

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 11/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98105859.0

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125151C

[22] 申请日 1998.3.24 [21] 申请号 98105859.0

[30] 优先权

[32] 1997.5.29 [33] US [31] 866152

[71] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 M·P·高雷

[56] 参考文献

US5633109 1997.04.27 C09D11/06

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 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 含水不溶性染料和颜料的脂质体油墨组合物

[57] 摘要

介绍包括其中含有水不溶性染料或颜料的脂质体囊的油墨组合物。所述囊可以是单室或多室的并可以使用标准的形成脂质体的物质例如磷脂或生育酚琥珀酸酯制备。当将本发明用于电子印刷体系例如喷墨印刷机时,所产生图像为清晰、快速干燥、耐水、耐光和具有高的光密度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种油墨组合物，它包含：
占组合物 1-30%重量的脂质体囊；
5 至少一种包封在所述脂质体囊中的水不溶性的色料，该色料与形成脂质体的物质之比为 2:1-3:1，其中所述形成脂质体的物质是生育酚琥珀酸酯和胺；和
水溶液，所述脂质体囊被稳定地分散在该水溶液中。
2. 权利要求 1 的油墨组合物，其中所述胺为三（羟甲基）氨基甲烷。
10
3. 权利要求 1 的油墨组合物，其中所述水不溶性色料为分散染料或颜料。
4. 权利要求 2 的油墨组合物，其中所述水不溶性色料为具有平均
15 粒度在 90nm-110nm 之间的颗粒形式，所述脂质体囊的直径小于或等于 140nm。
5. 权利要求 1 的油墨组合物，其中所述水溶液包含与水混溶的有机溶剂。
6. 权利要求 1 的油墨组合物，它还包含：
0-40%重量的 2-二甲氨基 2-甲基 1-丙醇的性能增强剂。
7. 权利要求 1 的油墨组合物，它还包含：
20 一种或多种防泡沫剂、表面张力调节剂、流变学调节剂、pH 调节剂、干燥剂、湿润剂和生物杀伤剂。
8. 一种制备权利要求 1 的油墨组合物的方法，它包括：
25 在水溶液中研磨至少一种不溶于水的色料，直至该色料具有的平均粒度小于或等于 500nm；
使一种或多种固体形式的形成脂质体的物质与所述研磨后的颜料接触，其中颜料与形成脂质体的物质之比为 2:1-3:1，所述形成脂质体的物质是生育酚琥珀酸酯和胺；和

研磨所述色料及所述形成脂质体的物质，形成脂质体囊。

9. 权利要求 8 的方法，它还包括：

调节在所述油墨溶液中脂质体形成物质的浓度到低于 4%。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述色料为分散染料或颜料。

5 11. 权利要求 8 的方法，它还包括：

将与水混溶的有机溶剂加入所述水溶液中。

12. 权利要求 8 的方法，其中在小型流能磨中进行研磨。

13. 权利要求 8 的方法，它还包括：

加入 0-40%重量的 2-二甲氨基 2-甲基 1-丙醇的性能增强剂。

10 14. 权利要求 8 的方法，它还包括：

加入一种或多种防沫剂、表面张力调节剂、流变学调节剂、pH 调节剂、干燥剂、湿润剂和生物杀伤剂到所述油墨溶液中。

15. 权利要求 8 的方法，其中

15 在水溶液中研磨至少一种基本不溶性的色料，直至该色料具有的平均粒度在 90nm-110nm 之间为止；

使固体形式的生育酚琥珀酸酯和三（羟甲基）氨基甲烷与所述研磨后的颜料接触；和

研磨所述色料与所述形成脂质体的物质，形成具有平均直径小于或等于 140nm 的脂质体囊。

20

含水不溶性染料和颜料的脂质体油墨组合物

5 本发明涉及油墨组合物，更具体地说涉及用于电子印刷系统中的基于脂质体的油墨组合物。

 喷墨印刷包括将一连串的油墨液滴喷射到基材例如纸上，形成所需要的图像。尽管用于喷墨印刷的油墨组合物一般基于水溶性染料，但是，所述染料的溶解度产生不及最佳的图像清晰度。

10 大部分可溶性染料溶于水或水和与水混溶溶剂的混合物中。当含有可溶性染料的油墨组合物用于喷墨印刷机时，由所述溶剂与溶解的染料一道迁移超出沉淀的位置的趋势引起不同的难题。与溶剂迁移有关的作用包括由油墨相邻点的重叠造成的“粗糙边缘”及由溶剂和染料渗入纸中造成的“印透”。尽管通过使用可以阻止油墨扩散或浸透的物质涂层的特殊纸张可以改善印刷的清晰度，然而该特殊的纸张增加了印刷成本，从而不能广泛使用。

 与水溶性染料不同，颜料基本上不溶解并在水溶液中以颗粒存在。因为颜料颗粒不需要随溶液迁移，所以避免了许多与水溶性染料有关的问题。此外，当与基于水溶性染料的油墨组合物相比较时，基于颜料的油墨组合物趋向于具有优越的耐水性、耐光性、影像密度和对热及氧化的稳定性。不幸的是，未改性的颜料颗粒具有附聚的趋势。因而，不能长时间保持稳定的悬浮状态，颜料颗粒最终从溶液中沉淀，堵塞印刷机喷嘴和/或导致图像明显褪色。

25 已经尝试了许多防止附聚的方法，包括表面改性，使用分散剂及用聚合物涂料包封颜料。然而，由于这些方法费力、费钱，需要单独处理每一种颜料制剂，从而使得基于颜料的油墨组合物不能广泛用于喷墨印刷机。因此，需要能使用喷墨印刷方法产生高清晰度图像的简单和低成本油墨组合物。

在本发明的一个方面，本发明的油墨组合物包括其中含有水不溶性染料或颜料的脂质体囊(liposome vesicles)。尽管所述脂质体囊可以为单室或多室，然而优选单室囊。将一种或多种基本为水不溶性的染料包封在脂质体囊中，该脂质体囊稳定地分散在含水溶液中。所形成的油墨组合物与现有技术的组合物相比，显示优越的印刷性质，例如耐水性、耐光性和影像密度。除了其优越的印刷性质外，本发明的油墨组合物极其稳定，甚至经过严格的T(温度)-循环(T-Cycle)实验仍稳定。

在本发明的另一方面，提供制备稳定的脂质体基油墨组合物的方法。简言之，加工基本为水不溶性的色料颗粒，直至达到所需的适当平均粒度为止。然后，加入脂质体形成物质，并使用任何适当的技术，形成包封所述不溶性色料颗粒的囊。进行其它后处理，以使所形成的囊大小较为一致。

详细地讲，上述方法包括：

在水溶液中研磨至少一种不溶于水的色料，直至该色料具有的平均粒度小于或等于500nm；

使一种或多种固体形式的形成脂质体的物质与所述研磨后的颜料接触，其中颜料与形成脂质体的物质之比为2:1-3:1，所述形成脂质体的物质是生育酚琥珀酸酯和胺；

研磨所述色料及所述形成脂质体的物质，形成脂质体囊。

本发明涉及新的油墨组合物，它包括其中含有一种或多种基本为水不溶性颜料或染料的脂质体囊。与现有技术的基于颜料的油墨组合物不同，本发明组合物为较低成本的、稳定的并且一般没有基于颜料的油墨所常遇到的问题例如附聚现象。

色料

正如在本公开中所用的，术语“不溶性色料”和“色料”可相互替换使用，并可包括任何基本为水不溶性的色料例如分散染料和颜

料。术语“不溶性色料”也包括基本为水不溶性的，然而已经过与水相容的表面改性，以帮助所述色料的悬浮液在含水溶液中稳定的色料。从而，术语“分散染料”（通常指水不溶性偶氮染料、二苯基胺染料和蒽醌染料）、“颜料”（通常指基本不溶于水和有机溶剂的染料）、“色料”和“不溶性色料”可互换使用，除非另有明显的或不明显的表达。类似，术语“不溶性染料”指的是不溶于水的染料，也可以与“色料”、“不溶性色料”、“颜料”和“分散染料”交替使用。

通常通过分散染料和颜料各自的染料索引上规定的颜料或染料的属名鉴定分散染料和颜料，并可以单独或以任何组合的形式使用，只要所述色料基本为水不溶性便可。以该方法鉴定的，用于本发明实施的合适分散染料的例证性实例包括（但不限于）：分散黑 9 和 33；分散兰 3、7、27、35、56、60、73、77、79、87、102、106、165、183、281、291 和 321；分散棕 1；分散绿 9；分散橙 3、25、29、30、37、44、80 和 89；分散红 1、4、5、11、13、15、17、50、54、60、65、73、82、86、91、92、131、135、136、137、153、167、177、179 和 338；分散紫 1、26、28、33 和 63；及分散黄 3、5、23、42、54、64、82、86、114、126、153、198 和 211。通过其通用名也可以鉴定分散染料。例如，除了染料索引上的牌号如分散黑 9，根据其生产商，该色料也称为 ADC Black SN (American Dyestuff Corp), Adis Black SN (Aashiana Dyestuffs Inc), Akasperse Black SN (Aakash Chemicals Dyestuffs, Inc.), Chemilene Diazo Black (Shyamac International Inc.) 和 Suprasperse Black SN (Dyerich Chemical Corp.) 等。

根据所述染料索引鉴定的合适颜料的例证性实例包括（但不限于）：颜料黑 1、7、11 和 31；颜料兰 1、9、14、15、16、27、28、29、36、60 和 61；颜料棕 24、29 和 31；和颜料绿 1、2、7、36 和 50；颜料橙 5、13、16、34、36、43、46、67 和 69；及颜料红 2、3、4、5、

8、17、19、22、23、31、38、48、49、52、57、63、81、88、100、101、104、112、122、123、146、149、170和179；颜料紫2、3、9、19、23和29；及颜料黄1、3、12、13、14、17、34、65、74、83和97。类似，颜料也可以用其通用名。例如，颜料橙5也称作

5 Dinitraniline Sunbrite Orange 5 (Sun Chemical Corp)、Monolite Orange RE HD Pst. (ZENECA Colours)、Orange DNA Orange (Fabricolor Inc.)和Sico Orange L-3052 (BASF Corp.)。

表面改性的不溶性色料包括(但不限于)那些已经经过化学改性,加入亲水表面基团像硫酸盐、磺酸盐、羟基、醛、水合醛和羧酸盐基团的色料。例如,许多这类表面改性的不溶性色料可从市场上买到,像来自Orient Chemicals的Microjet Black(羧酸盐化改性)、来自Cabot的Cab-o-jet™ 200(磺酸盐化改性)和Cab-o-jet™ 300(羧酸盐化改性)。

也可以使用其它分散染料、颜料和改性的不溶性色料。优选所述不溶性色料的粒度小于约500nm(直径)并更优选在约50nm-250nm之间(直径)。然而,特别优选大小均匀并在约90nm-约110nm之间的颜料。所述色料以有效量包含于所述油墨组合物中,一般为约1-约8%(重量),更优选约3-约5%(重量),尽管其用量可以超出该范围。

20 脂质体囊在文献中,尤其作为药传递系统的内容详细介绍。尽管其它成分对于适当地形成脂质体囊是必需的,如在本说明书中所用到的,术语“形成脂质体的物质”指实际上包括脂质体囊的一种或多种主要成分所述脂质体囊的直径小于或等于140nm。

25 简言之,所述形成脂质体的物质相对彼此之间一般具有极性端和非极性端。受疏水性和范德瓦尔斯力的作用,所述分子自身构成“双分子层”,即内部的两个分子定向排列,每个非极性端与另一个非极性端相互作用,而其极性端暴露于水溶液中的膜状结构。在脂质体中,所述“双分子层”形成含有包封的含水室的囊。由一层双分子层形成

单室囊，而多室囊具有多层同心的双分子层。然而，因为单室囊易于更有效地包封颜料颗粒，从而优选单室囊。

5 由于易于形成，从而特别优选由生育酚琥珀酸酯（也称作维生素E琥珀酸酯）形成脂质体。一般而言，通过振摇含有维生素E琥珀酸酯的混合物可以简单形成多室囊，而单室囊可通过声处理含有多室囊的混合物或通过使用French压力机来形成。当用于本发明中时，使用维生素E琥珀酸酯和胺例如三（羟甲基）氨基甲烷或2-氨基-乙基-1,3-丙二醇的混合物已经获得特别好的结果。有关生育酚囊方法的详情可见美国专利5234634（发明人Janoff等），在此结合到本发明
10 中作为参考。

然而，可以使用任何合适的形成脂质体的物质例如标准脂质制备本发明的脂质体载体。形成脂质体的物质的例证性实例包括（但不限于）磷脂酰胆碱、磷脂酸、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、鞘脂类、磷脂酰甘油、鞘磷脂、心磷脂、糖脂、神经节苷酯、胆固醇、脑苷脂
15 类、脂肪酸的聚乙二醇酯和醚及它们的混合物。优选的化合物包括大豆和蛋黄磷脂酰胆碱。

此外，本发明的实施不需要高质量的形成脂质体的物质。例如，用低于70%质量的磷脂一般已经获得良好的结果。甚至质量低到只有40%的磷脂也已成功地利用。因为期望节约材料成本，所以一般优选
20 较低质量的物质来形成合适的脂质体囊。

一般而言，所述形成脂质体的物质占最终油墨组合物的1-约30%（重量）。优选的用量为色料与形成脂质体的物质的比例为约2:1-约3:1（重量）之间。特别优选的形成脂质体的物质的用量等于或
25 低于约4%（重量）。

可以使用任何包封基本为水不溶性物质的标准方法。此外，尽管可以使用单室和多室脂质体囊，因为其更大的包封效率，优选单室囊。介绍了许多有关脂质体的标准物质和技术的出版物Liposome
Technology（由CRC Press在1993年出版），结合到本发明中作为

参考。

然而，在优选的方法中使用小型流能磨(microfluidizer)。首先使用小型流能磨在研磨液体中将所述色料颗粒研磨到合适的粒度，所述研磨液体可以是水或可以另外包括一种或多种与水可混溶的有机溶剂。尽管不是必需的，然而优选所述研磨液体为最终油墨组合物的成分。

当达到合适的颜料粒度时，将所述形成脂质体的物质（优选以固体形式）加入颜料和研磨液体的混合物中。继续所述研磨过程，直到所形成的脂质体囊具有所需的平均直径为止。此时，使所述混合物经10微米的滤器过滤，并调整色料和形成脂质体的物质的浓度到合适的水平。

可以将其它成分加入所述油墨组合中。例如可以包括水溶性或可与水混溶的有机溶剂，通常可作为润湿剂。例证性的实例包括（但不限于）多元醇例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、己二醇和二甘醇；二元醇例如丁二醇、戊二醇和己二醇；乙二醇酯例如丙二醇月桂酸酯；甘油；及聚烷基二醇例如聚乙二醇；多元醇的较低级的烷基醚例如乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、二甘醇一乙基醚、三甘醇一甲基醚、三甘醇一丁基醚和其混合物。其它合适的与水可混溶的有机溶剂包括醇类例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇；酮类例如丙酮、醚类例如四氢呋喃和二噁烷；酯类例如乙酸乙酯、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、内酯、内酰胺例如2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮和其混合物。一种或多种的这类水溶性有机溶剂用量可以在约0-约70%之间，更优选在约10-40%之间，尽管其用量或许超出该范围。

最终的油墨组合可以包括任何组合的性能增强剂例如氧化胺和胺像2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇。其它例证性的实例包括（但不限于）防沫剂、表面张力调节剂、流变学调节剂、pH调节剂、干燥剂和生物杀伤剂。其它实例包括增强最终油墨组合物的耐水性、耐光性

或耐涂抹性的任何综合性能的试剂。这些性能增强剂为本领域内众所周知的，并且加入的准确量取决于具体试剂。然而，所述性能增强剂可以在约 0 - 40% (重量) 之间，更优选在约 2 - 10% (重量) 之间。

5 本发明的油墨组合物一般适合用于喷墨印刷。该油墨的粘度一般不超过约 5 厘泊，更优选在约 1 - 3 厘泊之间，尽管该值可以超出以上范围。此外，最终组成的表面张力一般在约 25 - 约 60 达因/厘米之间，更优选在约 35 - 约 50 达因/厘米。

10 现将详细介绍本发明的特定实施例。这些实施例仅用于说明，本发明不受这些实施例中提出的物质条件或过程参数的限制。除另外注明外，所有份数和百分比均以重量计算。

实施例 1

总的方案

15 使用小型流能磨和合适的研磨液体研磨色料，直至达到所需的平均粒度为止。在操作压力为约 10000psi 下，所述研磨过程一般需要约 5 分钟。然而，可以使用操作压力在 500 - 18000psi 和时间在 5 - 200 分钟的任何组合，以达到所需粒度。

20 一旦色料达到合适的粒度，将形成脂质体的物质（如可能，以固体形式）加入色料和研磨液体的混合物中。然后，继续所述研磨过程约 5 分钟至 1 小时，直到所形成的脂质体约等于或低于 T-循环稳定性所必需的临界粒度。所述临界粒度是脂质体组成的函数并通过进行具有不同粒度脂质体的 T-循环过程容易地测定。例如，维生素 B 琥珀酸酯体系具有的临界粒度约为 140nm，而磷脂酰胆碱体系具有的临界粒度约为 170nm。作为一般的规律，比其各自的临界粒度大的脂质体与通过 T-循环稳定性所判断的结果一样，不能形成稳定的油墨组合物。

25 经 1 微米的滤器过滤脂质体混合物，然后加入足够量的水和/或其它溶剂达到脂质体物质和色料所要求的浓度来制备油墨组合物。所述

脂质体形成物质一般低于或等于约4%，所述色料浓度低于约8%，并更优选在约3% - 约5%之间。如需要，也可以将油墨改性剂例如氧化胺和胺（即2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇）、防沫剂、表面张力调节剂、流变学调节剂、干燥剂、生物杀伤剂和湿润剂的任何混合物加入所述油墨组合物的最终制剂中。

实施例 2

T-循环实验

所有实验均在 Thermotron T-循环仪上进行。典型的 T-循环试验持续约 35 小时并包括下列温度周期。将样品置于预冷到 -40°C 的室 (chamber) 中。在时段 (interval) 一中，将最初 -40°C 的室温维持 4 小时。时段二为从 -40°C 成直线上升至 70°C 30 分钟。在时段三中，将 70°C 的室温维持 4 小时。时段四为 30 分钟成直线返回到 -40°C。使包括四个时段的循环连续进行 15 次。在所述试验结束时，使所述室的温度恢复到室温。

有时由所述 T-循环实验产生少量沉淀。然而，这主要是由于未包封的色料沉淀而成，因为如再次使其上清液经 T-循环，则实际上除去沉淀物。

实施例 3

使用表面改性颜料制备油墨

将大豆卵磷脂 (12.5g) (以商品名 Centrolex F 得自 Central Soy Co., Fort Wayne, Indiana)、胆酸钠 (6.25g)、二甘醇 (50g) 和水 (431g) 的混合物在加有冰水混合物的冷却浴中声处理，设置为 4 即带有 30 秒开，30 秒关循环的脉冲程序达 0.5 小时，使用 Heat Systems Sonicator XL 仪，然后在操作压力约为 10000psi 下流化 0.5 小时。

将上述载体 (40g) 与含有 19.9% 由 Orient Chemicals (65

Springfield Avenue, Suite 311, Springfield, New Jersey 07081) 得到的表面改性颜料 (商品名 Microject Black) 的提浓物 (10g) 混合, 将所述容器在辊磨机上转动 0.5 小时。将所述混合物经 1 微米过滤器过滤, 制备最终的油墨组合物。所述油墨组合物具有的粘度为 1.78, 5 表面张力约为 39 达因/厘米。所述油墨为 T-循环稳定, 当用于 660 Hewlett Packard Deskjet 印刷机时, 产生良好的印刷质量。所产生的图像具有优越的耐水性和良好的耐涂抹性。

实施例 4

制备黑色油墨

10 将 36g 的 Degussa FW 18 Carbon Black (炭黑)、36.0g DEG (二甘醇)、0.72% 作为生物杀伤剂的 Proxel GXL (1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、氢氧化物和双丙甘醇的溶液) 和 233.9g 去离子水在 10000psi 下微流化 15 分钟。加入含有约 3.54% 的维生素 E 琥珀酸酯和 0.82% 的 tris 的溶液约 300ml。然后, 再次使混合物微流化直至其平均粒度达
15 到约 124nm 为止并经 1 微米过滤器过滤。

所形成的上清液用于制备两种不同的油墨组合物。组合物 A 包含: 4% DEG; 1% Triton CF 21; 2.12% 维生素 E 载体 (载体指 tris 和维生素 E 琥珀酸酯的混合物); 5% 炭黑和补充余量的水。该油墨组合物具有的粘度为 1.70 cps, 表面张力为 29.4 达因/厘米。

20 组合物 B 包含: 4% DEG; 1% Triton CF 21 (非离子表面活性剂或表面活性剂); 2% 异丙醇; 2% 甘油; 2.12% 维生素 E 载体及补充余量的水。所述油墨组合物具有的粘度为 2.0cps, 表面张力为 29.4 达因/厘米。

25 组成 A 和 B 在 Hewlett Packard 600 系列印刷机上印刷良好, 产生具有良好耐涂抹和耐光性质的完全耐水的印刷效果。

可以理解, 尽管以上结合优选的特别实施例已经介绍了本发明, 本说明书和实施例仅用来说明本发明, 而不对其范围加以限制, 它仅受附带权利要求书的范围所限定。