



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437907 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 200780016239. 6 EP 0819737 A2, 1998. 01. 21, 说明书第 10 页
7 - 47 行.
(22) 申请日 2007. 04. 30 US 20040118320 A, 2004. 06. 24, 权利要求
1 - 13, 说明书第 0022 段.
(30) 优先权数据 US 5085698, 1992. 02. 04, 全文.
102006022450. 7 2006. 05. 13 DE
(85) PCT 申请进入国家阶段日
2008. 11. 04 审查员 毕胜
(86) PCT 申请的申请数据
PCT/EP2007/003816 2007. 04. 30
(87) PCT 申请的公布数据
W02007/131624 EN 2007. 11. 22
(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森
(72) 发明人 托马斯·佐默曼 乌达·赫尔曼
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 章社杲 李丙林
(51) Int. Cl.
C09D 11/00 (2006. 01)
(56) 对比文件
CN 1141324 A, 1997. 01. 29,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称
用于喷墨的水性碳黑配方

(57) 摘要
水性碳黑配方, 包含 a) 至少一种碳黑, 以及
b) 在铁 (II) 氯化物存在下硝基苯与苯胺的反应
产物的至少一种中和的硫酸化产物。

1. 水性碳黑分散体, 包含
 - a) 按重量计 3% 到 50% 的至少一种碳黑, 以及
 - b) 作为分散剂的按重量计 5% 到 35% 的在铁 (II) 氯化物存在下硝基苯与苯胺的反应产物的至少一种中和的硫酸化产物,其特征在于该分散体包括按重量计超过 90% 的组分 a)、b) 以及水性媒介。
2. 根据权利要求 1 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于盐的含量是基于该分散体按重量计少于 0.5%。
3. 根据权利要求 1 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于它包含按重量计 5% 到 45% 的组分 a)。
4. 根据权利要求 1 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于它包含按重量计 8% 到 25% 的组分 b)。
5. 根据权利要求 1 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于, 该分散体包括按重量计超过 95% 的组分 a)、b) 以及水性媒介。
6. 根据权利要求 1 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于, 该分散体包括按重量计超过 99% 的组分 a)、b) 以及水性媒介。
7. 根据权利要求 2 所述的水性碳黑分散体, 其特征在于, 盐的含量是基于该分散体按重量计少于 0.2%。
8. 用于生产根据权利要求 1 所述的碳黑分散体的方法, 其特征在于组分 a) 以及 b) 是在一种水性媒介中共同地进行均匀化。
9. 水性墨, 包含碳黑分散体, 所述碳黑分散体包含:
 - a) 按重量计 3% 到 50% 的至少一种碳黑,
 - b) 作为分散剂的按重量计 5% 到 35% 的在铁 (II) 氯化物存在下硝基苯与苯胺的反应产物的至少一种中和的硫酸化产物,以及
 - c) 至少一种有机溶剂,基于该墨, 成分 a) 和 b) 一起的含量是按重量计小于 10%。
10. 根据权利要求 9 的水性墨, 其特征在于, 基于该墨, 成分 a) 和 b) 一起的含量是按重量计小于 6%。
11. 根据权利要求 9 的水性墨, 其特征在于, 该至少一种有机溶剂是来自下组的一种溶剂, 该组包括: 脂肪族的 C_1 - C_4 - 醇类、脂肪族的酮类、多元醇类、具有 200-2000g/mol 的摩尔质量的聚乙二醇类、2- 吡咯烷酮、N- 甲基吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮、1,3- 二甲基咪唑啉酮、二甲基乙酰胺以及二甲基甲酰胺。
12. 根据权利要求 9 的墨利用喷墨方法用于印刷片状的或三维的基底的用途。

用于喷墨的水性碳黑配方

[0001] 本发明涉及水性碳黑配方、以此为基础的墨、用于生产的它们方法、以及利用喷墨方法印刷片状的或三维的基底的用途。

[0002] 用作黑色颜料的碳黑与染料混合物相比提供了更高的臭氧以及光的耐受性。然而,颜料颗粒完美的分散对于无障碍的使用和稳定的存储是一个绝对性的条件。必须通过设置适当的粘度来保证在不同印刷机上的可印刷性,并且开始印刷的性能同样需要是无缺点的。

[0003] 另一个重要之处是与水溶性溶剂的兼容性,这些溶剂通常一起包括在墨水最终处理系统中以防止絮凝。

[0004] US-A5085698 和 US-A5320668 是涉及在喷射的墨水中使用碳黑颜料第一批专利。它们说明了水溶性丙烯酸盐(酯)类作为分散剂的用途。

[0005] 其他分散剂系统包括功能化的聚醚-多元醇类与缩合的芳基磺酸类的混合物,如在 DE19801759A1 中所说明。

[0006] 这些分散体对于可同样吸附到颜料上的水溶性溶剂是部分敏感的。例如,它们包括具有大于 2 个碳原子并且小于 8 个碳原子的烷基基团的烷基聚乙二醇醚,该聚乙二醇基团包括 1 到 6 个乙二醇单位或 1 到 3 个丙二醇单位。

[0007] 另一个方式是将具有分散基团的颜料功能化,例如像在 US-A5554739 和 US-A5922118 中。然而,这些溶剂稳定的分散体有增大的迁移倾向性以及相关的较低耐水牢固度的缺点。

[0008] 现已出人意料地发现,包含一种特定的磺化的黑色缩合染料的碳黑分散体克服了这些缺点。

[0009] 因此,本发明提供了水性碳黑配方,包括

[0010] a) 至少一种碳黑,以及

[0011] b) 在铁(II)氯化物存在下硝基苯与苯胺的反应产物的至少一种中和的硫酸化产物。

[0012] 用于组分 a) 的优选的碳黑是在 5% 水性浆液中具有小于 4.5 的 pH 值的类型,如来自德固赛的 **Spezialschwarz[®] 4**、**Spezialschwarz[®] 4a**、**spezialschwarz[®] 5**、**spezialschwarz[®] 6**、**spezialschwarz[®] 100**、**spezialschwarz[®] 250**、**spezialschwarz[®] 350** 或 **spezialschwarz[®] 550**,以及还有来自德固赛的以下类型的碳黑颜料级别:FW200、FW2、W2V、FW285、FW1、FW18、S160、S170 或者 Printex types V,140U。

[0013] 组分 b) 将在这里被称作酸性黑 2。

[0014] 酸性黑 2 的硫酸化程度优选是按重量计在 15% 到 25% 的范围内。

[0015] 硝基苯和苯胺的反应优选是在 170 到 190℃ 的温度范围内在铁(II)氯化物的存在下、特别是在 10 到 20 个小时的过程中进行。

[0016] 硫酸化优选是利用硫酸化剂进行,如硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、氨基磺酸或 SO₃。优选 96% 的硫酸,具体是温度在 95-97℃,或者 5-30% 发烟硫酸,具体是温度在 0-20℃ 并优选在 8-12℃。

[0017] 例如,用 96% 的硫酸的硫酸化优选进行 0.5-3h,特别是 1-1.5 小时,而用 20% 的发烟硫酸的硫酸化优选进行 12 小时。然后将这样得到的硫酸化产物进行中和。

[0018] 进行中和反应优选使用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵以及水溶性胺类,如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、N,N'-二甲基氨基乙醇、丙醇胺、丁醇胺或氨甲基丙醇胺。

[0019] 本发明的碳黑配方优选一种碳黑分散体。

[0020] 本发明的碳黑配方的优选特征在于该配方包括按重量计超过 90%,优选按重量计超过 95% 并且特别是按重量计超过 99% 的组分 a)、b) 以及水性介质。

[0021] 该水性介质优选存在 1% 到 88% 的量并且特别是按重量计 5-60%,基于该配方。该水性介质要么只是水,要么是水和有机溶剂的混合物,这些有机溶剂优选具有在 20℃ 超过 5g/l 的水溶性。

[0022] 本发明的碳黑配方包含优选按重量计小于 0.5% 并且特别是按重量计小于 0.2% 的盐,基于该配方。

[0023] 该碳黑配方优选包括按重量计 3-50% 并且特别是按重量计 5% 到 45% 的组分 a)。

[0024] 优选按重量计 5-35% 并且特别是按重量计 8-25% 的组分 b),基于该配方。

[0025] 有用的有机溶液包括:

[0026] 直链或支链的脂肪族 C_1-C_4 的醇类,戊二醇,脂肪族的酮类如丙酮、甲基乙基酮、二丙酮醇,多元醇类如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇,具有 200-2000g/mol 的摩尔质量的聚乙二醇类,丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、硫二甘醇、2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、二甲基乙酰胺、以及还有二甲基甲酰胺。

[0027] 还考虑了所提到的溶剂混合物。

[0028] 有机溶剂的量优选按重量计 0-50% 并且特别是按重量计 0-35%。该颜料配方可进一步包含设定粘度的试剂,例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、黄原胶,前提是它们对于在纸上的稳定性、印刷性能和干燥性能无不良影响。

[0029] 为了设定 pH,该颜料配方可包括 pH 调节剂如 NaOH、KOH、氨基乙醇、氨甲基丙醇、三乙醇胺、N,N'-二甲基氨基乙醇、二乙醇胺或甲基二乙醇胺。

[0030] 该碳黑配方可进一步是没有粗颗粒的,优选通过一张 1-10 μm 的薄膜或一个玻璃过滤器。

[0031] 本发明进一步提供了用于生产根据权利要求 1 的碳黑配方的方法,其特征在于组分 a) 以及 b) 一起在一种水性介质中,优选在水中均匀处理。

[0032] 为使该配方均匀,这些单个组分优选在一个溶解器中进行搅拌,接着在一个高能砂磨机中研磨,例如使用氧化锆珠粒。

[0033] 然后该配方通常进行过滤,例如通过 1-10 μm 的薄膜或玻璃纤维过滤器。

[0034] 本发明的颜料配方在储存中显示出优异的稳定性并在热泡喷射印刷机 (HP、Canon、Encad) 和压电式印刷机 (Epson、Mutoh) 上都提供了高光学密度以及优异清晰性的印刷。

[0035] 本发明进一步提供了水性墨,即本发明的碳黑配方包括至少一种以上说明的溶剂。本发明的墨优选包含按重量计小于 10% 并且特别是按重量计小于 6% 的两个组分 a)

和 b)。

[0036] 该发明进一步提供了本发明的碳黑配方或墨利用喷墨的方法印刷片状或三维基底的用途。

[0037] 表 1 示出在不同纸张上并且利用不同量的酸性黑 2 的光学密度的恒定性。

[0038] 这些印刷品的光学密度是用来自 QEA(Quality Engineering Associates Inc) 的一台测量仪器确定的。

[0039] 实例

[0040] 酸性黑 2 的制备

[0041] a) 硝基苯与苯胺的反应产物

[0042] 硝基苯 (12mol)、苯胺 (17mol) 和铁 (II) 氯化物 (2mol) 在大约 180°C 的温度下反应 16 小时。然后将在过量的苯胺中苯胺黑熔体的溶液倒入稀释的氢氧化钠水溶液并将其搅入。水相吸收铁盐 ; 通过蒸馏去除和干燥从有机相回收苯胺黑基础物。这样回收得到的固体在下文被称作溶剂黑 7。

[0043] b) 硫酸化

[0044] 在一个 50 升的搅拌容器中装入 16.3 升 96% 的硫酸。每次少量地并在搅拌下加入 10kg 的溶剂黑 7。

[0045] 温度维持在 90°C 直到全部溶解。

[0046] 在一个稀释容器中装入 185 升完全无离子的水并且加入该反应混合物以使温度为 70-80°C。将产物在一台滤压机上进行分离 (粗制苯胺黑)。

[0047] 将 26kg 的水和 1.85 升 50% 的氢氧化钠水溶液引入一个搅拌容器中与 33.3kg 的粗制苯胺黑混合。这样得到的溶液包含酸性黑 2。

[0048] c) 酸性黑 2 的纯化

[0049] 通过 25 μ m 的过滤器对该溶液进行过滤。

[0050] 用完全无离子的水将该溶液调节到所希望的浓度, 并在一个压力渗透系统中脱盐而达到小于 0.5% 的盐含量。该苯胺黑在以下的实例中被用作分散剂。

[0051] 使用颜料墨用于印刷试验的底液 :

[0052] 15% 的 1,5- 戊二醇

[0053] 10% 的聚乙二醇 200

[0054] 5% 的 2- 吡咯烷酮

[0055] 70% 的完全无离子的水

[0056] 将这些均匀化的碳黑分散体通过用该底液进行稀释而调节到 5% 的颜料含量, 然后进行印刷。

[0057] 实例 1

[0058] 表 1OD = 光学密度

[0059]

碳黑含量 *	酸性黑 2**	在 HP 明亮白纸上的 OD***	在 HP 优质纸上的 OD****
18%	2%	1.5	1.63
18%	3%	1.5	1.63
18%	4%	1.5	1.63

[0060] * 基于碳黑分散体

[0061] ** 基于碳黑分散体

[0062] *** 来自 HP 的 80g/m² 的纸

[0063] *** 来自 HP 的 100g/m² 一面有涂层的纸

[0064] 由本发明的碳黑分散体生产的墨用 HP6122 喷墨打印机进行印刷。

[0065] 实例 2

[0066] 在一个 20 升容器中装入 11990g 完全无离子的水、2660g 根据上述处方 c) 得到的具有 30.0% 固体含量的酸性黑 2 溶液, 以及 300g 乙醇胺。这个混合物在一个溶解器中均匀化 15 分钟。将 5000g 的 Spezialschwarz S4 碳黑 (德固赛) 在搅拌下每次少量地加入。

[0067] 这个分散体在一台 Drais V-15 砂磨机上循环研磨 7 小时, 流速为 260kg/小时。珠粒直径是在 0.7 到 0.9mm 之间。通过 10 μm 板式过滤器对该产物进行过滤。

[0068] 该底液用于生产具有 5% 颜料含量的墨, 这种墨用 EncadNovajet[®] 700 在 180g/m² 优质纸上进行印刷。发现光学密度是 1.6。

[0069] 实例 3

[0070] 在一个 5 升容器中, 将 2570g 的完全无离子的水、400g 根据上述处方 c) 得到的并具有 30% 的固体含量的酸性黑 2 溶液以及 30g 的乙醇胺用溶解器搅拌并均匀化。将 750g 来自德固赛的 Farbrub FW2 碳黑在搅拌下每次少量地加入。

[0071] 这个分散体在一台 Drais V-15 砂磨机上以 150l/h 的流速研磨 1.5 小时并且最后通过 1.2 μm 进行过滤。

[0072] 该底液用于生产具有 5% 颜料含量的墨, 这种墨在爱普生 C-82 上进行印刷。

[0073] HP 明亮白纸上产生的光学密度是 1.4。

[0074] HP 优质纸上产生的光学密度是 1.45。

[0075] 实例 4

[0076] 在一个 5 升容器中, 将 1818g 的完全无离子的水、400g 根据上述处方 c) 得到的具有 30% 固体含量的酸性黑 2 溶液、以及 30g 乙醇胺用溶解器搅拌并均匀化。将 750g 的 Farbrub S6 碳黑在搅拌下每次少量地加入。

[0077] 这个分散体在一台 DraisV-15 砂磨机上以 150l/h 的速度研磨 2 小时, 并最后通过 1.2 μm 进行过滤。

[0078] 该底液用于生产具有 5% 颜料含量的墨, 这种墨在 HP Deskjet[®] 1280 上进行印刷。

[0079] HP 明亮白纸上产生的光学密度是 1.32。

[0080] HP 优质纸上产生的光学密度是 1.5。