

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00135583. X

[43]公开日 2002 年 7 月 17 日

[11]公开号 CN 1358802A

[22]申请日 2000.12.20 [21]申请号 00135583. X
[30]优先权
[32]1999.12.21 [33]US [31]60/172,916
[71]申请人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 A·老兹密尼
M·R·弗瑞思维尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 李 瑛

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可溶于醇的黑色染料配方

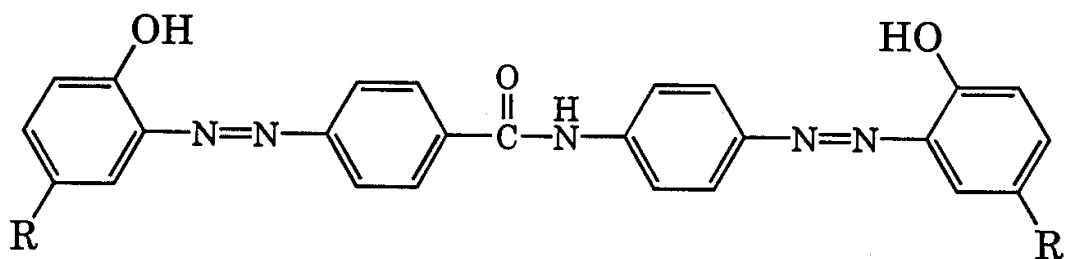
[57]摘要

本发明涉及一种高颜色强度,低粘度和高着色力的可溶于醇的黑 色染料配方,该配方包括:a)20-45wt%的丙醇溶剂;b)30-35wt % 的油溶苯胺黑;c)20-40wt%的羧酸;d)1-6wt%的染料;e)1-3wt%的碱性结晶紫、甲基紫碱、或其混合物;和 f)选择性地,0-5wt % 的酯助溶剂。该染料配方特别适用于书写工具,如毡制笔尖和宝珠 笔。

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

权 利 要 求 书

1. 一种黑色可溶于醇的染料组合物，包括：
 - a) 20-45 重量%的丙醇溶剂，选自正丙醇、异丙醇或它们的混合物；
 - b) 30-35 重量%的油溶苯胺黑；
 - c) 20-40 重量%的一种或多种 (C_7-C_{20})，优选 (C_8-C_{18})，更优选 (C_8-C_{10})，最优选 (C_8) 的直链或支链、饱和或不饱和羧酸；
 - d) 1-6 重量%的棕色或黄色染料或其混合物；和
 - e) 1-3 重量%的碱性结晶紫、甲基紫碱、或其混合物；以及
 - f) 选择性地，0-5 重量%的酯助溶剂。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中：
 - a) 丙醇溶剂为正丙醇；
 - b) 羧酸是 2-乙基己酸；
 - c) 棕色或黄色染料选自：
 - 1) C. I. 溶剂棕 12 染料；或
 - 2) 下式所示的黄色染料：



- 其中每个 R 独立地是 (C_6-C_{12}) 烷基，或其混合物；和
- d) 紫色色基 (Violet Base) 是碱性结晶紫。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中丙醇溶剂在组合物中的含量为 30-45 重量%。
 4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中油溶苯胺黑在组合物中的含量为 32-34 重量%。
 5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中羧酸在组合物中的含量为 23-26 重量%。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中棕色或黄色染料在组合物中的含量为2-3重量%。

7. 根据权利要求1所述的组合物,还含有选自 pH 调节剂、流变改性剂、抗氧剂、触变剂、增塑剂、导电剂、其它颜料、cap-off 添加剂、和其它染料的一种或多种组分。

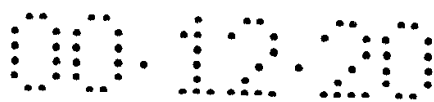
8. 根据权利要求1所述的组合物,包括:

- a) 39-41 重量%的正丙醇;
- b) 32-33 重量%的油溶苯胺黑;
- c) 23-26 重量%的 2-乙基己酸;
- d) 2-3 重量%的 C. I 溶剂棕 12 染料;和
- e) 1-1.5 重量%的碱性结晶紫。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中,当使用助溶剂时,助溶剂选自乙酸正丙酯和乙酸乙酯。

10. 一种制备权利要求1所述组合物的方法,包括以下步骤:

- a) 将油溶苯胺黑分批加入丙醇中,丙醇在搅拌下任选地加热至 50-60 °C,直至油溶苯胺黑完全润湿;
- b) 加入羧酸;
- c) 加入棕色或黄色染料和碱性结晶紫、甲基紫碱或其混合物 ;
- d) 加热混合物至 80-85°C 大约 1 小时;
- e) 冷却混合物至温度为 50-60°C ;
- f) 选择性地,另外加入丙醇调整浓度; 和
- g) 选择性地过滤混合物以除去任何颗粒物质。



说明书

可溶于醇的黑色染料配方

本发明涉及一种高颜色强度,低粘度和高着色力的可溶于醇的黑色染料配方,该配方特别适用于书写工具,如毡制笔尖(felt tip)和滚珠笔(roller ball pen)。

应用于书写工具和其他打印设备如喷墨打印机中的墨水,必须是非常流畅和稳定的,而且不含有任何可造成用具阻塞的颗粒。另外,此种墨水必须能够沉积并附着于书写或打印基质之上,同时尽量不模糊,必须干得快,并在受潮的情况下不褪色。通常此种墨水是由可溶于染料的着色剂溶于相容的水性或溶剂型介质,制成一种可流动的、无颗粒的染料溶液。非水性墨水比水性墨水具有更大的优点,这是由于许多溶剂染料在挥发性有机溶剂中具有适当的溶解度,因此作为真正的不含任何颗粒的液体溶液使用。在墨水中使用溶剂染料的另一优点还在于它往往耐久性好,至少在遇水时耐久性好。

书写工具的制造厂家通常采用可溶于溶剂的墨水作为其最终墨水配方的着色组分,此种墨水典型的是多种基础染料和/或溶剂染料的混合物或掺和物。黑色墨水配方通常是每一个生产厂家的需求定制的,提供色度从浅灰色到蓝黑色的众多产品,通过最终墨水的色度变化来进行识别,这使他们的钢笔与最终使用者联系起来。因此,黑色染料一般是将黄棕色染料与黑色,紫色和/或蓝色染料按不同的比例进行混合,得到具有不同色度的染料配方。

任何墨水的着色组分不仅是一个经济控制因素而且是一个技术控制因素。由于对墨水的耐光性、粘度、表面张力、书写性等性能的要求严格,因此可供选择的墨水组分往往是十分有限的,尤其是着色剂。鉴于上述原因,一直需要一种工业化生产的墨水,它不仅能满足或超过工业生产所要求的各项性能因素,而且比使用现有的墨水更加经济。

我们发现了一种黑色溶剂型染料配方,该配方中标准黄棕色组分

的含量大大降低, 而且在不增加最终墨水组成中着色剂含量的条件下, 降低了配方的粘度, 提高了着色力, 该染料配方还可含有调节颜色的其他染料, 其他溶剂和助溶剂, 对于其使用者是更为经济。

因此, 本发明提供了一种可溶于醇的黑色染料组合物, 包括以下组分:

a) 丙醇溶剂, 选自正丙醇、异丙醇或它们的混合物, 含量为 20-45%, 优选为 30-45%, 更优选为 39-41%;

b) 油溶苯胺黑, 含量为 30-35%, 优选为 32-34%, 更优选为 32-33%;

c) 一种或多种 (C_7-C_{20}), 优选为 (C_8-C_{18}), 更优选为 (C_8-C_{10}), 最优选为 (C_8) 的直链或支链的、饱和或不饱和的羧酸, 含量为 20-40%, 优选为 23-35%, 更优选为 23-26%;

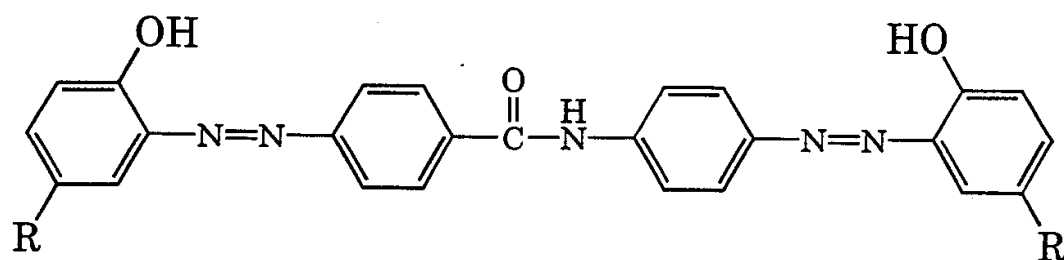
d) 棕色或黄色染料或它们的混合物, 含量为 1-6%, 优选为 2-5%, 更优选为 2-3%; 和

e) 碱性结晶紫 (Crystal Violet Base)、甲基紫碱 (Methyl Violet Base) 或它们的混合物, 含量为 1-3%, 优选为 1-1.5%, 更优选为 1%; 以及

f) 选择性地, 酯助溶剂, 含量为 0-5%, 优选为 0-1%。

除非另有说明, 本文的所有百分含量、份数和比例均以重量计; 包括两端值, 而且是可以组合的。所有温度均是摄氏温度, 所有温度范围均包括两端值, 而且可以组合。

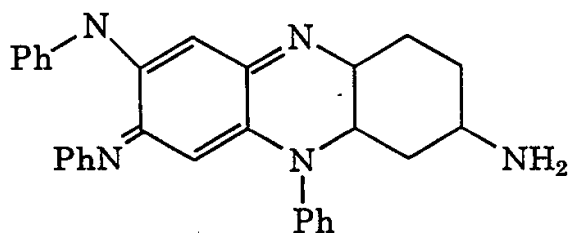
优选组合物基本上含有以上所述组分。优选丙醇溶剂是正丙醇。优选羧酸是 2-乙基己酸。优选黄色或棕色染料选自 C. I. 溶剂棕 (Solvent Brown) 12 染料或由下式表示的黄色染料 (该黄色染料公开在美国专利 5142030 中, 在这里引入作为参考, 其中每一个 R 独立地是 (C_6-C_{12}) 的烷基; 优选每个 R 为壬基 (其二甲苯溶液可从 Morton International 或 Rohm and Haas Company 作为 Automate™ Yellow D 染料得到)) 或它们的混合物:



最优选黄色或棕色染料为 C. I. 溶剂棕 12 染料。当使用时，酯助溶剂优选乙酸酯，更优选为乙酸正丙酯或乙酸乙酯。当配方准备用于非孔基质时，这种助溶剂非常有用。

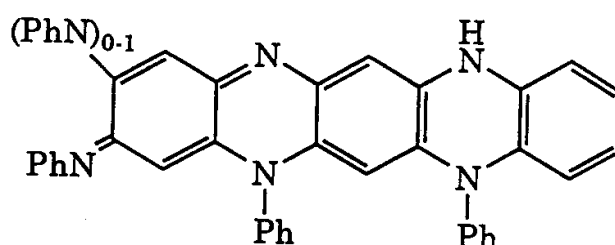
本发明的黑色溶剂型配方具有非常高的着色力，也就是说，相对其着色剂的浓度来说，这些配方具有非常高的光谱强度。高的着色力对某些应用例如喷墨打印是很重要的。另外，这种组合物还具有很好的流动性，即其 25℃ 的粘度优选小于 1200 厘泊 (cP)，更优选小于 1000 厘泊 (cP)，基本上没有可造成毡制笔尖和宝珠笔的笔尖和喷墨打印机机头阻塞的颗粒。而且墨水干了后，在遇水的情况下其墨迹仍然是持久的，并可重新溶解在其自己的溶剂载体中。这防止了使用中间毡制笔尖和宝珠笔的笔尖中墨水的结块（干燥）。此种墨水还能够沉积并附着于打印基质上，优选多孔基质，例如纸、卡片材料和波纹纸板，而且墨水干得快，不模糊，不渗色，在基质上没有渗散和吸墨。本发明的配方除了应用于书写文具和喷墨打印机外，还可应用于木材染色、石油着色剂、装饰涂层和绘画艺术工业的油墨。

众所周知，苯胺黑染料是一类黑色溶剂染料。本发明涉及了可溶于溶剂而不溶于水的苯胺黑染料的应用。虽然有水溶性的苯胺黑染料，尤其是磺酸化苯胺黑，但本发明并不涉及它们的应用。由于水溶性的苯胺黑染料在应用过程中一般仍然具有水溶性的特点，因此可以洗掉。在氯化铁或氯化亚铁的存在下，加热硝基化合物（例如硝基苯或硝基酚）与苯胺和/或盐酸苯胺得到苯胺黑染料。通过改变反应物的比例和加热时间，可以很容易地制备不同等级或不同种类的苯胺黑。通过这种方法得到的苯胺黑组合物是化合物的混合物，最简单形式的化合物如下式所示：

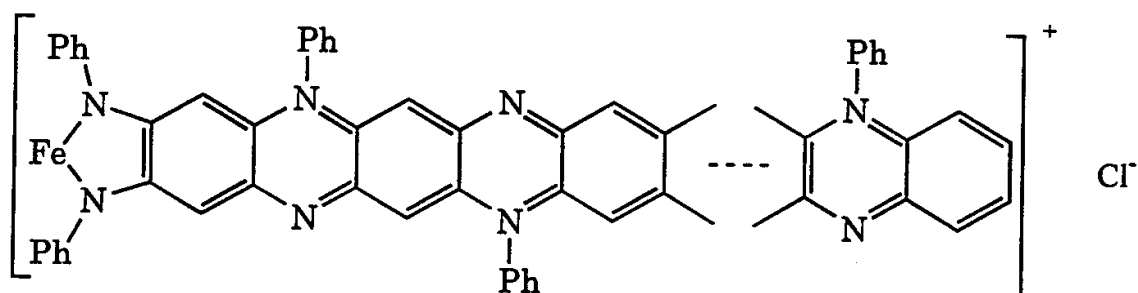


市售的苯胺黑染料的实例包括溶剂黑 5 和溶剂黑 7 的游离碱形式 (“油溶苯胺黑”):

C. I. 溶剂黑 5:

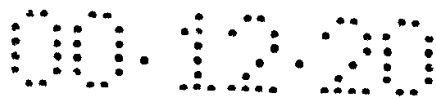


C. I. 溶剂黑 7:



油溶苯胺黑是通过苯胺黑染料与弱碱反应，重排后得到的。

碱性结晶紫 (C. I. 溶剂紫 9) 和甲基紫碱 (C. I. 溶剂紫 8) 类属为副品红的碱性染料衍生物，副品红是一种三苯基甲烷型染料。溶剂棕 12 是一种重氮染料混合物，它是通过将 3 份甲苯-2,4-二胺的盐酸化物用 2 份亚硝酸处理制得的。优选碱性结晶紫。Automate™ Yellow D 是一种黄色染料，通过 4,4'-二氨基 N-苯甲酰苯胺与 2 当量对壬基苯



酚的双偶氮偶合得到，其方法公开在美国专利 5, 142, 030 中，在这里引入作为参考。

通过改变油溶苯胺黑、黄色或棕色染料和碱性结晶紫或甲基紫碱的相对含量，可以用本发明的配方实现黑色色度的变化。

除了上述已提到的各组分外，本发明的配方还可以包含其它常用的墨水添加剂，例如：pH 调节剂、流变改性剂、抗氧剂、触变剂、增塑剂、导电剂、cap-off 添加剂，其他颜料和/或染料(以改变所得黑色的色度)。

本发明的组合物通过以下通用步骤制备：

- a) 将油溶苯胺黑分批加入丙醇中，丙醇优选已在搅拌下加热至 50-60℃，直至油溶苯胺黑完全润湿；
- b) 加入全部油溶苯胺黑后，加入羧酸，再优选将混合物的温度维持在 50-60℃；
- c) 加入黄色或棕色染料和碱性结晶紫或甲基紫碱或它们的混合物；
- d) 加热上述混合物至 80-85℃，大约 1 小时；
- e) 冷却混合物，优选至温度为 50-60℃；
- f) 选择性地，另外加入丙醇调节浓度；和
- d) 选择性地，过滤混合物以除去任何颗粒物质，优选通过 5 μ 的过滤器。

按上述的通用制备方法，给出以下实施例，说明本发明的一些实施方案。

实施例 #	正丙醇*	助溶剂	油溶苯 胺黑*	2-EHA*	溶剂棕 12*	碱性结 晶紫*	粘度
1	41		32	23	3	1	1100-1140
2	41		33	23	2	1	875
3	27		32	35 ^a	5 ^b	1	-
4	25		32	35	5 ^b	3	-
5	34	5 ^c	33	23	4	1	-
6	39.5		32	23	4	1.5	-
7	39		32.5	25	2	1.5	594
8	40		32	23	4	1	2350
9	40		32	25	2	1	922
10	35		34	26	4	1	4340
11	30		35	32	2	1	4310
12	30		34	32	3	1	-
13	30		34	32	3	1	-

* =重量份

粘度 = 25℃下采用 Brookfield 转子或锥/板式粘度计测定的单位为厘泊 (cP) 的粘度

油溶苯胺黑由 Orient Chemical Co., Spectra Color Co., 和 Sunbelt 公司生产

2-EHA = 2-乙基己酸

溶剂棕 12 由 Sunbelt 公司生产

碱性结晶紫由 Spectra Color Co. 生产

a) 用油酸代替 2-EHA

b) 用 Morton International 或 Rohm and Haas Co. 生产的 Automate Yellow D 染料代替溶剂棕 12, 将其中的二甲苯溶剂除去, 所得的非挥发性染料溶于正丙醇中, 制成 60wt% 的溶液。

c) 助溶剂为乙酸正丙酯。

按照实施例 1-6 和 8-9 得到的样品, 采用很少量的着色剂而得到

了颜色正的黑色墨水。按照实施例 7 得到的样品，由于增加了碱性结晶紫与溶剂棕 12 的比例，呈现紫黑色。按照实施例 10-12 得到的样品制得红色色调的黑色染料。按照实施例 13 得到的样品，比其他的样品少一些紫色，但不象市售 Unisol™ Black 1410(United Color Manufacturing Co.) 那样的蓝黑色。