



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101705028 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200910228091.3

(22) 申请日 2009.11.09

(73) 专利权人 天津兆阳纳米科技有限公司

地址 300457 天津市经济技术开发区南海路
156 号津滨发展通厂 25-A

(72) 发明人 石金永 王立园

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101358051 A, 2009.02.04, 全文.

US 7503968 B2, 2009.03.17, 全文.

US 6565202 B2, 2003.05.20, 全文.

审查员 毕胜

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

喷墨用黑色墨水组合物

(57) 摘要

一种黑色墨水组合物,包括分散液、保湿剂、表面活性剂和去离子水,其中分散液由着色剂、分散剂、去离子水以及其它助剂研磨制备所得,其特征在于所说的着色剂至少含有黑色颜料 C. I. P. B. 7 和蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61,其中黑色颜料 C. I. P. B. 7 和蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61 的重量比例在 20 : 1 至 2 : 1 之间。本发明的优越性:该墨水在 CIE 规定的 L*a*b* 色度系统中当 L* 值在 50 ~ 60 之间时, a* < 0, b* < 0。这样该墨水打印出来黑色和灰色不会偏红,颜色呈中性,打印效果好。

1. 一种黑色墨水组合物,包括分散液、保湿剂、表面活性剂和去离子水,其中分散液由着色剂、分散剂、去离子水以及其它助剂研磨制备所得,其特征在于所说的着色剂至少含有黑色颜料C. I. P. B. 7和蓝色颜料C. I. Pigment Blue 61,其中黑色颜料C. I. P. B. 7和蓝色颜料C. I. Pigment Blue 61的重量比例在20 : 1至2 : 1之间。

2. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的黑色颜料C. I. P. B. 7和蓝色颜料C. I. Pigment Blue 61的重量比例优选10 : 1至20 : 3之间。

3. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的黑色颜料C. I. P. B. 7占整个墨水的重量百分比为1 ~ 10%。

4. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的黑色颜料C. I. P. B. 7选用以下其中一种:卡博特(Cabot)公司的Mongul-L、REGAL 400R、Monarch1300、Monarch 900、REGAL 330R;三菱化学公司(Mitsubishi Chemical Corporation)的MA-7、MA100、MA40;德固赛公司(Degussa)的Special black 4;哥伦比亚化学公司(Columbian Chemical)的Raven 3500、Raven 1255、Raven 3600ultra。

5. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的分散剂可选用明凌(Munzing Chemie Gmbh)公司的EDPLAN 482。

6. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的保湿剂可选用异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯酮、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚、丙二醇丁醚和二丙二醇丁醚、丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,2,6-己三醇、聚乙二醇400、聚乙二醇600中的至少一种。

7. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的助剂包括pH调节剂和杀菌剂,其中pH调节剂可选用三乙醇胺;杀菌剂可选用科莱恩公司(Clariant)的Nipacide BIT-20。

8. 根据权利要求1所说的一种黑色墨水组合物,其特征在于所说的表面活性剂可选用空气化工公司(Air Products)的产品Surfynol 465和Surfynol 485中的任意一种。

9. 一种黑色墨水组合物的制备方法,其特征在于包括分散液的制备与墨水的制备,其中:

(一)分散液的制备包括以下步骤:

①将分散剂和去离子水按照比例混合于容器中,并搅拌均匀;

②黑色颜料C. I. P. B. 7和蓝色颜料C. I. Pigment Blue 61按重量比例在20 : 1至2 : 1之间加入,充分润湿;

③用高速剪切机将步骤②所得的分散液高速剪切0.5 ~ 8小时,转速为1000 ~ 10000rpm,剪切完成后放置10 ~ 20分钟;

④将步骤③所得的剪切分散液泵入研磨机中进行研磨分散,研磨介质采用直径为0.05 ~ 1mm的氧化锆珠;

⑤将步骤④中研磨机出料口所得分散液进入研磨机的储料槽,再次泵入研磨机进行循环研磨0.5 ~ 24小时;

⑥研磨过程中,每隔15分钟进行粒度检测,直到分散液的粒径达到要求,得到分散液,

(二)墨水的制备包括以下步骤:

按重量百分比取上述步骤⑥所制得的分散液 50%，另加 2-吡咯酮 4%，乙二醇 3%，1,2-丙二醇 3%，1,2-己二醇 6%，Surfynol 4651.2%，三乙醇胺 0.2%，杀菌剂和余量去离子水，制成墨水组合物。

10. 根据权利要求 9 所说的一种黑色墨水组合物的制备方法，其特征在于所说的步骤①-③为剪切分散步骤，其中步骤③中的高速剪切主要作用是使分散剂分散乳化均匀，打碎部分黑色颜料中的较大粒子，剪切时间优选 1-2 小时；上述步骤④-⑥为研磨分散步骤；其中步骤④中的研磨机为销棒式研磨机，转速为 600 ~ 4200rpm，研磨介质采用直径为 0.05 ~ 0.2mm 的氧化锆珠；所说的步骤④中的研磨目的是使黑色纳米水性颜料分散液粒径继续降低，研磨时间优选 1-2 小时；所说的步骤⑤中的出料口的温度控制在 20 ~ 40℃之间；所说的步骤⑥为颜料粒度检测，粒径要求 D_{50} 在 100nm 左右。

喷墨用黑色墨水组合物

(一) 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种黑色墨水,特别是一种用于喷墨领域的黑色墨水组合物及其制备方法。

(二) 背景介绍：

[0003] $L^*a^*b^*$ 是人类视觉的颜色空间,它依照的是视觉唯一的原则,即在色彩空间内相同的移动量在眼睛看来造成彩色的改变感觉是一样的,是均匀色度空间。 L^* 、 a^* 和 b^* 表示描述所有可看见的参数, L^* 表示色调的亮度, a^* 和 b^* 表示色度, a^* 和 b^* 可以代表正值和负值。一种色调的 a^* 部分描述它是红或绿, a^* 为正表示偏红, a^* 为负表示偏绿; b^* 部分表明它是黄或蓝, b^* 为正表示偏黄, b^* 为负表示偏蓝,如果 a^* 、 b^* 都趋于零,表明颜色中性。

[0004] 使用卤化银感光材料冲洗照片,色彩鲜艳,图像过渡自然。为了达到和卤化银感光材料相同的成像效果,喷墨打印机需要不同的黑色墨水。在这其中淡黑可以使图像过渡自然,照片黑可以提高色密度和增加黑色的色阶范围。喷墨打印黑色墨水所用的着色剂一般采用炭黑颜料。炭黑作为黑色颜料颜色虽然都是黑的,但是炭黑粒径研磨很小时炭黑呈红相,因为炭黑具有这一缺点:在打印时特别是低浓度打印时黑色偏红,红光现象很明显。为了消除红相,可用蓝色颜料作补色剂。对此一些专利文献有报道。

[0005] 美国专利 US6565202 介绍了一种由黑色墨水和 C. I. Pigment Blue 60 的分散液按比例混合而成的黑色墨水组合物。该墨水组合物中黑色颜料和蓝色颜料的比例在 1.7 : 1 左右,这样蓝色颜料的所占比例过大,这样在图像打印时很容易出现黑色严重偏蓝和黑色的色密度过低。在本公司试验时发现当 L^* 值在 50 ~ 60 之间时黑色颜料和蓝色颜料的的比例从 20 : 1 到 20 : 2 时色密度会从 0.62 降至 0.58。还有蓝色颜料的添加量过大还会导致成本过高。

[0006] 美国专利 US7503968 介绍了一种含有炭黑、酞菁颜料和苯并咪唑酮颜料的黑色墨水组合物。该墨水组合物中黑色颜料、酞菁颜料和苯并咪唑酮颜料所占重量百分比分别在 0.172 ~ 0.287, 0.041 ~ 0.069 和 0.032 ~ 0.054。这样由于有苯并咪唑酮颜料的存在,CIE 规定的 a^* 值始终大于 0,所以该墨水打印输出后黑色和灰色部分偏红。

(三) 发明内容：

[0007] 本发明涉及一种黑色墨水,特别是一种用于喷墨领域的黑色墨水组合物,使用该墨水打印黑色文档、色块或图像时,黑色部分不偏红,颜色呈中性。

[0008] 本发明的技术方案:一种黑色墨水组合物,包括分散液、保湿剂、表面活性剂和去离子水,其中分散液由着色剂、分散剂、去离子水以及其它助剂研磨制备所得,其特征在于所说的着色剂至少含有黑色颜料 C. I. P. B. 7 和蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61,其中黑色颜料 C. I. P. B. 7 和蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61 的重量比例在 20 : 1 至 2 : 1 之间。

[0009] 上述所说的黑色颜料 C. I. P. B. 7 和蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61 的重量比例优选 10 : 1 至 20 : 3 之间。

[0010] 上述所说的黑色颜料 C. I. P. B. 7 占整个墨水的重量百分比为 1 ~ 10%。

[0011] 上述所说的黑色颜料选用以下其中一种：卡博特 (Cabot) 公司的 Mongul-L、REGAL 400R、Monarch 1300、Monarch 900、REGAL 330R；三菱化学公司 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的 MA-7、MA100、MA40；德固赛公司 (Degussa) 的 Special black 4；哥伦比亚化学公司 (Columbian Chemical) 的 Raven 3500、Raven1255、Raven 3600 ultra。

[0012] 上述所说的分散剂可选用明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN 482。

[0013] 上述所说的保湿剂可选用异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯酮、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚、丙二醇丁醚和二丙二醇丁醚、丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,2,6-己三醇、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600 中的至少一种。

[0014] 上述所说的助剂包括 pH 调节剂和杀菌剂。其中 pH 调节剂可选用三乙醇胺；杀菌剂可选用科莱恩公司 (Clariant) 的 Nipacide BIT-20。

[0015] 上述所说的表面活性剂可选用空气化工公司 (Air Products) 的产品 Surfynol465 和 Surfynol 485 中的任意一种。

[0016] 一种黑色墨水组合物的制备方法，其特征在于包括分散液的制备与墨水的制备，其中：

[0017] (一) 分散液的制备包括以下步骤：

[0018] ①将分散剂和去离子水按照比例混合于容器中，并搅拌均匀；

[0019] ②按比例加入黑色颜料和蓝色颜料，充分润湿；

[0020] ③用高速剪切机将步骤②所得的分散液高速剪切 0.5 ~ 8 小时，转速为 1000 ~ 10000rpm，剪切完成后放置 10 ~ 20 分钟；

[0021] ④将步骤③所得的剪切分散液泵入研磨机中进行研磨分散；

[0022] ⑤将步骤④中研磨机出料口所得分散液进入研磨机的储料槽，再次泵入研磨机进行循环研磨 0.5 ~ 24 小时；

[0023] ⑥研磨过程中，每隔 15 分钟进行粒度检测，直到分散液的粒径达到要求，得到分散液。

[0024] 步骤① - ③为剪切分散步骤，其中步骤③中的高速剪切主要作用是使分散剂分散乳化均匀，打碎部分黑色颜料中的较大粒子，剪切时间优选 1-2 小时；上述步骤④ - ⑥为研磨分散步骤；其中步骤④中的研磨机为销棒式研磨机，转速为 600 ~ 4200rpm，研磨介质采用直径为 0.05 ~ 1mm 的氧化锆珠，优选直径 0.05 ~ 0.2mm 之间；所说的步骤④中的研磨目的是使黑色纳米水性颜料分散液粒径继续降低，研磨时间优选 1-2 小时；所说的步骤⑤中的出料口的温度控制在 20 ~ 40℃之间；所说的步骤⑥为颜料粒度检测，粒径要求 D_{50} 在 100nm 左右。

[0025] (二) 墨水的制备包括以下步骤：

[0026] 按重量百分比取上述步骤⑥所制得的分散液 50%，另加 2-吡咯酮 4%，乙二醇 3%，1,2-丙二醇 3%，1,2-己二醇 6%，Surfynol 4651.2%，三乙醇胺 0.2%，杀菌剂和余量去离子水，制成墨水组合物。

[0027] 注： D_{50} ：一个样品的累计粒度分布体积百分数达到 50% 时所对应的粒径。

[0028] 本发明的优越性和技术效果在于：该墨水在 CIE 规定的 $L^*a^*b^*$ 色度系统中当 L^* 值在 50 ~ 60 之间时， $a^* < 0$ ， $b^* < 0$ 。这样该墨水打印出来黑色和灰色不会偏红，颜色呈中

性,打印效果好。

(四) 具体实施方式:

[0029] 色彩评估:

[0030] 评价本发明墨水的技术效果采用 CIE (Commission Internationale de L' Eclairage ;国际发光照明委员会) 制定测量颜色的国际标准,对色值进行测定。CIE 制定了 L^* , a^* 和 b^* 值来测量色值,这种测量方法称为 CIELAB。 L^* 代表着明度,从明亮 (此时 $L^* = 100$) 到黑暗 (此时 $L^* = 0$) 之间变化。 a^* 值表示颜色从绿色 ($-a^*$) 到红色 ($+a^*$) 之间变化,而 b^* 值表示颜色从黄色 ($+b^*$) 到蓝色 ($-b^*$) 之间变化。

[0031] 将实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 3 描述的墨水组合物装入墨盒,放入喷墨打印机 Stylus Photo R230 (爱普生公司制) 在乐凯水晶照片纸上以 1440*720dpi 打印样张,用爱色丽公司制的 Eye-one Pro 通过在光源 D50,视野角 2 度下,当 L^* 值在 50 ~ 60 之间时测量 a^* 、 b^* 值。

[0032] 实施例中的“份”以重量计。

[0033] 表 1 各实施例和比较例的配方 (单位:份,重量计)

[0034]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
2-吡咯酮	4	4	4	4	4	4
乙二醇	3	3	3	3	3	3
1,2-丙二醇	3	3	3	3	3	3
1,2-己二醇	6	6	6	6	6	6
Surfynol 465	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Nipacide BIT-20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三乙醇胺	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
EDAPLAN 482	4	4	4	4	4	4
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
Carbon black	4	4	4	4	4	4
C. I. Pigment Blue 61	0.2	0.4	0.6			
C. I. Pigment Blue 15:3					0.4	

C. I. Pigment Blue 15:4						0.4
-------------------------	--	--	--	--	--	-----

[0035] 共提供 3 个实施例,该 3 个实施例的前 8 项成分完全相同,相同成分如下表:

[0036] 表 2 3 个实施例的前 8 项相同成分列表

[0037]

编号	成分	所占比例
1	2-吡咯酮	4
2	乙二醇	3
3	1,2-丙二醇	3
4	1,2-己二醇	6
5	Surfynol 465	1.2
6	Nipacide BIT-20	0.2
7	三乙醇胺	0.2
8	EDAPLAN 482	4

[0038] 实施例 1

[0039] 见表 1,首先制分散液,其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7,0.4 份巴斯夫 (BASF) 的蓝色颜料 Alkali Blue D6101 (C. I. Pigment Blue 61),8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN482,其有效成分含量 85% 和 83.6 份去离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液,再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时,得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0040] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合,常温下搅拌 20 分钟,用 0.5 μm 过滤器过滤得墨水组合物,即得到实施例产品 1。

[0041] 实施例 2

[0042] 见表 1,首先制分散液,其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7,0.8 份巴斯夫 (BASF) 的蓝色颜料 Alkali Blue D6101 (C. I. Pigment Blue 61),8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN482,其有效成分含量 85% 和 83.2 份去离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液,再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时,得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0043] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合,常温下搅拌 20 分钟,用 0.5 μm 过滤器过滤得墨水组合物,即得到实施例产品 2。

[0044] 实施例 3

[0045] 见表 1,首先制分散液,其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7,1.2 份巴斯夫 (BASF) 的蓝色颜料 Alkali Blue D6101 (C. I. Pigment Blue 61),8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN482,其有效成分含量 85% 和 82.8 份去

离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液, 再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时, 得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0046] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合, 常温下搅拌 20 分钟, 用 0.5 μ 过滤器过滤得墨水组合物, 即得到实施例产品 3。

[0047] 比较例 1

[0048] 见表 1, 首先制分散液, 其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7, 8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN 482, 其有效成分含量 85% 和 84 份去离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液, 再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时, 得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0049] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合, 常温下搅拌 20 分钟, 用 0.5 μ 过滤器过滤得墨水组合物, 即得到比较例 1。

[0050] 比较例 2

[0051] 见表 1, 首先制分散液, 其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7, 0.8 份科莱恩 (Clariant) 蓝色颜料 PV Fast BlueBG (C. I. Pigment Blue 15:3), 8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN482, 其有效成分含量 85% 和 83.2 份去离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液, 再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时, 得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0052] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合, 常温下搅拌 20 分钟, 用 0.5 μ 过滤器过滤得墨水组合物, 即得到比较例 2。

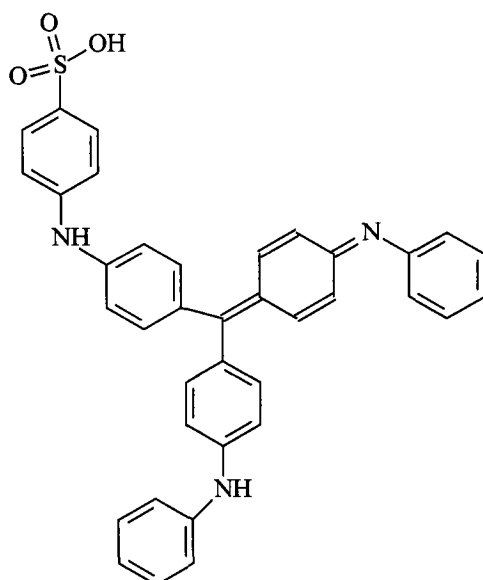
[0053] 比较例 3

[0054] 见表 1, 首先制分散液, 其中将 8 份三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation) 的黑色颜料 MA-7, 0.8 份汽巴 (Ciba) 蓝色颜料 IRGALITE Blue GLV0 (C. I. Pigment Blue 15:4), 8 份明凌 (Munzing Chemie GmbH) 公司的 EDPLAN 482, 其有效成分含量 85% 和 83.2 份去离子水用高速剪切搅拌器混合 1 小时至均匀后得剪切分散液, 再在 0.14L 容积的研磨机中对 300g 的剪切分散液研磨 1 小时, 得到水性颜料分散液。颜料和分散剂的比例为 1.18 : 1。

[0055] 将上述制备成的分散液和表 2 中 8 种添加物混合, 常温下搅拌 20 分钟, 用 0.5 μ 过滤器过滤得墨水组合物, 即得到比较例 3。

[0056] 表 1 中的蓝色颜料 C. I. Pigment Blue 61 具有下面的结构, 该结构式是 C. I. Pigment Blue 61 的完整结构式, 但有时颜料结构相同, 晶型不同时, 性能差距也很大。本专利申请主要保护涉及该结构的产品。

[0057]



[0058] 表 3 实施例和比较例墨水相对应的 L^* , a^* , b^* 的值

[0059]

	L^*	a^*	b^*
实施例 1	58.1	1.1	1.6
实施例 2	57.5	-0.1	-0.1
实施例 3	59.2	-0.9	-1.5
比较例 1	56.6	2.3	3.1
比较例 2	54.1	0.5	1.2
比较例 3	54.6	0.7	1.9

[0060] 按照 CIE 规定的 $L^*a^*b^*$ 色度系统方法, 从表 3 中我们可以看出实施例 1~3 的 a^* 值和 b^* 值比较例 1 的 a^* 值和 b^* 值均小, 说明添加 C. I. Pigment Blue 61 的墨水优于没有添加 C. I. Pigment Blue 61 的墨水。实施例 2 和比较例 2~3 蓝色颜料的添加量相同, 种类不同。从表 3 中我们可以看出实施例 2 的 a^* 值和 b^* 值比较例 2~3 的 a^* 值和 b^* 值均小, 说明添加 C. I. Pigment Blue 61 的墨水优于添加 C. I. Pigment Blue 15:3 和 C. I. Pigment Blue 15:4 的墨水。