

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 67/00 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510127017.4

[43] 公开日 2006 年 6 月 7 日

[11] 公开号 CN 1781994A

[22] 申请日 2001.6.5

[21] 申请号 200510127017.4

分案原申请号 01810706.0

[30] 优先权

[32] 2000.6.5 [33] US [31] 60/209718

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 A·-G·叶 M·J·艾斯曼

R·P·赫尔德 J·L·霍曼

D·V·帕特尔 芮亚靖

H·J·斯皮内利 S·L·维特曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林

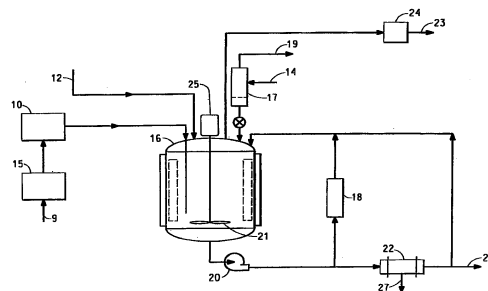
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

自-分散颜料及其生产方法和应用

[57] 摘要

提供一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水环境中用臭氧氧化颜料，同时保持 pH6-8 的步骤。还提供一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水介质中用臭氧氧化颜料达到酸值小于 3 微摩尔/米²，并再纯化自-分散颜料的步骤。还提供了采用这些方法得到的颜料和含有自-分散颜料的喷墨墨水。



1、一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水环境中用臭氧氧化颜料，同时保持 pH6-8 的步骤。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中颜料氧化到酸值小于 3 微摩尔/米²。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中颜料在含水环境中用臭氧氧化，同时让这种颜料进行至少一次分散混合的操作，这种操作提供有效剪切速度至少 200 秒⁻¹，包括让臭氧、颜料和含水介质混合物进行一种操作，这种操作选自介质研磨以及混合物通过在液体压力至少 1000 磅/英寸²下的液体喷射相互作用室内的多个喷嘴。

4、根据权利要求 1 所述的方法，该方法还包括自-分散颜料的纯化步骤。

5、一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水介质中用臭氧氧化颜料达到酸值小于 3 微摩尔/米²，并再纯化自-分散颜料的步骤。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中该方法是在 pH 保持 6-8 时进行的。

7、根据权利要求 5 所述的方法，其中颜料在含水环境中用臭氧氧化，同时让这种颜料进行至少一次分散混合的操作，这种操作提供有效剪切速度至少 200 秒⁻¹，包括让臭氧、颜料和含水介质混合物进行一种操作，这种操作选自介质研磨以及混合物通过在液体压力至少 1000 磅/英寸²下的液体喷射相互作用室内的多个喷嘴。

8、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中颜料量直到 50 重量%。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中颜料量 5-20 重量%。

10、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中含水环境包括过氧化氢。

11、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中在载气中含有 1-20 重量%臭氧。

12、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中颜料是炭黑。

13、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中颜料是

彩色有机颜料。

14、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中该方法还包括让臭氧、颜料和含水介质混合物进行预混合操作，这种操作包括在高速分散装置中搅拌混合物。

5 15、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中颜料氧化到酸值小于 1.5 微摩尔/米²。

16、根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其中颜料氧化到酸值小于 0.7-2.5 微摩尔/米²。

17、根据权利要求 1 或 6 中所述的方法，其中通过加碱保持 pH。

10 18、根据权利要求 17 所述的方法，其中碱选自氢氧化钾和氢氧化钠。

19、一种根据权利要求 2 或 5 中任一权利要求所述方法得到的自-分散颜料，该颜料的酸值小于 3 微摩尔/米²。

15 20、根据权利要求 19 所述的自-分散颜料，其中该颜料在没有任何一种或多种附加分散剂存在下生成稳定的含水分散液。

21、一种根据权利要求 15 所述方法得到的自-分散颜料，该颜料的酸值小于 1.5 微摩尔/米²。

22、一种根据权利要求 16 所述方法得到的自-分散颜料，该颜料的酸值 0.7-2.5 微摩尔/米²。

20 23、一种喷墨墨水组合物，该组合物含有含水载体和着色剂，其中着色剂含有根据权利要求 19 所述的自-分散颜料。

24、一种喷墨墨水组合物，该组合物含有含水载体和着色剂，其中着色剂含有根据权利要求 21 所述的自-分散颜料。

25 25、一种喷墨墨水组合物，该组合物含有含水载体和着色剂，其中着色剂含有根据权利要求 22 所述的自-分散颜料。

26、一种浓缩的墨水组合物，该组合物含有含水载体和着色剂，其中着色剂含有根据权利要求 19 所述的自-分散颜料，其中颜料的平均粒度小于 0.2 微米，采用 ζ 电位测量的电荷密度小于 50 毫伏。

30 27、一种浓缩的墨水组合物，该组合物含有含水载体和着色剂，其中着色剂含有根据权利要求 19 所述的自-分散颜料，其中颜料的传导率小于 0.15S/米 (siemen/米)，反离子小于每升 0.15 摩尔。

自-分散颜料及其生产方法和应用

本申请是申请日为 2001 年 6 月 5 日的题为“自-分散颜料及其生产方法和应用”的申请号为 01810706.0 的发明专利申请的分案申请。

5 技术领域

本发明涉及自-分散颜料，具体地涉及生产这样颜料的方法，还涉及这样颜料在喷墨墨水中的应用。

背景技术

10 颜料的水分散液在该技术领域中是已知的，已有各种各样的应用，例如印刷墨水(特别是喷墨打印的墨水)；水载涂料以及车辆、建筑物、道路、标记等其他涂料配方；化妆品；药物制剂等。因为颜料典型地不溶于含水载体，所以常常需要使用分散剂，例如聚合物分散剂或表面活性剂，才可生产出颜料在载体中的稳定分散液。

15 但是，使用分散剂增加分散液的粘度，它超过了不使用分散剂时应具有的粘度。粘度增加在某些情况下还不构成一个特别的问题时，却在其他方面会存在严重的缺陷。例如，如果加粘结剂可改善最终产品的性质，则粘度对最终分散液应用限制可能变得突出了。因此，分散液本身的粘度会缩小最终产品的配方范围。

20 自-分散颜料，特别是自-分散炭黑颜料，在该技术领域中已知许多年了。例如，US 2 439 442 公开了一种方法，其中炭黑颜料与次氯酸钠水溶液进行放热反应，或在氯化钠溶液中进行电解，或悬浮于氢氧化钠中与用氯气处理时都会改变其胶体的性质，以致炭黑容易自发地分散在水中。据说由这些分散液制造的墨水在新印刷物上是耐水的。

25 Donnet 等人在《氧化剂对炭黑化学作用的研究》(Étude de l'action chimique des oxidants sur le noir de carbone)，牟罗兹化学高级学校，第 294 期(1962 年)，第 1727-1735 页中，提出一篇有关氧化剂对炭黑的影响，使它们变得更亲水的综述文章。讨论的氧化剂包括高锰酸钾、氯化钠、氯酸钠、高氯酸钠、过硫酸钠、硝酸
30 和次氯酸钠。

US 3 023 118 说明了一种用稀硝酸氧化炭黑，使其变得更易分散的方法。US 3 279 935 讨论了一般气相氧化炭黑的问题，特别是说明

了气相氧化方法，其中炭黑用含有氧的与过氧化物气体混合的气体处理。US 3 347 632 说明了一种在次氯酸钠水溶液中使炭黑进行反应生产亲水炭黑的方法。

近来曾流行使用自-分散颜料配制墨水。例如，US 5 554 739 和
5 WO 96 18688 说明了生产表面改性的炭黑颜料，其中炭黑与重氮盐进行反应。WO 97 47698 说明了用硅氧烷处理炭黑以改善其分散性。在
WO 96 18694、US 5 713 988、WO 97 49774 和 WO 98 06788 也提出了含有这样表面改性的炭黑颜料的墨水，或在墨水中使用这样的炭黑
10 颜料。在 US 5 609 671、US 5 718 746、EP 0 802 247 和 EP 0 819 737 中提出使用次卤酸盐（例如次氯酸钠）水溶液处理炭黑颜料及其应用。

在现有技术中，所有这些处理方法都有一个缺陷或其他问题。气相氧化反应可以是强放热反应，因此有严重的安全风险。气相法和湿法两者产生大量的副产物，这些副产物需要通过纯化步骤加以除去。
15 为了克服这些缺陷，EP 0 896 986 公开了一种在水存在下用臭氧处理炭黑的方法，以及用这种炭黑生产的墨水和涂料。据说采用这样一种方法生产炭黑含有的污染物比现有技术方法的低，可生产更稳定的分散液。但是，即使这些颜料还不具有足够的质量能够在很苛求的应用（例如喷墨打印）市场上存续下去。

20 本发明的简要说明

本发明的第一个具体实施方案提供一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水环境下用臭氧氧化颜料的步骤，同时让这种颜料进行至少一次分散混合的操作。

本发明的另一个具体实施方案提供一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水介质下用臭氧氧化颜料的步骤，同时保持 pH6-
25 8。

本发明的另一个具体实施方案提供一种生产自-分散颜料的方法，该方法包括在含水介质下用臭氧氧化颜料的步骤，生产其酸值小于 3 微摩尔/米²的炭黑颜料。

30 本发明还提供上述方法的变通方法，其中把上述方法的特点结合起来。

本发明还提供采用上述一种或多种方法制备的自-分散颜料。

在另外一方面，本发明提供含有采用上述一种或多种方法制备的颜料的含水分散液。

本发明还提供自-分散颜料在喷墨墨水组合物中的应用。

附图简要说明

5 图 1 是流程图，示意性说明本发明方法的优选实施方案。

本发明的详细说明

10 本发明提供自-分散颜料的的生产方法，采用这些方法生产的自-分散颜料以及它们的应用。如在本技术领域一般理解的和本文使用的术语“自-分散”，是指具有稳定基团的颜料，这些基团与颜料颗粒表面共价连接，以致在没有任何附加的分散剂情况下，该颜料可形成稳定的含水分散液。

参见附图 1，示意性附图说明了本发明的优选方法。基本上，在图 1 所示的具体实施方案中，臭氧发生器 10 将加到储存、蒸发和原料槽 15 的压缩氧气或空气 9 转化产生臭氧，并且把臭氧输送到预混合槽 16。水和颜料通过供水 12 和供颜料 14 输送到预混合槽 16，而颜料需通过固体倾卸台 17，该台配备外壳、格栅和旋转阀，还有一个到灰尘收集系统 19 的出口。颜料、水和臭氧加到预混合槽 16 的顺序不是特别重要的，只要在加臭氧之前加水。

20 优选的是当反应剂在预混合槽 16 中时搅拌这些反应剂。可以采用臭氧在水和颜料混合物中强烈鼓泡的方式引入搅拌，采用磁搅拌设备或用其他合适的设备进行搅拌。在特别优选的具体实施方案中，预混合槽 16 是高速分散器（“HSD”）。HSD 实例包括从像 Hockeymer 公司生产厂获得的用马达 25 驱动的 G 型或 F 型叶轮 21。在加工实例中，使用 Paul Gardner 公司生产的高速分散叶轮 K 型叶片。用臭氧分解设备 25 24 使预混合槽往大气 23 排风。

为了有助于搅拌和提高方法的效率，一般可取的是以产生更多的较小气泡而不是采用少而大的气泡方式加入臭氧。

30 在图 1 所示的具体实施方案中，反应剂通过泵 20 从预混合槽 16 泵送到分散混合装置 18。曾惊奇地发现，在用臭氧的湿法氧化颜料中，与没有分散混合步骤的同样方法比较，添加分散混合步骤可导致循环时间减少，产率增加，颜料酸值降低。

在实施本发明时，可以优选地使用附加设备。例如，希望有纯化装置 22，用于纯化氧化反应后的反应混合物，以除去含有任何副产物、

污染物、游离酸、盐等的渗透物 27，得到产物流 26。希望有臭氧分解设备 24，以防止臭氧释放到空气中。这样一些设备在使用时对本发明的方法不是至关重要的。

5 在所有的具体实施方案中，本发明的方法需要在含水环境下用臭氧氧化颜料。同样地，必需将水、臭氧和颜料放在一起开始实施该方法。但是，这三种反应剂放在一起的特别顺序不是特别重要的，只是注意没有水的颜料氧化(即“干”氧化)不在本发明的范围内。因此，颜料和水可以混合在一起，然后加入臭氧，或者臭氧与水可以混合在一起，再加入颜料。

10 一般可取的是，水通过供水 12 加到预混合槽 16，以臭氧往预混合槽 16 鼓泡，并打开泵 20 开始使预混合槽 16 的臭氧和水，通过分散混合设备 18 循环并回到预混合槽 16。当臭氧和水通过这个回路循环时，颜料缓慢地加到预混合槽 16 中。该方法按照这种方式继续进行直到颜料被足够氧化，变成自-分散的。取出得到的自分散颜料，放入储存容
15 器中。

通过颜料缓慢地加到水和臭氧循环混合物中，反应混合物的粘度与将颜料全部一次加入或如果颜料和水在加入臭氧前混合的方式相比仍然是较低的。较低粘度是有利的，因为粘度保持低时方法比较有效。此外，低粘度混合物可使泵、预混合装置和分散混合设备的负荷比高
20 粘度混合物的轻。因此，可以使用较小规模的设备(没有损失生产能力)，而且使用时间更长，这样导致方法总效率的提高。另外，与间断方法相比，以这种方式运行时，该方法实质上变成一种连续的方法。

在另外一个具体实施方案中，本发明的方法提供了在含水环境下用臭氧氧化颜料，同时保持 pH 为 6-8。曾发现，当氧化混合物的 pH
25 降低时，混合物的粘度增加。由于前面刚提到的同样原因，较低的粘度是有利的。把碱加到反应混合物中可以保持相对中性的 pH。合适的碱包括有机碱和无机碱两种，但应该注意不使用在臭氧存在下会被氧化的有机碱。由于这种原因，无机碱，特别是氢氧化钾和氢氧化钠是非常优选的。

30 在另外一个具体实施方案中，本发明的方法提供了用臭氧湿法氧化颜料的方法，生产出酸值小于 3 微摩尔/米²，非常优选地小于约 1.5 微摩尔/米²的自-分散炭黑颜料。在本发明之前，一般认为自-分散颜

料需要有相对高的酸值(如 EP 0 896 986 实施例中所说明的)才生成稳定的水分散液。与这种看法相反,本发明人发现让臭氧、水和颜料混合物进行至少一次分散混合步骤,可以使用酸值从约 0.7-1.40 微摩尔/米²至 2.5 微摩尔/米²的颜料制备出稳定的分散液。

- 5 在本发明中,通过中和在含水分散液中预定重量颜料所需要的碱或胺的体积,可以测定酸值。酸值是用每克颜料毫摩尔(毫摩尔/克)或每平方米颜料表面积微摩尔(微摩尔/米²)表示的。

使用 45 重量% (11.7N) KOH 中和混合物时,可用下述方程式计算酸值(以每克毫摩尔表示):

$$10 \quad \text{酸值(毫摩尔/克)} = \frac{\text{KOH的Ml} \times 11.7\text{N}}{\text{样品重量(克)} \times \text{重量\%颜料}}$$

为了将酸值转化成每平方米微摩尔,使用下述方程式:

$$\text{酸值 (微摩尔/米}^2\text{)} = \frac{\text{酸值(毫摩尔/克)}}{\text{表面积 (米}^2\text{/克)}} \times \frac{1000 \text{ 微摩尔}}{\text{毫摩尔}}$$

分散液 pH 超过 7 时,通常使用 0.025N HCl 进行反滴定测定过量的碱(碱或胺)量:

$$15 \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \text{过量碱} & = & \frac{\text{HCl毫升} \times 0.025 \text{ N}}{\text{颜料重量\%} \times \text{样品重量(克)} \times \text{表面积 (米}^2\text{/克)}} & \times & \frac{1000 \text{ 微摩尔}}{\text{毫摩尔}} \\ \hline \text{(微摩尔/米}^2\text{)} & & & & \\ \hline \end{array}$$

- 20 从总酸值减去过量的碱溶剂,可得到分散液的酸值。酸值测量的标准偏差确定是约 1.4%。有点出乎意味的反直觉的是,具有相对低酸值(即低于约 3 微摩尔/米²)的处理的炭黑颜料可生成比高酸值颜料更稳定的分散液。但是,这个观察结果归因于在具有较少游离酸的颜料上较均匀的官能团分布,所述游离酸是在研磨期间用臭氧进行就地表面改性时由分散混合步骤产生的。采用同时的臭氧/分散方法,特别是使用极少过大颗粒度时,粒度分布也是比较均匀的。

该方法中采用产生臭氧的方式不是关键的。一般来说,为此可取的是使用从市售的臭氧发生设备。这样的设备产生含有 1-20 重量%臭

氧的气流，这样的气流对于本发明的方法就足够了。例如，采用浸入管以每分钟 3-5 升的流量加入到预混合槽 16 的底部。使用氧气作为原料气时，臭氧浓度保持在 5.0-6.5 重量%，而使用空气作为原料气时，则保持在 2.0-3.5 重量%。特别可取的是使用氧气作为臭氧的载气，
5 但也可以使用惰性气体。非常优选地，可以使用在氧气中含有约 6 重量%臭氧的气流。

除了水、臭氧、颜料和碱外，在反应混合物中可以使用其他的添加剂。例如，曾证明添加过氧化氢可缩短循环时间，减少盐的生成，而盐是需要在纯化步骤中除去的。此外，如果希望的，可以往反应混
10 合物添加物理吸附分散剂或颜料润湿剂。物理吸附分散剂或颜料润湿剂的实例与本技术领域技术人员知道的那些类似，包括下面描述的结构聚合物分散剂，在市售的无规分散剂和结构分散剂(例如以环氧乙烷伸长的烷基酚)，从 BYK Chemie 公司购买的分散剂类，以及在新泽西，Glen Rock, Manufacturing Confectioners Publishing 公司出
15 版的《McCutcheon's 乳化剂和分散剂》中公开的分散剂和润湿剂。当然，本发明的优点是不使用这样的分散剂，如果使用它们时，它们的使用量不应该是得到无臭氧处理的稳定分散液。

本发明的方法一般地可应用于能够通过氧化作用使其变成自-分散的任何类型的颜料。换句话说，黑色和彩色颜料，更特别地，在其
20 表面上含有芳族基团或含有碳-碳双键基团的任何彩色颜料，可以使用该方法。因为彩色颜料一般比较难以变成自-分散的颜料，所以本发明特别适合于炭黑颜料使用，但决不排除彩色颜料。

颜料的物理性质和组成是获得高质量喷墨墨水和涂料的重要因素。在本发明中，拟使用颜料的类型并未受到特别限制。对于喷墨墨水的应用，可取的是使用主要微粒尺寸小于 30 纳米的颜料。采用 BET
25 法测量的表面积显著影响得到自-分散颜料的的操作条件。颜料的表面积越高，通常需要的循环时间就越长。在本发明中，可以使用各种炭黑，其中包括 Degussa 公司生产的 FW-18 和 FW-200。FW-18 的基本微粒为 15 纳米，BET 表面积为 260 米²/克。FW-200 的基本粒度为 13 纳米，
30 BET 表面积为 460 米²/克。还可以使用许多其他炭黑颜料，例如 Columbian Chemicals 公司的 Raven 5000、Raven 3500、CD2038、CD7035、CD6026、CD7004，Degussa 公司的 FW-1、Printex 150T、

Color Black S160、Special Black S 6, 以及 Cabot 的 Vulcan XC72R, Monarch 1000 和 Monarch 800。

在本发明方法中可以用来生成自-分散颜料的典型彩色颜料是蓝色颜料, 例如 Sun Chemical 公司的 Sunfast blue, 红色颜料, 例如
5 Bayer 公司的 Indofast Scarlet, Sun Chemical 公司的 Sunfast megenta, 绿色颜料, 例如 BASF 公司的 Heliogen green, 黄色颜料, 例如 Sun Chemical 公司的 Sunbrite yellow, Ciba Chemicals 公司的 yellow 131AK。

如前面指出的, 取决于具体实施方案, 可取或需要的是让水、臭
10 氧和颜料混合物进行至少一次分散混合步骤。大多数混合或搅拌应用涉及液体、液-液或液-固的泵送与质量流量。混合强度可以用输入能量或有效剪切速率表征。对于分散混合或分散作用, 有效的混合剪切速率通常是 $50\text{--}200\text{ 秒}^{-1}$ [James Y. Oldshue, “流体混合工艺学” (Fluid Mixing Technology), 第 29 页, 1983 年] 和 $200\text{--}20\,000\text{ 秒}^{-1}$ [Temple
15 C. Patton, “油漆流动性和颜料分散性” (Paint Flow and Pigment Dispersion), 第 356 页, 1979 年]。因此, 本文使用术语“分散混合”确定为提供有效剪切速率至少 200 秒^{-1} 的混合操作。在本发明中可以有效地使用这样一些熟知的设备, 例如介质(media)磨机、磨碎机、锤磨机、Microfluidizer® (Microfluidics 公司)、均质器、喷射磨机、
20 流体磨机以及类似的高能分散设备。

分散混合步骤使用的设备类型在一定程度上将取决于待氧化颜料的类型与颜料特性。一般地, 彩色颜料比炭黑颜料需要较高的混合能量, 所谓的“酸性”颜料比“中性”颜料需要较少的能量。前面的陈述并不意味着除非选择适当的混合设备, 否则该方法将不会运行, 而
25 更确切地说如果选择的设备缺乏足够的能量, 则可能需要一个以上的分散混合步骤。一般地, 曾发现介质研磨以及混合物通过在液体压力至少 1000 磅/英寸^2 (70 千克/厘米^2) 下液体喷射相互作用室内的多个喷嘴, 即如在 Microfluidizer® 出现的, 在该方法中运行良好, 也是特别优选的。

30 在氧化与一个或多个分散混合步骤之后, 颜料混合物优选地进行纯化。在纯化程序中, 除去颜料混合物中的盐(本文称之“脱盐”), 再过滤与离心分离混合物。优选地采用超滤实施脱盐方法。这时, 如

果希望除去一些水，可以浓缩颜料混合物。在纯化之前，可取的是停止臭氧气流，对预混合槽 16 进行通风，排放任何未反应的臭氧，当然，除非该方法像前面所认为的以连续方法正在运行。未反应的臭氧输送到臭氧分解设备 24，再排放到大气里。

5 特别优选的是，颜料进行分散混合步骤后立刻进行纯化。换句话说，从预混合槽 16 排出要纯化的颜料是不可取的，而可取的是从分散混合装置 18 出来的物流排出要纯化的颜料。如在加工实施例中所证明的原因是得到比较稳定可靠的喷墨墨水(如由盒式喷嘴故障数与老化的关系所测定的)。

10 在该方法中可以使用的颜料浓度不是特别关键的，其浓度更多地是随在该方法中使用的颜料类型和设备类型而变，而方法本身的制约较少。但是，一般来说，最大量的颜料不应该超过 50 重量%。由于方法的效率，颜料浓度 5-20 重量%，特别地约 10 重量%是优选的。

采用本发明方法生产的自-分散颜料特别好地适用于喷墨墨水。因此，在一个具体实施方案中，本发明提供了这样的墨水。一般来说，
15 喷墨墨水含有含水载体、着色剂和各种添加剂。选择添加剂，以便提供具有所希望性质或作用的墨水，例如可能需要使墨水适合于特定喷墨打印机的要求，或提供一种例如光稳定性、抗污、粘度、表面张力、光密度、附着性或抗结壳的平衡。

20 含水载体介质

含水载体介质是水或水和至少一种水-溶或水-混溶(集合称之“水-溶的”)有机溶剂的混合物。选择适当混合物取决于特殊应用的要求，例如希望的表面张力和粘度，墨水干燥时间，墨水将打印的基体类型。在 US 5 085 698 中公开了可以选择的代表性水-溶有机溶剂，其中公
25 开的内容作为参考文献引入本文。水和多元醇，例如二甘醇的混合物作为含水载体介质是优选的。

如果使用水和水-溶溶剂混合物，含水载体介质通常含有约 30-95 重量%水与其余(即 70-5 重量%)为水-溶溶剂。优选地，含水载体介质是 60-95 重量%，非常优选地 85-95 重量%水。含水载体介质占总墨水
30 组合物的 70-99.8 重量%，非常优选地 90-99 重量%。

着色剂

本发明墨水中的着色剂是采用上述方法制备的自-分散颜料。如果

希望的话,其他的着色剂,例如一般的颜料或染料也可以与本发明的自-分散颜料结合使用。

有用的颜料包括各种各样的单个或组合的有机和无机颜料。颜料微粒必需很小,足以允许墨水通过喷墨打印设备,特别是在通常直径
5 10-50 微米的喷嘴处自由流动。粒度也对颜料分散稳定性也有影响,而这种稳定性在整个墨水使用期间都是很关键的。微小颗粒的布朗运动将有助于防止这些颗粒沉淀。为了最大的颜色强度也希望使用小颗粒。有用的粒度范围是约 0.005 微米至 15 微米,优选地 0.005-5 微米,非常优选地 0.01-0.3 微米。

10 对于大多数喷墨打印应用,墨水可以含有以墨水组合物总重量计的直到约 30 重量%颜料,但一般地是约 1-15 重量%,优选地约 1-8 重量%。

墨水组合物中染料的颜色和量基本上随选择的条件而改变,这主要取决于使用这种墨水希望达到的墨水颜色,染料纯度及其强度。低
15 浓度染料不可能得到合适的颜色鲜艳度,而高浓度染料可能造成打印头性能差或不能接受的暗色。一般地,如果使用染料,它的量以墨水组合物总重量计为 0.01-20 重量%颜料,优选地 0.05-8 重量%,更优选地 1-5 重量%。

分散剂

20 如果除本发明的自-分散颜料外墨水还含有一般的颜料,必需还要使用可使一般颜料分散的分散剂。聚合物分散剂在喷墨墨水中作为分散剂使用是优选的,非常优选的是具有嵌段、梳型或支链构造(所谓的“结构聚合物”)的聚合物分散剂。

适合在喷墨墨水中使用的聚合物分散剂是本技术领域的技术人员
25 熟知的那些分散剂,因此在这里不需要作详细的讨论。在 US 4 597 794、US 5 085 698、US 5 272 201 和 EP 0 556 649A1 中公开了特别优选的喷墨墨水分散剂,这些公开的内容作为参考文献引用于本文。

添加剂

30 墨水可以含有在喷墨墨水中通常使用的其他添加剂。例如,可以使用表面活性剂改变表面张力以及墨水往打印介质渗透的最大渗透性。但是,表面活性剂可能对墨水中的颜料稳定性有负作用,因此应

该谨慎选择适当的表面活性剂。此外，选择表面活性剂高度地取决于要打印介质基体的类型。在含水墨水中，表面活性剂的量以墨水总重量计可为 0.01-5 重量%，优选地 0.2-2 重量%。

杀虫剂，例如，Dowicides® (Dow Chemical, Midland, MI),
5 Nuosept® (Huls America, Inc., 皮斯卡塔韦, 新泽西州),
Omidines® (Olin Corp., Cheshire, CT), Nopcocides® (Henkel
Corp., Ambler, PA), Troysans® (Troy Chemical Corp., 纽华克,
新泽西) 和苯甲酸钠可以用于墨水组合物，以抑制微生物的生长。还可以
10 包括例如 EDTA 多价螯合剂，以消除重金属杂质的有害影响。也可添
加其他已知的添加剂，例如湿润剂、粒度调节剂等，以改善墨水组
合物的各种性能。

使用自-分散颜料的一个主要优点是墨水具有非常低的粘度，这样
反过来允许添加各种添加剂，以为打印的图像提供合乎需要的性能。
例如，由专利文献知道，当某些类型的聚合物粘结剂加到喷墨墨水水
15 时，可以降低墨水抹脏的趋势，例如打印文本用办公室荧光笔勾消时；
可以降低洗涤时洗去墨水的趋势；可以增加墨水在疏水表面例如办公
室透明片和乙烯树脂基片上的附着性，以及可以用于改善打印墨水的
耐摩擦性。参见 EP 0 974 607、US 6 040 358、EP 0 851 014、US 5
912 280 和 US 6 005 023，这些公开的内容作为参考文献引用于本文。
20 因此，非常可取的是，本发明的墨水含有一种或多种聚合物粘结剂，
以提供这样一些有用的性能。

墨水的制备与性能

将本发明的自-分散颜料、含水载体、任何附加的着色剂和任何添
加剂混合在一起可以制备出这些墨水。如果使用通常的颜料作为附加
25 的着色剂，就必需制备颜料和所选择分散剂的分散液。制备分散液是
本技术领域技术人员所熟知的。

一般希望制备这些浓缩形式的喷墨墨水。接着，浓缩的喷墨墨水
稀释到在喷墨打印系统中使用的合适浓度。这种技术允许由这种设备
制备更大量的墨水。在使用前，该浓缩物用适当的溶剂稀释到合乎需
30 要的浓度，该溶剂含有水溶性的粘结剂添加剂。通过稀释，调节墨水
达到所要求的粘度、颜色、色调、饱和密度和特别应用的打印部分覆
盖率。

一种优选的自-分散颜料浓缩物含有水和颜料，其中颜料的平均粒度小于 0.2 微米，采用 ζ 电位测量的电荷密度低于 -50 毫伏。

另一种优选的自-分散颜料浓缩物含有水和颜料，其中颜料的传导率小于 0.15S/m (Seimen/米) 和反离子小于每升 0.15 摩尔。

- 5 表面张力与墨水粘度可极大地影响喷墨速度、小液滴分离长度、液滴大小和物流稳定性。适合于喷墨打印系统使用的喷墨墨水的表面张力应该是约 20-70 达因/厘米，更优选地约 30-70 达因/厘米。可接受的粘度不大于 20 厘泊，优选地约 1.0-10.0 厘泊。该墨水具有与宽范围喷射条件相容的物理性能，即热喷墨打印设备的驱动电压和脉冲宽度，转辙指令设备或连续设备的压电元件驱动频率，以及喷嘴的形状和尺寸。许多喷墨打印机，例如连续的，压电转辙指令和热的或喷微泡转辙指令喷墨打印机，都可以使用这些墨水。这些墨水具有极好的长期储存稳定性，不会在喷墨装置中堵塞。可以在例如纸、织物、薄膜等图像记录材料上快速精确地固定墨水。打印的墨水图像具有清楚的颜色色调，高密度，优良的耐水性和耐光度。此外，该墨水不腐蚀它所接触的喷墨设备部件。
- 10
- 15

加工实施例

- 现在，通过但不限于下述实施例进一步说明本发明，其中份数和百分数都是以重量计的，除非另外指出。使用 PCI-WEDECO 生产的 GL-1 型臭氧发生器，使用空气或工业级氧气作为原料气产生臭氧，除非另外指出。采用 Honeywell 生产的 Microtrac®UPA150 型分析仪测定粒度。采用带 UL 的 Brookfield Instruments 的 Brookfield 粘度仪测量粘度。采用 MacBeth 密度计测量光密度。
- 20

实施例 1

- 25 600 克 FW-18 装入 HSD 容器，该容器装有 4 400 克去离子水。在臭氧处理之前，叶端速度保持在 5.5 米/秒，以便预-润湿颜料 30 分钟，然后在臭氧处理期间提高到 11 米/秒。臭氧浓度保持在 5.5-6.0 重量%，并且以流量每分钟 4.5 升加到 HSD 容器底部。在三小时处理后，往混合物加入氢氧化钠，以便使其 pH 提高到 7。在调节 pH 后，该混合物再循环通过 Microfluidizer®M110F 达 5 小时。定期地往混合物加氢氧化钠，使 pH 保持在 6.5-7.5。该产物是自-分散的，在室温下储存 6 个月以上后没有任何沉淀或胶凝。
- 30

实施例 2

600 克 FW-18 和 250 克过氧化氢装入 HSD 容器, 该容器装有 5150 克去离子水。操作条件与实施例 1 中描述的相同, 只是进行四小时处理后加氢氧化钠将 pH 提高到 7。在调节 pH 后, 该混合物通过
5 Microfluidizer®M110F 处理四小时, 同时定期调节 pH, 使 pH 保持在 6.5-7.5。该混合物再用 A/G Technology 生产的 UFP-100E 滤筒进行超滤纯化, 其超滤膜的孔尺寸等级为 100 000 分子量。以每分钟 10-15 升流量把混合物从容器泵送到滤筒实施纯化方法。滤筒的进口压力保持在 3-5 磅/英寸²表压 (210.9-351.5 克/厘米²)。在混合物通过滤
10 筒以后, 该混合物再循环返回到容器, 同时除去通过该膜的液体渗透物。去离子水定期加到容器, 补偿除去的渗透液, 以致过滤产物的量仍然是与原料相同。在这个实施例中, 进行了总共五次洗涤循环。得到的颜料是自-分散的, 没有任何沉淀或胶凝。

实施例 3

15 600 克 FW-18 装入 HSD 容器, 该容器装有 5400 克去离子水。操作条件与实施例 2 中描述的相同, 只是使用氢氧化钾中和混合物, 进行六小时处理后再加中和剂。该混合物在 Microfluidizer®中处理三小时。该混合物进一步经超滤纯化两个洗涤循环。得到的颜料是自-分散的, 稳定的。

20 实施例 4

600 克 FW-18 装入 HSD 容器, 该容器装有 4400 克去离子水。操作条件与实施例 3 中描述的相同, 只是该混合物在 Microfluidizer®中处理五小时。该混合物经超滤纯化四个洗涤循环。

实施例 5

25 650 克 FW-18 装入 HSD 容器, 该容器装有 4350 克去离子水。操作条件与实施例 2 中描述的相同, 只是该混合物在 Microfluidizer®中处理六小时。该混合物进一步经超滤纯化四个洗涤循环。

实施例 6

30 400 克由 Degussa 生产的 FW-200 装入容器, 该容器装有 3600 克去离子水。操作条件与实施例 1 中描述的相同, 只是该混合物通过超滤洗涤三个循环。该混合物是自-分散的, 没有任何沉淀或胶凝。

实施例 7

200 克由 Degussa 生产的炭黑 FW-18 装入圆柱形容器, 该容器装有 3800 克去离子水。该混合物以叶端速度 3.5 米/秒进行搅拌, 预润湿颜料。浓度 6 重量% 臭氧以每分钟 4 升流量加入混合物。在两小时处理后, 叶尖速度提高到 6.9 米/秒, 以提高混合强度。该混合物通过
5 Microfluidizer® 进行加工, 同时再继续进行臭氧处理五小时。没有让这种混合物通过超滤进行洗涤。

实施例 8 (对比)

200 克由 Degussa 生产的炭黑 FW-18 装入圆柱形容器, 该容器装有 3800 克去离子水。该混合物以叶端速度 3.5 米/秒进行搅拌, 预润
10 湿颜料。浓度 6 重量% 臭氧以每分钟 4 升流量加入混合物。在两小时处理后, 叶端速度提高到 6.9 米/秒, 以提高混合强度。总处理时间是 5 小时。在一天内, 该混合物在容器底部有大量颗粒沉淀。

实施例 9 (对比)

400 克炭黑 FW-18 装入在实施例 8 中使用的容器, 该容器装有 3600
15 克去离子水。浓度 3 重量% 臭氧以每分钟 5 升流量加入混合容器。在处理的第一个小时后, 叶端速度保持在 3.5 米/秒, 然后提高到 6.9 米/秒。总处理时间是 20 小时。没有观察到这种混合物的任何沉淀, 但是该混合物在几天内胶凝了。

实施例 1-9 的处理条件和物理数据列于下表 1。这些数据表明, 与
20 没有分散混合步骤的方法相比, 采用有分散混合或分散步骤的方法制备的颜料, 其粒度小得多, 粒度分布也较窄。此外, 该数据表明, 采用分散混合步骤制备的颜料可得到稳定的自-分散颜料, 而没有分散混合步骤处理的那些颜料是不稳定的。该数据还表明, 本发明的方法生产出稳定的自-分散黑色颜料, 该颜料酸值低于 3 微摩尔/米², 与现有
25 技术的湿臭氧氧化方法相比, 本发明的方法是比较快的更有效的方法。

表 1

	颜料,重量%	处理时间,小时		中和剂	pH	超滤洗漆循环	粘度		酸值 (微摩尔/米 ²)	注释
		HSD	MF分散液				D50	D90		
实施例1	12	3	5	NaOH	6.3	0	106	169	0.71	自-分散与稳定
实施例2	10.5	4	4	NaOH	6.9	5	86	144	1.28	自-分散与稳定
实施例3	10.5	6	3	KOH	7.36	2	90	154	1.4	自-分散与稳定
实施例4	10.5	6	5	KOH	6.2	4	92	163	0.99	自-分散与稳定
实施例5	12	4	6	NaOH	6.6	4	100	187	1.03	自-分散与稳定
实施例6	10	5	6	NaOH	6.8	3	94	139	1.75	自-分散与稳定
实施例7	5	2	5	---	2.55	0	90	159	1.12	自-分散与稳定
实施例8	5	5	0	---	2.6	0	138	270	0.66	沉淀
实施例9	10	20	0	---	2.8	0	156	249	4.6	胶凝

喷墨墨水配方

用实施例 1-5 的自-分散颜料制备的喷墨墨水说明本发明的实用性。通过搅拌把下面确定的组分(以重量份数计)混合在一起,生成均匀混合物而制备出这种墨水。

5 实施例 10(对比)

作为对比,根据 US 5 519 085 的技术,使用未处理的 FW-18 颜料和 ABC 三嵌段聚合物分散剂制备出墨水,三嵌段聚合物含有 A 嵌段 ETEGMA、B 嵌段 BzMA 和 C 嵌段 MAA,它们的聚合度分别为 3.6、13.6 和 10.8,该三嵌段聚合物制备如下:

- 10 3-升瓶配置机械搅拌器,温度计, N₂ 进口,干燥管出口和加液漏斗。将 291.3 毫克 THF 装到瓶中,然后加入 0.44 毫升的 1.0 摩尔间-氯苯甲酸四丁基铵催化剂乙腈溶液。加入 20.46 克(0.0882 摩尔)引发剂, 1,1-双(三甲基甲硅烷氧基)-2-甲基丙烯。开始加原料 I [0.33 毫升 1.0 摩尔间-氯苯甲酸四丁基铵乙腈溶液和 16.92 克 THF], 加入
- 15 时间 185 分钟以上。在 0.0 分钟开始加入原料 II [152.00 克(0.962 摩尔)甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基酯], 加入时间 45 分钟以上。加完原料 II 后 180 分钟(99%以上的单体已反应),开始加入原料 III [211.63 克(1.20 摩尔)甲基丙烯酸苄酯], 加入时间 30 分钟以上。加完原料 III 后 40 分钟(99%以上的单体已反应),开始加入原料 IV [78.9 克(0.321M)
- 20 甲基丙烯酸乙氧基三乙二酯], 加入时间 30 分钟以上。在 400 分钟,往上述溶液加入 73.0 克甲醇和 111.0 克 2-吡咯烷酮,并开始蒸馏。在第一蒸馏段,除去 352.0 克物料。然后再次加入 340.3 克 2-吡咯烷酮,再蒸去另外 81.0 克物料。最后,加入总量为 86.9 克的 2-吡咯烷酮,最后聚合物含 40.0 重量%的固体。

组分	实施例10	实施例1-5
水	77.8	79.9
颜料	3.75	3.75
2-吡咯烷酮	9.0	9.0
Liponics® EG-1	5.0	5.0
异丙醇	2.0	2.0
正丙醇	0.2	0.2
Proxel® (Avecia的biocide)	0.125	0.125
ABC 三嵌段分散剂	1.875	0

打印试验

- 如此制备的墨水装在 HP51645A 型喷墨盒 (Hewlett-Packard) 中，使用 DeskJet870C 喷墨打印机 (Hewlett-Packard) 在普通纸上进行打印。墨水在进行冻结/解冻 (即在 -20℃ 达 8 小时，接着在 60℃ 达 4 小时) 之前或之后，通过测量粒度确定墨水的稳定性。在下表中列出数据。该数据表明，本发明的墨水有更高的光密度 (在同样的颜料浓度下)，较低的粘度，以及至少与通常的着色喷墨墨水一样的稳定性。

	粘度 cps @ 25°C	粒度 (nm)		表面张力 达因/厘米	pH	光 密度
		D50 前	D50 后			
实施例1	2.34	98.2	94.7	69.7	5.5	1.43
实施例2	3.05	73.6	76	69.4	6.74	1.38
实施例3	2.98	81.9	84.5	70.2	6.69	1.37
实施例4	2.4	88.3	88.2	69.4	6.49	1.45
实施例5	2.56	97.3	102.1	70.2	6.5	1.5
实施例10	3.0	100	105	54	8.0	1.15

- 10 为了证明使用分散混合步骤作为该方法最后步骤的优点，墨水是使用自-分散炭黑颜料。在一个样品中，颜料就在纯化前通过 Microfluidizer® M110F 送来。在另一个样品中，颜料经 HSD 槽纯化过。该墨水装到 HP51645A 喷墨盒 (Hewlett-Packard) 中，在喷嘴向下位置储存 6 星期。然后，墨盒放进打印机，测量无-射击喷嘴次数。经

Microfluidizer®纯化样品的无效喷嘴平均次数为 4.3,与此可比较的经 HSD 槽纯化的颜料的平均次数为 15.1。

实施例 11

500 克 Sun Chemical 公司的 49.01%Sunfast blue PB15:3 颜料水溶液装到 HSD 容器中,该容器装有 4502 克去离子水。HSD 叶端速度保持在 3.9 米/秒,以便预润湿颜料 30 分钟。该混合物然后用 7.5%臭氧处理三小时。臭氧以流量 1.5 升/分加入容器底部。往混合物加氢氧化锂,使其 pH 提高到 7.2。叶端速度然后提高到 8 米/秒,该混合物再循环通过 Microfluidizer®M110F 达到总时间 23 小时。往该混合物定期加氢氧化锂,使其 pH 保持在 7.0-8.5。该混合物进一步采用 UFP-500E9A 滤筒超过滤纯化 5 个洗涤循环。得到的颜料达到平均粒度 154 纳米,酸值 3.47 微摩尔/米²。该混合物是自-分散的,在经过一组 60℃至-20℃热循环后没有任何沉淀或胶凝。使用标准喷墨墨水载体和 3.5%颜料浓度,由这种分散液制备出墨水。这种墨水使用热喷墨打印机打印,在普通纸上达到相对光密度 1.05。

实施例 12

200 克 Bay 公司的 Indofast Brilliant Scarlet R-6335 PR123 颜料装到 HSD 容器中,该容器装有 3800 克去离子水。HSD 叶端速度保持在 2 米/秒,预热颜料 60 分钟。该混合物然后用 8.6%臭氧处理两小时。浓度 8.4-9.6%的臭氧以流量 4.5 升/分加入容器底部。往混合物加氢氧化锂,使其 pH 提高到 8.0。该混合物然后通过使用 0.5 毫米 YTZ 介质在 80%装载量下的 Eiger Minimill M750 再循环。该磨机在再循环研磨期间保持在 4 000 转/分。研磨时进行总共 16 小时臭氧处理。往该混合物定期加氢氧化锂,使其 pH 保持在 7.0-7.5。得到的颜料达到平均粒度 112 纳米。酸值是 33.3 微摩尔/米²。74 克的 15%固体含量的水溶丙烯酸聚合物水溶液再加入该混合物。有聚合物的混合物在 M750 中再处理 8 小时,然后采用超滤纯化 5 个洗涤循环。达到平均粒度 97 纳米。得到的颜料在 60℃储存 3 星期后还是稳定的,没有任何沉淀或胶凝。使用标准喷墨墨水载体和 3.5%颜料浓度,由这种分散液制备出墨水。这种墨水使用热喷墨打印机打印,在普通纸上达到相对光密度 0.74。

实施例 13

- 694 克 Sun Chemical 公司的 50%固体压饼 (presscake) PR122 Sunfast 红紫色颜料 (428-5024) 装到 HSD 容器中, 该容器装有 2773 克去离子水。HSD 叶端速度保持在 5.3 米/秒, 以便在臭氧处理之前预润湿颜料 2 小时。在臭氧处理期间叶端速度保持在 5.3 米/秒。保持臭氧
- 5 浓度 8.0-9.4 重量%, 臭氧以流量 1.4-1.8 升/分加入 HSD 容器底部。每小时往混合物加一次氢氧化钾, 使其 pH 保持在 6。在臭氧处理的头 8 小时期间, 每小时一次通过 Eiger Minimill 加 20-100% 体积, 再循环 1-5 分钟, 然后返回到 HSD 容器。然后往样品加入 KOH, 使其 pH 提高到 8。该样品通过马萨诸塞, 尼德姆, AG Technology 公司的渗透膜
- 10 滤筒式过滤器进行超滤, 除去过量的盐。接下 7 小时臭氧处理交替进行在克利夫兰, 5-Star Technologies 的 Controlled Cavitation 设备中降低粒度、0H 臭氧处理、加 KOH 和超滤。在 Controlled Cavitation 设备中总停留时间是 150 分钟。达到最后粒度 103 纳米, 98% 微粒小于 204 纳米。这种方法的产品在 60℃ 加速老化 4 星期后仍然是自-分散
- 15 的。使用标准喷墨墨水载体和 3% 颜料浓度, 由这种分散液制备出墨水。使用热喷墨打印头和压电喷墨打印头可打印这种墨水。

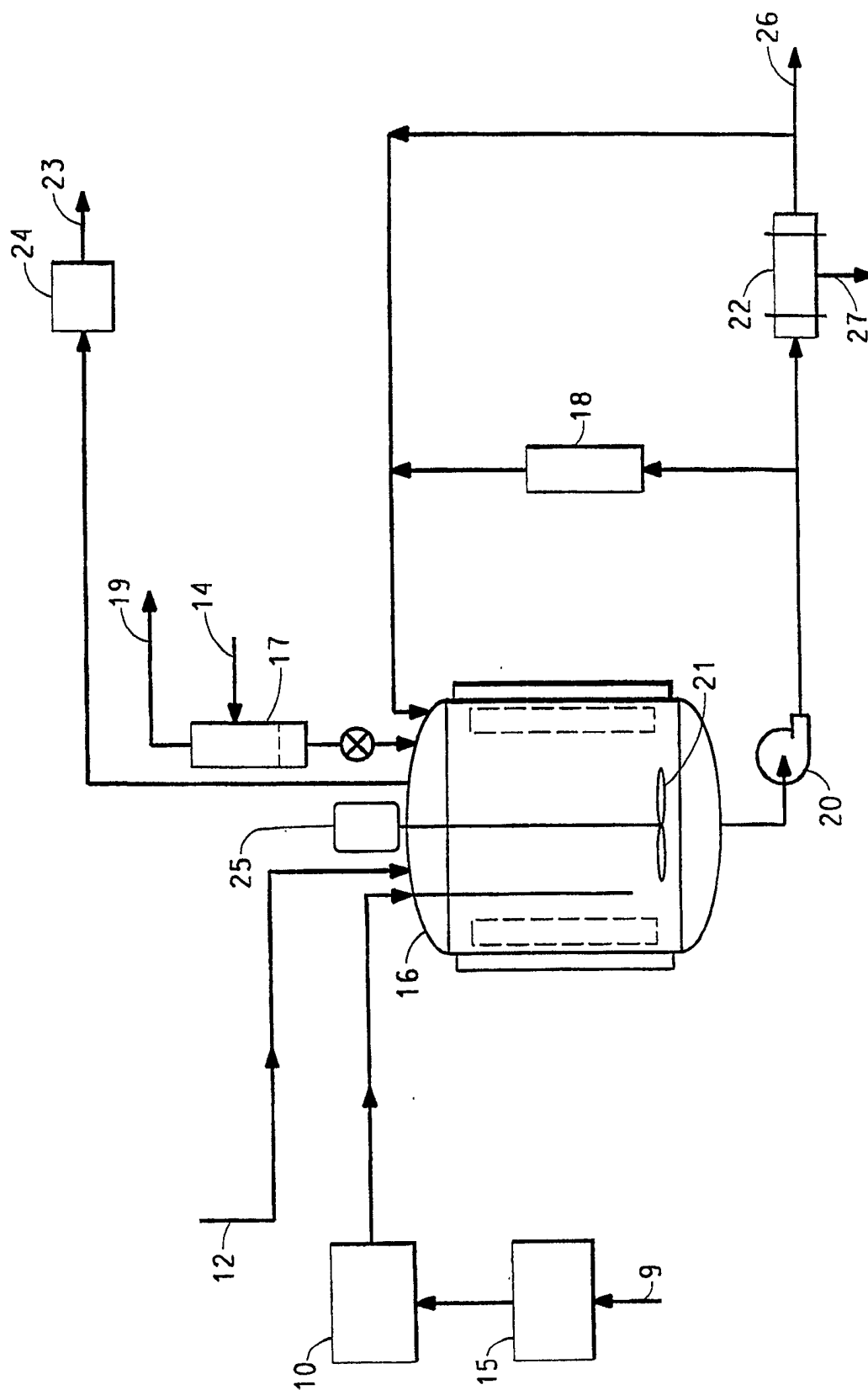


图 1