

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C09D 11/00



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99105228.5

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214082C

[22] 申请日 1999.4.22 [21] 申请号 99105228.5

[30] 优先权

[32] 1998.4.22 [33] US [31] 09/064643

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 马泽英 K·A·普拉萨德

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 能改进打印质量的成套墨水

[57] 摘要

本发明公开一套印刷液体，它包括：含有含水载色剂、着色剂、和阴离子聚合物的第一阴离子印刷液体；含有含水载色剂、着色剂、阴离子聚合物、和酸性添加剂的第二阴离子印刷液体；含有含水载色剂、三着色剂、离子聚合物、和 pH 值为 2 ~ 5 的的第三阳离子印刷液体；以及含有含水载色剂、阴离子染料、和沉淀剂的第四阴离子印刷液体。本套印刷液体能用于喷墨打印。本套喷墨打印墨水能改进打印质量，即减轻涸色；改进边缘分辨率；均匀区域填充；以及均匀彩色质量；同时使耐光不褪色性达到最大。

ISSN 1008-4274

1. 一种成套印刷液体，它包括：

第一阴离子印刷液体，含有

含水载色剂，

5 至少一种第一着色剂，以及

至少一种第一阴离子聚合物，该至少一种第一阴离子聚合物具有至少一个被中和的羧酸基；

第二阴离子印刷液体，含有

含水载色剂，

10 至少一种第二着色剂，

至少一种第二阴离子聚合物，该至少一种第二阴离子聚合物具有至少一个磺酸基或磷酸基；

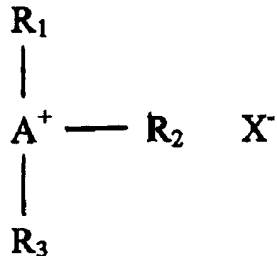
和酸性添加剂，该酸性添加剂的 pKa 值最高达到第一液体中的至少第一聚合物的 pKa 值；

15 第三阳离子印刷液体，含有

含水载色剂，

至少一种第三着色剂，

至少一种第三阳离子聚合物，该至少一种第三阳离子聚合物具有至少一个下列通式的侧离子部分：



20

式中 A 选自 N、P 和 S；R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、具有 1~20 个碳原子的烷基或烷基醚、以及具有 1~10 个碳原子的芳基或烷芳基；其中当 A 为 S 时，R₃ 即不存在；式中 X 选自卤化物、有机酸的共轭碱和无机酸的共轭碱；

25

pH 值在 2~5 的范围内；以及

第四阴离子印刷液体，含有

含水载色剂，

至少一种第四阴离子染料；以及

包含多价金属阳离子的沉淀剂；

其中，所述着色剂是颜料、染料或其混合物，并且
所述印刷液体是喷墨墨水。

5 2. 权利要求 1 的成套印刷液体，其中第一、第二和第三聚合物独立地选自均聚物和共聚物。

3. 权利要求 1 的成套印刷液体，其中第一、第二和第三聚合物独立地选自嵌段聚合物、分支的聚合物和接枝聚合物。

4. 权利要求 2 的成套印刷液体，其中所说的至少第一、第二和第三着色剂中的至少一种为独立地选出的颜料；以及

10 其中所说的至少一种第一阴离子聚合物、至少一种第二阴离子聚合物和至少一种第三阳离子聚合物中的至少一种也作为颜料分散剂。

5. 权利要求 4 的成套印刷液体，其中所说的至少一种阳离子聚合物为 AB 嵌段聚合物。

6. 权利要求 5 的成套印刷液体，其中的至少一种阳离子 AB 嵌段聚合物
15 包括有 A 嵌段和 B 嵌段，A 嵌段系用异丁烯酸甲酯和异丁烯酸丁酯的均聚物或共聚物制备而成；B 嵌段则用异丁烯酸二甲基氨乙酯和异丁烯酸二乙基氨乙酯的均聚物或共聚物制备而成。

7. 权利要求 4 的成套印刷液体，其中所说的至少第一和第二阴离子聚合物选自 AB、BAB 和 ABC 嵌段共聚物以及 $A_x(BA)_yB_z$ 接枝共聚物，其中
20 中 x 为 0 至 10,000，y 为 2 至 10,000，z 为 0 至 10,000。

8. 权利要求 1 的成套印刷液体，其中酸性添加剂为选自下列有机酸的一种有机酸：聚丙烯酸、乙酸、乙醇酸、丙二酸、苹果酸、马来酸、抗坏血酸、琥珀酸、戊二酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸、溴乙酸、
25 氯乙酸、氯丙酸、苯二甲酸、磺酸，以及正磷酸及其衍生物。

9. 权利要求 1 的成套印刷液体，其中沉淀剂为多价金属盐，它所含有的多价金属阳离子选自 Zn^{+2} ， Mg^{+2} ， Ca^{+2} ， Cu^{+2} ， Co^{+2} ， Ni^{+2} ， Fe^{+2} ， La^{+3} ， Nd^{+3} ， Y^{+3} 以及 Al^{+3} 。

10. 权利要求 1 的成套印刷液体，其中第四阴离子印刷液体还包括酸性添加剂。

能改进打印质量的成套墨水

本申请与 Ma 等人的转让给本发明同一受让人的并在此申请的美国
5 申请号（未知）、代理案号 10980975 的题为“改进打印质量的喷墨打
印系统”相关。

本发明涉及印刷液体，更具体地说，涉及在喷墨打印中使用的改进
了洇色控制的墨水。

印刷液体可用于很多用途，如画画、照相凹版印刷和印刷品印刷、
10 使用液体调色剂的静电印刷，以及喷墨打印。印刷液体通常含在液体介
质或载色剂中的着色剂。它的例子可包括涂料、液体调色剂和墨水。载
色剂可以是有机基（溶剂基）的或水基的。着色剂可以是染料或颜料。
根据具体用途不同，印刷液体还可包括附加的组分。

喷墨打印是一种非击打式打印方法，在打印过程中，墨水的小滴被
15 沉积在打印介质上，打印介质例如可包括纸、透明胶片或纺织品等。实
质上，喷墨打印是根据微处理器所产生的电信号而将微细的墨水滴喷射
到打印介质上。

现在在喷墨打印中实现墨水小滴喷射的两种基本方式是加热式和
压电式。在加热喷墨打印中，小滴喷射能是由电热电阻元件产生的，该
20 电阻元件根据来自微处理器的电信号可快速变热而产生出蒸气气泡，从
而使墨水通过与电阻元件相联结的喷嘴排出。在压电喷墨打印中，墨水
小滴是由于压电晶体振动而喷出的，压电晶体也是根据微处理器产生的
电信号而振动。墨水小滴以特殊的顺序喷射即可在打印介质上形成字母
数字字符、区域填充和其它图形。

25 喷墨打印机能提供低价格，高质量的打印，而工作时噪声较小。因
此，喷墨打印机已成为其它类型打印机的普遍代用品。但是，目前喷墨
打印机还不能与激光打印机的总处理能力的水平相比，这在很大程度上
是因为喷墨墨水干燥较慢，以及打印机内固有的洇色控制规则系统所引
起的打印速度变慢所致。与洇色控制有特殊关系的是，当各种颜色的喷
30 墨墨水被打印到纸基片上时，各种墨水之间有互相洇色的趋向。洇色不
仅表现在纸基片表面上颜色混杂，而且还渗入基片内部。为了解决这个
问题，喷墨打印机通常都采用一种洇色控制规则系统，试图在不同颜色

之间提供出清晰而无互相侵染的边界；但是，这就使打印速度变慢下来。为了提高喷墨打印机的总处理能力，必须改进喷墨墨水的干燥时间，最好也同时能改进洇色控制。

已经有人对黑色向彩色和彩色向彩色的洇色问题提出了多种解决办法。某些办法涉及用改变墨水环境的措施来减轻洇色。例如，采用加热的台板和其它热源，以及采用特殊配方的纸来减轻洇色。但是，加热的台板会加大打印机的成本，而特殊配方的纸要比“普通”纸更昂贵。因此，在喷墨彩色打印中使用外部附件来减轻洇色通常在成本上是不合算的。另一种通常采用的减少洇色的方法是采用喷墨打印机内部的洇色控制规则系统，来提供出不同颜色之间清晰而无相互侵染的边界；但是这样的规则系统会使打印速度变慢下来。

解决洇色问题的另外的建议包括改变喷墨墨水的成分。例如，在基于染料的墨水配方中曾有效地使用表面活性剂来减轻洇色；例如，可参
15 阅题为“利用两性离子表面活性剂和阳离子染料以减轻洇色”的授予 John Moffatt 等的美国专利 No. 5, 106, 416、题为“减轻喷墨墨水的洇色”的授予 John Moffat 的美国专利 No. 5, 116, 409，以及题为“控制洇色的高分子量胶体”的授予 John Moffat 的美国专利 No. 5, 133, 803，这些专利都转让给了本发明申请的同一受让人。但是，表面活性剂会增大墨水向纸内的渗透率，这一点也会导致边缘分辨率的降低。再
20 者，注入含有表面活性剂的墨水，可能会使打印头喷嘴板上生出粘斑，这会导致差的小滴喷射的性能。在转让给本发明的受让人的专利中公开的、另外的专门针对基于染料的墨水组成的解决办法，可在下面两项专利中找到：一个是题为“用于减轻加热式喷墨墨水洇色的加有多价阳离子的阳离子染料”的、授予 John Stoffel 的美国专利 No. 5, 198, 023，
25 一个是题为“用对 pH 敏感的染料来减轻洇色”的、授予 James Shields 等的美国专利 No. 5, 181, 045，该两项专利都转让给了本发明的同一个受让人。

题为“快干型无洇色的喷墨墨水组合物”的、转让给本申请同一受让人的、并在此作为参考资料引入的美国专利 5, 565, 022 是针对基于染料
30 的墨水组合物的洇色控制问题的，其中的染料或者是水可溶性的，或者是水不可溶性的（即溶剂可溶性染料）。更具体地说，这类墨水的洇色控制是借助于按照染料的性质将其溶于水中或溶剂中来实现的。这种

墨水呈微滴乳状液，它是水、不溶于水的有机化合物和两亲物的各向同性的溶液，它具有足够的两亲物来把不溶于水的化合物溶在水中。

题为“减轻洇色的耐水的基于颜料的喷墨墨水组合物”的美国专利 5, 531, 816 和题为“减轻洇色的基于颜料水分散体的喷墨墨水组合物”的美国专利 5, 713, 989，该两项专利均转让给本申请同一受让人，并在此作为参考资料引入，它们分别是针对基于溶剂分散颜料以及基于水分散颜料的喷墨墨水组合物的洇色控制问题的。更具体地说，这类墨水的洇色控制是借助于将颜料分散在溶液中并保持它们在溶液中的微滴乳状液形态来实现的。但是，这些解决洇色的办法并不是针对基于染料的墨水，而是专门针对基于分散的颜料的墨水。

另外，适用的喷墨墨水还必须具备其它的性能特质。为了得到持久的打印样品，墨水在一旦打印到打印介质上后应能产生耐光不褪色的形象。通常，黑色墨水借助于使用基于颜料的墨水已经实现了耐光不褪色。但是，彩色墨水，例如深红色、黄色和青绿色通常是用染料作着色剂，因此导致不太耐光易褪色的形象。另一个问题是选择性的洇色控制问题 - 虽则在几种颜色之间已经实现了洇色控制，但仍未能在黑、深红、黄和青绿这四种主要颜色的全部可能的组合之间得到实现。

因此，仍需要有一种印刷液体，具体说需要一种喷墨墨水，它能提供出改进的打印质量，具体说即减轻洇色、改进的边缘分辨率、均匀的区域填充和颜色质量，与此同时，它还能在不牺牲打印可靠性的情况下使打印样品的耐光不褪色性达到最大。

本发明公开了一套印刷液体，它具有改进的打印质量，具体说即减轻洇色；改进的边缘分辨率；均匀的区域填充和颜色质量；与此同时，它能在不牺牲打印可靠性的情况下使打印样品的耐光不褪色性达到最大。本套印刷液体中包括至少四种单独的液体，其中每种液体都能与其它液体相互作用以减轻它们之间的洇色。

该套印刷液体中包括：第一阴离子印刷液体，其中含有含水载色剂、至少一种第一着色剂，以及至少一种第一阴离子聚合物；第二阴离子印刷液体，其中含有含水载色剂、至少一种第二着色剂、至少一种第二阴离子聚合物，以及其 pKa 值高达第一液体中的至少第一聚合物的 pKa 值的酸性添加剂；第三阳离子印刷液体，其中含有含水载色剂、至少一种第三着色剂、至少一种第三阳离子聚合物，以及 pH 值在约 2 ~

5 的范围内；以及第四阴离子印刷液体，其中含有含水载色剂、至少一种第四阴离子染料，以及沉淀剂。

在优选的实施方案中，该套印刷液体特别适合用作喷墨打印中的墨水，而且该成套墨水还能提供出优秀的打印版本质量、减轻洇色、以及可靠的喷墨打印盒性能。

在墨水中使用颜料可提供出具有极好的耐光不褪色性的打印件。成套墨水中各种墨水之间的相互反应方案使得能生产出具有更好打印质量、更好洇色控制、更清晰的线条边缘分辨率、均匀的区域填充和良好的彩色质量的打印件。另外，按照本发明制造的墨水是不依赖于介质的（例如涂料纸、非涂料纸、胶片均可），并表现出可靠的打印性能。

本发明的成套印刷液体适合于很多用途，例如作涂料、照相凹版印刷和印刷品印刷、使用液体调色剂的静电印刷、以及喷墨打印。下面，将特别参照在喷墨打印中的用途来描述本发明。

本成套墨水包括有至少四种墨水，每种墨水都具有一些离子特性。每种墨水都含有含水载色剂；至少一种着色剂，该着色剂可以是颜料或染料或其混合物，只要其电荷特性能与其余的墨水组分匹配即可；还含有与墨水的离子特性相同的离子聚合物。基于颜料或染料的阳离子和阴离子含水喷墨墨水的所有组合都可认为是适宜的。聚合物可以用于颜料着色墨水的分散剂的形式存在，也可以不依赖于着色剂而加入到墨水中。前已指出，聚合物的离子特性是与墨水一致的，亦即，阳离子聚合物配阳离子墨水，阴离子聚合物配阴离子墨水。本发明的几种墨水是设计成在一旦被施用到打印介质上后会相互发生作用。

当我们谈到墨水组合物的“离子特性”时，本领域的人都知道，墨水组合物本身是不带电荷的；墨水是中性的。因此，术语“离子特性”系指墨水组合物中的主要功能组分以其离子形式带有电荷。这样的组分通常是被异性离子所中和，以使墨水成为中性。通常在本领域内认为阳离子墨水含有阳离子组分，阴离子墨水含有阴离子组分。

在本发明中所使用的颜料一词，系指不可溶于含水载色剂中的着色剂，并且包括分散染料。

除特别说明者外，本说明书中浓度都是指重量百分数。所有组分的纯度都与通常市售喷墨墨水所用的组分纯度相同。下面，我们将详细描述这些墨水以及它们的组分。

墨水组合物

本发明的成套墨水包括:

- 5 第一阴离子墨水, 它含有
 含水载色剂,
 至少一种第一着色剂, 以及
 第一阴离子聚合物;
- 10 第二阴离子墨水, 它含有
 含水载色剂;
 至少一种第二着色剂,
 第二阴离子聚合物; 以及
 其 pKa 值高达第一墨水中至少第一着色剂的 pKa 值的聚
 合物添加剂;
- 15 第三阳离子墨水, 它含有
 含水载色剂,
 至少一种第三着色剂,
 第三阳离子聚合物, 以及 pH 值在约 2 ~ 5 的范围内; 以
 及
- 20 第四阴离子墨水, 它含有
 含水载色剂,
 至少一种第四着色剂, 以及
 沉淀剂。

优选的是, 该至少一种第一阴离子聚合物具有至少一个已被中和的羧酸基; 该至少一种第二阴离子聚合物具有至少一个磺酸基或膦酸基。

更优选的是, 这些墨水具有下列特性:

- 25 该第一墨水中含有含水载色剂、颜料以及具有至少一个已被中
 和的羧酸基的聚合物分散剂。
- 该第二墨水中含有含水载色剂、颜料、具有至少一个磺酸基或
 膦酸基的聚合物分散剂、以及一种羧酸添加剂, 它的 pKa 值高
 达约 3.5, 它的数量足够引起在第一墨水中的着色剂沉淀。
- 30 该第三墨水中含有含水载色剂、颜料、阳离子聚合物分散剂、
 以及 pH 值在约 2 ~ 5 的范围内, 更优选在约 2.5 ~ 4 的范围
 内。

该第四墨水中含有含水载色剂、阴离子水基染料、沉淀剂、以及还可以有羧酸添加剂，该还可以有的羧酸添加剂具有高达3.5的pKa值，其数量应足以提供出pH值在约2.7~7范围内的墨水。羧酸添加剂的数量优选应足以提供出pH值在约2.7~4范围内的墨水，最优选是在约2.9~3.5的范围内。

5 这些墨水中还可含有喷墨打印领域已知的附加配合剂。这些附加配合剂包括（但不限于）生物杀虫剂、表面活性剂以及共溶剂。

在一个示例性实施方案中，当相对于第一至第四墨水制备黑、深红、黄和青绿墨水时，在这些墨水之间存在下列关系，但必须指出，本
10 发明并不受限于所描述的关系，本发明只受限于权利要求：

在第一墨水中使用炭黑颜料作为着色剂。炭黑颜料即黑色（K）在第一墨水中是用羧酸化的聚合物分散剂（阴离子）进行稳定，墨水的pH值为约8。

在第二墨水中的深红颜料，即深红色（M）是用磺酸化的或磷酸化的聚合物分散剂（阴离子）稳定的。深红色墨水中具有羧酸添加剂，
15 其pH值约为3。

在第三墨水中的黄色颜料，即黄色（Y）是用阳离子聚合物分散剂稳定，该墨水的pH值约为3。

在第四墨水中的青绿着色剂，即青绿色（C）是一种阴离子水溶性染料。青绿色墨水中还含有沉淀剂，在此为多价金属盐，以及还可以含羧酸添加剂。该墨水的pH值为约3。

黑色和深红色墨水之间的反应是由两种墨水之间的pH值的差异以及深红色墨水中的过量氢离子而引起的。黑色墨水和黄色墨水是依靠用于黑色和黄色颜料的分散剂之间的相反电荷来反应的。黑色墨水和青绿色墨水之间的反应是由于分散的黑色颜料被多价金属离子（沉淀剂）所
25 沉淀而引起的。此外，当第四墨水（例如青绿色）中含有任选的酸时，青绿色和黑色墨水之间的pH值之差就会进一步加强黑色墨水中着色剂的沉淀。

深红色和黄色墨水之间的反应是由用于深红色和黄色颜料的分散剂之间的相反电荷所引起的。深红色和青绿色墨水是依靠多价金属把分散的深红色颜料沉淀出来而反应的。

最后，黄色墨水和青绿色墨水之间的反应是由于分散的黄色颜料与

青绿色染料之间的相反电荷所引起的。

打印基片

可选用的来实践本发明的打印基片可包括通常用来做成打印件的所有基片。使用喷墨墨水时，使用纤维素类型或非纤维素类型的基片都是有利的，但以纤维素类型的基片如纸为优选的品种。如果基片是上胶的，则其施胶度用 Hercules 胶料试验法 (HST) 测定可为从 1 秒到 1000 秒，详见纸浆与造纸工业技术协会标准 T530PM - 83 所述。基片应选择得使其 HST 值与打印机中所用的墨水滴的容积和组成相匹配。优选的 HST 值为在 200 ~ 500 秒范围内，最优选为 350 ~ 400 秒。几种可用的纸包括：由硬木和软木材料掺合料组成的 100 % 漂白牛皮纸；100 % 无水质的棉质仿羊皮纸；以及用打浆或加添加剂的办法做成半透明的含有木质的纸。优选的纸为俄亥俄州 Dayton 市的 Mead 公司生产的标示类型为 1057 的 Gilbert Bond 纸 (25 % 棉质)。其它基片包括卡片纸板、透明胶片如聚对苯二甲酸乙二醇酯、纺织品等。

15 含水载体介质

含水载体介质是水或水与至少一种水可溶性溶剂的混合物。选择适当的混合物取决于具体用途的要求，例如要求的表面张力和粘度、所选用的着色剂、墨水的干燥时间、以及将被墨水打印的基片类型。可选用的有代表性的水可溶性有机溶剂已在美国专利 No. 5, 085, 698 中被公开，水和多元醇如二甘醇的混合物是优选的含水载体介质。

当含水载体介质是水和水可溶性溶剂的混合物时，通常含有约 30 ~ 95 % 的水，其余 (即约 70 ~ 5 %) 为水可溶性溶剂。以含水载体介质的总重计，优选的组成为含有约 60 ~ 95 % 的水。

当选用有机颜料时，墨水中含水载体介质的含量，以墨水的总重量计大致为约 70 ~ 99.8 %，优选大致为 94 ~ 99.8 %；当选用无机颜料时，大致为 25 ~ 99.8 %，优选大致为 70 ~ 99.8 %；当选用染料时，大致为 80 ~ 99.8 %。

着色剂

颜料

30 在本说明书中，术语“颜料”是指不可溶于含水载色剂的着色剂，并包括分散染料。很多种有机和无机颜料，单独的或组合的，都可选用来制造墨水，这些颜料的例子已在美国专利 No. 5, 085, 698 中被公开。

在此，术语“颜料”意指不可溶的着色剂。颜料的颗粒很小，小到足以使墨水通过喷墨打印装置自由流通，特别是通过直径通常在 10 微米至 50 微米范围内的喷嘴。颗粒的尺寸也对颜料分散的稳定性有影响，这种稳定性在整个墨水的使用寿命期间都是关键性的。微小颗粒的布朗运动会有助于防止颗粒发生絮凝作用。为了得到最大的颜色强度和光泽，也需要使用小的颗粒。适用的颗粒尺寸范围约为 0.005 微米至 15 微米。优选的是，颜料的颗粒尺寸为 0.005 至 5 微米，更优选为 0.005 至 1 微米，最优选为 0.005 微米至 0.3 微米。

分散染料

在墨水中使用分散染料的颜色和数量基本上要靠选择，选择的主要依据是要求打印的颜色、染料的纯度，以及染料的强度。分散染料所含的量，以墨水的总重量计可约为 0.1 ~ 20 %，优选为 0.05 ~ 8 %，更优选为 1 ~ 5 %。可用于本发明的代表性分散染料已在美国专利 5,053,494、5,203,912 和 5,102,448 中公开。

水可溶性染料

根据墨水的离子电荷，本发明可选用阳离子染料和阴离子染料。阳离子染料可在水溶液中产生带色阳离子。可选用的阳离子染料类型包括碱性染料和某些媒染染料，媒染染料是用来粘合基片如纺织品上的酸性部位的。可以有利地使用的阳离子染料包括偶氮化合物、二苯甲烷化合物、三芳基甲烷化合物、咕吨化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、次甲基化合物、聚次甲基化合物、噻唑、吲哒胺、靛酚、吡嗪化合物、噁嗪化合物、以及噻嗪化合物。所选的阳离子染料在含水载体介质中需有足够的溶解度，以产生出所要求的显色强度，并避免低劣的打印头性能。阳离子水可溶性染料的例子包括但不限于 CI（色素索引）：碱性紫 10；碱性紫 11；碱性紫 14；碱性蓝 3；碱性蓝 7；碱性蓝 9；碱性黄 11；碱性黄 28；碱性黄 37；以及碱性黑 1。

阴离子染料可在水溶液中产生出带色阴离子。通常用于含水喷墨墨水的阴离子染料类型有酸性染料、直接染料、食用色素、媒染染料和活性染料。可以有利地使用的有代表性的阴离子染料包括：亚硝基化合物；硝基化合物；偶氮化合物；茈化合物；三芳基甲烷化合物；咕吨化合物；喹啉化合物；噻唑化合物；吡嗪化合物；噁嗪化合物；噻嗪化合物；氨基酮化合物；蒽醌化合物；靛蓝化合物；以及酞菁化合物。

阴离子水溶性染料的例子包括但不限于：C. I.食用黑 2；C. I.直接黑 168 和 C. I.直接黑 22；C. I.酸性红 18、C. I.酸性红 27、C. I.酸性红 52、C. I.酸性红 289；C. I.酸性黄 23；以及 C. I.直接蓝 199、C. I.酸性蓝 9、直接蓝 169 以及它们的单价碱离子如 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ ；以及它们的 NH_4^+ 、TMA（四甲基铵），以及取代的铵盐。

水溶性染料，单独或与颜料相结合，在墨水中所占的量，以墨水的总重量计，可占约 0.05 ~ 20 %；优选为约 0.1 ~ 8 %；更优选为约 0.5 ~ 5 %。

聚合物

10 聚合物可以用于颜料墨水的分散剂的形式存在，或者可以不依赖于着色剂加入墨水中，或者可以两者兼有。前已指出，聚合物的离子性质是和墨水相同的，亦即阳离子墨水用阳离子聚合物，阴离子墨水用阴离子聚合物。

本发明适用的聚合物可以是均聚物、共聚物、嵌段聚合物（如 AB、BAB 或 ABC 嵌段聚合物）、或者分支的聚合物或接枝聚合物，如美国专利 5,555,008、美国专利 5,085,698 所描述的那些，该两项专利均以参考文献的形式引入本说明书中。作为聚合物分散剂特别有用的聚合物包括 AB、BAB 或 ABC 嵌段共聚物或 $\text{A}_x(\text{BA})_y\text{B}_z$ 接枝共聚物，其中 x 为 0 至约 10,000， y 为约 2 至约 10,000， z 为 0 至约 10,000。在 AB 或 BAB 嵌段共聚物中，A 段为疏水的均聚物或共聚物，可用以与颜料键合，而 B 嵌段为亲水均聚物或共聚物或它们的盐，可用以将颜料分散在含水载色剂中。ABC 三嵌段作为颜料分散剂也是很有用的。在 ABC 三嵌段中，A 嵌段是与水可相容的聚合物，B 嵌段是能结合到颜料上去的聚合物，而 C 嵌段是与有机溶剂可相容的。A 和 C 嵌段是端嵌段。

25 ABC 三嵌段及其合成法已在 1993 年 8 月 28 日出版的欧洲专利申请 0556649A1 中公开。在 $\text{A}_x(\text{BA})_y\text{B}_z$ 接枝共聚物中，A 段为疏水的均聚物或共聚物，可用以在含水载色剂中与颜料键合。接枝结构的共聚物的合成法已在美国专利 5,006,582 中公开。虽然无规共聚物可以用作分散剂，但它们在稳定颜料的分散性方面是不如嵌段聚合物那样有效的。

30 聚合物的数量和抗衡离子的选择，取决于所要求的结构、聚合物的分子量和其它特性，并取决于墨水组合物中的其它组分。适用的聚合物的数均分子量应在 20,000 以下，优选在 10,000 以下，通常在 1,000 至

6,000 的范围内。优选的嵌段聚合物其每上嵌段的数均分子量应在 500 至 3,000 的范围内。

通常，在基于染料的墨水中，聚合物的含量，以全部墨水组合物的重量计大致为 0.05% 至 25%，优选为约 0.1% 至 10%。如果聚合物（或是阴离子或是阳离子）是用作颜料的分散剂，则其含量，以墨水组合物的全部重量计可在 0.1 至约 30% 的范围内，优选为 0.1 至约 12%。如果聚合物的数量过高，则墨水的色度将不可接受，并且变得很难保持所要求的墨水粘度。如果所含的聚合物不足，则颜料颗粒分散性的稳定将受到不利影响。

10 当所选择的着色剂是颜料时，则对含有羧酸基的聚合物分散剂、含有磺酸或膦酸基的分散剂、以及阳离子聚合物分散剂来说，优选的颜料对分散剂的重量比分别为：约 0.7~3.2、约 0.7~2.0、约 0.7~2.0；更优选为：约 1.5~2.8、约 1.0~1.8、约 1.0~1.8；最优选为：约 1.8~2.4、约 1.2~1.5、约 1.2~1.5。

15 阴离子聚合物

在聚合物分散剂中使用的疏水单体的几个例子是异丁烯酸甲酯、异丁烯酸正丁酯、异丁烯酸 2-乙基己酯、异丁烯酸苄酯、异丁烯酸 2-苯乙酯，以及相应的丙烯酸酯。在制备用于第一墨水的分散剂时要用到的含有中和羧酸的亲水单体的几个例子是异丁烯酸和丙烯酸。在制备用于第二墨水的分散剂时要用到的含有磺酸或膦酸基的亲水单体的几个例子是 2-氨基丙烷磺酸（AMPS）、苯乙烯磺酸、磺化苯乙烯、丙烯酸硫丙酯、异丁烯酸硫丙酯，以及乙烯基膦酸。

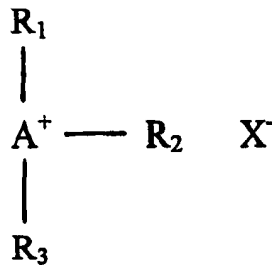
25 第一墨水中含有羧酸基的聚合物分散剂可以按美国专利 5,085,698 所公开的方法来进行中和。第一墨水中的聚合物分散剂优选用二甲胆胺、氢氧化钠或氢氧化钾来中和。

第二墨水的分散剂中的磺酸或膦酸基可用例如下述的有机碱来中和：一甲胺、二甲胺、三甲胺、吗啉；正-甲基吗啉；氮甲基丙醇；醇胺类如二甲胆胺（DMEA）、甲基二胆胺、一甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺；吡啶；氢氧化铵；四烷基铵盐如氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵；30 以及碱金属氧化物如锂、钠、钾、铯、铷等的氧化物。优选的中和剂包括二甲胆胺、二乙胆胺、氮甲基丙醇、氢氧化钾和氢氧化钠。

阳离子聚合物

特别适用于本发明的阳离子聚合物具有由烯属不饱和单元制备的主链，并具有至少一个、优选三个以上的从单体上的阳离子单元在单体上衍生出来的侧离子部分，其通式为：

5



10 式中 A 为 N、P 或 S；R₁、R₂、R₃ 各为独立地 H、1~20 个碳原子的烷基或烷基醚、或具有 1~9 个碳原子的芳基或烷芳基，但当 A 为 S 时，R₃ 即不存在；式中 X 为选自卤化物、有机酸的共轭碱和无机酸的共轭碱的阴离子。侧离子部分的数量必须足以使阳离子聚合物的盐形式能溶于含水载体介质中。该数量系随聚合物的分子量而变。阳离子聚合物中还可含有非离子的烯属不饱和单体。阳离子聚合物在美国专利 5,555,008 中有进一步的描述，该专利已以参考文献的形式引入本说明书。

15 优选的阳离子聚合物为异丁烯酸二烷基氨基乙酯的均聚物或共聚物的磷酸盐和四烷基铵盐，其中烷基为甲基至丁基。特别适用的阳离子聚合物为 AB 嵌段聚合物，其中 A 嵌段用异丁烯酸甲酯 (MMA) 和异丁烯酸丁酯 (BMA) 的均聚物或共聚物制备，而 B 嵌段用异丁烯酸二甲基氨基乙酯 (DMAEMA) 或异丁烯酸二乙基氨基乙酯的均聚物或共聚物制备。MMA // MMA/DMAEMA (10 // 5/7.5) 和 BMA // DMAEMA (10 // 10) 嵌段聚
20 合物是特别优选的，其中双斜线表示嵌段之间的分离，单斜线表示无规共聚物，而数值则表示每种单体的聚合程度。

酸性添加剂

当要求使用对 pH 敏感的涸色控制机制时，在墨水中可能要使用足够浓度的酸，以使对 pH 敏感的涸色控制机制得以生效。

25 酸性添加剂存在于含有带有磺酸或磷酸基的分散剂的墨水（即第二墨水）中。酸性添加剂还可以存在于含有阴离子着色剂的第四墨水中。

第二墨水中羧酸添加剂的含量应足以使第一墨水中的着色剂沉淀。酸性添加剂的含量，以墨水各组分的总重量计，约为 0.2 ~ 30 %，优选约为 0.5 ~ 5 %。

5 酸性添加剂还可存在于第四墨水中，其含量以墨水各组分的总重量计可为 0 ~ 约 20 %，优选为约 0.2 ~ 8 %，最优选为约 0.5 ~ 5 %。当在第四墨水中存在羧酸添加剂时，它的量应足以使墨水具有的 pH 值在约 2.7 ~ 7 的范围内，更优选为约 2.7 ~ 4，最优选为约 2.9 ~ 3.5。

10 适合用于本喷墨墨水组合物中的有机酸包括由（但不限于）下列化合物组成的有机酸：单官能、双官能和多官能有机酸，其中的任何一种或两种或两种以上有机酸的混合物均可。一般考虑，任何具有 pKa 值等于或小于对 pH 敏感的有关着色剂的 pKa 值的可溶性有机酸都可适用。最好酸的 pKa 值最高达约 3.5，更优选最高达约 2.5。优选使用下列各种有机酸之一：聚丙烯酸、乙酸、乙醇酸、丙二酸、苹果酸、马来酸、抗坏血酸、琥珀酸、戊二酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸、溴乙酸、
15 氯乙酸、氯丙酸、苯二甲酸、磺酸，以及正磷酸及其衍生物。有机酸组分还可包括适当有机酸的混合物。具体采用何种酸取决于具体的墨水配方。乙醇酸、琥珀酸和柠檬酸通常是优先采用的。虽则任何其它的有机酸也都是可适用于本发明的实践的。

沉淀剂

20 第四墨水中加有沉淀剂。借助于沉淀剂与第一墨水中的分散剂中的羧基之间和沉淀剂与第二墨水中的分散剂中的磺酰基和/或磷酰基之间的相互作用，就可促进沉淀的形成。沉淀的形成可防止着色剂从第一墨水和/或第二墨水向第四墨水生成的邻接打印区迁移。在优选的实施方案中，沉淀剂是由多价金属盐组成。下表所列的阳离子为适用于多价金属盐的示例性多价金属阳离子：
25

表 1

多价金属阳离子团	多价金属阳离子
过渡金属元素	Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Y^{+3} , Cd^{+2}
IIA 族金属	Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}
IIIA 族金属	Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3}
镧系金属元素	La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+2} , Tb^{+3} , Dy^{+2} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , Yb^{+3} , Lu^{+3}

适用于多价金属盐的优选金属阳离子包括(但不限于) Zn^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , La^{+3} , Nd^{+3} , Y^{+3} 和 Al^{+3} 。可与这些阳离子偶合的示例性阴离子包括(但不限于): NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 和 SO_4^{-2} 。

第四墨水组合物中优选包括约 1 ~ 15 % (重量) 的多价金属盐, 最优选为约 0.5 ~ 5 %。

其它配合剂

按照本发明的要求, 在墨水中可使用各种类型的添加剂以使专门用途的墨水组合物的性能最佳化。例如, 本领域技术人员众所周知, 在本领域的实践中, 通常可在墨水组合物中使用一种或一种以上的生物杀虫剂、杀真菌剂和/或杀粘菌剂(杀微生物剂)。适用的杀微生物剂包括(但不限于): NUOSEPT (Nudex, Inc.)、UCARCIDE (Union Carbide)、VANCIDE (RT Vanderbilt Co.) 和 PROXEL (ICI America)。阴离子的、非离子的、或两性的表面活性剂也可使用。非聚合物表面活性剂以及某些聚合物活性剂的详细表格列于北美版 1990 麦克库切恩官能材料 (1990 McCutcheon's Functional Materials, North American Edition) 的 110 ~ 129 页 (Glen Rock, N. J. 著; Manufacturing Confection 出版公司)。选定一种具体的表面活性剂关键是取决于具体的墨水组合物和要往上打印的介质基片的类型。可使用共溶剂, 以改善墨水向打印基片内部渗透和/或改善喷墨打印盒(笔)的性能。这样的共溶剂是本技术领域众所周知的。可用的有代表性的共溶剂在美国专利 5,272,201 中给出了示例。其它已知的添加剂如粘度

调节剂和其它丙烯酸或非丙烯酸聚合物也可以加入，以按需要改善墨水组合物的各种特性。

实施例

墨水

5 为展示本发明的效能，对两套墨水进行了评定，每套包括黑、深红、黄和青绿四色墨水。第一套为对照，它包括市售的墨水和与之连带的 Hewlett - Packard 打印盒，零件号 51645A（黑色）和 51641A（三室色）（tri - chamber color）。第二套包括按照本发明制备的成套墨水，其中每种墨水都含有含水载色剂和下列组分：

10 黑色墨水：

用已被中和的羧基化分散剂分散的炭黑颜料，其 pH 值为约 8；

深红色墨水：

15 从 Sun Chemical 购得的 Pigment Red 122（PR122）；该颜料用已被中和的磺酸盐分散剂 AMPS/MA // g - BzMA/ET 25/45 // g - 18/12（// 把主链与侧基分开）进行分散；乙醇酸，并且墨水 pH 值为约 3；以及 Acid Red 52 染料；

黄色墨水：

20 从 Sun Chemical 购得的颜料黄 17（PY17）；该颜料用阳离子分散剂 BzMA // DMAEMA/ETEGMA 10 // 20/3 进行分散，并用 H₃PO₄ 进行中和，墨水的 pH 值为约 3；

青绿色墨水：

Direct Blue 199（阴离子染料）和 Acid Blue 9 染料，配用 TMA（四甲铵）、Mg(NO₃)₂ 和乙醇酸，其 pH 值为约 3。

25 含水载色剂中包括有水和水可溶性有机溶剂以及喷墨调配墨水中通常使用的其它成分。

润色评定

借助于用 Hewlett - Packard DeskJet 打印机和具有相似墨滴容积的笔打印在 5 种不同商标的普通纸上的相互接近的不同颜色的打印方块进行了彩色对彩色、黑色对彩色的润色评定。然后对打印的样张进行了由一种墨水打印的方块向另一种颜色的墨水打印的方块的润色程度作目测评定。对每一种给定的墨水颜色（例如黑（K）、青绿（C）、深红（M）、黄（Y）、红（R）、绿（G）和蓝（B）），都把该

墨水的各个记分加起来而得到一个总分，并把这些数据列于表2中。分数较低代表洇色较轻，从而更符合需要。另外，还把每种墨水在所有5种纸上的总分加起来而得到了每种墨水在所有纸上的性能总分，该数据列于表3。例如，下面的表2描述了I套和II套墨水在OJIS纸上的洇色性能。每列的数据代表指定墨水所打印的方块对邻近用别的墨水打印的方块的洇色程度。例如，第一列的数字代表青绿色方块分别对邻近用黑色、深红色、青绿色（不适用）、黄色、红色、绿色和蓝色打印的方块洇色的程度。

与此相似，I套和II套墨水中的黑色对彩色洇色的结果列于下面的表4和表5中。

由下列表2至表5可以看出，按照本发明制备的II套墨水比I套墨水能更明显地减轻洇色。

表 2

OJIS 介质						
I 套墨水 ¹						
	C 对	M 对	Y 对	R 对	G 对	B 对
K	2	2	3	1	1	1
C	不适用	1	1	1	1	2
M	2	不适用	2	2	2	2
Y	2	2	不适用	2	2	2
R	2	1	2	不适用	2	2
G	2	2	2	2	不适用	2
B	1	1	2	1	2	不适用
总计						
62						
II 套墨水						
	C 对	M 对	Y 对	R 对	G 对	B 对
K	1	2	3	2	1	1
C	不适用	2	2	2	1	1
M	2	不适用	1	1	2	2
Y	2	1	不适用	1	1	2
R	1	2	2	不适用	1	1
G	1	2	2	2	不适用	1
B	1	1	1	1	1	不适用
总计						
53						

¹ 目测检查标定:

1 = 不润色; 2 = 轻微润色; 3 = 相当润色; 4 = 严重润色

表 3

纸 ²	I 套墨水	II 套墨水
H. Mill	71	60
CDCY	69	57
UCJT	55	53
OJIS	62	53
GBND	67	56
总计	324	279

² 纸名

H. Mill: Hammermill; CDCY: Champion Data Copy;

UCJT: Union Camp Jamestown;

5 OJIS: Oji Sunace PPC; GBND: Gilbert Bond

表 4

I 套墨水					
	H. Mill	CDCY	UCJT	OJIS	GBND
	K 对	K 对	K 对	K 对	K 对
C	2	2	3	2	1
M	2	2	3	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	2	2	2	2	1
G	2	1	2	1	1
B	1	1	1	1	2
总计	12	11	14	11	8
II 套墨水					
	H. Mill	CDCY	UCJT	OJIS	GBND
	K 对	K 对	K 对	K 对	K 对
C	1	1	1	1	1
M	2	3	1	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	1	1	4	2	1
G	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1
总计	9	10	11	10	7

表 5

纸	I 套墨水	II 套墨水
H. Mill	12	9
CDCY	11	10
UCJT	14	11
OJIS	11	10
GBND	8	7
总计	56	47

光照褪色评定

光照褪色是借助于在两种纸上一式三份用 I 套和 II 套墨水打印出多色图象来测定。多色图象中包括青绿、深红、黄、红、绿、蓝各色的约 5 1cm^2 的 100 % 区域填充的正方形，所用的喷墨笔是具有相似墨滴容积的。所打印图象的彩色坐标 L^* 、 a^* 和 b^* 用商用比色计和标准的彩色测定程序进行了测定。一组打印件暴露了等效于在室内一年的条件下，而另一组则暴露于等效于在室外暴露数周的条件，使用市售的褪色计和 10 老化测试计，照厂家的使用说明来测定。光照褪色，以 ΔE 表示，并用下述公式 1 对每套墨水进行了计算，数据列于下面的表 6 中：

公式 1

$$\Delta E = [(L_{\text{after}}^* - L_{\text{before}}^*)^2 + (a_{\text{after}}^* - a_{\text{before}}^*)^2 + (b_{\text{after}}^* - b_{\text{before}}^*)^2]^{1/2}$$

15

下标 “after” 和 “before” 意指打印样品暴露于光照褪色环境之前和之后的测量值。要求的是光照褪色值越小越好。

20

表 6

墨水套	纸 ¹	色域	室内 ΔE		室外 ΔE	
			各色平均 ²	最差单 色褪色 ³	各色平均 ²	最差单 色褪色 ³
I	Bright Bond	730	21.88	30.53	不适用	不适用
	Heavy Coated	1120	20.47	22.55	35.41	47.00
II	Bright Bond	730	16.67	27.64	不适用	不适用
	Heavy Coated	1060	16.10	23.58	23.81	29.79

¹ Bright Bond = Azon Brigyt White Opaque Bond, Part# 130400;
Heavy Coated = HP Heavy Weight Inkjet Paper, Part# 51648E.

² 全部 6 种颜色计算出来的光照褪色值。

³ 单个最差颜色的光照褪色值。

表 6 中的数据很明显地表明，按照本发明的配方制作的成套墨水表现出了极好的耐光性。

10 本成套喷墨打印墨水预期能找到在喷墨打印中的大规模应用。

因此，一套印刷液体，具体说一套喷墨墨水已被公开。对本领域的技术人员来说很容易明白，在不脱离本发明的精神下可在性质上作各种各样的改变和修改，而所有这样的改变和修改都被认为是属于本发明所附权利要求所定义的范围之内。

15