 晶体的振荡使油墨或无色组合物从喷嘴喷出。

底材优选是纸、塑料、纺织品、金属或玻璃,更优选是纸、投影仪的透明正片或纺织材料,尤其是纸。

优选的纸是可具有酸性、碱性或中性的普通纸或经处理纸。市售经处理纸的实例包括 HP 优质涂层纸(得自 Hewlett Packard Inc)、20 HP 照相纸(得自 Hewlett Packard Inc)、Stylus Pro 720 dpi 涂层纸、Epson 照相质量光泽薄膜(得自 Seiko Epson Corp.)、Epson 照相质量光泽纸(得自 Seiko Epson Corp.)、Canon HR 101 高分辨率纸(得自 Canon)、Canon GP 201 光泽纸(得自 Canon)、和 Canon HG 101 高光泽薄膜(得自 Canon)。这些纸可以容易地被改25 性以在其制造期间使其包含式(1)化合物。例如,可以采用 PPG 的 US 5,880,196 的实施例 1、或 US 5,804,293 的实例 1-110、或 US 4,892,779 的实施例所述的方法进行改性,从而使式(1)化合物作为一个组分被包含在这些实施例所述的涂料组合物中。

当底材是纺织材料时,优选用喷墨印刷机将油墨或溶液施加到纺织材料上,随后在 50℃-250℃ 的温度下加热经过印刷的纺织材料。30

优选的纺织材料是天然的、合成的及半合成的材料。优选的天然纺织材料的实例包括羊毛,丝,毛发和纤维素质,尤其是棉、黄麻、

大麻、亚麻和亚麻布。优选的合成及半合成材料的实例包括聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚氨酯。

5 本发明第四方面所涉及的组合物优选是无色的。在这种情况下，油墨和无色溶液优选通过不同的喷嘴施加到底材上。例如，就全色喷墨印刷机而言，含或不含式(1)化合物的有色油墨由喷墨印刷机通过与含有式(1)化合物的浅色或无色组合物不相同的喷嘴施加到底材上。合适的喷墨印刷机及其操纵方法阐述在 EP 657 849 中。

10 本发明的第五方面提供了一种喷墨印刷机墨盒，它盛有本发明第一或第二方面定义的油墨，或盛有一种包含液体介质和式(1)化合物的组合物，优选是无色或浅色的组合物(优选是以上定义的关于涂覆或浸渍底材用的组合物)。

本发明将用以下实施例进一步说明，其中所有的份数均为重量份。

实施例 1

15 制备具有以下成分的油墨。

油墨 1

4 份葡萄糖酸铜
3.5 份 Procion® Red PX-6B
5 份 2-吡咯烷酮
20 5 份硫二甘醇
2 份 Surfynol 465 (一种非离子型表面活性剂)
足以将 pH 值调节到 5 的氢氧化钠
用水补至 100 份

对比油墨 A

25 制备与油墨 1 相同的油墨，不同的是用 4 份水代替 4 份葡萄糖酸铜。

油墨 2

4 份葡萄糖酸铜
3.5 份 C. I. 酸性红 289
30 5 份 2-吡咯烷酮
5 份硫二甘醇
2 份 Surfynol 465 (一种非离子型表面活性剂)

足以将 pH 值调节到 5 的氢氧化钠
用水补至 100 份

对比油墨 B

制备与油墨 2 相同的油墨，不同的是用 4 份水代替 4 份葡糖酸
5 铜。

测量耐光性

用 SEC Stylus Pro 印刷机将油墨印刷到底材上。

干燥后，将印刷品在 Atlas Ci35a 老化试验机中固定、半遮盖，
并照射 64 小时。取出该印刷品，用 X-Rite™938 光密度计测量暴露
10 部分和遮盖部分的反射光密度。用这些测量记录计算出照射后的光密
度损失百分数。

由印刷在 Gilbert Bond 纸和优质光泽纸上的油墨获得的结果分
别列在表 1 和 2 中。

表 1. 在 Gilbert Bond 纸上的耐光性

油墨	添加剂	OD 损失百分数
对比油墨 A	无	29%
油墨 1	葡糖酸铜	14%
对比油墨 B	无	38%
油墨 2	葡糖酸铜	16%

表 2. 在优质光泽纸上的耐光性

油墨	添加剂	OD 损失百分数
对比油墨 A	无	67%
油墨 1	葡糖酸铜	49%
对比油墨 B	无	32%
油墨 2	葡糖酸铜	6%

OD = 光密度

实施例 2

油墨 3 和 4

按照与实施例 1 中所述的油墨 1 和 2 的相同配方制备油墨 3 和 4，
不同的是用 4 份乙二胺四乙酸铜 (II) (“CuEDTA”) 代替 4 份葡糖
20 酸铜。

实施例 3

油墨 5

将 Pro-Jet 坚牢品红 2 (0.3g) 溶解在水 (8.25g) 中, 用 NaOH 将 pH 值调至 8.5。加入 2-吡咯烷酮 (0.75g)、丙-1,3-二醇 (0.5g)、
5 Surfynol 465 (0.2g) 和钴 (4-磺基水杨酸盐)₂·2H₂O 配合物 (“CoSal”, 0.2g), 并在室温下搅拌该油墨, 然后放入 HP560 喷墨印刷机的墨盒中并印刷到纸上。

当所得的印刷品干燥后, 将其在 Atlas Ci35a 老化试验机中固定、半遮盖, 并照射 48 小时。取出该印刷品, 用 X-Rite 光密度计测
10 量印刷品的照射部分与遮盖部分之间的颜色强度差 (ΔE)。

油墨 6

完全按照有关油墨 5 的阐述来制备一种油墨, 不同的是用镍 (II) (4-磺基水杨酸盐)₂·2H₂O 配合物 (“NiSal”, 0.2g) 代替钴 (4-磺基水杨酸盐)₂·2H₂O 配合物 (“CoSal”, 0.2g)。

15 对比油墨 C

完全按照有关油墨 5 的阐述来制备一种油墨, 不同的是省去了 CoSal。

油墨 5、6 和对比油墨 C 的 ΔE 结果列在下表 3 中。 ΔE 值低表明褪色低, 即耐光性高。

20 表 3

油墨	添加剂	ΔE @ 48 小时
油墨 5	CoSal	6.1
油墨 6	NiSal	4.5
对比油墨 C	无	15.8

实施例 4

可以采用 US 5,880,196 第 12 栏第 39 行至第 14 栏第 25 行 (这些内容结合入本文供引用) 所述的方法制备一种涂料组合物。可以按
25 照下表 4 第二栏所列的 wt% 向该组合物中加入下表 4 所列的以下添加剂。

表 4

添加剂	Wt%
葡糖酸铜	0.5
葡糖酸铜	1.5
CoSal	0.8
CoSal	1.3
NiSal	0.4
NiSal	1.6

可以将上表 4 中所述的每种涂料组合物涂覆到聚(对苯二甲酸乙二醇酯)底材上, 并用 US 5,880,196 第 14 栏第 26-33 行(这些内容结合入本文供引用)所述的方法印刷。

5 实施例 5

制备具有以下成分的油墨。

油墨 7

2 份铜 EDTA

2.5 份 Pro-Jet® Fast Black 2

10 2.5 份 Pro-Jet® Black OAM

9 份 2-吡咯烷酮

9 份硫二甘醇

2 份环己醇

足以将 pH 值调节到 9 的氢氧化锂

15 用水补至 100 份

对比油墨 D

制备与油墨 7 相同的油墨, 不同的是用 2 份水代替 2 份铜 EDTA。

用 Canon 4300 印刷机将油墨印刷到底材上, 当所得的印刷品干燥后, 将其在 Atlas Ci35a 老化试验机中固定、半遮盖, 并照射 100
20 小时。取出该印刷品, 用 X-Rite 光密度计测量印刷品的照射部分与遮盖部分之间的颜色强度差 (ΔE)。

表 5. 在 Xeror 酸性纸上的耐光性

油墨	添加剂	ΔE
油墨 7	铜 EDTA	2.2
对比油墨 D	无	16.5

表 6. 在 Champion register bond 上的耐光性

油墨	添加剂	ΔE
油墨 7	铜 EDTA	4.8
对比油墨 D	无	10.3